

钛表面的氧化对钛瓷结合强度的影响

郭立童^{1,2}, 刘啸晨^{3,4}, 高积强², 杨建峰², 郭天文³

(1. 中国矿业大学材料科学与工程学院, 徐州 221116; 2. 金属材料强度国家重点实验室, 西安交通大学, 西安 710049; 3. 第四军医大学, 西安 710032; 4. 浙江大学附属口腔医院, 杭州 310006)

摘要: 研究了钛表面氧化对钛/瓷结合强度的影响, 并采用溶胶-凝胶技术在钛表面制备 SnO_x 中间层, 研究 SnO_x 层对钛/瓷结合强度的影响. 结果表明: 空气炉中 800°C 氧化 3min 后, 钛/瓷结合强度明显下降; 烤瓷炉中预氧化 3min, 钛/瓷结合强度无明显变化. 热处理使钛表面生成一层金红石型氧化层, 钛/瓷剥脱主要发生在金红石氧化层与钛之间. 采用溶胶-凝胶法经 300°C 处理后在钛表面制得的 SnO_x 涂层, 可有效隔绝氧向 Ti 表面的扩散, 防止钛表面的过度氧化, 提高了钛/瓷结合强度. 经 SnO_x 涂层处理后, 钛/瓷剥脱主要发生在 SnO_x 涂层内.

关键词: 氧化; 钛/瓷结合; 三点弯曲法; 牙科材料

中图分类号: R783

文献标识码: A

Effect of Titanium Surface Oxidation on the Bonding Strength of Ti-Porcelain

GUO Li-Tong^{1,2}, LIU Xiao-Chen^{3,4}, GAO Ji-Qiang², YANG Jian-Feng², GUO Tian-Wen³

(1. The Material Science and Engineering College, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. The Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China; 4. Department of Prosthodontics, Affiliated Hospital of Stomatology, School of Medicine, Zhejiang University, Hangzhou 310006, China)

Abstract: Effects of titanium surface oxidation on titanium-ceramic adhesion were investigated. Cast pure titanium was subjected to pre-oxidation and introduction of an intermediate layer of SnO_x by sol-gel process. Specimen surfaces were characterized by XRD and SEM/EDS. The adhesion between the titanium and porcelain was evaluated by three-point flexure bond test. A rutile layer is formed on the titanium surface after pre-oxidation. Failure of the titanium-porcelain with pre-oxidation treatment predominantly occurs at the titanium-oxide interface. Pre-oxidation treatment does not affect the fracture mode of the titanium-porcelain system. The rutile layer is more strongly bonded to the porcelain than titanium. The poor adhesion of the rutile with substrate is due to the thermal stress arising from the large lattice mismatch and difference in coefficient of thermal expansion between Ti and rutile during cooling. However, a thin and coherent SnO_x film with small spherical pores obtained after heat-treated at 300°C serves as an effective oxygen diffusion barrier to improve titanium-ceramic adhesion. The SnO_x films change the fracture mode of the titanium-porcelain system and improve the mechanical and chemical bonding between porcelain and titanium, resulting in the increased bonding strength of titanium-porcelain.

Key words: oxidation; titanium-porcelain bonding; three-point flexure bond test; dental material

钛及钛合金具有优异的生物相容性和耐腐蚀性、良好的机械性能以及较低的价格, 在口腔种植和修复领域得到了广泛的应用^[1-2]. 然而, 与传统镍铬合金及贵金属合金烤瓷牙相比, 钛烤瓷牙中钛/瓷结合强度较弱仍然是制约其推广的重要原因^[3].

影响钛/瓷结合的主要原因有: (1) 高温烤瓷时钛表面氧化层的生成与增厚; (2) 氧化层与钛基底的进一步反应; (3) 氧化层与瓷层的结合^[4]. 钛表面氧化层是决定钛/瓷结合的关键. Adachi 等^[5]认为在高温时氧化膜继续增厚的应力超过了膜的强度, 会

导致膜的破裂并将新的金属面暴露而继续氧化. 从而在钛表面形成疏松多孔、附着较差的氧化膜, 影响了钛/瓷的结合.

