译文

氧化锆陶瓷与对磨材料的摩擦学行为研究

Wear Behavior of Zirconia Substrates Against Different Antagonist Materials

Alhanoof Aldegheishem, Ali Alfaer, Miha Brezavšček, Kirstin Vach, George Eliades, Wael Att

原载 Int J Esthet Dent, 2015, 10(3): 468-485.（英文）

何艺婷 译 滕 伟 审

摘 要

目的：本研究评估了几种氧化锆陶瓷材料作为基底在特定的表面粗糙度下与不同种类材料对磨时的摩擦学行为。**方法**：使用不同材料（VM9，Vintage ZR，IPS e.max Press，天然牙釉质）制成的半球形的样本（半径5mm）作为各级粗糙度[光滑（Ra=0.01），中等（Ra=0.1），粗糙（Ra=1）]的三种氧化锆材料（P-NANOZR，Cercon HT，Zenostar）平面试样的对磨材料。每组（n=7）使用咀嚼模拟机进行热—机械疲劳试验，模拟5年的临床应用过程。所有样本使用激光扫描并定量检测磨损量，通过扫描电镜评价磨损模式，并用显微拉曼光谱仪测量氧化锆样本中晶态的特性。**结果**：氧化锆的最小磨损量出现在光滑P-NANOZR与釉质对磨组中（0.002±0.002mm^3），最大磨损量则在粗糙Cercon HT与Vintage对磨组中出现。对磨材料中，光滑Zenostar与釉质对磨组产生了最小的磨损量（0.03±0.02mm^3），粗糙Zenostar与VM9对磨则产生了最大的磨损量（2.67±0.35mm^3）。结果发现，氧化锆样本的表面粗糙度与样本材料的磨损量有正相关性。P-NANOZR与其他氧化锆材料相比磨损量最小。各组样本的磨损模式可以相互比较。人工疲劳循环过程不影响氧化锆材料的四方晶相和单斜晶相比例。**结论**：比起微观结构，表面粗糙度对氧化锆和对磨材料的磨损有较大的影响。

译者单位 中山大学光华口腔医学院·附属口腔医院
广州市越秀区陵园西路56号 510055

1 引言

由于优良的物理、机械、生物、化学性能，氧化锆陶瓷材料在生物医学领域受到的关注度明显提高。当今，氧化锆在牙科领域中广泛引用，尤其是计算机辅助设计／计算机辅助制造（CAD/CAM）技术，作为制作牙支持式和种植体支持式的修复体的材料之一。临床研究已经证实氧化锆材料作为支架材料的可靠性。然而氧化锆修复体存在饰瓷层容易破碎（崩瓷）的问题。一系列临床研究显示，牙支持式和种植体支持式氧化锆单冠在修复5年后分别有14%和31%的崩瓷率。牙支持式的三单位氧化锆基底固定桥修复5年后则有15.2%的崩瓷率。许多研究小组探究了热膨胀系数（CTE）的不匹配以及饰瓷层和氧化锆基底冠之间结合强度的不足对崩瓷的影响。然而，通过改进饰瓷层的微观结构和机械性能试图提高氧化锆修复体可靠性的尝试并没有成功。另外一些研究小组则报道了回火残余应力是造成饰瓷层容易崩裂的原因。其他影响因素包括不匹配的饰瓷层热膨胀系数、饰瓷层厚度以及冷却速率。可能的改进方法包括使用解剖式框架设计来为饰瓷层提供均衡的支持以及降低冷却速率。

另一种建议是使用全解剖式氧化锆全冠。通过使用特殊的氧化着色，可以使全锆冠达到较好的美学效果，从而免去饰瓷的使用。但是全锆冠的远期颜色稳定、表面玷污和氧化锆老化现象是无法忽略的。在潮湿环境中，暴露的氧化锆晶体颗粒会发生四方晶相到单斜晶相的不可复性改变，使材料表面和（或）整体的稳定性破坏。这种现象，即氧化锆的低温劣化（LTD）在临床上造成的远期影响仍然是未知的。目前仍然没有研究出制作氧化锆修复体理想的参数。

一旦发生接触和相对滑动，天然牙的磨耗是不可避免的。这需要与病理性的磨损相区别：后者的牙磨耗超过正常年平均水平。磨耗量受多种因素影响，包括对磨材料的性能、表面粗糙度以及咬合力的性质和大小。由此可知，修复材料及其表面性能会影响牙齿磨耗。如高贵金属修复体被认为比陶瓷修复体引起更少的釉质磨耗；粗糙比光滑的瓷表面会引起对颌牙更大的磨损。此外，表面的粗糙度和修复材料的破损在磨损过程中扮演着重要的角色；也就是说，不同的调殆方法可能会对瓷修复体和对颌牙列的摩擦磨损有影响。在理想情况下，修复材料应该和对颌天然牙釉质有相似的磨耗程度。现在，临床医生有大量的新型材料和技术可提高临床修复效果，但随之而来的几个问题需要解答：

- 全锆冠和其他修复材料对对颌牙齿的磨耗量是否一样大？
- 如果是，氧化锆材料的性能和表面粗糙度是否影响磨耗？
- 对磨材料的类型对此是否也有影响？

本研究的目的是不同种类氧化锆陶瓷材料作为基底在特定的表面粗糙度下与不同种类材料对磨时的摩擦学行为。

2 材料与方法

2.1 基底样本准备

氧化锆样本准备：不同种类的氧化锆材料NanoZr（P-NANOZR，Panasonic Healthcare生产），Zeno（Zenostar，Wieland生产）和Cercon（Cercon HT，DeguDent生产）制成四方形平面试样（n=7，体积：10mm×10mm×3mm）。每种平面试样再细分成3个不同表面粗糙度的组：光滑（S）（Ra=0.01 μm），中等（M）（Ra=0.1 μm），粗糙（R）（Ra=1 μm）。

