

## 表面功能化

## 不同表面处理对氧化锆与饰面瓷结合强度的影响

史振宇<sup>1,2</sup>, 蒋森河<sup>1,2</sup>

(1.山东大学 机械工程学院, 济南 250061;

2.高效洁净机械制造教育部重点实验室(山东大学), 济南 250061)

**摘要:** **目的** 探究热酸蚀表面处理对提高双层瓷复合结构剪切强度的影响。**方法** 将 40 个氧化锆样件随机分为 4 组, A 组为喷砂组, B 组为热酸蚀组, C 组为喷砂+热酸蚀组, D 组为空白对照组。4 组氧化锆瓷块经不同方式表面处理后, 各组随机抽取一块, 采用 SEM 扫描电镜、EDS 能谱仪、X 射线衍射仪分析观察氧化锆与饰面瓷的结合情况; 使用电子万能试验机记录瞬时剪切力, 利用压强计算公式求得剪切强度值; 采用 SPSS 20.0 对数据进行统计学分析, 检验水准为  $\alpha=0.05$ 。**结果** 热酸蚀组的处理表面形成含大量孔隙的三维网状结构, 表面粗糙度 ( $Ra=0.489\ \mu\text{m}$ ) 较对照组 ( $0.316\ \mu\text{m}$ ) 提高了 54.75%, 断裂模式以内聚断裂为主且饰面瓷残留比例最高, 单斜相氧化锆的相变比例为 12.57%, 低于其余 2 组实验组, 剪切强度值 ( $25.43\pm 1.57\ \text{MPa}$ ) 为 4 组中最大, 较打磨对照组提高了 66.86% ( $P<0.05$ )。喷砂+热酸蚀组的表面粗糙度  $Ra=0.634\ \mu\text{m}$ , 为 4 组中最大, 处理表面呈现明显的山脊和凹坑, 表面完整性存在一定缺失。喷砂组的粘接面有明显的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒残留, 表面粗糙度 ( $Ra=0.521\ \mu\text{m}$ ) 较热酸蚀组提高了 6.54%, 两者的组间差异不具有统计学意义 ( $P>0.05$ )。打磨对照组的表面粗糙度和剪切强度均明显低于其余 3 组 ( $P<0.05$ )。**结论** 热酸蚀表面处理造成的粘接面晶相转变和微裂纹最少, 可有效提高锆瓷-饰瓷双层结构的粘接强度, 适宜作为氧化锆表面处理方式。

**关键词:** 氧化锆; 表面粗化; 热酸蚀; 晶相转变; 粘接强度; 生物力学

**中图分类号:** TQ148 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)08-0210-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.08.019

Influence of Different Treatments on the Bonding Strength  
of Zirconia and Veneering CeramicSHI Zhen-yu<sup>1,2</sup>, JIANG Sen-he<sup>1,2</sup>

(1.School of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China; 2.Key Laboratory of High Efficiency and Clean Mechanical Manufacture, Shandong University, Ministry of Education, Jinan 250061, China)

**ABSTRACT:** The work aims to explore the influence of hot acid etching surface treatments on the bonding strength of zirconia

收稿日期: 2020-12-17; 修订日期: 2021-03-02

Received: 2020-12-17; Revised: 2021-03-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51975334); 山东大学青年学者未来计划

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51975334); the Fundamental Research Funds of Shandong University

作者简介: 蒋森河 (1994—), 男, 硕士, 主要研究方向为口腔材料加工。

Biography: JIANG Sen-he (1994—), Male, Master, Research focus: oral material processing.

通讯作者: 史振宇 (1984—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为切削加工制造。

Corresponding author: SHI Zhen-yu (1984—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: cutting & manufacturing.

引文格式: 史振宇, 蒋森河. 不同表面处理对氧化锆与饰面瓷结合强度的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(8): 210-217.

SHI Zhen-yu, JIANG Sen-he. Influence of different treatments on the bonding strength of zirconia and veneering ceramic[J]. Surface technology, 2021, 50(8): 210-217.

and veneering porcelain compared with traditional pre-treatments. 40 zirconia porcelain cubes were randomly divided into four groups. Group A was the airborne particle abrasion group, group B was the hot acid etching group, group C was the sandblasting combined with hot acid etching group, and group D was the blank control group. After the four experiment groups were treated using different surface methods, a sample piece was randomly selected from each group to observe the interface bonding by scanning electron microscope, EDS and X-ray diffractometer. The shear strength of each porcelain blocks was tested by electronic universal testing machine and the experimental values were statistically analyzed using SPSS 20.0 software, with the test level of  $\alpha=0.05$ . The result showed that a three-dimensional stratified structure containing a great deal of holes were formed on the treated surface. The surface roughness in hot acid-etching group was  $0.489\ \mu\text{m}$  and increased by 54.75% than the control group ( $0.316\ \mu\text{m}$ ). Besides, the proportion of m-ZrO<sub>2</sub> was about 12.57% and apparently higher than that in the other two experimental groups. The residual proportion of veneering was high and the failure mode was cohesive fracture in hot acid etching group. The shear strength value in group B was  $(25.43\pm 1.57)\ \text{MPa}$ , which increased by 66.86% ( $P<0.05$ ) compared with the value in control group and was the highest among the four groups. The surface roughness in sandblasting with hot acid-etching group was  $0.634\ \mu\text{m}$ , which was the biggest value in the four groups. Significant rough bonding surfaces were formed on the treated surfaces of the sandblasting group and the sandblasting with hot acid etching group. There were large amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> residual in the sandblasting group. The surface roughness was  $0.521\ \mu\text{m}$  and increased by 6.54% than that in the hot acid etching group, but the distinction in mean values of shear strength between the two groups didn't have statistical difference ( $P>0.05$ ). The adhesive strength values in control group were much smaller than the experimental groups ( $P<0.05$ ). Hot acid etching treatment could effectively improve the adhesive strength between ZrO<sub>2</sub> and veneering porcelain, as well as cause the least transformation of crystal structure and micro cracks, so it is suitable for zirconia surface treatment.