为了解决以上问题, 有学者在钛与瓷间引入中间层^[6-10], 隔绝钛与氧的接触, 控制钛表面过度氧化, 改善钛/瓷结合强度. 这要求中间层生物相容性良好, 在烤瓷温度下稳定, 与钛基体和钛/瓷都能良好结合, 对氧扩散有良好屏障作用.

本工作研究了钛表面氧化处理对钛/瓷结合强度的影响, 并采用溶胶-凝胶技术在钛表面制备 SnO 涂层, 研究 SnO 涂层对钛/瓷结合强度的影响; 采用 XRD、SEM 和 EDS 对氧化层及 SnO 涂层进行研究, 探讨钛/瓷结合机理, 并确定了钛烤瓷的最佳预处理条件.

1 实验方法

使用 25mm × 3mm × 0.7mm 的蜡试样在牙科专用铸钛机(LZ 型, 第四军医大学口腔医学院、洛阳通用轻工机械厂)铸造. 选取外形铸造完整、表面光滑平整、无肉眼可见缺陷的钛片试件, 用砂纸打磨表面, 去除污染层, 进行 Al₂O₃ 喷砂处理, 丙酮超声清洗, 烘干.

将烘干试样按以下处理条件分为 4 组, 每组 6 个试件: ① 不处理的钛片作为对照组; ② 空气炉中 800℃ 氧化 3min, 随炉冷却(FC); ③ 空气炉中 800℃ 氧化 3min, 空冷(AC); ④ 烤瓷炉(Multimat 99, Dentsply, American)中 800℃ 氧化 3min, 空冷. 将处理后的试件用蒸馏水、无水乙醇分别超声清洗三次, 置于烘箱中干燥.

称取一定量的 SnCl₂ · 2H₂O 溶于乙醇中, 逐渐加入氨水, 搅拌, 调节 pH 值至 3~4, 陈化 24h 后得到稳定透明的溶胶. 清洗烘干的试样完全浸入 SnO 溶胶后, 缓慢提拉(提拉速度 = 1mm/min), 使溶胶在试件表面覆盖均匀, 自然干燥 30min 后, 置于烘箱中 80℃ 干燥 300min. 置于空气炉中升温(30℃/min)至 300℃ 保温 10min, 随炉冷却至室温.

采用自制钛系列专用瓷粉(GG, 西安交通大学新材料所), 按 ISO9693:1999^[11] 标准制备试样, 在钛试件中间依次涂粘结瓷 0.2mm, 遮色瓷 0.2mm, 牙本质瓷 0.6mm. 控制瓷层堆瓷的厚度和位置.

按 ISO9693:1999 标准对钛/瓷试件进行三点弯曲试验测试结合强度, 瓷面向下, 跨距 20mm, 加载速度为 0.5mm/min, 直至试件瓷层末端金瓷界面分离, 记录钛/瓷开裂时的加载值 F_{fail} (N), 用公式 $\tau_b = k \times F_{\text{fail}}$ 计算得到钛瓷间的三点弯曲结合强度(k 值是与金属材料弹性模量、试件厚度有关的常数, 可根据 ISO9693 标准计算得到), 采用 SPSS 10.0 软件(SPSS Inc.) 进行统计处理.

采用 D/max-2400X 型 X 射线衍射仪测定钛表面及涂层相结构; 采用 JSM-6460 型扫描电镜观察钛表面

氧化层、钛/瓷剥脱面及钛/瓷结合界面形貌; 采用 IN-CAX-sight 型能谱仪研究钛/瓷结合界面元素组成.

在 SDT Q600 热分析装置上以 20℃/min 的加热速率, 在空气气氛中升温至 800℃, 测定凝胶的 TG-DSC 曲线, 确定凝胶的分解温度及结晶温度.

