译文

不使用氢氟酸的全瓷修复技术

Ceramic Repair Without Hydrofluoric Acid

Bergoli CD, de Carvalho RF, Luz JN, Luz MS, Meincke DK, Saavedra Gde S.
原载　J Adhes Dent, 2016, 18(4):283-287.（英文）
杨　任　译　　李　煌　韩宁宁　审

摘　要

目的：参照修复说明书，分别在使用氢氟酸和不使用氢氟酸的条件下，通过热循环老化实验，评估复合树脂与长石质瓷之间额粘接强度。**材料和方法：**将 48 块玻璃长石质瓷块（8*8*6mm）根据它们不同的表面处理方式分为 3 组：1.10%氢氟酸 +Signum 陶瓷底涂剂 I+Signum 陶瓷底涂剂 II（对照组）；2. 橡胶磨石 +Signum 陶瓷底涂剂 I+Signum 陶瓷底涂剂 II（实验组）；3.Signum 陶瓷底涂剂 I+Signum 陶瓷底涂剂 II（阴性对照组）。每个瓷块经表面处理后堆塑复合树脂，然后将瓷 – 复合树脂切割成条状（粘结区域 =1mm^2）。将每组中一半的瓷 – 复合树脂条分别在 5 度和 55 度的水温下浸没 30s，进行老化循环 6000 次，中间转换时间为 2s。同时，对剩下的一半瓷 – 复合树脂条进行微拉伸粘结强度试验。对每个瓷块的平均粘结强度数据进行记录，并进行 Two-way ANOVA 分析和 Tukey´s 检验（α=0.05）。**结果：**老化实验对所有试验组瓷块的粘结强度数值都有显著影响（p=0.000）。未进行老化试验组的瓷块粘结强度数值最高，其中第一组为 13.1±2.5MPa，第二组为 11.5±5.1MPa。**结论：**老化试验影响到了所有组粘结界面的粘结强度。用橡胶磨石打磨，且未使用氢氟酸的表面处理组（第二组）效果最佳，其粘结强度数值与对照组相似。

关键词　**长石质瓷修复；玻璃陶瓷；陶瓷表面处理。**

1　引言

玻璃陶瓷广泛用于牙科领域的最大原因是它的美学性能。然而，这种材料非常脆，当用其行使咀嚼功能时存在较高的折裂可能性。当全瓷修复体发生折裂时，可采用复合树脂在口内直接进行瓷修补。和重新制作修复体相比较，这种方法破坏性小，简便快捷，且费用更低。在将复合树脂应用于折裂的

译者单位　南京大学医学院附属口腔医院
南京市鼓楼区中央路 30 号南京市口腔医院　210000

陶瓷修复体之前，应先进行表面处理。目前，最常用的的陶瓷件处理方法是用氢氟酸(HF)蚀刻折裂的陶瓷表面，然后应用硅烷偶联剂和粘接剂。

虽然体外研究显示氢氟酸能提高瓷与树脂间的粘结强度，但由于氢氟酸毒性较大，对患者和操作者都有一定的危害。考虑到这一点，便有学者开始运用修复技术测试使用金刚砂车针的效果。此外，也有学者发明了一种新的且更为保守的陶瓷表面处理技术，即利用橡胶磨头打磨与涂布化学粘接剂相结合。然而，迄今为止，还没有研究表明该技术是否能提高瓷与树脂间的粘结强度。

因此，本研究的目的是评价经过不同表面处理及热循环老化试验后的长石质瓷与复合树脂的结合强度。测试结果假设为：1. 不同的陶瓷表面处理方式产生相似的粘结强度值；2. 不论陶瓷表面使用何种处理方式，一旦通过热循环老化试验，其粘结强度值都会有所降低。

2　材料和方法

研究中使用的材料及其化学成分示于表 1 中。

2.1　陶瓷块准备

将 48 块大小为 8*8*6mm 的陶瓷块(HeraCeram，贺利氏，哈瑙，德国）放置在有陶瓷粉末和液体混合物的标准模具中，干燥过量的水分并去除多余的瓷块。然后将瓷块按照说明书进行烧结，随后，在冷水冷却下，使用 600–1200 粒度的硅碳化合物纸对每个瓷块的粘结面进行抛光(PSK–2V，Skill TEC)。抛光后，将瓷块在异丙醇中超声清洁 5 分钟，然后根据修复技术和老化方案将其分为六组（表 2）。