生产商提供的NanoZr样本已在以上的各种粗糙度下完全烧结，Cercon和Zeno则是未完全烧结状态。为得到特定的表面粗糙度，使用旋转抛光装置（Knuth Rotor 2抛光机，Struers生产）以及碳化硅砂纸。粗糙组（Ra=1 μm）在烧结前使用了4000目碳化硅砂纸打磨；中等组（Ra=0.1 μm）在烧结前用4000目碳化硅砂纸打磨，并在烧结前后使用橡皮轮抛光；光滑组（Ra=0.01 μm）烧结前使用4000目碳化硅砂纸打磨，并在烧结后使用金刚石抛光膏（DIA GLACE，Yeti Dental生产）抛光。通过激光轮廓仪（UBM生产）测量平均表面粗糙度以验证各组的标准化程度。

人牙釉质标本的准备：使用洁治机清理的无龋天然磨牙，通过目测筛选半径大致相同，无发育不全及裂纹的作为试样。使用精密锯机（EXAKT，Trennschleifsysteme生产）将牙沿釉质牙骨质界（CEJ）截开。此后，沿近远中向（垂直于咬合平面）将牙冠劈成两半。由于剖面是平的，只将牙冠的舌侧用于研究。选入前还要对每个样本的平整剖面用光学显微镜进行校准。釉质样本在实验全程使用0.1%的麝香草酚溶液在室温下保存，防止脱水变脆。

2.2 对磨样本准备

对磨样本为直径5mm的半球形，使用二硅酸锂玻璃陶瓷材料e.max(IPS e.max Press，Ivoclar Vivadent生产)以及两种长石质饰瓷材料VM9(VM 9,Vita公司生产）和Vintage（Vintage ZR，松风公司生产）。

按照生产商使用说明用半球形蜡型包埋并加压处理e.max对磨材料；对于VM9和Vintage材料则先将PMMA基树脂制成半球形，再用油泥型硅橡胶包埋，作为样本的阴模，最后注入材料，按生产商指引将所有样本烧结。

牙釉质（EA）对磨样本则用特制的金刚石钻头（转速40 000rpm）在充分水冷却下从天然牙上切割下来（图1）。为得到良好的釉质表面，没有做更多处理。

基底样本包埋在自凝树脂（Technovit 4000，Heraeus Kulzer生产）中，后者按照使用说明混合并倒在较低位置的样本固定器中；对磨样本则用自凝复合树脂（CLEARFIL，Kuraray Europe生产）包埋在铝制圆柱桩（AlU Stubs，Balzers生产）的中央。

2.3 摩擦磨损实验

每组样本（n=7）经过120万次计算机控制的双轴咀嚼模拟机（CS-4.8，SD Mechatronik生产）产生的热—机械疲劳循环模拟5年的临床使用过程（图2a）。加载使用98N大小的压力，频率1.6Hz作用于对磨材料中央。同时，所有样本暴露在每分钟5℃到55℃，间歇12s的热循环中，使用恒温水浴循环器控制（Haake生产）。所有样本（包括基底和对磨材料）总数为560。

图1 使用特制的半球形钻头预备釉质样本

2.4 磨损量量化

使用激光扫描器（LAS-20，SD Mechatronik生产）记录样本的三维体积丧失，垂直向分辨率0.8μm，XY轴分辨率0.01mm（图2b）。扫描数据导出到3D分析软件(Geomagic Qualify,2012版)，此软件能够量化被磨损区域的磨损量大小。

用多边形代表被扫基底样本的表面，并用一个虚拟的参考平面平行置于其上。使用软件工具测量磨损区域的磨损量。

将对磨样本也扫描并上传数据到软件之后，用以下公式计算磨损量：

$$磨损量(v)=\pi(2c^3-bc^2+b^3)/3$$

$$d=c-b$$

$$b=(c^2-a^2)^{1/2}$$

$$\pi=3.14159$$

a表示磨损区域的半径（单位mm），b表示针尖到磨损区域的距离（单位mm），c表示针尖半径=2.5mm，d表示磨损区域的高度，v表示磨损量（单位mm^3）。

a用软件测量工具确定（图2c），b用公式$b=(c^2-a^2)^{1/2}$确定。

2.5 磨损模式分类

为进行磨损模式分类，基底材料和对磨材料分别用喷金（Sputter Coater SCD 050，Bal-Tec生产）处理，并用扫描电子显微镜观察（SEM，LEO 1525 Field Emission Gun，FEG SEM，Zeiss生产）电压20kV，电流225mA，放大倍数用低（55倍）和高（3000倍）。

2.6 表面结晶特性测定

从不同粗糙度的氧化锆基底材料组各抽取一个样本测定表面结晶特性。加载与非加载区分别用显微拉曼光谱仪(inVia Raman microscope，Renishaw生产)分辨并标记四方晶相（t）和单斜晶相（m）氧化锆区域。拉曼光谱仪使用以下参数：氩激光（波长514.5nm），物镜光源发光二极管（LWD），物镜放大倍数50倍，拉曼光谱位移范围100～900cm^{-1}，分辨率4-cm^{-1}，光栅2400grit/mm，精度60-s，激光能量10-mW。

M相与t相的二氧化锆拉曼光谱特征峰值从对照材料中获得。177和188cm^{-1}为m相二氧化锆的吸收峰，而145和262cm^{-1}为两种晶相的共同吸收峰（各轴单位：X轴，拉曼位移/cm^{-1}，Y轴，任

