

钛表面处理对增强钛/瓷结合强度的影响

段珍珍¹, 罗梦², 朱松², 邱小明¹

(1. 吉林大学 材料科学与工程学院, 长春 130022; 2. 吉林大学 口腔医学院, 长春 130041)

摘要:为了提高钛/瓷结合强度,通过不同方法对钛表面进行处理,研究了钛表面处理后钛/瓷界面组织及结合强度。试验结果表明,烤瓷前进行钛表面喷砂处理,对增强钛/瓷结合强度的影响并不显著,但对抑制钛/瓷界面裂纹的扩展起到积极作用;钛表面预氧化处理能够在钛表面形成一层均匀的氧化膜,使参与界面反应的 TiO_2 增多,反应层增厚,但预氧化温度对钛/瓷结合强度有重要影响;钛表面磁控溅射 Zr 中间层能够抑制钛表面生成过厚氧化层,而中间层厚度对钛/瓷结合强度也有较大影响。

关键词:材料表面与界面;钛;表面处理;陶瓷;结合强度

中图分类号:TG425.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-5497(2012)Sup. 1-0202-05

Effect of titanium surface treatment on improving the bonding strength of Ti/porcelain

DUAN Zhen-zhen¹, LUO Meng², ZHU Song², QIU Xiao-ming¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China; 2. College of Stomatology, Jilin University, Changchun 130041)

Abstract:In order to improve the bonding strength of Ti/porcelain, the microstructure and bonding strength were studied after different methods of Ti surface treatment was applied. Experimental results show that sandblasting on Ti surface prior to sintering did not have a significant impact on improving the bonding strength, but it could restrain the propagation of cracks at Ti/porcelain interface. The pre-oxidation treatment of Ti could form a uniform film of oxide on surface, so the content of TiO_2 which was participate in the interfacial reaction was increased, and resulted in the thickening of reaction layer. The temperature of pre-oxidation had a great effect on the bonding strength of Ti/porcelain. Magnetron sputtering Zr middle layer on Ti surface could decrease the thickness of oxide layer effectively, and the thickness of Zr middle layer had a great influence on bonding strength of Ti/porcelain.

Key words:surface and interface of materials; titanium; surface treatment; porcelain; bonding strength

钛/瓷之间的机械结合和化学结合是影响钛/瓷结合强度的重要因素,常用的增强金/瓷间机械结合力的方法是对钛表面进行喷砂或化学溶剂处理,从而去除表面污染物,增大金属表面粗糙度。

收稿日期:2012-04-01.

基金项目:吉林省科技发展计划项目(20050511).

作者简介:段珍珍(1982-),女,博士研究生.研究方向:先进材料的连接. E-mail:duanzhen20062009@163.com

通信作者:朱松(1965-),男,教授,博士.研究方向:生物医用与仿生材料. E-mail:zhusong1965@163.com

机械嵌合面积的增加,使得单位面积上的氧化物数量增加,同时有助于化学结合^[1-2]。此外,在烤瓷过程中钛表面易形成较厚的氧化层也是影响钛/瓷结合强度的重要原因之一,为了控制钛表面生成过厚的氧化层,增强钛/瓷间元素的扩散,常采用对钛表面进行预氧化、使用粘结剂、钛表面涂层等方法^[3-4]。

本文试验研究了钛表面不同预处理方法(喷砂、预氧化、磁控溅射中间层)对增强钛/瓷结合强度的影响,为进一步提高钛/瓷结合强度提供理论依据和技术途径。

1 材料和方法

试验用金属基底为0.5 mm厚的TA2锻造纯钛,其相结构主要为 α -Ti。试验用牙科陶瓷为德国Vita Titankeramik钛烤瓷专用瓷(德国Vita公司),分为粘结剂(糊状)、遮色瓷及体瓷,主要相结构均为以 SiO_2 为基质的玻璃陶瓷。