使用电子扫描显微镜(SEM，Inspect S50，FEI；Hillsboro，OR，USA)对每个组的两块瓷块进行表面形貌分析和表面粗糙度测试(Mitutoyo SJ–301，Mitutoyo；Kawasaki，Japan)，而每组剩余的 6 块瓷块则用于粘结强度的评估。

2.1.1　修复技术 I：对照组

首先先用 10% 的氢氟酸(Porcelain Conditioner，Dentsply；Petropolis，RJ，Brazil)对每个陶瓷块的抛光表面进行酸蚀处理 20s，然后漂洗 10s 并吹干。依据制造商的说明书，将硅烷偶联剂（陶瓷粘接剂 I）和粘接剂（陶瓷粘接剂 II）按照顺序使用。最后，将

表 1　研究中使用的材料描述

品牌	制造商	组成成分
Signum 陶瓷粘接剂 I	贺利氏；哈瑙，德国	丙二醇（75–90%） 2 丙酮（5–10%）
Signum 陶瓷粘接剂 II	贺利氏	乙氧基化三甲基丙烷 三丙烯酸酯（10–25%）， 二苯基（2,4,6– 三甲基苯甲酰基） 氧化膦
HeraCeram	贺利氏	制造商没有提供信息
Charisma	贺利氏	基于 58% 双 –GMA 填料（指容积） 钡氟化铝玻璃 (0.02–2 μm) 高度分散的二氧化硅 (0.02–0.07 μm)
Porcelainconditioner	登士柏；彼得罗波利斯，巴西	10% 氢氟酸

* 所有数据获自制造商的数据表

表 2　实验设计

陶瓷块（N）	修复技术	是否老化	组别（n=8）
48	10% 氢氟酸，Signum 陶瓷粘接剂 I，Signum 陶瓷粘接剂 II	是	1
		否	2
	橡胶磨头，Signum 陶瓷粘接剂 I，Signum 陶瓷粘接剂 II（陶瓷修复套件）	是	3
		否	4
	Signum 陶瓷粘接剂 I，Signum 陶瓷粘接剂 II	是	5
		否	6

复合树脂块(Charisma，HeraeusKulzer)以 2mm 的增量涂在陶瓷上，每个用 LED 光固化灯(Radii Cal，SDI；Bayswater，Victoria，Australia)灯照 40s。

2.1.2 修复技术Ⅱ：试验组

将橡胶磨头(Signum Ceramic Bond，HeraeusKulzer)安装在低速手机上，对抛光的陶瓷表面打磨 40 秒，以代替化学酸蚀，打磨时，使用手机的高速设置和适中的手力，与此同时，橡胶磨头要打磨到整个瓷表面。橡胶磨头打磨结束后，要用一次性刷头清洁其表面。应用硅烷偶联剂（Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ）和粘接剂（Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ），复合树脂按照修复技术Ⅰ中建立。

2.1.3 修复技术Ⅲ：阴性对照组

瓷块的抛光面未经预处理。相反，如先前所述程序，在复合树脂堆塑前应用硅烷偶联剂（Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ）和粘接剂（Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ）。为了避免试验结果中的偏差，所有程序都由受过相同训练的试验者来操作。

2.2 切割程序

将获得的陶瓷块嵌在化学活化的丙烯酸树脂中，然后将其接附于一台精密切割的机器(Isomet，Buehler；Lake Bluff，IL，USA)。用水冷却金刚石盘，分别沿 X 轴和 Y 轴切割样本，获得大小不完全相同的瓷块。一经切割，所获得的粘结区域具有约 1 平方毫米的粘结面积。

2.3 老化试验

为每个瓷块所备的粘结条带中的一半在 37 摄氏度蒸馏水中浸渍一周，然后根据以下步骤进行老化：分别在 5 摄氏度和 55 摄氏度水浴下浸渍 30s，来回共 6000 次循环，每个水浴之间的转移时间为 2s。剩下的一半样本简单地存储在 37 摄氏度蒸馏水中 24 小时，然后进行微拉伸测试。