2 结果与讨论

2.1 钛表面氧化对钛/瓷结合强度的影响

采用三点弯曲法测试钛/瓷结合强度, 钛/瓷剥脱后钛表面的 XRD 图谱, 示于图 1. 可以看出: 钛/瓷剥脱面的主晶相为 α -Ti(O), 次晶相为金红石相结构的 TiO₂. 说明在结合强度测试中, 钛/瓷剥脱主要发生在钛表面氧化层与钛基底之间, 氧化层与钛的结合较弱, 这与以往报道文献相符^[5, 12].

图 2 是空气炉中 800℃ 氧化后钛表面及钛/瓷剥脱界面的 SEM 照片. 可以看出, 钛表面氧化层存在微裂纹; 钛/瓷剥脱界面为层状晶体结构, 晶粒边界清晰. 钛/瓷剥脱界面 EDS 面扫描分析结果表明其为 Ti 及其氧化物, 主要成分为: 19.68wt% O, 1.61wt% Al, 0.35wt% Si, 78.36wt% Ti, 这也说明钛/瓷断裂主要发生在 Ti 与 Ti 氧化层之间.

图 3 是烤瓷炉中 800℃ 氧化后钛表面及钛/瓷剥脱界面 SEM 照片. 可以看出, 钛表面氧化层为疏松多孔结构; 钛/瓷剥脱界面仍然为层状晶体结构. EDS 面扫描分析结果表明其主要成分为: 36.02wt% O, 60.73wt% Ti, 2.73wt% Al 和 0.52wt% Si, 说明钛/瓷断裂仍然发生在 Ti 与 Ti 氧化层之间.

不同氧化条件处理试样的钛/瓷结合强度测试结果如表 1 所示. 对数据进行统计处理, 结果表明: 第 ②、③组钛/瓷结合强度显著低于对照组($P < 0.05$), 而第 ①与第 ②组间并无明显差异; 第 ②组钛/瓷结合强度显著低于对照组($P < 0.05$); 第 ④组钛/瓷结合强度与对照组相比无显著性差异($P > 0.05$).

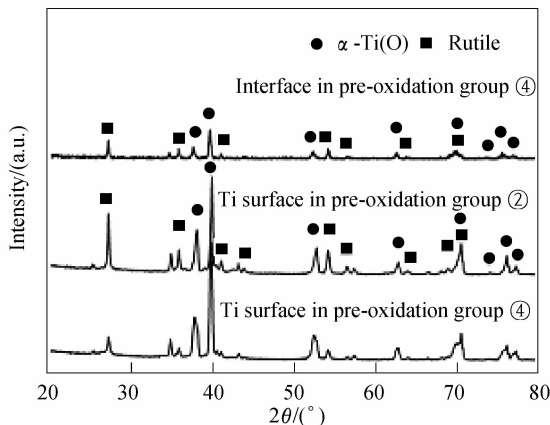


图 1 氧化处理后钛表面及钛/瓷剥脱面的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of titanium surface and Ti-porcelain debonded interface after oxidation