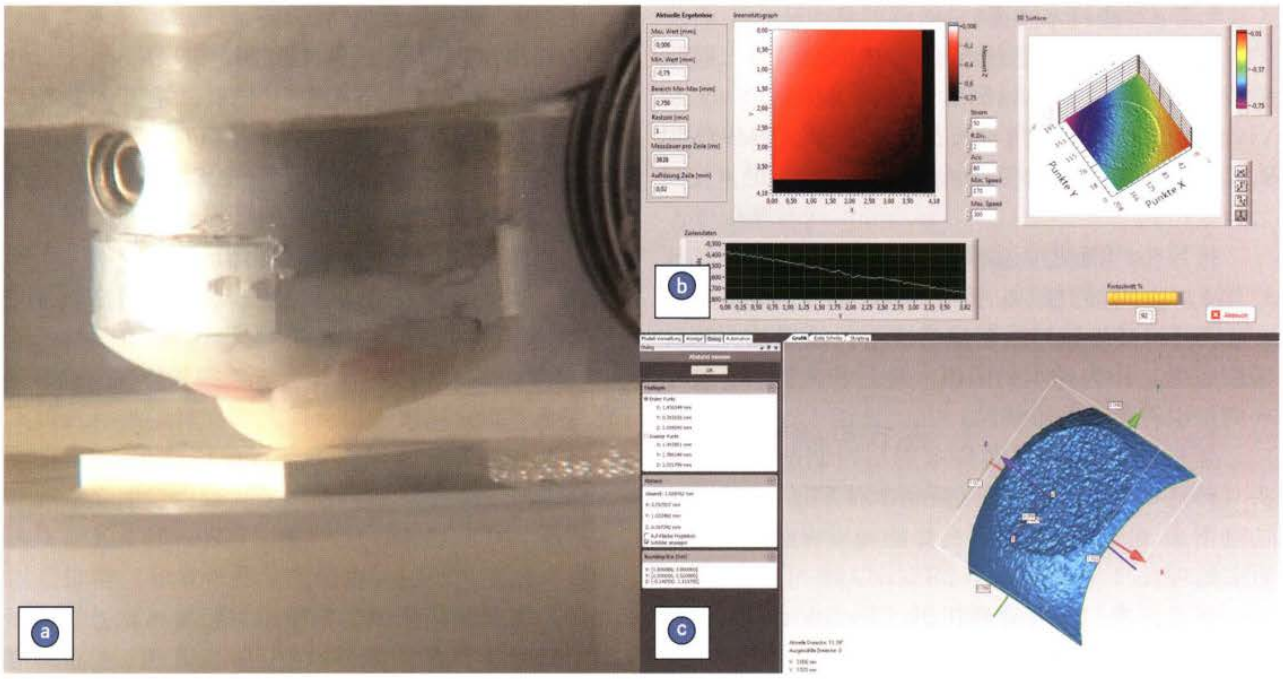

图 2 a. 咀嚼模拟机实验装置以及基底和对磨样本的近观；b. 激光扫描器对样本的数字化处理；c. 使用分析软件（Geomagic Qualify）量化磨损量

意单位的谱线强度）。

2.7 数据分析

摩擦磨损试验的结果用 3D 图表示，平均值以及标准差使用方差分析（ANOVA）计算。数据的比较方法是 SNK 法，检验水准为 0.05。数据分析在德国弗莱堡阿尔伯特－路德维希大学医学生物学信息学部进行。

3 结果

3.1 基底材料样本的磨损量

表 1 展示了釉质以及氧化锆基底样本的磨损量的测量结果。釉质与釉质互磨组（EB–EA 组）平均体积丧失为 $0.056 \pm 0.02 mm^3$，是釉质作为基底组中磨损量最小的，其后依次是 e.max、Vintage、VM9 对磨组。值得注意的是，e.max 作为釉质对磨材料时釉质的磨损量接近于釉质互磨组的 4 倍。最大的磨损量发生在 VM9 组，接近于釉质互磨组的 10 倍（图 3）。

以釉质互磨组作为对照测量了氧化锆基底组的磨损量。图 4 显示了所有基底材料组磨损量的 3D 图像。总的来说，釉质作为对磨材料时基底材料的损失最少。除了 Zeno（R）–EA 组，氧化锆基底材料的磨损量都比釉质互磨组小。此外，与釉质互磨组相比，表面光滑的氧化锆基底组的磨损量都明显减少。所有组别都发现表面粗糙度与基底材料的磨损量呈正相关。对于 NanoZr 组，无论何种表面粗糙度和对磨材料类别，它都比其他基底材料磨损量要少。最小的磨损量出现在 NanoZr（S）–EA 组，其次是 NanoZr（S）–e.max 组。相反地，最大磨损量出现在 Cercon（R）–Vintage 组。

然而，氧化锆基底材料的不同表面粗糙度对釉质和 Vintage 的磨损量没有明显差异，而对于 VM 和 e.max 材料，除了 e.max 与 Cercon 和 NanoZr 对磨的情况，都显示出了不同粗糙度的氧化锆材料的组间差异有统计学意义（$P < 0.05$）。

3.2 对磨材料的磨损量

表 2 展示了不同对磨材料的磨损量。釉质作为对磨材料时，釉质互磨比与氧化锆材料对磨磨损量更大（$P < 0.0001$）。不同釉质—氧化锆对磨组之间的磨损量则无明显区别（$P > 0.05$）。无论是何种材料，基底材料的表面粗糙度增加都导致了对磨材料磨损量的上升。