2.4 微拉伸粘结强度测试

首先用平行于金属夹具长轴的氰基丙烯酸粘接剂固定样本，所有的金属夹具都由相匹配的两半组成，然后将其连接到通用测试机(Emic DL-2000，Emic；São José dos Pinhais，Brazil)上。注意，要保持粘结区域不含氰基丙烯酸粘固剂，并使所有试样以 1mm/min 的速度经受拉应力，直至样本断裂。

将结合强度“R”定义为最大施加力值“F”与结合面积“A”（mm^2）的比值，后者用数字卡尺测试。

2.5 故障分析

使用 50X 放大倍数的光学显微镜(Discovery V20，Zeiss；Oberkochen，Germany)检查所有样品。将观察到的失败情况分为粘结组（陶瓷和复合树脂之间粘接失败），Cohes R(内聚破坏复合树脂)以及 Cohes C（内聚破坏陶瓷）三组。也将预测试失败的情况进行分类。

2.6 粗糙度和扫描电子显微镜

以两个瓷块为一组测量粗糙度。在进行测量之前，对每个瓷块的一个面进行如前所述的抛光和调节。Ra(μm)参数通过表面粗糙度计(Mitutoyo SJ-301，Mitutoyo；Kawasaki，Kanagawa，Japan)沿着瓷块 4mm 长轴扫描获得，扫描速度为 0.1 mm/s。每 1mm 的三个测量值记录在每个经过处理的瓷块上。在粗糙度评估后，将每个经处理的瓷块表面录入 SEM(Inspect S50，FEI)中，以观察由每种修复技术获得的形貌图案。

2.7 统计分析

计算该样本大小，以施加 3MPa 的力作为标准，在力值达到 5MPa 时各组之间有显著性差异，显著性水平为 5%，置信区间为 90%。基于该参数，估计的样品量为每组 6 个样品。

首先，要进行粘结强度和粗糙度值的正常和同质性测试。基于这些结果，每个瓷块的粘结强度平均值使用双因素方差分析和 Tukey’s 检验进行分析($\alpha=0.05$)。预试验失败的也包括在统计分析中，其粘结强度为 0.5MPa。但显示内聚失效的粘结被排除在分析之外。将粗糙度值进行单因素方差分析，然后进行 Tukey’s 检验($\alpha=0.05$)。使用软件 Minitab 16.1.0 (Minitab；State College，PA，USA)进行统计分析。

3 结果

为方便计算，将粘接强度值进行对数变换。双因素方差分析显示表面处理($p=0.000$)和老化处理($p=0.000$)会影响各组的粘结强度值。各组间比较详见表 3。失败分析表明，粘接失败是主要模式，随后才是陶瓷的内聚破坏（表 4）。所有预试验中的失败情况皆是发生在陶瓷和复合树脂间的粘接剂中。

粗糙度值对修复技术的影响(p=0.023)。Tukey's 检验显示橡胶磨头(Ra=1.95μm)和氢氟酸(Ra=1.6μm)产生统计学上的相似值。此外，两种技术和阴性对照组相比，皆在统计学上呈现更高的粗糙度值(Ra=0.06)。

根据所使用的不同修复技术在 SEM 观察中显示不同的表面形貌（图 1）。

4　讨论

长石质瓷修复前，用 10% 氢氟酸进行处理的确会产生比其它处理方式更高的粘结强度。然而，氢氟酸毒性较大，对患者和操作者都有一定的危害。因此，使用橡胶磨头似乎是提供了更加安全简便的操作选择，验证这种方法产生的结合强度性能便是当务之急。