**KEY WORDS:** zirconia; surface roughening; acid etching; crystal transformation; shear bond strength; biomechanics

氧化钇稳定的四方相氧化锆陶瓷 (Y-TZP) 凭借良好的韧性、耐高温性、生物相容性和美学性能, 广泛应用于临床修复领域, 尤其在前牙的美学修复中占据重要地位<sup>[1]</sup>。虽然氧化锆是目前力学性能最优的基底冠材料, 但是由于其透明度较差, 颜色单一, 不能满足患者对于美观性的需求。因此, 在氧化锆核瓷上烧结一层通透的饰面瓷, 改善全瓷冠的透光性, 形成锆瓷-饰瓷双层结构, 兼具美观和高强度的优点<sup>[2-4]</sup>。饰面瓷主要成分为二氧化硅以及少量附加成分, 而 Y-TZP 表面由于缺乏羟基, 常温下不溶于强酸、强碱和其他有机溶剂, 具有较高的化学惰性, 因而无法采用硅烷化处理在锆瓷与饰瓷材料之间形成牢固的化学键。并且饰瓷材料与氧化锆基底具有不同的损伤模型, 在临床使用中, 常因崩瓷而影响修复体的使用寿命。因此, 检验该类全瓷冠修复效果的重要指标之一是界面结合强度<sup>[5-6]</sup>。影响锆瓷与饰瓷剪切强度的因素众多, 包括锆瓷的表面预处理、表面形貌、饰面瓷的烧结程序、锆瓷与饰瓷间的过渡瓷、锆瓷与饰瓷的热膨胀系数等<sup>[7-9]</sup>。氧化锆表面崩瓷现象是多种因素作用的结果, 临床上常用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 喷砂作为粘接面的预处理操作。

热酸蚀法是近年来研究 Y-TZP 与树脂粘接强度时新兴的一种氧化锆表面处理方式。Zhang Qingqing 等<sup>[10]</sup>将氧化锆样件分别置于 40% (体积分数) 的 HF 溶液和浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中各浸泡 10 min, 分析酸蚀后试样的表面形貌、化学成分和晶体结构等特征, 发现 HF 组试样的表面润湿性最佳, 晶相转变比例最低且

剪切强度值最高, 因此认为 HF 酸蚀处理可以获得良好的粗糙度和锆-脂粘接效果, 且能避免造成过度的表面损伤。吕品等<sup>[11]</sup>将热酸蚀法与传统的喷砂、打磨等处理方式作对比, 发现加热条件下酸洗可以显著增大锆-脂的粘接强度, 且产生的晶相转变和微裂纹最少。焦洋等<sup>[12]</sup>采用喷砂、激光刻蚀、混合酸蚀等多种方式处理氧化锆粘接表面, 发现喷砂处理后的氧化锆粘接强度高于激光刻蚀, 与热酸蚀处理无统计学差异, 并观测到氧化锆表面的高能原子和微量金属氧化物可以被强酸溶液选择性地溶解掉, 从而造成大面积的晶粒暴露, 提高了氧化锆的机械嵌合力。目前的研究多侧重于氧化锆热酸蚀处理后与树脂的粘接强度, 但该方法对锆瓷-饰瓷结合强度影响的研究尚不多见。本文着重讨论氧化锆陶瓷经 4 种表面处理后的微观形貌、失效模式以及与饰面瓷剪切强度的差异。

## 1 试验

### 1.1 试件制备

所用氧化锆瓷饼 (TT-ML) 购于深圳爱尔创公司, 成分见表 1。氧化锆样品制备步骤为: (1) 将氧化锆瓷饼切割为  $15\ \text{mm}\times 15\ \text{mm}\times 5\ \text{mm}$  的长方体样件 40 个, 放入烧结炉中进行烧结; (2) 胚体烧结条件从室温以  $300\ ^\circ\text{C}/\text{h}$  的速率升温至  $900\ ^\circ\text{C}$ , 并保持 40 min; (3) 以  $200\ ^\circ\text{C}/\text{h}$  的速率升温至  $1400\ ^\circ\text{C}$ , 并烧结 120 min; (4) 以  $400\ ^\circ\text{C}/\text{h}$  的速率历经 3 h 降至

200 ℃,待其自行冷却;(5)每个瓷块选取一面 15 mm×15 mm 作为处理面,使用 400#、800#、1000# 砂纸依次打磨,调磨成如图 1a 所示的 13 mm×13 mm 大小的瓷块,精度误差控制在-0.1~+0.1 mm,以避免因调磨后样件尺寸不同而引起的剪切强度测量误差。

