

[文章编号] 1000-1182(2009)06-0669-04

钇稳定氧化锆基底材料 与饰面瓷结合性能的实验研究

殷家悦¹ 张忠提¹ 艾红军¹ 司文捷² 包扬¹

(1.中国医科大学口腔医院 修复科, 辽宁 沈阳 110002;

2.清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

[摘要] 目的 考察国产氧化钇稳定四方晶体氧化锆(3Y-TZP)与4种氧化锆专用饰面瓷界面的结合性能。方法 粉浆涂塑方法分别将VITA VM9、SHOFU VINTAGE ZR、IPS e.max Ceram、Cercon ceram kiss 4种氧化锆专用饰面瓷烧结在15 mm×5 mm×5 mm的3Y-TZP核瓷试件上, 另外制作相同尺寸镍铬合金烤瓷试件作为对照, 测试界面剪切强度。制作氧化锆基底与饰面瓷双层瓷试件, 扫描电镜(SEM)观察结合界面微观形貌; 能谱分析(EDS)检测界面元素分布。结果 氧化锆与VITA VM9、SHOFU VINTAGE ZR、IPS e.max Ceram、Cercon ceram kiss 4种氧化锆专用饰面瓷的剪切强度分别为(18.83±1.77) MPa、(23.83±7.05) MPa、(17.87±2.30) MPa、(22.26±7.45) MPa, 各组与金属烤瓷对照组比较, 差异均无统计学意义($P>0.05$)。各3Y-TZP烤瓷组试件破坏模式以界面破坏为主。扫描电镜观察氧化锆和饰面瓷结合界面结合紧密; 能谱分析结果显示二者存在化学元素渗透。结论 国产3Y-TZP与饰面瓷材料界面结合良好, 可以满足临床需要。

[关键词] 氧化锆; 饰面瓷; 剪切强度

[中图分类号] R 783.1 **[文献标志码]** A **[doi]** 10.3969/j.issn.1000-1182.2009.06.023

Study on the compatibility of yttria-stabilized zirconia framework bonded to the corresponding veneering ceramic YIN Jia-yue¹, ZHANG Zhong-ti¹, AI Hong-jun¹, SI Wen-jie², BAO Yang¹. (1. Dept. of Prosthodontics, School of Stomatology, China Medical University, Shenyang 110002, China; 2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

[Abstract] **Objective** To investigate the bonding properties and interface characterization of a domestic 3mol yttrium-stabilized tetragonal zirconium polycrystal(3Y-TZP) framework fired on with 4 different veneering ceramics for zirconia. **Methods** 4 different commercial veneering ceramics for zirconia(VITA VM9, SHOFU VINTAGE ZR, IPS e.max Ceram, Cercon ceram kiss) were sintered on 3Y-TZP rectangulars(15 mm×5 mm×5 mm) according to the manufacturers' instructions for shear bond strength test, a metal-ceramic system(Ni-Cr alloy/VITA VMK95) was fabricated in the same type as a control group. Two bilayered specimens(3Y-TZP/VITA VM9, Ni-Cr/VMK95) were prepared for scanning electron microscope(SEM) and energy distribution spectrum(EDS). **Results** The values of shear bond strength test were (18.83±1.77) MPa for 3Y-TZP/VITA VM9, (23.83±7.05) MPa for 3Y-TZP/SHOFU VINTAGE ZR, (17.87±2.30) MPa for 3Y-TZP/IPS e.max Ceram, (22.26±7.45) MPa for 3Y-TZP/Cercon ceram kiss, (20.55±5.13) MPa for Ni-Cr alloy/VITA VMK95. There was no statistically significant between all-ceramic groups and the control group ($P>0.05$). The failure modes in all-ceramic groups showed predominately adhesive at the interface. SEM showed the 3Y-TZP/VITA VM9 contacted tightly at the interface, while EDS detected Si element diffused into 3Y-TZP material. **Conclusion** The results indicate that domestic 3Y-TZP has a good interface compatibility with 4 commercial veneering ceramics, as a dental framework material, it can satisfy the clinical requirements.