本研究结果表明，橡胶磨头组的粘结强度在统计学上和 10% 的氢氟酸组类似。此外，这些表面处理方式均能产生比阴性对照组更高的结合强度值，从而否定了第一个零假设。

在阴性对照组，陶瓷表面仅采用硅烷偶联剂(Signum CeramicBond Ⅰ)和粘接剂(Signum Ceramic Bond Ⅱ)处理，该处理（图 1）并未改变陶瓷的表面形貌，这与 Erdemir 等的研究结果一致，该学者也指出与使用 10% 氢氟酸的对照组相比，阴性对照组中陶瓷表面粗糙度更低。相反，硅烷的使用促进了陶瓷和复合树脂之间的硅氧烷网络，对于化学键合是至关重要的。另一方面，本研究结果（表 3）表明，单独使用这种方法不足以提高粘接强度，因为它忽略了陶瓷基板和修复材料之间微机械嵌合的重要性。此外，在阴性对照组中观察到的大量的过早脱落以及粘接失败（表 4），这些结果也进一步证实了该组粘结强度的不足。本研究的结果统计发现，在所有试验组中，不论是橡胶磨头打磨组还是 10% 氢氟酸（表 3）酸蚀处理组，都会产生相似的表面粗糙度，该结果与 Erdemir 等的观察结果一致，他们观察到高速手机搭配金刚砂车针与用氢氟酸酸蚀的表面粗糙度结果相似。此外，本试验的粘结强度值(11.5±5.1MPa)与 Neis 等的结果一致，且机械（金刚砂车针）和化学（氢氟酸）方法处理树脂与陶瓷间的界面在粘接强度(13.9±1.99MPa)上具有相似的统计学值。因此，基于本研究以及其

表 3　均值（SD），单位 MPa，Tukey's 检验（α = 0.05）

是否老化	表面处理	MPa（SD）
否	10% 氢氟酸，Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ，Signum 陶瓷底涂Ⅱ	13.1（2.5）[a]
	橡胶磨头，Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ，Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ	11.5（5.1）[a]
	Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ，Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ	7.2（2.1）[b]
是	10% 氢氟酸，Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ，Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ	8.6（1.4）[b]
	橡胶磨头，Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ，Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ	7.1（1.1）[b]
	Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ，Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ	（0.6）[c]

第一组：10% 氢氟酸 +Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ +Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ；第二组：10% 氢氟酸 +Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ +Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ + 热循环（TC）；第三组：橡胶磨头 +Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ +Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ；第四组：橡胶磨头 +Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ +Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ + 热循环；第五组：Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ +Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ；第六组：Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ +Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ + 热循环

类似的上标字母表示组之间有类似的结果。

表 4　每组别中的失败样品，n（%）

组别*	预试验失败	陶瓷与复合树脂间粘接失败	陶瓷的内聚失效	复合树脂的内聚失效
1	—	62（72%）	24（28%）	—
2	2（3%）	52（77%）	13（20%）	—
3	—	57（82%）	10（13%）	4（5%）
4	—	62（82%）	16（18%）	—
5	41（48%）	43（52%）	—	—
6	44（56%）	37（44%）	—	—

*1. 10% 氢氟酸，Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ，Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ；2. 10% 氢氟酸，Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ，Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ，热循环（TC）；3. 橡胶磨头，Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ，Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ；4. 橡胶磨头，Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ，Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ，热循环；5.Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ，Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ；6.Signum 陶瓷粘接剂Ⅰ，Signum 陶瓷粘接剂Ⅱ，热循环。