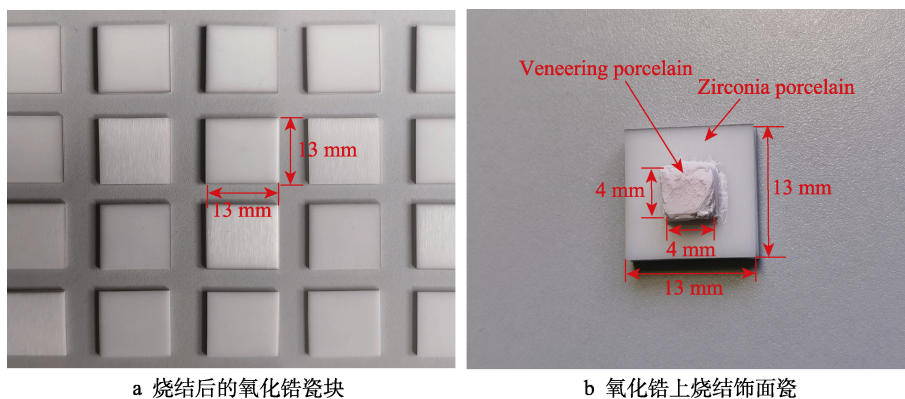
表 1 3%氧化钇稳定的四方氧化锆主要成分  
Tab.1 Main chemical composition of 3Y-TZP

wt. %				
ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Other oxides
96	3	0.7	0.2	0.1

根据不同的表面处理方式,将 40 个氧化锆制品随机均分为 4 组,每组 10 块。A 组为喷砂组,将氧化锆瓷块置于实验台上,采用粒径为 110 μm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒,距离氧化锆表面约 10 mm 处,以 45°角、0.4 MPa 压力喷砂 30 s。B 组为热酸蚀组,将 80 mL 甲醇溶液、20 mL 37% (体积分数) 的浓盐酸和 0.2 g 氯化铁混合均匀,将氧化锆瓷块与上述混合溶液置于 100 ℃

恒温水箱中的密闭反应池内持续反应 25 min<sup>[13]</sup>。C 组为喷砂+热酸蚀组,首先对粘接表面进行喷砂预处理,然后置于超声波清洗机中超声处理 30 min,洗净干燥后,再置于混合酸溶液中。D 组为空白对照组,该组的氧化锆瓷块处理面仅使用砂纸打磨,不作其他处理。以上 4 组氧化锆瓷块使用清水冲洗表面的油渍后,分别置于无水乙醇和蒸馏水中超声清洗 5 min,取出后干燥待用。

将饰面瓷瓷粉溶解于釉液中,按照 1 cm<sup>3</sup> 瓷粉配比 0.5 mL 釉液的比例调配至合适黏稠度,根据粉浆涂塑法,用细小毛刷蘸取配制好的釉液,在氧化锆瓷块中心位置涂覆尺寸为 5 mm×5 mm×4 mm 的饰面瓷瓷块,层层堆塑,并采用游标卡尺测量厚度,直至达到 4 mm,然后将试件置于烤瓷炉中再次进行烧结,并将烧结好的饰面瓷尺寸调磨至如图 1b 所示的 4 mm×4 mm×3 mm (±0.1 mm)。最后将烧结完饰面瓷的氧化锆瓷块用自凝树脂包埋于自制模具中,制作出便于放入电子万能试验机定制夹具中的标准测试件。



a 烧结后的氧化锆瓷块

b 氧化锆上烧结饰面瓷

图 1 氧化锆与饰面瓷的烧结样件

Fig.1 Standard specimen of zirconia and veneering ceramic: a) zirconia porcelain block after sintering, b) zirconium oxide sintered veneer porcelain

## 1.2 性能测试与材料表征

1) 采用扫描电镜 (SEM) 观测 4 组样件试验前后的表面形貌。每组瓷块中随机抽取一块试件喷金处理后,置于电镜下放大到 5000~7000 倍,分别观测氧化锆瓷块表面处理后的形貌以及剪切试验后结合面的破坏类型。

2) 采用激光共聚焦显微镜观测 4 组样件的表面轮廓及表面粗糙度。

3) 采用扫描电镜附带的 EDS 能谱仪分析粘接失效表面元素和成分,表征饰面瓷的残留比例和断裂模式。

4) 采用 X 射线衍射仪表征氧化锆表面晶相结构,靶源为 Cu 靶,扫描速度为 5 (°)/min,角度为 10°~80°。根据公式(1)和 X 射线衍射图谱计算各组瓷块中单斜氧化锆的百分含量  $X_M$ <sup>[14]</sup>。

$$X_M = \frac{I_M(111) + I_M(-111)}{I_M(111) + I_M(-111) + I_T(101)} \quad (1)$$

其中,  $I_M(111)$ 、 $I_M(-111)$  分别表示晶面指数 (111)、(-111) 的四方相衍射峰强度,  $I_T(101)$  表示晶面指数 (101) 的单斜相衍射峰强度<sup>[15]</sup>。

5) 采用电子万能试验机测试 4 组氧化锆粘接面的剪切强度。将测试件固定于 WDW-100E 万能试验机底座的夹具中,调整加载装置导向卡槽的位置,使刀头竖直面下降过程中紧贴双层瓷的粘接界面,以 0.5 mm/min 匀速下降直到饰面瓷崩裂<sup>[16]</sup>,并使用公式(2)计算界面剪切强度值。

$$P = \frac{F}{S} \quad (2)$$

式中:  $F$  为崩裂瞬时载荷 (N),  $S$  为结合面积 (mm<sup>2</sup>),  $P$  为剪切强度 (MPa)。

6) 采用 SPSS 20.0 软件对剪切强度值进行单因素方差分析。剪切强度数据采用均值±标准差 ( $\bar{x} \pm s$ ) 表示,对实验组进行组间差别检验,检验水准取单侧  $\alpha=0.05$ ,  $P<0.05$  表示差异有统计学意义。