将纯钛制备成10 mm×10 mm×0.5 mm和25 mm×3 mm×0.5 mm两种尺寸规格的试样,用于钛/瓷界面微观结构研究及力学性能试验。烤瓷前分别通过钛表面喷砂、预氧化和磁控溅射Zr涂层三种不同的方法处理后,再依次烧结粘结剂、遮色瓷和体瓷,控制瓷层总厚度为1 mm。

按照ISO 9693标准^[5],在室温下用电子万能试验机通过三点弯曲试验检测钛/瓷之间的结合强度。

2 试验结果与讨论

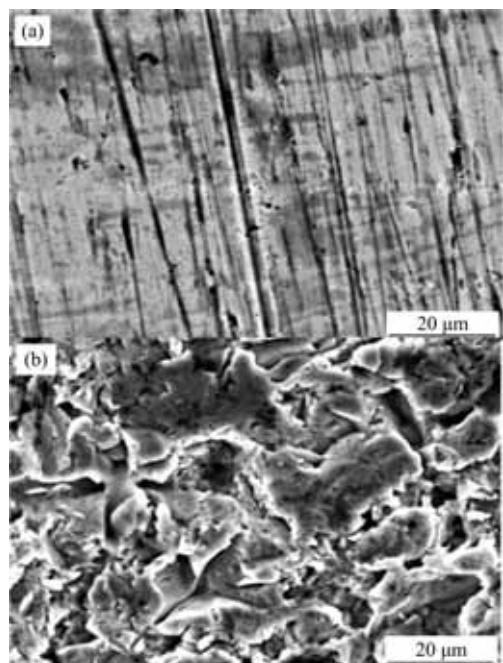
2.1 钛表面喷砂处理

钛表面用SiC砂纸打磨后,在双笔式喷砂机上用粒度为120 μm的 Al_2O_3 对钛表面进行喷砂,工作压力 2×10^5 Pa。

2.1.1 钛/瓷界面微观组织

图1为喷砂前后钛表面形貌及粗糙度。从图1(a)可以看出,未经喷砂处理的钛表面有因砂纸打磨形成的细微划痕,根据激光扫描显微镜的测试结果,钛表面平均粗糙度 R_a 为0.545 μm。钛表面经喷砂处理后呈现沟嵴交错不规则的粗糙表面,如图1(b)所示,钛表面平均粗糙度 R_a 增大为1.511 μm。钛表面粗糙度的增大,有效地增大了陶瓷与钛的接触面积,从而有利于增强钛/瓷界面间的机械锁结作用。

图2为喷砂后钛/瓷界面组织。由图可见,喷



(a) 未喷砂; (b) 喷砂

图1 钛表面形貌

Fig. 1 Morphologies of titanium surfaces



图2 钛/瓷界面组织

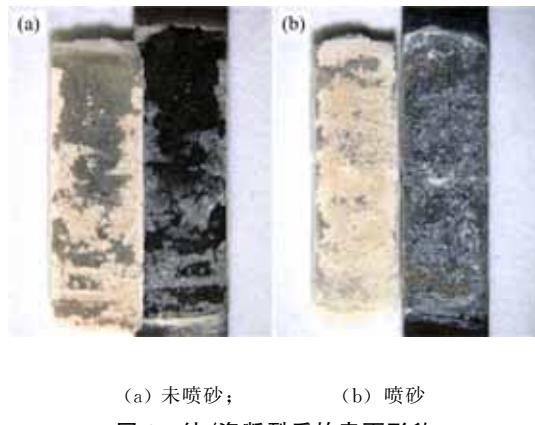
Fig. 2 Micrographs of Ti/porcelain interface

砂虽然增大了钛/瓷接触面积,但阻碍了钛/瓷界面连续面状反应层的形成,并没有明显增强界面元素的相互扩散能力,钛/瓷间的化学结合力在钛/瓷界面仍起主导作用。然而凹凸不平的表面能有效抑制钛/瓷界面处裂纹的扩展,分散界面拉伸应力,对钛/瓷结合起到积极作用。