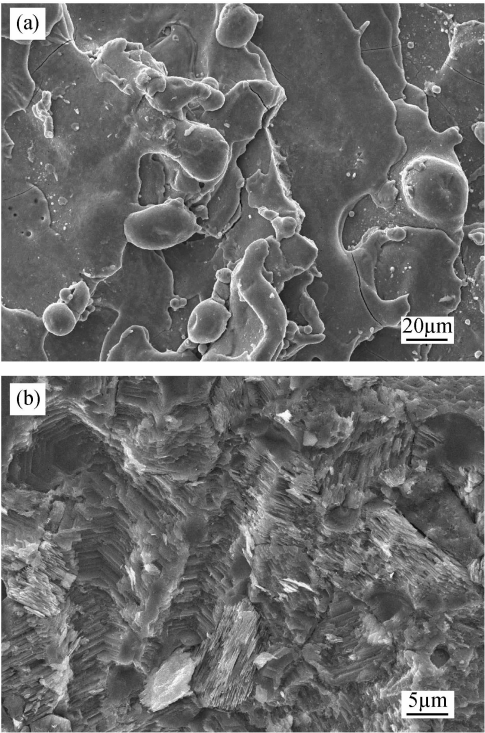


图2 空气炉中 800℃ 氧化后 (a) 钛表面 SEM 照片, (b) 钛/瓷剥脱界面 SEM 照片
Fig.2 SEM micrographs of (a) titanium surface and (b) Ti-porcelain debonded interface after oxidized at 800℃ in an air oven

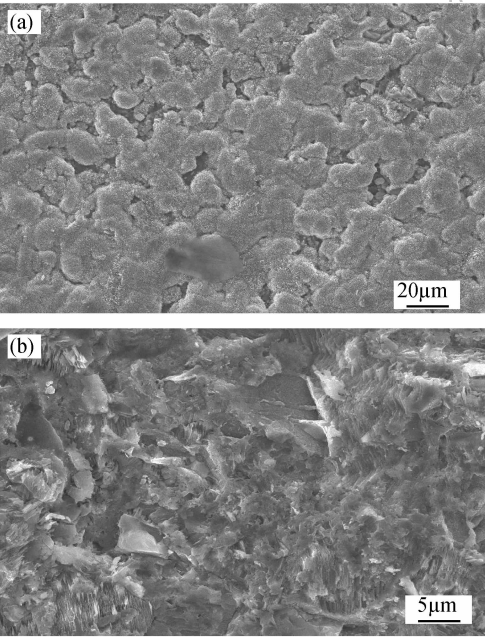


图3 烤瓷炉中 800℃ 氧化后 (a) 钛表面 SEM 照片, (b) 钛/瓷剥脱界面 SEM 照片
Fig.3 SEM micrographs of (a) titanium surface and (b) Ti-porcelain debonded interface after oxidized at 800℃ in a Multimat 99 porcelain furnace

空气炉中氧化处理后钛表面过度氧化,生成金红石氧化层,金红石氧化层与钛的膨胀系数与晶格常数存在很大的差异,在冷却过程中受拉应力的作

表 1 不同处理条件下钛/瓷三点弯曲结合强度数据表
Table 1 Titanium-porcelain bonding strength

Groups	Control	Air oven 800℃, AC	Air oven 800℃, FC	Porcelain furnace 800℃
Bonding strength/MPa	35 ± 1.43	27 ± 2.45	28 ± 1.73	35 ± 1.53

用,氧化层越厚,此拉应力越大,从而导致氧化层与钛基底间的结合力发生明显降低^[12];而烤瓷炉升温速度快,且为真空状态,氧化处理过程中生成的氧化层较薄,氧化膜所受拉应力的作用较小,氧化层与钛基底间的结合力未发生明显降低,因此钛/瓷结合强度未有明显降低。

2.2 SnO 涂层对钛/瓷结合强度的影响

图 4 是 SnO 凝胶的 TG-DSC 曲线。可以看出,80℃ 处的吸热峰由水及乙醇挥发引起,对应 TG 曲线上约 8% 的失重;280℃、320℃ 附近有两个吸热峰,对应 TG 曲线上约 40wt% 失重,此过程为结构水排出与有机试剂的脱附、有机物的氧化分解等。DSC 曲线在 445℃ 附近有一宽的放热峰,此峰为 SnO 微晶的氧化放热峰。温度再升高,DSC 曲线无放热、吸热峰出现,TG 曲线也较平缓。由于当温度超过 300℃ 时 SnO 容易被氧化而生成 SnO₂,因此选择 300℃ 作为 SnO 涂层的热处理温度。