2 结果及分析

2.1 氧化锆表面处理后的形貌分析

氧化锆瓷块经不同表面处理后的SEM形貌见图2，表面轮廓及表面粗糙度见图3。由图2可以看出，喷

砂处理后的氧化锆表面，覆盖了110 μm的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒以及砂粒冲击出的深色凹坑，形成了大小较为均匀的凹坑和乳突，显著增大了比表面积和接触面的嵌锁融合，在凹陷周围分布着一些细小裂纹，存在由于裂纹扩展而导致的崩瓷风险。热酸蚀溶液处理后的氧化锆表面，形成了含有大量交错纹路的三维网状结构，

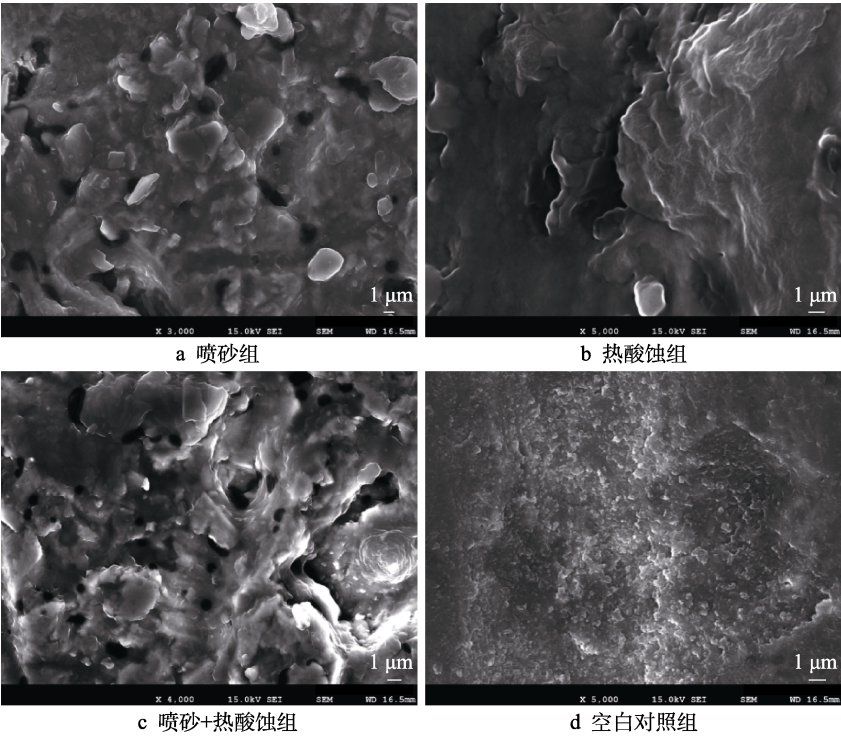


图2 不同表面处理氧化锆粘接面的电镜扫描图  
Fig.2 Surface morphology of zirconia after different surface treatments: a) sandblasting group, b) hot acid-etching group, c) sandblasting with hot acid-etching group, d) control group

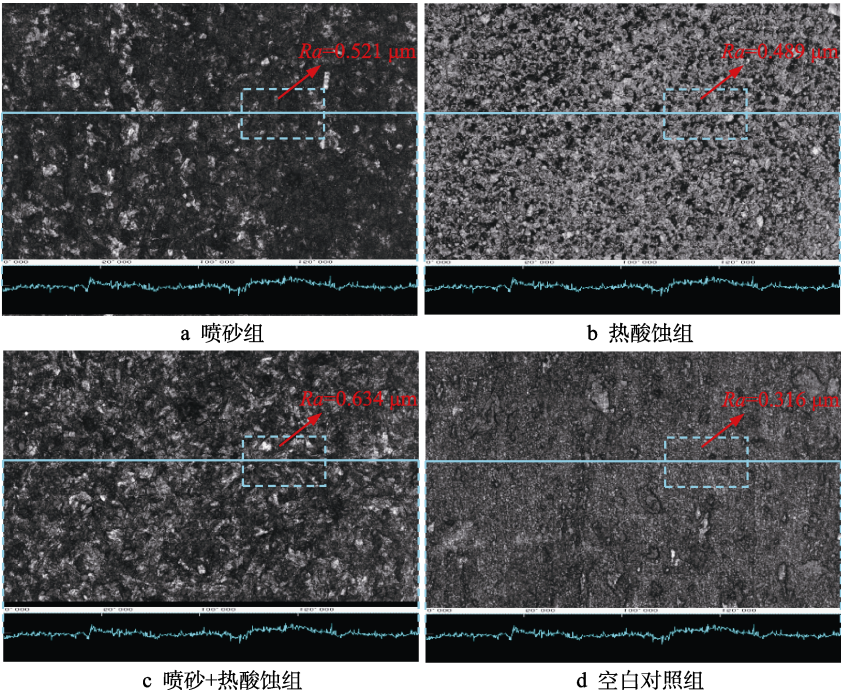


图3 不同表面处理后的表面轮廓及粗糙度  
Fig.3 Surface profile and roughness after different surface treatments: a) sandblasting group, b) hot acid-etching group, c) sandblasting with hot acid-etching group, d) control group