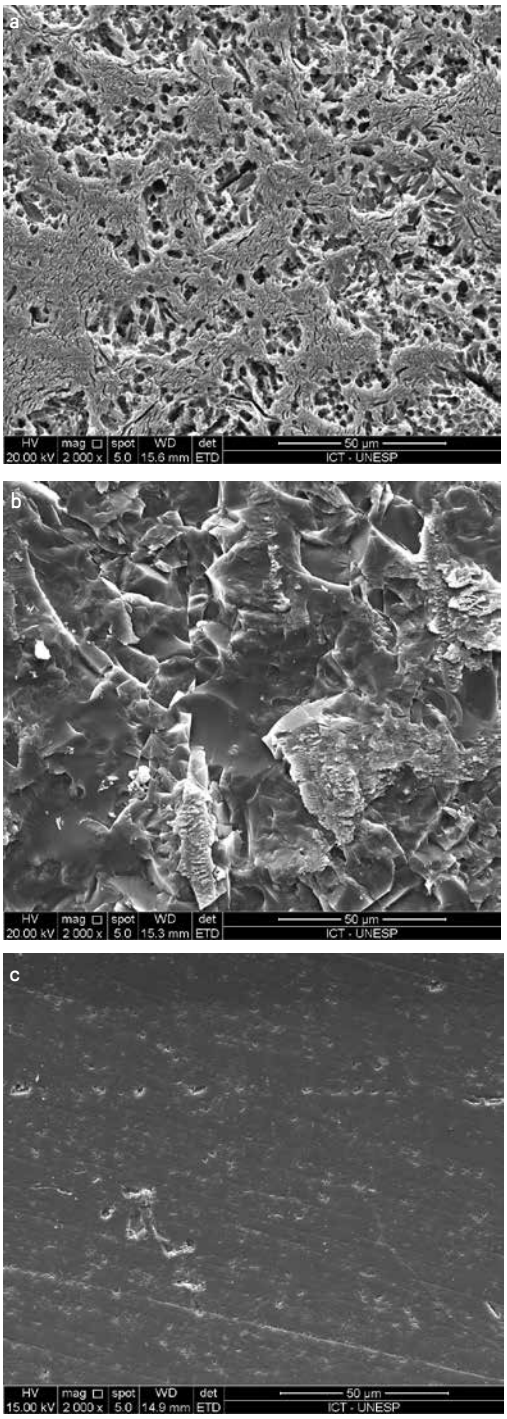

图 1　不同表面处理方式的陶瓷表面的具有代表性的 SEM 显微照片：a.10% 氢氟酸酸蚀 60s；基质被溶解并存在余留；b. 橡胶磨头在陶瓷表面产生不规则划痕 / 残留；c. 未处理的对照组。

他作者的研究结果发现，树脂和长石质瓷之间是靠机械锁合和化学联合共同进行粘接。由于两种表面粘接方法用到相同的树脂和硅烷偶联剂，并且两者都产生相似的表面粗糙度值，因此在瓷修复中皆被认为是可行的选择。

虽然两种表面处理粗糙度值相同，但它们在陶瓷表面所产生的形貌图案是不同的（图 1）。氢氟酸是通过促进陶瓷溶解来增加陶瓷表面的接触面积，而橡胶磨头则是机械地处理陶瓷表面来增加与树脂的接触面积。通过橡胶磨头处理陶瓷表面所带来的优点是它可以在陶瓷表面上形成一个更连续的粗糙纹路，而氢氟酸产生的则是基于陶瓷组成成分的特异性纹路（图 1）。此外，使用橡胶磨头打磨对患者和操作者的危害都要小得多。

在本研究中，我们还对两个未行粘结处理的单独样品进行了粗糙度的评价。这种方法比较常见，但如果每个样本在粘接强度试验之前都能进行粗糙度分析，则会对表面处理的效果评价有更好的数据支持。

双因素方差统计学分析显示热循环处理降低了所有试验组的粘接强度，这验证了我们的第二个假设。该结果与其它研究结果也一致，可以解释所涉及的材料是如何经历不同程度的收缩和膨胀，在界面处产生疲劳，最终导致粘接失败。这种现象是独立于其它因素的，事实上，所有试验组都受到了显而易见的影响。因此，在将来的研究中测试技术要进一步改进，以解决热循环的影响。

在微拉伸结合强度试验中，我们可以得到与其它粘接试验相比更为可靠的数据，并能够准确评估粘接面积减少的程度，分析周围的应力分布状况。另一方面，在样品制备期间，尤其是在切割过程中可能会失败，这也会影响结果。在本研究中，预试验失败主要发生在粘接强度较低的组别，但这些样品的粘接强度仍有 0.5MPa，且有统计学上的差异。在样品制备过程中，当计算其存活状况时，存在对粘结强度的过高估计。然而，由于预试验的失败也需要施加一定的力，如果其按零计算，又会低估了其粘接强度。

此外，故障分析表明，在粘结强度较大的组，预试验失败率较低，粘结失败率更高。由于陶瓷材料的内部缺陷，因此粘结失败主要发生在陶瓷内部。

5　结论

本研究发现，所有试验组界面的粘结强度都受老化试验影响。使用橡胶磨头进行表面处理对于陶瓷修复而言似乎是一个更可靠的选择，因为它所呈现的粘结强度值和陶瓷表面形貌（SEM 和 Ra）都与 HF 对照组类似，但却没有后者的毒性风险。在未来，应进行相应的临床研究以验证这些体外研究结果。