所有实验组的对磨材料的磨损量以及统计后的 3D 对照图表如图 5 所示。平均磨损量最小的为 Zeno（S）–EA 组，其次是 NanoZr（S）–EA 组。平均最大磨损量则出现在 Zeno（R）–VM9 组。整

表 1 基底材料样本磨损量的平均值和标准差（单位 mm^3）

S：光滑（Ra=0.01 μm），M：中等（Ra=0.1 μm），R：粗糙（Ra=1 μm）

基底材料	粗糙度	对磨材料			
		釉质	e.max	VM9	Vintage
釉质	/	0.06±0.02	0.22±0.04	0.54±0.22	0.332±0.023
NanoZr	S	0.002±0.002	0.002±0.002	0.01±0.008	0.006±0.003
	M	0.003±0.001	0.021±0.005	0.029±0.006	0.022±0.001
	R	0.006±0.001	0.025±0.005	0.049±0.02	0.073±0.012
Cercon	S	0.007±0.006	0.037±0.01	0.014±0.002	0.053±0.02
	M	0.025±0.007	0.066±0.01	0.025±0.004	0.2±0.05
	R	0.025±0.011	0.148±0.03	0.068±0.012	0.37±0.14
Zeno	S	0.023±0.007	0.019±0.007	0.004±0.001	0.035±0.005
	M	0.043±0.008	0.041±0.009	0.043±0.0016	0.076±0.013
	R	0.072±0.02	0.118±0.013	0.158±0.014	0.103±0.014

表 2 对磨材料样本磨损量的平均值和标准差（单位 mm^3）

S：光滑（Ra=0.01 μm），M：中等（Ra=0.1 μm），R：粗糙（Ra=1 μm）

基底材料	粗糙度	对磨材料			
		釉质	e.max	VM9	Vintage
釉质	/	0.63±0.46	1.38±0.37	1.01±0.63	0.69±0.43
NanoZr	S	0.05±0.07	0.50±0.34	0.94±0.39	0.504±0.32
	M	0.13±0.11	1.99±0.8	1.25±0.81	1.17±0.66
	R	0.20±0.15	2.36±0.71	1.54±0.76	2.27±0.64
Cercon	S	0.06±0.04	1.04±0.63	1.04±0.63	0.68±0.21
	M	0.07±0.048	1.53±0.35	1.53±0.35	0.80±0.10
	R	0.1±0.041	1.97±0.8	1.97±0.80	1.47±0.32
Zeno	S	0.03±0.02	0.169±6.44	1.68±0.112	0.68±0.35
	M	0.08±0.04	0.48±0.21	2.034±0.74	1.06±0.27
	R	0.132±0.1	1.62±0.27	2.67±0.35	1.94±0.46

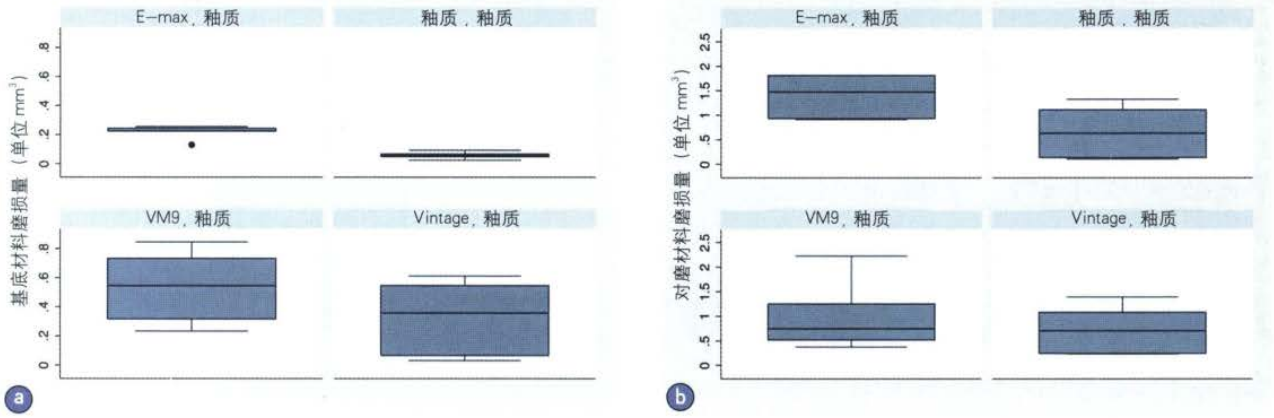

图 3 磨损量的盒型图 .a. 釉质基底材料与不同材料对磨时的磨损量；b. 不同对磨材料与釉质对磨时的磨损量

体上看，NanoZr(R)组造成的对磨材料磨损量最少。对于所有组别，基底材料越粗糙，对磨材料磨损量越大。忽略表面粗糙度的情况下，Vintage比其他对磨材料的磨损量都要小，但仍然大于釉质互磨组。

总的来说，除了e.max和Vintage，各种对磨材料与不同粗糙度的NanoZr对磨时的磨损量都有显著的差别。此外，除了e.max和VM9，各种对磨材料与不同粗糙度的Cercon对磨时的磨损量也有显著的差别。而对于不同粗糙度Zenostar，所有种类的对磨材料磨损量的差异都有统计学意义（$P < 0.05$）。

3.3 磨损模式

图6展示了釉质作为基底材料与不同对磨材料对磨后的SEM图像。图7～图9展示了不同粗糙度氧化锆样本对磨后的SEM图像。

SEM观察显示不同对磨材料和基底材料的磨损模式并无显著区别。基底材料表面粗糙度增大，则相对应的对磨材料的被磨损区域增加，相当于磨损量增大。此外，被磨损区域的表面特征为相对均匀的平滑外形。