排列规则密集,层次立体清晰,表面完整性和比表面积较喷砂处理试样有一定提高。热酸蚀反应本质上是电解腐蚀过程,利用加热条件下氧化锆表面的高能原子和微量金属氧化物被强酸溶液选择性溶解,促进了保护性氧化锆层的破坏,通过局限性的腐蚀作用,形成含有大量孔隙的微纳结构,为氧化锆与树脂的粘接提供良好的机械固位力<sup>[17-19]</sup>,其中 37% HCl 用于溶解杂质氧化物颗粒,甲醇为溶剂,FeCl<sub>3</sub> 充当氧化剂和刻蚀溶液<sup>[20]</sup>。本试验设置水浴加热温度 100 °C、反应时间 25 min 作为合适的反应条件。喷砂+热酸蚀处理后的粘接表面较单独喷砂处理试样,粗糙度明显增大,呈现清晰的凹坑和山脊状结构,其间分布着较深的裂隙,产生了机械嵌锁作用。空白对照组打磨后不再作其他处理,表面平整,结构致密,呈现较为平坦、规则且方向大致相同的细小鳞片状结构。

由图 3 可知,喷砂+热酸蚀组的  $Ra=0.634\ \mu\text{m}$ ,为 4 组中最高,相比于喷砂组的  $Ra=0.521\ \mu\text{m}$  和热酸蚀组的  $Ra=0.489\ \mu\text{m}$  分别提高了 21.69% 和 29.65%。空白对照组的  $Ra=0.316\ \mu\text{m}$ ,显著低于其余 3 组实验组,而喷砂组和热酸蚀组的表面粗糙度仅相差  $0.032\ \mu\text{m}$ ,组间差异不具有统计学意义。取激光共聚焦显微镜视野内各组样件的同一位置,观测此直线上的轮廓形貌,可以看出,喷砂+热酸蚀组的表面轮廓起伏波动最大,对照组的表面轮廓最平滑,和表面粗糙度的测量结果相一致。

## 2.2 断裂失效表面的形貌分析和 EDS 元素含量分析

图 4 为氧化锆与饰面瓷断裂失效表面的 SEM 扫描图片和 EDS 元素含量图。由于饰面瓷的主要成分是 SiO<sub>2</sub>,并含有微量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等附加成分,所以 EDS 能谱图中 Si 元素的含量可以有效反映断裂界面处饰面瓷的残留比例。4 组中 Si 元素的质量分数分别为:喷砂组 7.7%,热酸蚀组 14.1%,喷砂+热酸蚀组 8.2%,空白对照组 3.4%。热酸蚀组中,由 SEM 图可以看出,断裂失效面发生大量的饰面瓷内聚破坏,残留饰面瓷呈层片状附着于氧化锆基底上,有明显的镶嵌融合,EDS 能谱图中的 Si 元素含量为 4 组中最高,表明饰面瓷的残留比例最高,粘接效果最好,与剪切试验的剪切强度结果一致。喷砂组中 Si 元素的含量与喷砂+热酸蚀组基本持平,而剪切试验结果也显示两组的结合强度无组间差异,这表明粘接面的 Si 元素含量与剪切强度呈正相关关系,可以作为粘接效果的评判标准之一。对比喷砂组中的其余元素含量,可以看出 Al 元素的质量分数为 12.0%,明显高于其余 3 组,这是由于大量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂砾在喷砂处理后残留在粘接表面。对照组中 Si 元素含量最低,SEM 图显示断裂界面清晰平直,断裂模式主要为界面的边界破坏,饰面瓷残留比例显著低于其余 3 组,推测界面

间未形成有效的化学结合,因此粘接强度为 4 组中最低。

## 2.3 热酸蚀处理对氧化锆晶相转变的影响

4 组氧化锆材料的 X 射线衍射结果如图 5 所示。可以看出,经不同表面预处理后,各组 XRD 图谱均出现了不同程度的四方相向单斜相转变,四方相晶体主峰 T(101)对应的衍射角度为 30°,单斜相晶体 M(111)峰和 M(-111)峰的衍射强度相对较小,对应的角度分别为 28°和 31°。根据公式(1)计算所得,各实验组单斜相氧化锆的相对含量分别为:A 组 16.15%,B 组 12.57%,C 组 15.84%,D 组 12.13%。由于四方相氧化锆的热膨胀系数为  $10.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ,而单斜相氧化锆的热膨胀系数仅为  $7.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ,晶相结构改变导致各晶相上原子排列密度有差异,造成热膨胀系数的变化,引起双层瓷结构热力学性能的不匹配,进而影响两者的结合强度<sup>[21-23]</sup>。同时,稳定四方相晶体的减少导致氧化锆基底冠抵御微裂纹扩展的能力减弱,强度也随之下降。XRD 结果显示,喷砂处理产生的单斜相氧化锆的含量远高于其他 3 组,由此可以得出,喷砂处理引起 t-ZrO<sub>2</sub> 向 m-ZrO<sub>2</sub> 转变的比例最大,而单斜相氧化锆的含量越多,氧化锆与饰面瓷结合界面的应力集中越严重,结合强度随之降低。热酸蚀组中单斜相氧化锆的相对含量为 12.57%,晶相转变的比例小于其余 2 组实验组,从一定程度上阻碍了氧化锆与饰面瓷结合强度的降低,这与张夏雪<sup>[24]</sup>的研究结果相一致。打磨对照组虽然单斜相晶体的比例最小(12.13%),但是打磨处理形成的表面粗糙度较小,且易在氧化锆表面产生微裂纹损伤,无法与饰面瓷形成有效的机械嵌合,因此不适合作为氧化锆的表面处理方法。