[Key words] zirconia; veneering ceramic; shear bond strength

氧化锆陶瓷基底材料以其优越的机械性能、光

学特性及良好的生物相容性成为口腔美学修复的主流。目前临床常用的氧化锆核瓷材料均为进口, 价格昂贵, 在一定程度上限制了其广泛应用。因此, 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室与沈阳爱尔创新材料有限公司共同研制开发了国产氧化

[收稿日期] 2009-04-13; [修回日期] 2009-06-28

[基金项目] 辽宁省自然科学基金资助项目(20032055)

[作者简介] 殷家悦(1983—), 男, 辽宁人, 硕士

[通讯作者] 艾红军, Tel: 024-22891420

钇稳定四方晶体氧化锆(3mol yttrium-stabilized tetragonal zirconium polycrystal, 3Y-TZP), 前期检测其挠曲强度大于900 MPa, 密度为 $(6.05 \pm 0.03) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 热膨胀系数(25~500 °C)为 $10.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。然而氧化锆核瓷材料与饰面瓷材料良好的层间结合是决定全瓷修复体临床应用成败的关键因素。本研究旨在考察国产氧化锆核瓷材料与饰面瓷界面的结合性能, 为其临床应用奠定理论基础。

1 材料和方法

1.1 实验材料和仪器

3Y-TZP(沈阳爱尔创新材料有限公司), VITA VM9(VITA公司, 德国)、SHOFU VINTAGE ZR(SHOFU公司, 日本)、IPS e.max Ceram(Ivoclar-vivadent公司, 列支敦士登)、Cercon ceram kiss(DeguDent公司, 德国)4种氧化锆专用饰面瓷体瓷及其相应Liner糊剂, 齿科用镍铬合金(NP公司, 美国), VITA VMK95金属用饰面瓷(VITA公司, 德国), Programat P200高温烤瓷炉(Ivoclarvivadent公司, 列支敦士登), AG-IC 100KN电子万能试验机、SU-PERSCAN SSX-550扫描电子显微镜(SHIMADZU公司, 日本)。

1.2 方法

1.2.1 试件的制作 选取厂家定制并烧结完成的 $15 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 大小的3Y-TZP试件40个, 按照所选饰面瓷不同分为4组, 分别为3Y-TZP/VITA VM9、3Y-TZP/SHOFU VINTAGE ZR、3Y-TZP/IPS e.max Ceram、3Y-TZP/Cercon ceram kiss组, 每组10个。失蜡法铸造 $15 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 镍铬合金试件10个作为对照组(Ni-Cr alloy/VITA VMK95)。利用自制模具在所有试件 $15 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 长方面距离短边一端1 mm处烤制 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 相应饰面瓷。烤制之前结合面均经120目氧化铝颗粒在压强为0.4 MPa下距离10 mm喷砂30 s, 超声清洗15 min, 高温蒸汽清洗, 预烧结, 按照厂家推荐程序烤制Liner层。全部试件制作完成后机械加工细微调整, 游标卡尺控制结合面积均为 $(25 \pm 0.01) \text{ mm}^2$, 饰面瓷加载面与氧化锆基底面垂直。

1.2.2 剪切强度的测定 将试件固定于特制不锈钢夹具-底座一体式模具中, 放置于AG-IC 100KN电子万能试验机中, 加载头(切端厚度为1 mm, 锥度为 45°)切端竖直面与氧化锆试件竖直面紧贴, 向下滑行, 在底座标记位置确保每个试件测试时位置相同并使加载力均作用于双层瓷界面处, 以 $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度加载至饰面瓷脱落, 记录破坏时的最大载荷力 $F(\text{N})$ 和瓷结合面积 $S(\text{mm}^2)$ 。根据压强公式: $P =$

F/S 来计算剪切强度。

1.2.3 结合界面扫描电镜观察和能谱分析 按照上述剪切强度试件制作方法制作相同尺寸的3Y-TZP与VITA VM9双层瓷试件及镍铬合金与VITA VMK95金瓷结合试件各1个, 金刚砂磨盘对结合面处磨平抛光, 喷金后放入扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)下进行界面观察和元素分析。在双层瓷材料距离结合界面10 μm 处两点连接成垂直于结合界面的20 μm 直线, 对该线上的元素进行能谱分析(energy distribution spectrum, EDS)。

1.3 统计学分析

对各组计算结果采用统计软件SPSS 13.0进行单向方差分析, 采用SNK- q 检验对各3Y-TZP烤瓷组间差异进行分析, Dunnett- t 检验对各3Y-TZP烤瓷组与金属烤瓷对照组间差异进行分析。

2 结果

2.1 剪切强度的测试结果

3Y-TZP与VITA VM9、SHOFU VINTAGE ZR、IPS e.max Ceram、Cercon ceram kiss 4种氧化锆专用饰面瓷间剪切强度的测试结果分别为 $(18.83 \pm 1.77) \text{ MPa}$ 、 $(23.83 \pm 7.05) \text{ MPa}$ 、 $(17.87 \pm 2.30) \text{ MPa}$ 、 $(22.26 \pm 7.45) \text{ MPa}$, 金属烤瓷对照组的剪切强度为 $(20.55 \pm 5.13) \text{ MPa}$ 。各3Y-TZP烤瓷组剪切强度间的差异无统计学意义($P > 0.05$), 各3Y-TZP烤瓷组与金属烤瓷对照组剪切强度间的差异也无统计学意义($P > 0.05$)。

