

不同处理方法对钛瓷结合强度影响的研究

李健学 姚 宏 田文艳 杨 林 刘 红 马东洋 郭 艳

(兰州军区兰州总医院口腔科 甘肃 兰州 730050)

摘要 目的 观察微弧氧化表面处理方法在钛瓷结合方面的作用。方法 :将试样分为三组,微弧氧化组,预氧化组,光滑组 对各组钛试件表面进行瓷粉烧结。根据 ISO 9693 标准,对钛瓷间的三点弯曲结合强度进行测试,并对钛瓷结合界面和瓷剥脱面进行 SEM 和 EDX 观察与分析。结果 :处理方法不同,钛表面形貌及相结构也不同。钛试样微弧氧化组,预氧化组,光滑组与瓷的结合强度分别是 42.40 ± 4.35 Mpa, 34.28 ± 2.84 Mpa 和 28.58 ± 2.74 Mpa, 微弧氧化组的钛瓷结合强度与不进行微弧氧化处理组的钛瓷结合强度相比在统计学上有显著差异($P < 0.05$) 预氧化组的钛瓷结合强度大于光滑组($P < 0.05$),但明显小于微弧氧化组($P < 0.01$) ;未进行微弧氧化处理组的钛瓷界面间可见有明显裂隙,而微弧氧化组的钛瓷界面瓷与钛基体结合紧密,无任何气泡、孔隙存在。结论 :钛表面微弧氧化处理后可有效提高钛瓷的结合强度。

关键词 微弧氧化 钛 瓷 结合强度

中图分类号 R318.08,R78 **文献标识码** A **文章编号** :1673-6273 (2012) 11-2027-04

Effects of Different Treatments on Bond Strength of Titanium to Porcelain

LI Jian-xue, YAO Hong, TIAN Wen-yan, YANG Lin, LIU Hong, MA Dong-yan, GUO Yan

(Department of Stomatology, Lanzhou General Hospital, Lanzhou Command, PLA, Lanzhou 730050, Gansu, China)

ABSTRACT Objective: To investigate the effects of microarc oxidation treatment (MAO) on Ti-porcelain strength. **Methods:** There were three groups: micro-arc oxidation group, pre-oxidation group, and the control group. The surface of the samples was detected by scanning electron microscope (SEM). The samples were bonded to porcelain. The bonding interfaces between Ti substrate and porcelain were detected by SEM and EDX. Bonding strength of the samples was measured by a three-point bending tester according to ISO9693. **Results:** There were different in the surface morphology and the phase components of three groups. The mean bond strength of the micro-arc oxidation group, pre-oxidation group, and the control group were 42.40 ± 4.35 MPa, 34.28 ± 2.84 MPa, and 28.58 ± 2.74 MPa, respectively. When titanium subjected to micro-arc oxidation treatment, it had significant higher bond strength than that in the pre-oxidation group and the control group ($P < 0.05$). In the micro-arc oxidation specimen, the oxide layer was thin, and it was compact bonding with titanium and porcelain. **Conclusion:** Micro-arc oxidation treatment for titanium substrates might be a simple and effective method for strengthening the titanium-ceramic bonding.

Key words: Micro-arc oxidation(MAO); Titanium; Porcelain; Bond strength

Chinese Library Classification (CLC) : R318.08,R78 **Document code:** A

Article ID:1673-6273(2012)11-2027-04

前言

钛及钛合金以优良的生物相容性及耐腐蚀性、高强度、低密度及价格低廉等逐渐广泛用作口腔修复材料,同时因纯钛铸造机及铸造技术的成熟而大量应用于金瓷修复体材料^[1]。钛是一种化学性能非常活泼的金属,在高温下可以和多种气态元素如氧、氢、氮及包埋料中的多种物质发生反应,这样的高反应性使钛在铸造和与瓷熔附时带来困难^[2]。为了阻止钛表面疏松氧化层的形成,一般认为在钛烤瓷前表面沉积一层中间层比较有效。目前已经有多种方法用于提高钛与瓷间的结合强度,主要是通过钛表面处理来增加与瓷的结合,现在的方法主要有:喷砂,酸蚀,阳极氧化,预氧化、等离子喷涂、离子注入、电沉积以及离子镀等技术^[3]。

微弧氧化(micro-arc oxidation, MAO)是一项在金属表面原

位生长氧化层的相对新的表面处理技术,在一定的电解液中,它可以在有色金属表面如铝,镁,钛及其合金表面形成氧化陶瓷膜^[4-6]。将此法用于钛瓷结合前钛的表面处理,可形成与钛基底结合强度高、多孔的氧化膜,并利用氧化膜中在高温下含有热稳定性好的金红石相,阻止钛继续氧化从而增加钛瓷结合强度。该研究对不同钛表面处理方法对钛瓷结合强度的影响进行评价。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