2.1.2 钛/瓷结合强度

经三点弯曲结合强度测试,经喷砂的钛/瓷界面结合强度为24.7 MPa,与未喷砂的结合强度相比(23.5 MPa),仅提高5.1%。图3为钛/瓷断裂后的表面形貌。由图可以看出,喷砂后凹凸不平的表面使更多陶瓷和钛表面接触,增大了熔融陶瓷和钛的粘附作用,对增强钛/瓷间机械结合力有积极作用。然而喷砂过程中易引起钛表面形成尖

角状凹陷，瓷不易进入凹陷处，可能成为钛/瓷界面处的微裂纹源，在界面形成应力集中，反而不利于钛/瓷结合性能的提高。



(a) 未喷砂； (b) 喷砂

图 3 钛/瓷断裂后的表面面貌

Fig. 3 Fracture surface morphologies of Ti/porcelain

2.2 钛表面预氧化

钛由于特殊的氧化性，在烤瓷前是否需要进行预氧化处理一直存在着争议。本试验将试样打磨、喷砂、清洗干燥后，分别在烤瓷前经 650 °C、700 °C、750 °C、800 °C、900 °C 预氧化 1 h，而后按照相同的工艺参数烤瓷。

2.2.1 钛/瓷界面微观组织

图 4 为钛经不同温度预氧化后的表面 XRD 分析结果。当预氧化温度为 650 °C 时，钛表面相结构主要为 α -Ti，出现较弱的金红石型 TiO_2 峰。随着预氧化温度的升高， α -Ti 衍射峰逐渐减弱， TiO_2 衍射峰逐渐增强。当预氧化温度达到 900 °C 时，钛表面 α -Ti 衍射峰较弱，主要为 TiO_2 相。

随着预氧化温度的升高，钛/瓷界面组织变化的突出特点是钛/瓷界面氧化层和反应层均增厚。预氧化温度由 650 °C 升至 800 °C，氧化层的厚度从 1 μm 增加到 5 μm ；反应层的厚度从 0.5 μm 增加到 2 μm 。从元素线扫描可以看出，经不同的预

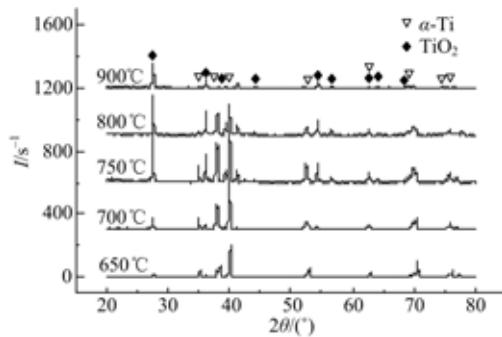
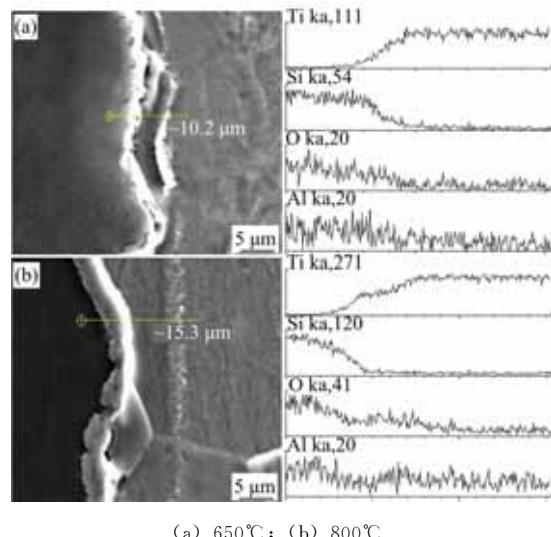


图 4 钛表面 XRD 分析

Fig. 4 XRD patterns of titanium surfaces

氧化温度处理后，钛/瓷界面元素扩散的程度不同。预氧化温度越高，参与界面反应的 TiO_2 越多，反应层越均匀，如图 5 所示。



(a) 650°C; (b) 800°C

图 5 预氧化温度对钛/瓷界面元素分布的影响

Fig. 5 Effect of preoxidation temperature on the element distribution of Ti/porcelain interfaces