2.2 断裂模式观察结果

饰面瓷与基底材料分离后, 肉眼观察3Y-TZP基底材料的结合界面处饰面瓷残留情况, 其中3Y-TZP/VITA VM9组3例有少量饰面瓷残留, 1例残留完整Liner层; 3Y-TZP/SHOFU VINTAGE ZR组5例残留少量饰面瓷; 3Y-TZP/Cercon ceram kiss组5例残留少量饰面瓷; 3Y-TZP/IPS e.max Ceram组无饰面瓷残留。各3Y-TZP烤瓷组试件破坏模式以界面破坏为主, 金属烤瓷对照组结合界面处全部有少量饰面瓷残留, 均为混合型破坏。

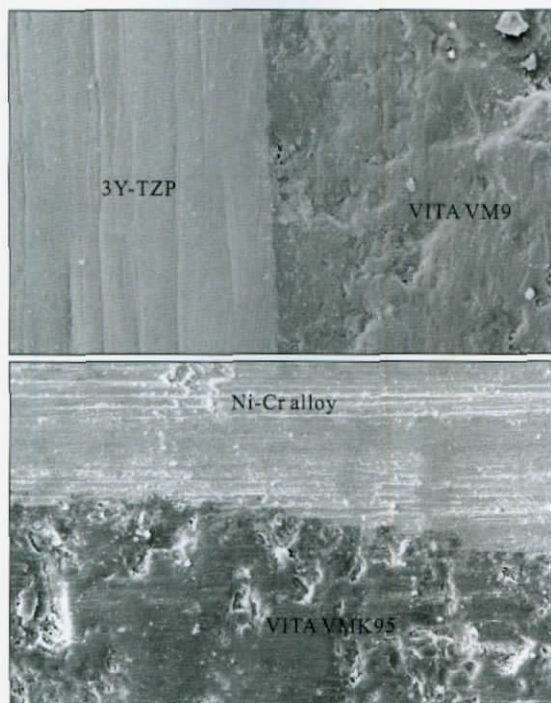
2.3 结合界面扫描电镜观察结果

扫描电镜下观察可见, 烧结后的3Y-TZP层均匀致密, 而烧结后的VITA VM9饰面瓷层疏松多孔, 两者结合界面清晰平直, 连结紧密。镍铬合金烤瓷界面凹凸不平, 界线模糊(图1)。

2.4 结合界面能谱分析结果

在双层瓷材料各距离结合界面10 μm 处两点连线(共20 μm)进行观察, 硅(Si)和锆(Zr)元素线扫描分析结果显示: Zr含量在界面结合处急剧下降, 饰

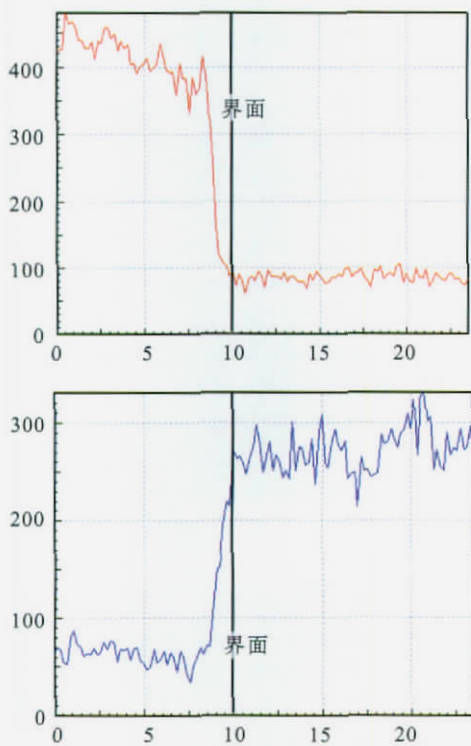
面瓷侧不能检测出Zr元素；Si元素含量在界面结合处下降相对缓慢，在核瓷材料中距离界面5 μm 范围内可检测到Si元素，其含量逐渐减少，说明双层瓷试件间存在化学元素的渗透(图2)。