图 5 为 300℃ 下热处理制得的 SnO_x 涂层的 XRD 图谱。结果表明钛表面涂层的主晶相为 SnO_x,次晶相 α-Ti 来自 Ti 基底。

图 6 为 300℃ 热处理制得的 SnO_x 涂层及钛/瓷剥脱界面 SEM 照片。可以看出,SnO_x 涂层表面散布着大量的圆形气孔,这些气孔的存在有利于增加钛/瓷间的接触面积,从而提高钛/瓷之间的机械结合力;EDS 面扫描分析结果表明其为锡的氧化物,主要成分为:14.57wt% O 和 85.43wt% Sn;而钛/瓷剥脱界面为疏松多孔结构,EDS 面扫描分析结果表明其为

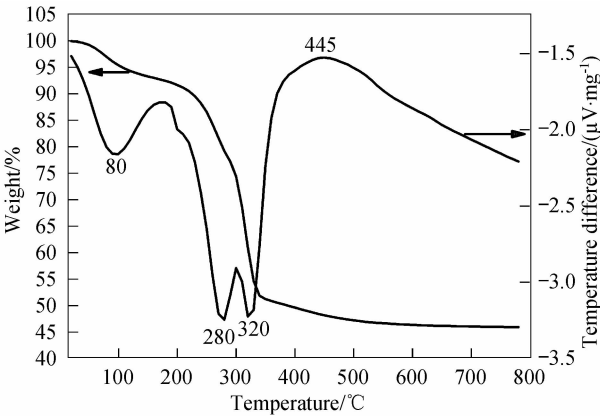


图4 SnO 凝胶的 TG-DSC 曲线
Fig.4 TG-DSC curves of the SnO raw xerogel

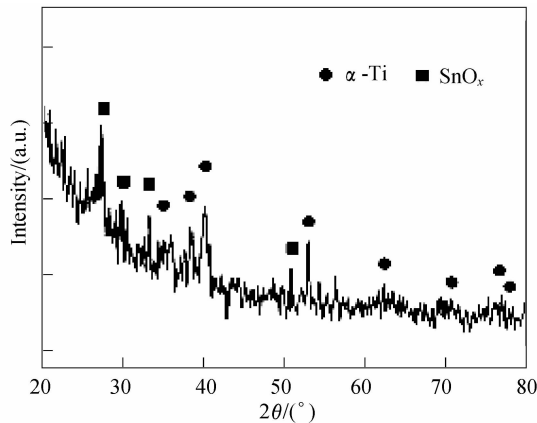


图 5 300℃热处理制得的 SnO_x 涂层 XRD 图谱
Fig.5 XRD pattern of SnO_x films after heat-treated at 300℃

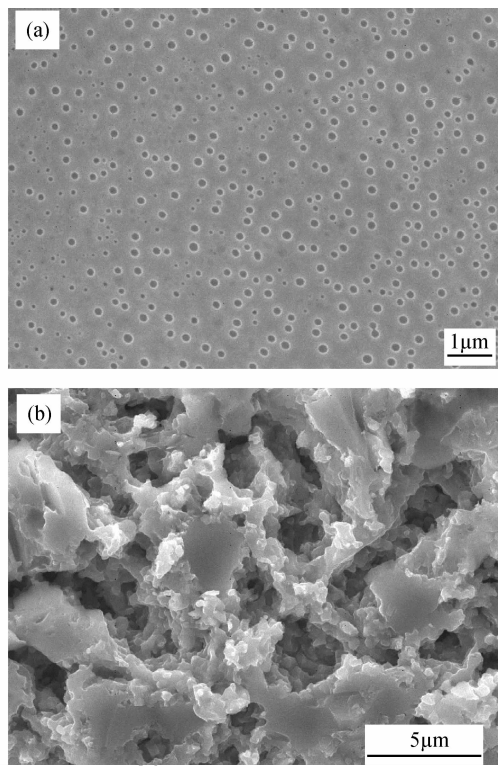


图 6 300℃热处理制得的 SnO_x 涂层(a), (b)钛/瓷剥脱界面的 SEM 照片
Fig.6 SEM micrograph of (a) SnO_x films after heat-treated at 300℃, (b) titanium surface debonded from porcelain with SnO_x films after heat-treated at 300℃