## 2.4 4 种表面处理对结合面剪切强度的影响

机械嵌合力和压缩结合力为氧化锆与饰面瓷结合面的两种主要作用力<sup>[25]</sup>。一方面,可以通过增加氧化锆的表面粗糙度来提高锆瓷之间的机械固位力。另一方面,由于氧化锆基底的热膨胀系数大于饰面瓷,在冷却过程中,体积收缩更快,导致饰面瓷内部产生对核瓷底冠的压应力,能够有效抑制微裂纹在氧化锆全瓷冠内的形成和扩展,但两者的差值不可过大,否则过大的残余压应力将增大两个界面分离的趋势。临床应用的氧化锆基底的热膨胀系数应略大于饰面瓷。本实验所选用的氧化锆热膨胀系数在 25~500 °C 为  $10.4\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ,略大于饰面瓷的热膨胀系数(25~500 °C 为  $9.6\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ),符合热力学匹配原则<sup>[26]</sup>。

试验结果见表 2—4。从剪切实验得到的强度值可以看出,A、B、C 3 组的剪切强度值均大于 D 组,表明增大氧化锆粘接面的粗糙度有助于提高双层瓷



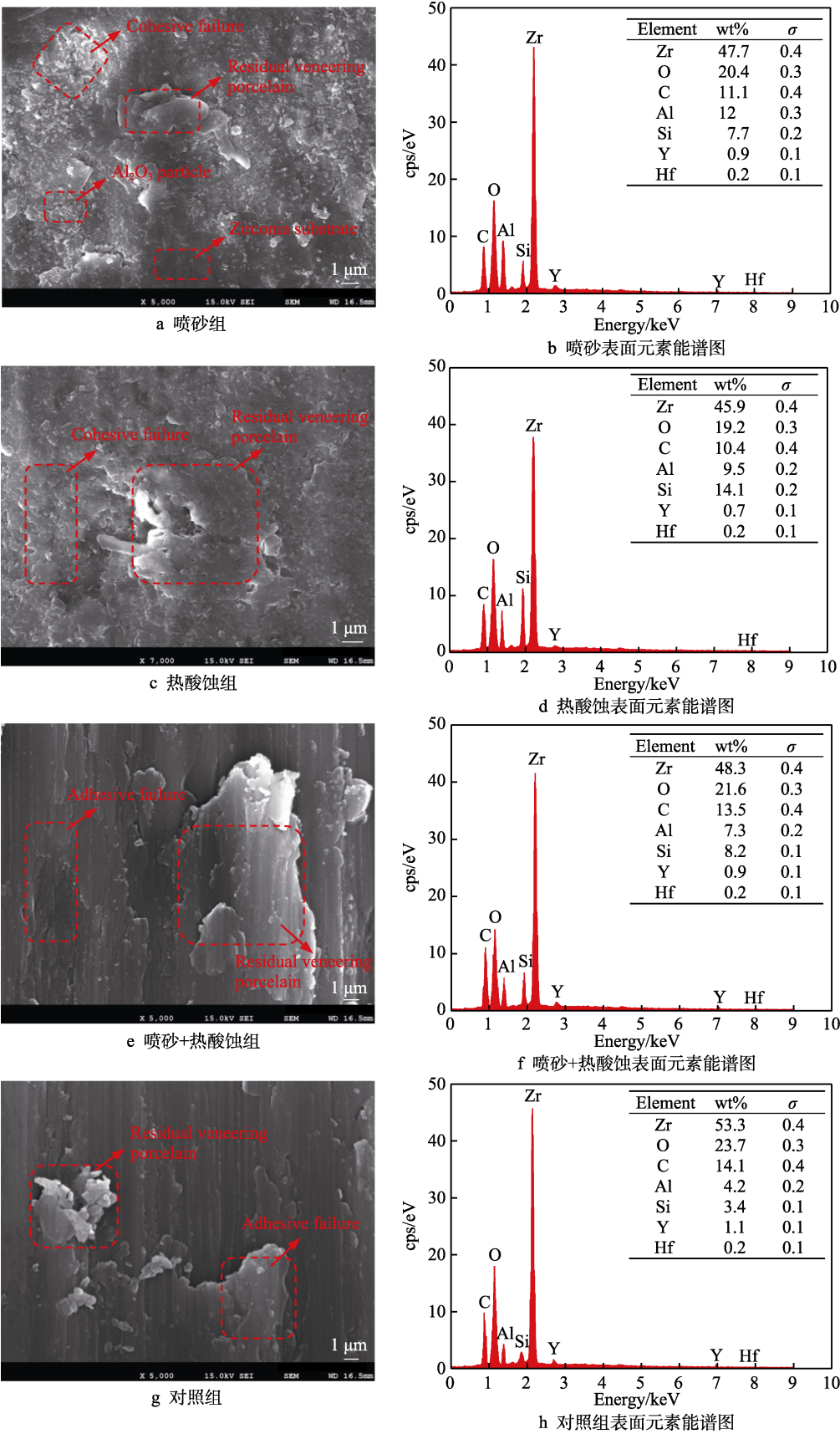


图 4 不同表面处理粘接界面的形貌及元素含量

Fig.4 Interfacial morphology and element content after different surface treatments: a) sandblasting group, b) surface element energy spectrum of sandblasting group, c) hot acid-etching group, d) surface element energy spectrum of hot acid-etching group, e) sandblasting with hot acid-etching group, f) surface element energy spectrum of sandblasting with hot acid-etching group, g) control group, h) surface element energy spectrum of control group