各组基底材料样本对磨后也显示了平坦的轮廓。被加载区域的磨损模式可以概括为相对平坦的受压区以及周围为略高的非加载区（图10）。被磨损区域为平行的划痕（犁沟状），对应着对磨材料在磨损实验中的滑动轨迹。氧化锆基底材料表面粗糙度增加时，划痕更加清晰且加深。

3.4 不同氧化锆表面的结晶特性

如图11所示，单斜晶相可以在部分材料中（对照区以及负荷循环区）区分出来。更明显的单斜晶相特征峰在NanoZr(R)与釉质对磨组中观察到（对照区以及加载后区）。实验中没有记录到加载后t–m相改变的区别。

4 讨论

在作者的认识范围内，这是第一个探讨特定粗糙度氧化锆材料与对磨材料摩擦学行为的研究。过去的研究关注不同表面处理方法对氧化锆样本的影响，如碾磨、抛光、上釉，或者这些方法的结合。但是这些方法不仅会产生不同的粗糙度，如上釉法，还会影响到微观结构和硬度。本研究致力于模拟不同状况下的全锆材料表面而不改变其微观结构和硬度。

基底冠的表面粗糙度被视为摩擦学行为中的自限性因素，这是由于随时间增长，磨耗会明显降低。本研究的结果显示，氧化锆的粗糙度与磨损量有较强的关联。当表面粗糙度升高，摩擦系数升高，基底和对磨材料的磨损量都会相应增加。这些结果与过去的研究是一致的。临床医师所进行的调殆操作，引起了修复体表面粗糙度的增加甚至表面的损伤。为最大限度减小对磨材料的损伤，通常在磨削调改后进行抛光。一般的磨削过程产生的平均表面粗糙

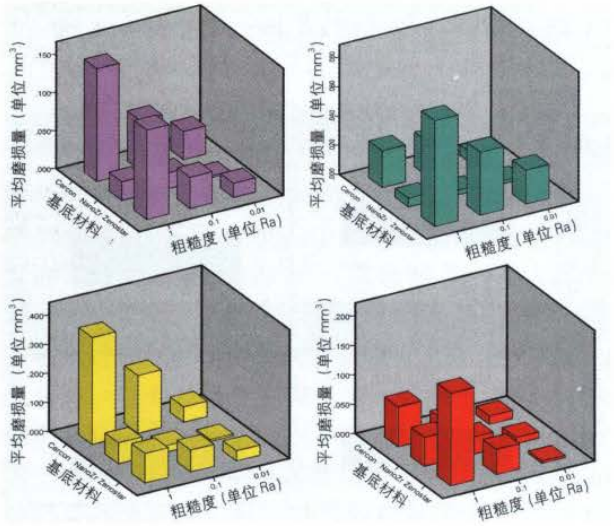

图4 基底材料磨损量的3D条状图，对磨材料为a.e.max；b.釉质；c.Vintage；d.VM9（$^{*}P < 0.05$，$^{**}P < 0.01$，$^{***}P < 0.001$）

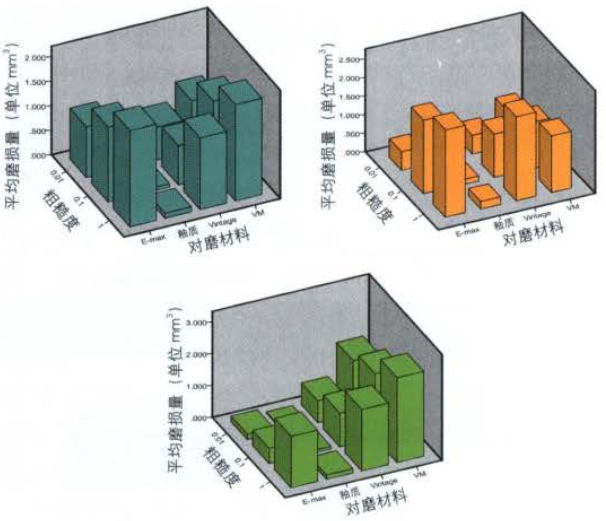

图5 对磨材料磨损量的3D条状图，基底材料为不同表面粗糙度的a.Cercon；b.NanoZr；c.Zenostar（$^{*}P < 0.05$，$^{**}P < 0.01$，$^{***}P < 0.001$）