上: 3Y-TZP/VITA VM9; 下: Ni-Cr alloy/VITA VMK95。

图1 结合界面扫描电镜观察结果 SEM $\times 1000$

Fig 1 The images of interface SEM $\times 1000$



上: Zr元素分布; 下: Si元素分布; 界面左侧为核瓷, 右侧为饰面瓷。

图2 双层瓷试件3Y-TZP/VITA VM9界面两侧20 μm 线扫描结果

Fig 2 Line scanning of bilayered 3Y-TZP/VITA VM9 with the distance 20 μm across the interface

3 讨论

随着齿科高强度3Y-TZP核瓷材料的出现,全瓷材料已经突破强度不足的瓶颈,逐渐用于后牙多单位固定桥修复。然而在复杂的口腔环境下,修复体能否长期稳定的行使功能是医生与患者共同关注的话题。目前,一些中短期临床观察发现,氧化锆内冠并无折裂现象发生,修复体失败的原因多见于饰面瓷材料从氧化锆核瓷材料上剥脱^[1-2]。Aboushelib等^[3]研究发现,氧化锆与饰面瓷双层材料修复体比较容易从瓷结合界面处崩裂。因此,国产3Y-TZP需与饰面瓷材料有良好的结合才能在临床开展使用。

基底材料与饰面瓷材料欲达到理想的结合,首先要满足热膨胀系数间的匹配^[4]。现阶段尚无全瓷基底与饰面瓷间热膨胀系数匹配要求。但参考金瓷热膨胀系数匹配原则,即饰面瓷材料的热膨胀系数要低于基底材料的10%^[5],以使烧结后在饰面瓷材料中残留适当压应力。本研究选用的VITA VM9、SHOFU VINTAGE ZR、IPS e.max Ceram、Ceramceram kiss 4种饰面瓷的热膨胀系数(25~500 $^{\circ}\text{C}$)分别为 $(8.8\sim 9.2)\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $9.4\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $9.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $9.2\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,与国产3Y-TZP($10.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)差值在 $(1\sim 1.7)\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 范围内,基本符合匹配原则。金瓷结合力检测标准采用三点弯曲强度测试^[6],但由于全瓷基底材料脆性大,因此本研究选用平行界面剪切测试,该方法将加载力作用于结合界面,界面应力集中最小,是比较理想的检测方法^[7]。由于镍铬合金烤瓷修复在临床应用多年,技术相对成熟^[8],本研究选择其剪切强度值作为对照。测试结果提示,4种商用氧化锆专用饰面瓷材料均能与国产3Y-TZP核瓷材料有较好的结合强度,强度值与金瓷结合强度相当,差异无统计学意义,但考虑到试件与修复体形态差异大,且口腔环境特殊,故对在体外模拟状态下的理想力值应该适当提高要求。在对于双层瓷界面断面观察发现,在所有完成测试的40个3Y-TZP试件中,大部分为界面破坏,只有1例发生饰面瓷内聚型破坏,13例为混合型破坏,而金瓷结合界面破坏形式均为混合型破坏,本实验所有试件在测试过程中均控制加载力作用于瓷结合界面,未有因加载点不同而导致的破坏模式差异。

SEM观察结果显示,3Y-TZP与饰面瓷结合界面连接紧密,无缝隙,但与金瓷界面相比,双层瓷材料间在界面处并无互相交错、彼此渗入的微观形貌。本研究中核瓷材料主要化学成分为 ZrO_2 ,饰面瓷材料是以 SiO_2 为主要成分的长石质陶瓷,EDS扫描界面元素成分结果提示,烧结后的国产3Y-TZP核

瓷材料非常稳定,并无Zr元素渗入饰面瓷中,而在距离结合界面5 μm 的3Y-TZP核瓷材料中,Si元素成相对缓慢的下降趋势,与何帅等^[9]的检测结果相似。说明Si元素可向3Y-TZP核瓷材料中渗透,但是否产生化学结合以及结合形式有待进一步研究证明。

本实验研究结果表明:国产3Y-TZP核瓷材料可以与几种商用饰面瓷形成良好的结合。考虑到不同氧化锆制作工艺及化学成分的差异,针对该核瓷材料特定匹配的饰面瓷正在研制中。本研究为体外模拟实验,有关国产3Y-TZP在实际口腔环境中的临床应用效果有待进一步观察。

[参考文献]

- [1] Tinschert J, Schulze KA, Natt G, et al. Clinical behavior of zirconia-based fixed partial dentures made of DC-Zirkon : 3-year results[J]. Int J Prosthodont, 2008, 21(3) :217-222.
- [2] Sailer I, Fehér A, Filser F, et al. Prospective clinical study of zirconia posterior fixed partial dentures :3-year follow-up [J]. Quintessence Int, 2006, 37(9) :685-693.
- [3] Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations. Part : Zirconia veneering ceramics[J]. Dent Mater,

2006, 22(9) :857-863.