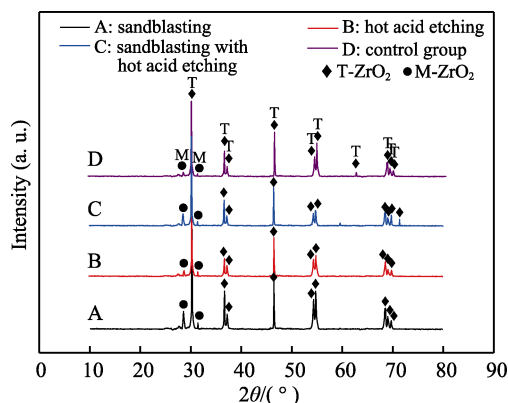


图5 四组氧化锆表面的XRD拟合图  
Fig.5 XRD figure of zirconia surface in four groups

结构的剪切强度。喷砂+热酸蚀处理形成的表面粗糙度高于单独的喷砂处理,但剪切强度与喷砂组相比并没有统计学差异,原因可能是瓷块表面粗糙度并不能

完全反映出氧化锆与饰面瓷的结合强度,还受表面完整性、晶相转变等其他因素的影响。喷砂组的表面粗糙度与热酸蚀组接近,剪切强度却降低了22.97%。这可能是由于,喷砂处理导致t-ZrO<sub>2</sub>转变为m-ZrO<sub>2</sub>的比例较大,降低了稳定存在的t-ZrO<sub>2</sub>的占比,而外力作用于材料表面产生细微裂纹时,t-ZrO<sub>2</sub>能够在裂纹尖端应力的作用下向更加稳定的m-ZrO<sub>2</sub>转变,使裂纹扩展需要更高的外力载荷,进而防止裂纹的持续开裂,t-ZrO<sub>2</sub>的比例下降导致氧化锆表面抵御微裂纹扩展的能力降低,进而容易引起应力集中而产生崩瓷<sup>[27-29]</sup>。热酸蚀组的氧化锆与饰面瓷的剪切强度值最大,为(25.43±1.57) MPa,粘接界面的微裂纹等缺陷较少且具有较高的表面完整性,表明在加热条件下,合适的酸溶液可以有效提高氧化锆与饰面瓷的结合强度,且具有稳定的粘接耐久性。由此认为,热酸蚀预处理具有较大的临床应用潜能。

表2 氧化锆瓷块剪切强度均值±标准差  
Tab.2 Results of shear strength of each group

No.	Groups	Samples	Shear strength/MPa
A	Sandblasting	10	19.88±2.32
B	Acid etching	10	25.43±1.57
C	Sandblasting with acid etching	10	20.68±2.16
D	Control group	10	15.24±2.68

表3 单因素方差分析结果  
Tab.3 Results of ANOVA

	Square sum	Degree of freedom	Mean square	F
Inter group	268.105	3	87.253	
Intra group	109.846	36	8.256	6.889
Total	377.951	39		

表4 不同实验组剪切强度的组间比较  
Tab.4 Inter groups comparison of shear strengths

No.	Groups	Sandblasting	Acid etching	Sandblasting with acid etching	Control group
A	Sandblasting	—	0.002	0.010	0.000
B	Acid etching	0.002	—	0.002	0.000
C	Sandblasting with acid etching	0.010	0.002	—	0.000
D	Control group	0.000	0.000	0.000	—

### 3 结论

1) 喷砂组、喷砂+热酸蚀组的表面粗糙度显著高于对照组,与之相对应,剪切强度也分别较对照组提高30.45%和35.69%,说明增大表面粗糙度具有较好的提高底瓷与饰瓷结合强度的作用。

2) 喷砂+热酸蚀组的表面粗糙度比喷砂组高21.69%,但二者剪切强度无统计学差异,表明结合强度不由表面粗糙度完全决定,表面粗糙度、微裂纹、

晶相转变对氧化锆底瓷粘接强度的影响是多种因素叠加的结果,而非单一的线性影响,需综合考虑。

3) 热酸蚀组的剪切强度值最大,为(25.43±1.57) MPa,较对照组的(15.24±2.68) MPa提高了66.86%。酸蚀后的粘接面具有较高的表面完整性,微裂纹等缺陷明显少于其余3组,且断裂面的失效模式主要为内聚断裂,区别于对照组以边界断裂为主,具有稳定的粘接耐久性。表明热酸蚀技术可以在一定程度上避免氧化锆的崩瓷风险和晶相转变,提高锆瓷与饰瓷的结合强度,是较为理想的提高二者结合强度的表面处理方法。