2.2.2 钛/瓷结合强度

三点弯曲结合强度试验结果表明（图 6），经预氧化后钛/瓷结合强度较喷砂后钛/瓷结合强度均有所提高。当预氧化温度为 650 °C 时，钛/瓷结合强度为 27.5 MPa；预氧化温度为 750 °C 时，钛/瓷结合强度最高（28.9 MPa），较喷砂后的钛/瓷结合强度（24.7 MPa）提高 17%；预氧化温度提高到 800 °C 时，钛/瓷结合强度反而下降。从界面断裂形式可以看出（图 7），预氧化温度较低时，钛表面有部分陶瓷残留，在陶瓷侧没有灰色的氧化膜，表明钛/瓷断裂主要发生在紧邻陶瓷一侧的反应层；随着预氧化温度的升高，钛表面 Si 元素含量

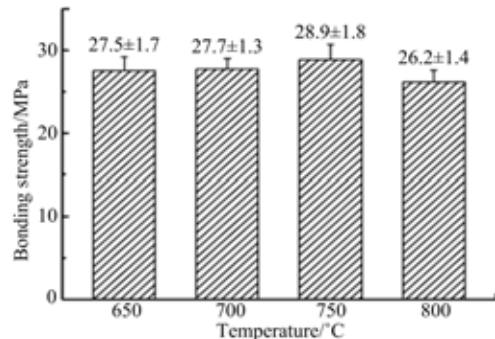


图 6 预氧化温度对钛/瓷结合强度的影响

Fig. 6 Effect of preoxidation temperature on the bonding strength of Ti/porcelain

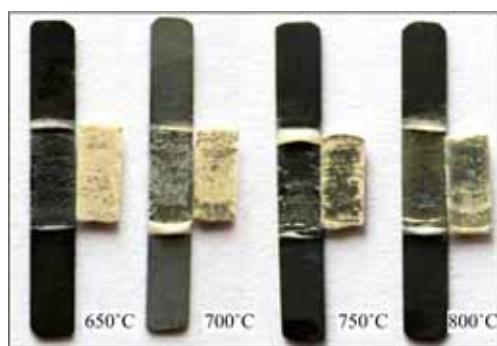


图 7 钛/瓷断裂后宏观形貌

Fig. 7 Macroscopic failure appearance of Ti/porcelain

降低, Ti 元素含量急剧升高, 陶瓷侧粘有灰色氧化物, 表明此时钛/瓷断裂主要发生在氧化层内。

2.3 钛表面溅射 Zr 中间层

烤瓷前在钛表面溅射中间层时, 要求中间层和钛基体要有足够的结合强度, 良好的生物相容性以及合适的热膨胀系数。锆和钛在周期表中是同族元素, 原子半径相近, 晶体结构相同, 由 Ti-Zr 二元相图可知, 无论是密排六方晶格的 α , 还是体心立方晶格的 β , 锆和钛都形成连续固溶体。因此, 试验研究了不同厚度的锆中间层对钛/瓷结合强度的影响规律。

将试样打磨、喷砂、清洗干燥后, 在钛表面磁控溅射 Zr 中间层, 靶材为纯锆(99.9%), 溅射电源功率为 200 W, 工作气压 0.8 Pa, 工作气体为 Ar(99.99%), 改变溅射时间分别为 1、1.5、2 h。

2.3.1 钛/瓷界面微观组织

图 8 给出了钛表面溅射 Zr 中间层后 XRD 分析结果。从图中可以看出, 钛表面溅射中间层后, 表面物相包括 α -Ti、 α -Zr 和 ZrO_2 。随着溅射时间的增加, α -Zr 和 ZrO_2 衍射峰增强, 表明钛表面 α -Zr 和 ZrO_2 含量随溅射时间的增加而增多。