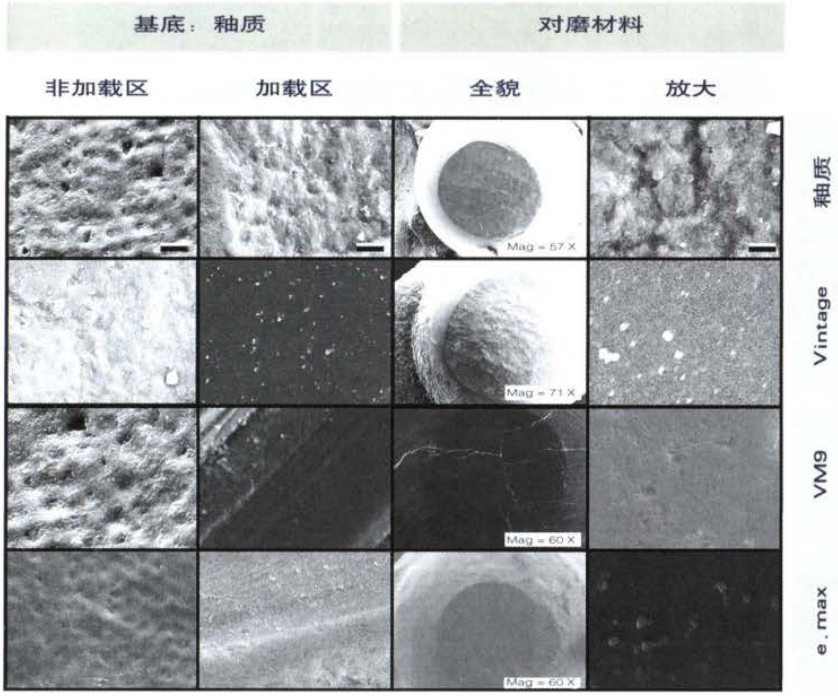

图6 釉质作为基底材料与不同对磨材料对磨后的SEM图像，标尺表示3000倍下10 μm的长度

度通常大于1 μm，经过抛光后，可以将粗糙度减少到0.06～0.2 μm。在本研究中，粗糙度的分组正是参照了这个结果。因此，氧化锆的表面粗糙度增加对其本身和对磨材料的摩擦学行为的影响可以得到证实。此外，对磨损量的定量研究显示，光滑和中等粗糙度的氧化锆基底材料出现了比釉质样本相等或更少的磨损量。而除了NanoZr材料，粗糙的氧化锆表面都比釉质产生了更大的体积损失。除了表面粗糙度，材料本身特性也是摩擦行为的一大影响因素。Cercon和Zeno陶瓷材料是由传统的氧化钇稳定四方氧化锆多晶陶瓷（Y-TZP）组成，而NanoZr是氧化铈稳定四方氧化锆多晶材料。这种材料由10mol%氧化铈稳定的四方氧化锆多晶相作为基质，30vol%的氧化铝（Al_2O_3）作为第二相。NanoZr的平均颗粒大小为0.49 μm，而Cercon为0.32 μm。NanoZr的独特结构在于它的构型，由10～100nm的Al_2O_3颗粒镶嵌在ZrO_2颗粒中。大量研究报道，NanoZr比传统Y-TZP材料有更高的强度、抗折能力和抗老化能力，从而提高了机械性能。在本研究中，材料组成的特性直接导致了NanoZr陶瓷更小的磨损量。需要强调的是，氧化锆材料的性能不仅影响摩擦学行为，同时还影响强度、光学性能和长期稳定性，还有抗低温劣化的性能。与此同时，在粗糙NanoZr组中观察到了更多的单斜晶相峰。在所有的氧化锆材料组中，循环加载不会导致t相到m相的转变。不同氧化锆材料存在表面单斜晶相含量的不同，因此LTD本该会导致不同程度的t-m相变。可能的解释是，m相相变（“膨胀”）的区域在循环加载过程中被磨除。对于这点需要更多的实验证实氧化锆微观结构对抗摩擦和LTD的研究。

与氧化锆样本相比，各种对磨陶瓷材料则显示了不同大小的磨损量。值得注意的是，基底氧化锆的粗糙度越大，对磨材料的磨损量越大。这个与在基底材料上观察到的现象类似。本研究中使用了长石质陶瓷材料（VM9和Vintage ZR）和热压铸硅酸锂玻璃陶瓷材料（IPS e.max Press）。对磨材料普遍比氧化锆基底材料磨损量更大。这是由于其复杂的微观结构，玻璃相和晶相的互相作用以及较低的机械性能造成陶瓷材料比氧化锆更容易产生微犁沟、微裂纹以及微切削的现象。在加载循环过程中，磨损造成表面以下的裂痕并会扩展，裂痕周围的陶瓷由此丢失。另一方面，基底材料为粗糙组的情况下，VM9在所有对磨擦料中磨损量最大。这可能与陶瓷成分及其性能的差异有关。含白榴石的陶瓷材料为多相的微观结构，增加了受表面粗糙度影响的可能性。另外，多孔渗透陶瓷材料会增加磨损是由于其表面以下的多孔结构暴露，形成锐利边缘，加速了对殆牙齿的磨耗。因此，上釉层的磨耗导致底层陶瓷暴露从而加速磨损。本研究发现，长石质陶

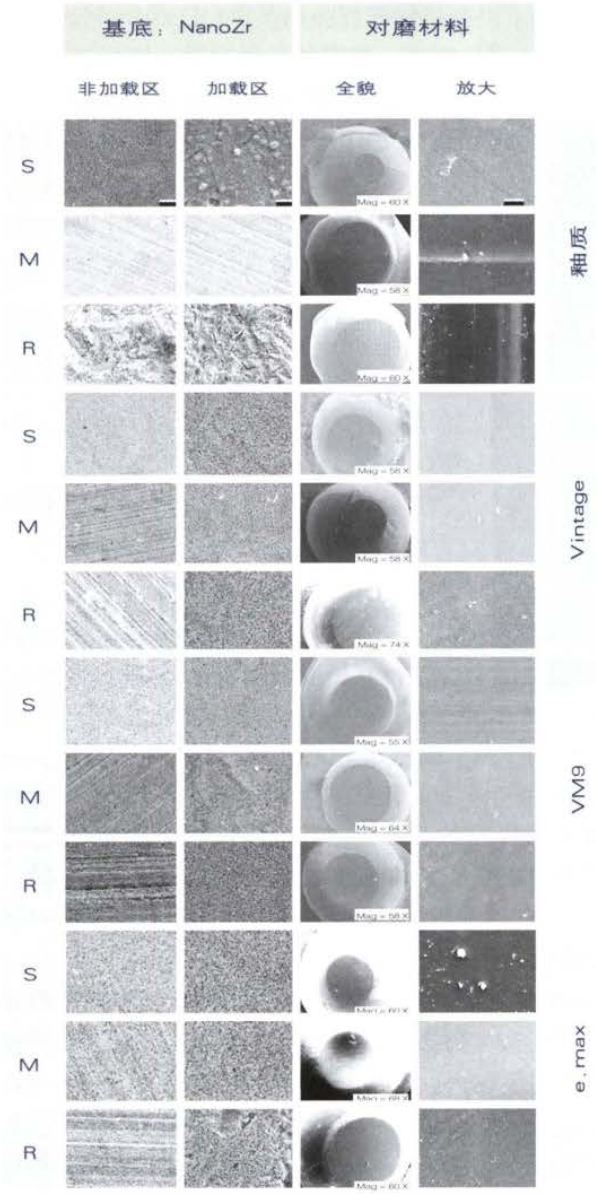

图 7 不同粗糙度的 NanoZr 材料与不同对磨材料的 SEM 图像 S：光滑（Ra=0.01 μm），M：中等（Ra=0.1 μm），R：粗糙（Ra=1 μm）。标尺表示 3000