锻造纯钛试样 $25 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 0.55 \text{ mm}$ (西北有色金属研究院)共 18 片,每组 6 片;微弧氧化设备 MAO-100 (西安交通大学金属材料强度国家重点实验室);扫描电镜(SEM, JSM-6460, Japan);Multi-mat 99 型烤瓷炉(美国 Dentsply 公司), AGS 万能材料试验机(日本岛津);Noritake 钛瓷粉(SuperTi-22 日本则武公司);X 线衍射(XRD, X'pert, Netherlands) 粗糙度仪 (TR240, 北京时代公司)。

作者简介 李健学 (1976-),男,博士,主治医师,主要研究材料表面处理,电话 :13399310376 E-mail:lijianxue6@163.com
(收稿日期 :2011-09-24 接受日期 :2011-10-20)

1.2 方法

1.2.1 表面处理 将钛试样分别用 600#, 800#, 1000#, 1500# 砂纸打磨, 然后随机分为三组: 微弧氧化组, 采用脉冲直流微弧氧化设备进行表面处理 (下称 MAO)。电解液由去离子水和 20 g/L Na_2SiO_3 配置而成。不锈钢为阴极, 试样为阳极。温度保持在 40 °C 以下。电压为 300 V, 时间 3 min, 占空比和频率分别为 0.04, 500 Hz。预氧化组 在上瓷粉前, 将钛试样在空气中以 10 °C/min 进行, 在 600-850 °C 区间, 以 50 °C 为间隔, 加热 1 h。光滑组 未行任何处理的组, 做为对照。处理后的钛试样在丙酮中超声清洗 15 min。自然晾干。采用 SEM 观察试样表面的微结构特征及元素成份, 晶相结构采用 X 线衍射进行分析。表面粗糙度用便携式表面粗糙度仪进行检测, 在钛试样处理后, 在每个组随机选三个试样, 每个试样表面随机选四个区域进行检测,

然后求其平均值。

1.2.2 烤瓷及结合强度的测试 采用 Noritake 钛瓷系统。钛试样中间部分 (8 mm × 3 mm 的范围) 依次涂黏结瓷、遮色瓷、牙本质瓷。烧结条件见表 1, 烤瓷厚度用自制夹具控制。真空度 0.37×10^5 Pa。烧结结束, 待试件冷却后试件置于万能试验机上, 钛瓷试件两端置于接触点为 1.0 mm 的支持物上, 2 支点的间距为 20.0 mm, 瓷面向下, 用曲面半径为 1.0 mm 的压头, 在试条上面的金属面中点处施加与钛瓷界面垂直的力, 直至试件瓷层末端钛瓷界面分离。加载速度为 (1.0 ± 0.5) mm/min, 记录钛瓷开裂时的加载值 (F_{fail}), 用公式 $T = k \cdot F_{\text{fail}}$ 计算出钛瓷间的结合强度 (k 值是有关金属材料弹性模量与试件形状大小有关的常数)^[7], 通过 t 检验分析统计学意义。

表 1 瓷烧结条件

Table 1 Sintering condition of the porcelain

	Starting temperature(°C)	Sintering temperature (°C)	Sintering time (min)	Porcelain layer thickness (mm)
Bonding	500	800	3	0.2
Opaque	500	780	3	0.2
Dentin	500	760	3	0.6

1.2.3 界面试样的制备 瓷烧结后, 试样用环氧树脂包埋 (Orthocryl EQ, Dentaurem, Pforzheim, Germany), 在超声波清洗机里清洗 10 分钟后, 用打磨机打磨至 1500 目, 最后用粒度为 0.5 和 0.3 μm 直径的氧化铝砂纸抛光。截面形貌和元素分析用 SEM-EDX。

2 结果

2.1 表面处理后的钛表面氧化层的 SEM 及 XRD

图 1 为 SEM 下钛试样在不同表面处理条件下的表面形貌图。图 1a 显示: 当钛试样用微弧氧化处理后, 钛表面氧化层表现出典型的粗糙多孔状结构, 微孔均匀分布在试样表面, 膜层表面的微孔直径约 1-3 μm 左右。从图 1b 可以看出: 钛试样经预氧化处理后, 表面呈不规则的层状结构以及一些散在的微孔在氧化层表面 (图 1b) 而对照组, 表面只有打磨的纹路, 没有任何孔洞及层状结构存在 (图 1c)。