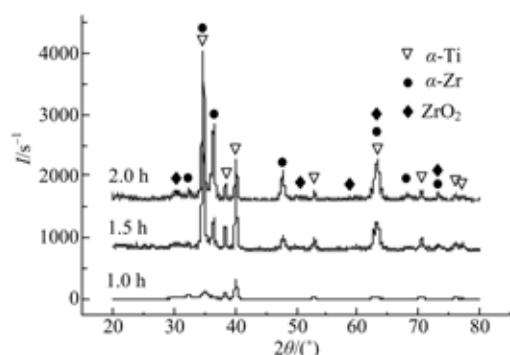


图 8 钛表面 XRD 分析

Fig. 8 XRD patterns of titanium surfaces

图 9 为钛/瓷界面组织和元素分布。从图中可以看出, Zr 中间层与两侧的钛、瓷结合紧密; 随着溅射时间的增加, Zr 中间层厚度增加, 钛表面氧化层厚度减小。当溅射时间为 1 h(图 9(a))时, Zr 中间层平均厚度为 2 μ m; 当溅射时间为 2 h(图 9(b))时, 中间层厚度增至 5 μ m, 且厚度分布均匀。能谱分析结果表明, 钛/瓷界面区各元素成梯度分布, Zr 元素向两侧钛瓷扩散, 钛/瓷界面连接转变为钛/Zr/瓷界面的连接, Zr 中间层阻挡了 O 元素向 Ti 中的扩散。因此, 采用 Zr 中间层抑制钛表面过厚氧化层的生成是有效的。

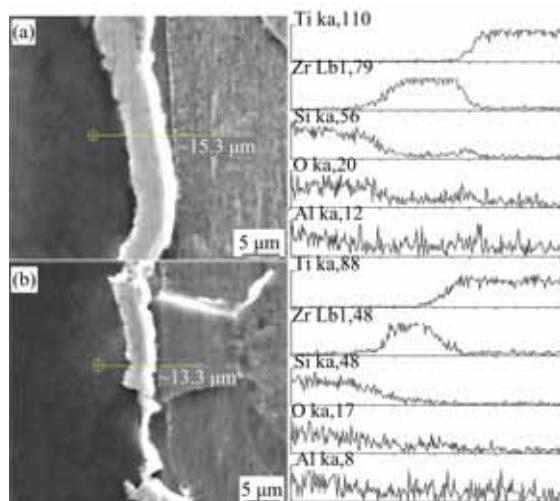


图 9 钛/瓷界面元素分布

Fig. 9 Element distribution of Ti/porcelain interfaces

2.3.2 钛/瓷结合强度

从图 10 可以看出, 钛表面溅射 Zr 中间层可明显提高钛/瓷结合强度。当溅射时间为 1 h 时, 钛/瓷结合强度最高, 达到 29.7 MPa, 与未溅射 Zr 中间层的钛/瓷结合强度相比, 提高了 20.2%。但是过长的溅射时间(2 h), 钛/瓷结合强度反而

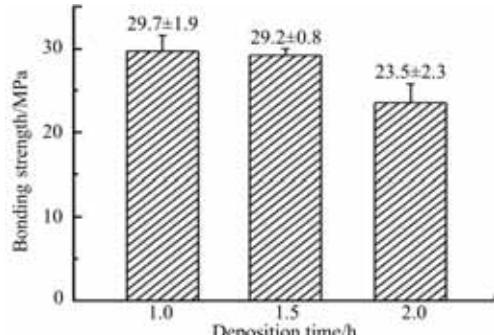


图 10 溅射时间对钛/瓷结合强度的影响

Fig. 10 Effect of sputtering time on the bonding strength of Ti/porcelain

下降。从钛/瓷断裂形貌和钛一侧能谱分析结果可知(图 11、图 12),溅射时间较短时,钛表面有较多陶瓷残留,含 Si 量较高,钛/瓷断裂发生在靠近 Zr 中间层的陶瓷一侧,Zr 中间层和钛基体有足够的结合强度;而溅射时间较长时,钛表面 Si 含量降低,Zr 元素含量增高,表明钛/瓷断裂主要发生在 Zr 中间层和陶瓷之间。