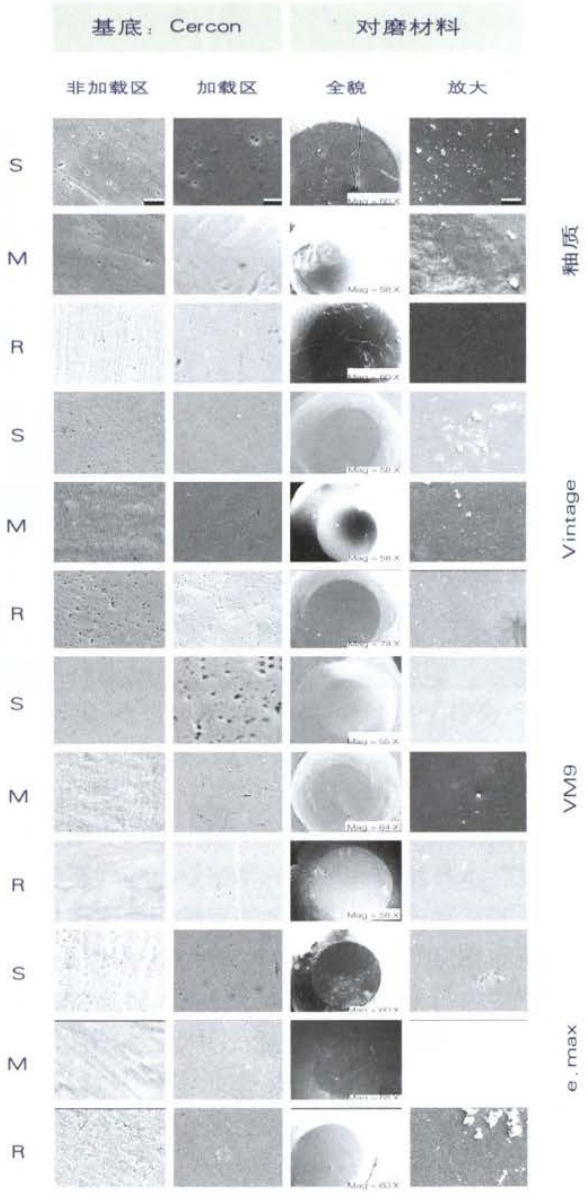

图 8 不同粗糙度的 Cercon 材料与不同对磨材料的 SEM 图像 S：光滑（Ra=0.01 μm），M：中等（Ra=0.1 μm），R：粗糙（Ra=1 μm）。标尺表示 3000

瓷和二硅酸锂陶瓷的磨耗行为是存在区别的。这是由于它们的材料性能，尤其是微观结构和表面硬度的差异。明确长石质陶瓷和二硅酸锂材料的摩擦学行为的差别仍然需要更多的研究。

5 结论

在体外实验的范围内，表面粗糙度对氧化锆材料的摩擦学行为有最大的影响。另外一个重要影响因素是氧化锆材料的微观结构。氧化锆的表面粗糙度与对磨材料的磨损量存在正相关，而与对磨材料的种类无关。

6 临床意义

氧化锆较大的表面粗糙度会导致材料本身以及对磨材料的更大磨耗。因此，全锆修复体烧结后的调改应只在万不得已的时候才进行。若必须进行修改，调殆需使用细颗粒的金刚石磨头并且在调磨后彻底抛光。