图 2 显示了各表面处理后的 X 线衍射分析。在微弧氧化处理钛表面, 通过 X 线衍射分析, 可以检测到 Ti 以及金红石相 TiO_2 , 以此可以推断出, 在瓷烧结时, 经微弧氧化处理后的钛不

会继续氧化而形成结构疏松的氧化层, 减少钛瓷间的结合强度。而在预氧化组, 通过 X 线衍射峰值分析可以得出, 二氧化钛晶相结构里既含有金红石相, 也含有锐钛矿型 TiO_2 。在对照组, 由于钛表面氧化层太薄, 普通的 X 线衍射仪无法检测到其表面的二氧化钛结构, 表面呈无定型的层状结构。

2.2 粗糙度

表 2 显示了微弧氧化组、预氧化组及对照组各试样的粗糙度值的情况。经两两比较 t -检验, 微弧氧化组与预氧化组及对照组相比, 粗糙度值有明显的提高, 均有明显的统计学意义 ($P < 0.05$)。

2.3 烤瓷后钛试样与瓷截面的 SEM 及 EDX

图 3 显示了各组试样烤瓷后的截面电镜形貌图及元素分析。图 3a 显示了经微弧氧化处理的钛试样表面烤瓷后的截面形貌图, 钛与瓷间无明显的界限, 无气泡以及微裂隙。钛与瓷间结合紧密, 氧化层的厚度大约是 5-6 μm ; 图 3b 则显示了钛经预氧化处理后烤瓷后的截面形貌图, 钛与瓷间边界疏松, 有一些小孔及微裂隙存在, 氧化层的厚度大约是 8 μm 厚; 对照组钛与瓷间有大量的裂隙以及孔隙存在 (图 3c), 氧化层与钛基底间

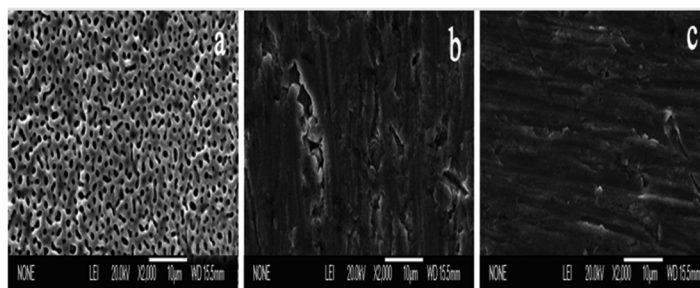


图 1 不同表面处理钛后的 XRD 图 (a 微弧氧化组 b 预氧化组 c 对照组)

Fig.1 Surfaces of titanium after different treatment

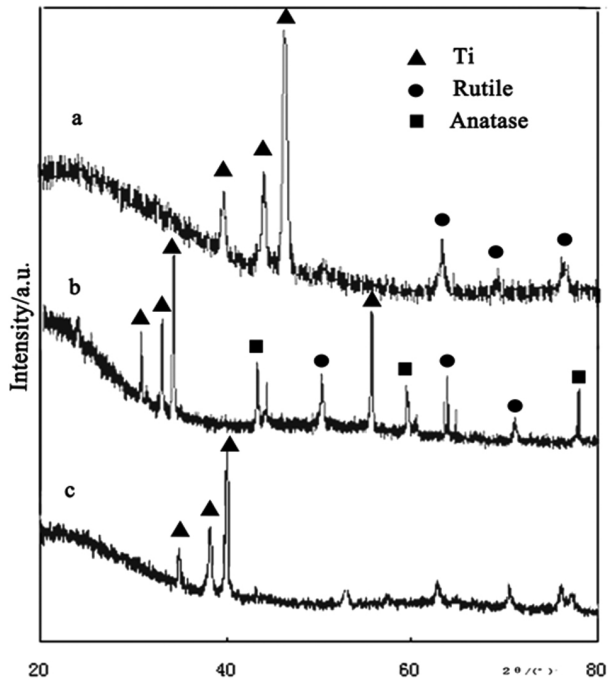


图 2 各处理组钛表面烤瓷后钛瓷截面 SEM 及 EDX 图 (a 微弧氧化组 b 预氧化组 c 对照组)

Fig.2 SEM photographs of corss-sections of titanium-porcelain systems (SEM, 2000)