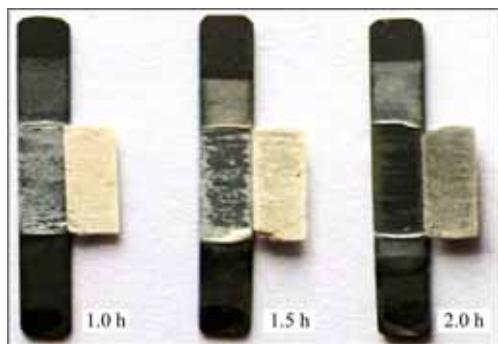


图 11 钛/瓷断裂后宏观形貌

Fig. 11 Macroscopic failure appearance of Ti/porcelain

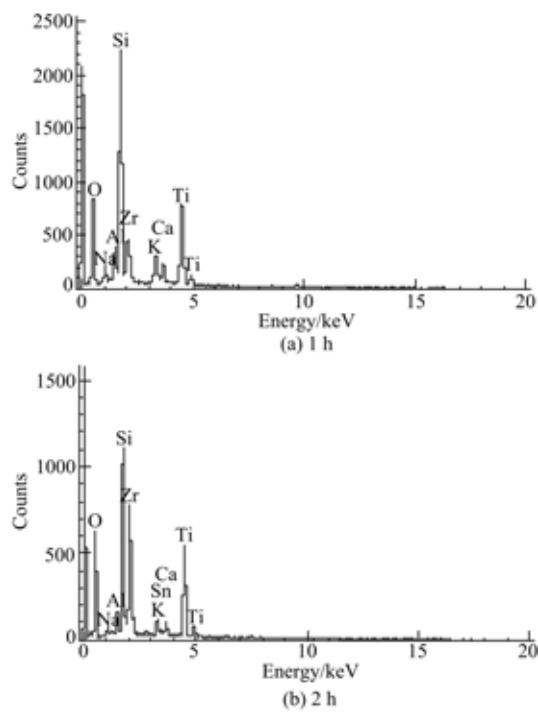


图 12 钛/瓷断裂后钛侧能谱分析

Fig. 12 EDS analysis of titanium surfaces after debonding

3 结 论

(1) 烤瓷前钛表面进行喷砂处理,对增强钛/瓷结合强度的影响并不显著,但对抑制钛/瓷界面裂纹的扩展起到积极作用。

(2) 钛表面预氧化处理能够在钛表面形成一层均匀的氧化膜,使参与界面反应的 TiO_2 增多。当预氧化温度为 750 ℃时,钛/瓷结合强度达到最大值(28.9 MPa),与未预氧化相比提高了 17%。

(3) 钛表面磁控溅射 Zr 中间层能够抑制钛表面生成过厚氧化层。当溅射时间为 1 h 时,钛/瓷结合强度最高(29.7 MPa),与未溅射 Zr 中间层相比提高了 20.2%。

参考文献:

- [1] Guo L, Liu X, He Z, et al. Effect of fluoride corrosion on the bonding strength of Ti-porcelain[J]. Materials Letters, 2008, 62(14): 2200-2202.
- [2] i Nan Ö, Acar A, Halkaci S. Effects of sandblasting and electrical discharge machining on porcelain adherence to cast and machined commercially pure titanium[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2006, 78B (2): 393-400.
- [3] Taira Y, Matsumura H, Yoshida K, et al. Influence of surface oxidation of titanium on adhesion[J]. Journal of Dentistry, 1998, 26(1): 69-73.
- [4] Chung K H, Duh J G, Shin D, et al. Characteristics and porcelain bond strength of (Ti, Al)N coating on dental alloys[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2002, 63(5): 516-521.
- [5] ISO 9693. Metal-ceramic dental restorative systems [S]. Geneva: International Organization for Standardization, 1999: 10-14.