Ti 及锡的氧化物,主要成分为:30.11wt% O, 2.56wt% Ti 和 67.33wt% Sn, 这说明钛/瓷剥脱主要发生在 SnO_x 涂层内。

SnO 涂层处理后钛/瓷结合强度明显提高,由原来的(35±1.43)MPa 提高到(42±2.67)MPa. 很多学者推测在钛/瓷界面的化学结合中 Sn 元素起到了很重要的作用,莫安春等^[13]学者发现了 Sn 元素向钛基体的扩散,并认为 Sn 在钛/瓷界面处的聚集形成“锡桥”,既可与氧结合,又可与金属化合,使界面处

的电子结构呈连续性。
在本研究中,烤瓷过程中钛表面生成一层金红石氧化层. 在瓷熔附温度下,氧化层生长增厚,其所受拉应力的增大导致其开裂,氧穿过此氧化层到达钛表面继续与钛反应^[5],导致氧化层与钛基底间结合力较弱,并最终导致钛/瓷结合强度的降低^[5, 12]. 所以控制钛在高温时的氧化反应是影响钛/瓷修复成败的重要因素. 而 300℃下热处理制得的 SnO_x 涂层能有效隔绝氧向 Ti 表面的扩散,防止形成过厚的疏松氧化膜,又改变了钛/瓷间的剥脱位置,改善了钛/瓷间的机械与化学结合,提高了钛/瓷结合强度。

3 结论

- 1) 空气炉中 800℃氧化 3min 后钛/瓷结合强度明显降低,其中空冷和随炉冷却组钛/瓷结合强度无明显差异;烤瓷炉中 800℃氧化 3min 与未处理组钛/瓷结合强度无明显差异,这和烤瓷炉升温速度快,且为真空状态有关。
- 2) 氧化处理不改变钛/瓷间的剥脱方式,钛/瓷剥脱主要发生在金红石氧化层与钛之间。
- 3) 300℃下热处理制得的 SnO_x 涂层能有效隔绝氧向 Ti 表面的扩散,提高了钛/瓷结合强度,钛瓷剥脱主要发生在 SnO 涂层内。

参考文献:

[1] Cai Z, Bunce N, Nunn M E, et al. *Biomater.*, 2001, **22**(9): 979-986.

[2] Manoel G T J, Guilherme E P H, Marcelo F M, et al. *Dent. Mater.*, 2008, **24**(1): 28-33.

[3] Guo L T, Liu X C, He Z Y, et al. *Mater. Lett.*, 2008, **62**(14): 2204-2206.

[4] Wang R R, Meyers E, Katz J L. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1998, **42**(4): 508-516.

[5] Adachi M, Mackert J R, Parry E E, et al. *Dent. Res.*, 1990, **69**(6): 1230-1235.

[6] Surowska B, Bienias J, Walczak M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **238**(1-4): 288-294.

[7] Özcan I, Hakan U. *Dent. Mater.*, 2005, **21**(8): 773-779.

[8] Yoshida K, Kamada K, Sato K, et al. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1999, **48**(6): 778-785.

[9] Zhang H, Guo T W, Song Z X, et al. *Surf. & Coat. Tech.*, 2007, **201**(9/10/11): 5637-5640.

[10] 张惠,郭天文,宋忠孝. 稀有金属材料与工程, 2006, **35**(4): 593-596.

[11] Metal-ceramic Dental Restorative Systems. ISO 9693, 1999.

[12] Guo L T, Gao J Q, Liu X C, et al. *Key Eng. Mater.*, 2008, **368-372**(2): 1618-1620.

[13] 莫安春,王建华,廖运茂,等. 华西口腔医学杂志, 2001, **19**(6):357-359, 362.