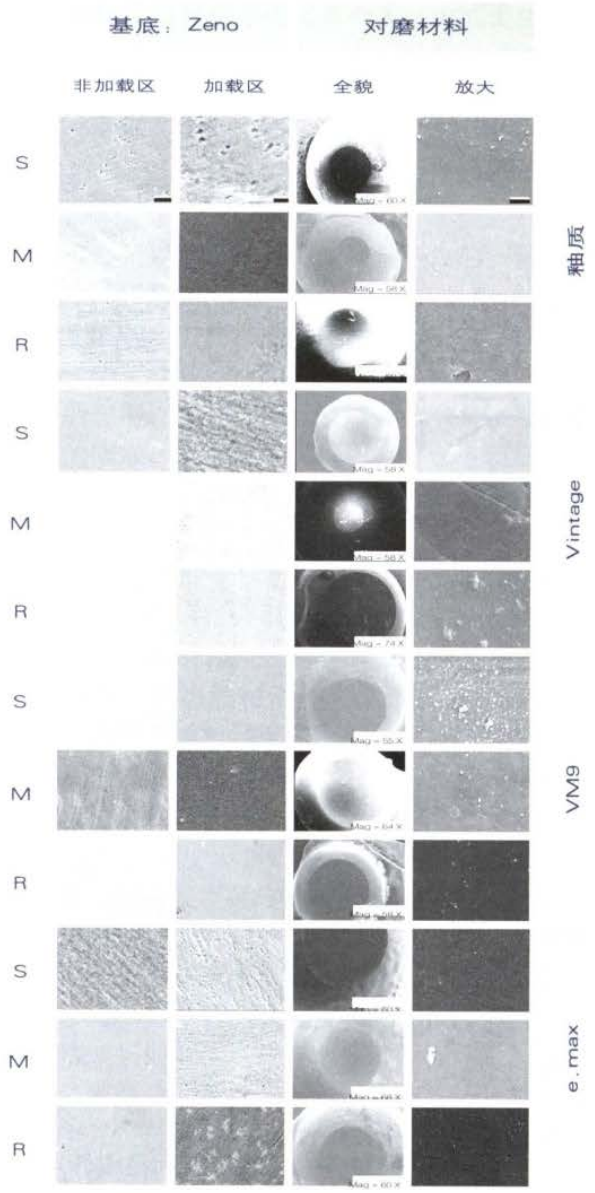

图 9 不同粗糙度的 Zeno 材料与不同对磨材料的 SEM 图像 S：光滑（Ra=0.01 μm），M：中等（Ra=0.1 μm），R：粗糙（Ra=1 μm）。标尺表示 3000

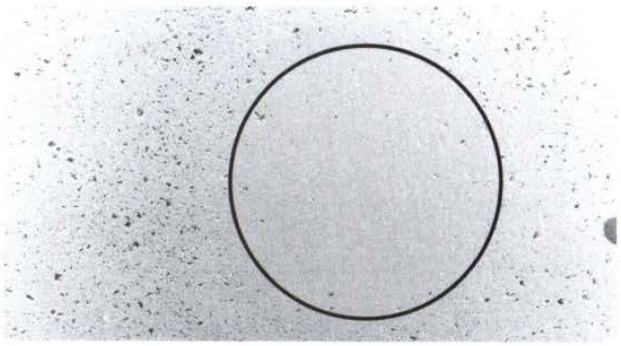

图 10 Zeno（R）–Vintage 摩擦副中基底样本的 SEM 全貌。黑圈区域表示加载区的边界

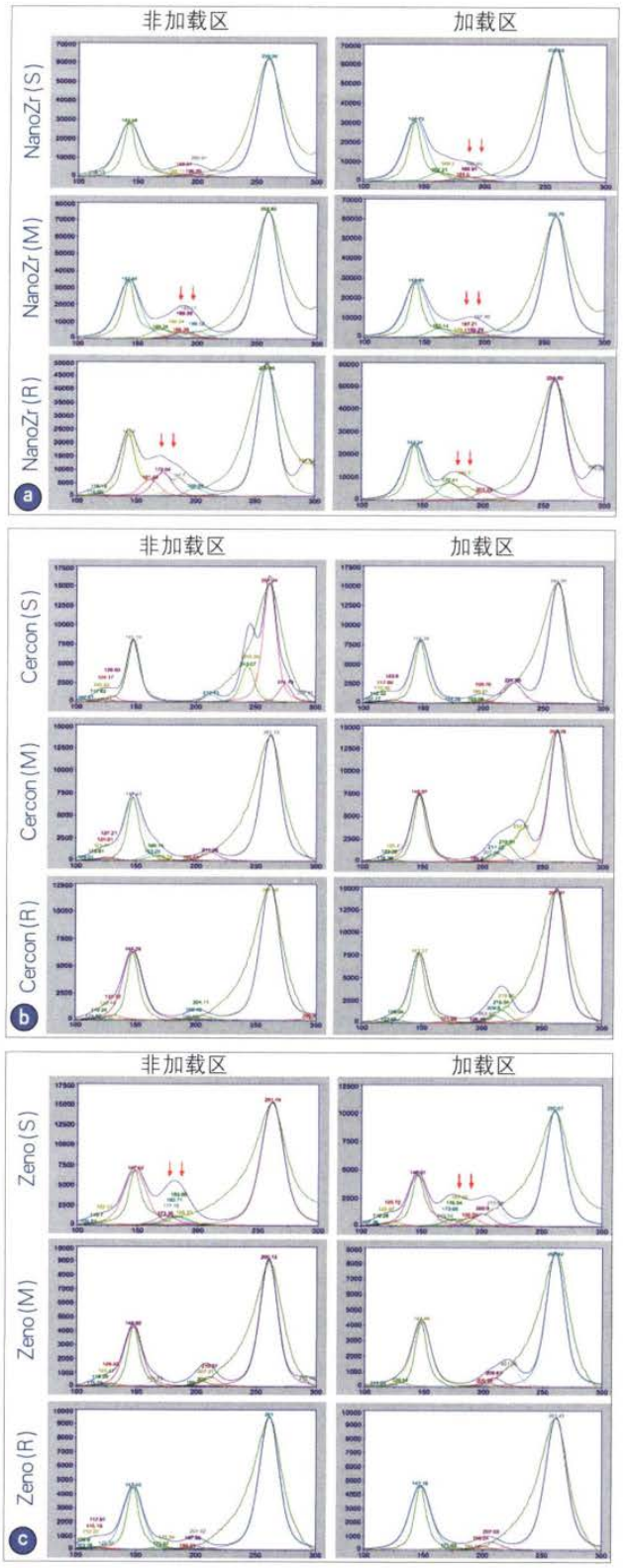

图 11 氧化锆样本与釉质对磨后的拉曼光谱分析，分为加载区和非加载区：(a) NanoZr (b) Cercon (c) Zeno，粗糙度 S：光滑（Ra=0.01 μm），M：中等（Ra=0.1 μm），R：粗糙（Ra=1 μm）。区域扩展（100 ～ 300cm^{-1}）加上峰值拟合。箭头表示单斜相的谱峰