- [4] Fischer J, Stawarczyk B. Compatibility of machined Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposite and a veneering ceramic[J]. Dent Mater, 2007, 23 (12) :1500-1505.
 - [5] Coffey JP, Anusavice KJ, DeHoff PH, et al. Influence of contraction mismatch and cooling rate on flexural failure of PFM systems[J]. J Dent Res, 1988, 67(1) :61-65.
 - [6] Guess PC, Kulis A, Witkowski S, et al. Shear bond strengths between different zirconia cores and veneering ceramics and their susceptibility to thermocycling[J]. Dent Mater, 2008, 24 (11) :1556-1567.
 - [7] Anusavice KJ, Dehoff PH, Fairhurst CW. Comparative evaluation of ceramic-metal bond tests using finite element stress analysis [J]. J Dent Res, 1980, 59(3) :608-613.
 - [8] Ashkanani HM, Raigrodski AJ, Flinn BD, et al. Flexural and shear strengths of ZrO₂ and a high-noble alloy bonded to their corresponding porcelains[J]. J Prosthet Dent, 2008, 100(4) :274-284.
 - [9] 何帅, 陈吉华, 王光耀, 等. 不同处理方法对氧化锆支架材料与 Vitadur alpha瓷结合性能的影响[J]. 上海口腔医学, 2005, 14(4) : 397-401.
- HE Shuai, CHEN Ji-hua, WANG Guang-yao, et al. The bond properties of Vitadur alpha on dental zirconia framework material [J]. Shanghai J Stomatol, 2005, 14(4) :397-401.

(本文编辑 王晴)

(上接第 668 页)

- [3] Hiraishi Y, Wada T, Nakatani K, et al. Immunohistochemical expression of EGFR and p-EGFR in oral squamous cell carcinomas[J]. Pathol Oncol Res, 2006, 12(2) :87-91.
- [4] Sundaram MV. The love-hate relationship between Ras and Notch [J]. Genes Dev, 2005, 19(16) :1825-1839.
- [5] Lai EC. Notch signaling : Control of cell communication and cell fate[J]. Development, 2004, 131(5) :965-973.
- [6] Bianchi S, Dotti MT, Federico A. Physiology and pathology of notch signalling system[J]. J Cell Physiol, 2006, 207(2) :300-308.
- [7] Lefort K, Dotto GP. Notch signaling in the integrated control of keratinocyte growth/differentiation and tumor suppression[J]. Semin Cancer Biol, 2004, 14(5) :374-386.
- [8] Nicolas M, Wolfer A, Raj K, et al. Notch1 functions as a tumor suppressor in mouse skin[J]. Nat Genet, 2003, 33(3) :416-421.
- [9] Lowell S, Jones P, Le Roux I, et al. Stimulation of human epidermal differentiation by delta-notch signaling at the boundaries of stem-cell clusters[J]. Curr Biol, 2000, 10(9) :491-500.
- [10] 孟宪瑞, 刘进忠. 口腔癌的早期诊断[J]. 国际口腔医学杂志, 2008, 35(3) :329-331.

MENG Xian-rui, LIU Jin-zhong. Early diagnosis of oral carcinoma[J]. Int J Stomatol, 2008, 35(3) :329-331.

- [11] Duan L, Yao J, Wu X, et al. Growth suppression induced by Notch1 activation involves Wnt-beta-catenin down-regulation in human tongue carcinoma cells[J]. Biol Cell, 2006, 98(8) :479-490.
- [12] Jost M, Kari C, Rodeck U. The EGF receptor—an essential regulator of multiple epidermal functions[J]. Eur J Dermatol, 2000, 10(7) :505-510.
- [13] Zenz R, Wagner EF. Jun signalling in the epidermis : From developmental defects to psoriasis and skin tumors[J]. Int J Biochem Cell Biol, 2006, 38(7) :1043-1049.
- [14] Kolev V, Mandinova A, Guinea-Viniegra J, et al. EGFR signalling as a negative regulator of Notch1 gene transcription and function in proliferating keratinocytes and cancer[J]. Nat Cell Biol, 2008, 10(8) :902-911.
- [15] Choong NW, Cohen EE. Epidermal growth factor receptor directed therapy in head and neck cancer[J]. Crit Rev Oncol Hematol, 2006, 57(1) :25-43.

(本文编辑 汤亚玲)