## 参考文献:

- [1] 孙晓坤. 纳米羟基磷灰石陶瓷对成骨细胞增殖及矿化的研究[D]. 滨州: 滨州医学院, 2016.  
SUN Xiao-kun. Study on proliferation and mineralization of osteoblasts by nano hydroxyapatite ceramics[D]. Binzhou: Binzhou Medical University, 2016.
- [2] FERRARI M, VICHI A, ZARONE F. Zirconia abutments and restorations: From laboratory to clinical investigations[J]. Dental materials, 2015, 31(3): e63-e76.
- [3] AMR H, ATTIA M. The Clinical performance of all ceramic zirconia-veneered crowns after different surface treatments of zirconia framework: 30 months clinical assessment[J]. Egyptian dental journal, 2019, 65(2): 1595-1608.
- [4] MONTEIRO R V, DOS SANTOS D M, BERNARDON J K, et al. Effect of surface treatment on the retention of zirconia crowns to tooth structure after aging[J]. Journal of esthetic and restorative dentistry, 2020, 32(7): 699-706.
- [5] KORKMAZ F M, BAGIS B, TURGUT S, et al. Effect of surface treatments on the bond strength of veneering ceramic to zirconia[J]. Journal of applied biomaterials & functional materials, 2015, 13(1): 17-27.
- [6] 肖凌, 巢永烈. 氧化锆全瓷修复体崩瓷的主要原因探讨[J]. 国际口腔医学杂志, 2013, 40(2): 195-198.  
XIAO Ling, CHAO Yong-lie. Essential factors affecting porcelain chipping-off in veneered zirconia restorations [J]. International journal of stomatology, 2013, 40(2): 195-198.
- [7] MACIEL L C, AMARAL M, QUEIROZ D A, et al. The effect of repeated surface treatment of zirconia on its bond strength to resin cement[J]. The journal of advanced prosthodontics, 2020, 12(5): 291-298.
- [8] HALLMANN L, ULMER P, WILLE S, et al. Effect of differences in coefficient of thermal expansion of veneer and Y-TZP ceramics on interface phase transformation[J]. The journal of prosthetic dentistry, 2014, 112(3): 591-599.
- [9] MACIEL L C, PROEZA A P, GUIMARÃES BALBINO H C, et al. Influence of surface treatment and resin cements on the bond strength between the Y-TZP zirconia and composite resin interface[J]. Journal of health sciences, 2019, 21(5): 477-482.
- [10] ZHANG Qing-qing, YAO Chun, YUAN Chun-ping, et al. Evaluation of surface properties and shear bond strength of zirconia substructure after sandblasting and acid etching[J]. Materials research express, 2020, 7(9): 095403.
- [11] 吕品, 姜婷. 热酸蚀处理对氧化锆表面剪切粘接强度的影响[J]. 北京大学学报(医学版), 2014, 46(2): 302-305.  
LYU Pin, JIANG Ting. Effect of surface hot-etching treatment on zirconia/resin bonding strength[J]. Journal of Peking University (health sciences), 2014, 46(2): 302-305.
- [12] 焦洋, 王继德, 邓久鹏. 不同表面处理对氧化锆晶相结构及性能的影响[J]. 北京大学学报(医学版), 2018, 50(1): 49-52.
- JIAO Yang, WANG Ji-de, DENG Jiu-peng. Effect of different surface treatments on the crystal structure and properties of zirconia[J]. Journal of Peking University (health sciences), 2018, 50(1): 49-52.
- [13] 张夏雪, 陈志宇, 孟令强, 等. 不同表面处理方法对氧化锆与饰瓷剪切强度的影响[J]. 实用口腔医学杂志, 2017, 33(6): 723-726.  
ZHANG Xia-xue, CHEN Zhi-yu, MENG Ling-qiang, et al. Influence of different surface treatment on the shear bond strength of zirconia-veneering ceramic systems[J]. Journal of practical stomatology, 2017, 33(6): 723-726.
- [14] TORAYA H, YOSHIMURA M, SOMIYA S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal  $ZrO_2$  system by X-ray diffraction[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1984, 67(6): C-119.
- [15] 袁武华, 黄巧玲, 周永江, 等. 溶胶-凝胶法合成  $ZrO_2$ -8% $Y_2O_3$  纳米粉体相转变及晶粒生长行为研究[J]. 航空制造技术, 2014, 57(6): 122-125, 131.  
YUAN Wu-hua, HUANG Qiao-ling, ZHOU Yong-jiang, et al. Phase evolution and grain growth behavior of 8% yttria-stabilized zirconia nano-powders prepared by sol-gel process[J]. Aeronautical manufacturing technology, 2014, 57(6): 122-125, 131.
- [16] 宫琪. 不同表面处理方法对氧化锆基底与饰面瓷结合强度的影响[D]. 济南: 山东大学, 2015.  
GONG Qi. The effects of different surface processing on bond strength between zirconia framework and veneering ceramic[D]. Jinan: Shandong University, 2015.
- [17] 田萧羽, 田敏, 王富. 提高氧化锆饰瓷结合性能的研究进展[J]. 牙体牙髓牙周病学杂志, 2017, 27(12): 728-732.  
TIAN Xiao-yu, TIAN Min, WANG Fu. Research progression in improving the bonding of zirconia-veneer porcelain[J]. Chinese journal of conservative dentistry, 2017, 27(12): 728-732.
- [18] 杨小敏, 陈剑锋. 热酸蚀处理氧化锆陶瓷的相关研究讨论[J]. 口腔颌面修复学杂志, 2020, 21(1): 53-56.  
YANG Xiao-min, CHEN Jian-feng. Related research and discussion on hot-etching of zirconia ceramics[J]. Chinese journal of prosthodontics, 2020, 21(1): 53-56.
- [19] EL-SHRKAWY Z R, EL-HOSARY M M, SALEH O, et al. Effect of different surface treatments on bond strength, surface and microscopic structure of zirconia ceramic[J]. Future dental journal, 2016, 2(1): 41-53.
- [20] 夏玉宏, 徐飞, 陈蕾, 等. 氧化锆表面不同处理方式对锆瓷与饰瓷结合强度的影响[J]. 中南大学学报(医学版), 2019, 44(1): 53-58.  
XIA Yu-hong, XU Fei, CHEN Lei, et al. Effect of different surface zirconium oxide treatments on binding strength between zirconia and veneering ceramics[J]. Journal of Central South University (medical science), 2019, 44(1): 53-58.