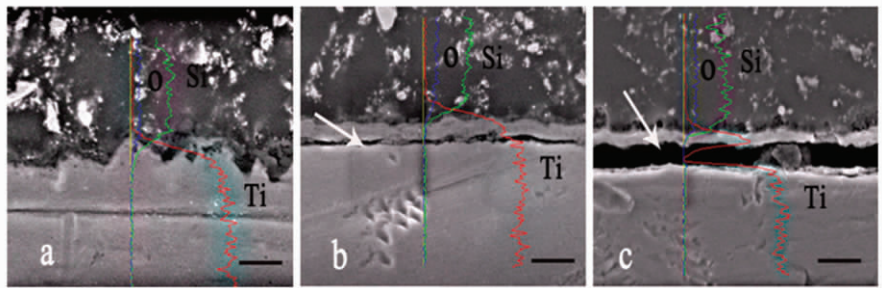


图 3 各处理组钛表面烤瓷后钛瓷截面 SEM 及 EDX 图 (a 微弧氧化组 b 预氧化组 c 对照组)

Fig.3 SEM photographs of corss-sections of titanium-porcelain systems (SEM, 2000)

2.5 瓷断裂后的各组试样的表面形貌及元素分析

图 4 显示了各组试样瓷剥脱后的试样表面形貌及元素分析。图 4a 显示了微弧氧化组钛瓷试样剥瓷后的表面形貌图,可以看出:试样表面呈粗糙、层状结晶结构,微孔已经消失;EDX 显示,表面含有 Ti, F, Zr, Si 以及少量的 Al(图 4a1)。图 4b 显示了预氧化组钛瓷试样剥瓷后的表面形貌图,可以看出:试样表面呈粗糙的层状结构;EDX 显示,表面含有 Ti, O, F 以及 Si (图 4b1)。在对照组,表面只有层状结构而无孔隙存在,EDX 分析显示,只有 Ti 及少量的 F 元素 Ti, O, F(图 4c 及 4c1)。

3 讨论

钛表面氧化层的特性在钛瓷结合过程中起着至关重要的作用^[8]。总结上述结果可以看出,微弧氧化组的钛瓷结合强度高于其它各组(表 3)。这些结果可以通过各组钛瓷结合试样三点弯曲试验后,钛表面形貌可以直接的说明。在微弧氧化组,钛试样表面有许多微孔,但烤瓷后,经过三点弯曲试样,电镜显示瓷剥脱后,钛表面不在有微孔存在,表面只有层状结晶结构,

表 2 引物序列、位置和产物大小	
Table 2 Primer sequences, location and product size	
Group	Ra in μm (SD)
MAO group,	1.00(0.05) *
Pre-oxidation group	0.52(0.03)
Control group	0.28(0.04)

Note: * $p \leq 0.05$

有很大的裂隙存在,氧化层的厚度超过了 10 μm 。

2.4 三点弯曲试验

钛瓷结合强度比较见表 3。经 t 检验统计学分析,结合强度微弧氧化组明显高于预氧化组及对照组 ($P < 0.01$),预氧化组明显高于对照组($P < 0.01$)。

表 3 各组钛瓷结合强度值	
Table 3 Bond strengths of titanium to porcelain(n=6)	
Group	Bond strength (MPa)
MAO group,	42.40 $\pm$ 4.35*
Pre-oxidation group	34.28 $\pm$ 2.84
Control group	28.58 $\pm$ 2.74

Note: * $P \leq 0.05$

EDX 能谱分析显示表面试样表面有结合瓷的成份存在,这意味着瓷熔化后,液相的瓷流入了微弧氧化处理钛后的微孔中,瓷断裂可能发生在氧化层内或氧化层和瓷之间的结合部。在预氧化组和对照组,钛表面无微孔存在,瓷断裂面呈层状结晶结构,表面无瓷粉的成份存在,它的断裂面可能发生在氧化层内或氧化层与钛基底间。微弧氧化组钛试样表面的微孔结构在钛瓷结合过程中起到了非常重要的作用,这些表面的微孔结构在钛瓷间起了机械扣锁作用。同时,电解液和瓷成份中均含有 Si 元素,可以在钛瓷间形成同种氧化物而在钛瓷结合过程中加强化学性结合。

钛表面的粗糙度也会影响钛瓷结合。Wagner 研究发现:钛表面的粗糙度与钛瓷结合强度呈正相关,粗糙度越大,结合强度越大^[10]。三组试样钛表面烧结瓷后的截面 SEM/EDX 线扫结果显示界面反应区呈现不同的特征。在微弧氧化组,界面氧化层无气泡以及微裂隙存在,钛烤瓷后,钛与瓷间结合紧密,而且,三组试样氧化层的厚度相比,微弧氧化组是最薄的。在预氧化组和对照组,钛瓷界面结合不紧密,有大的裂隙存在。由此可

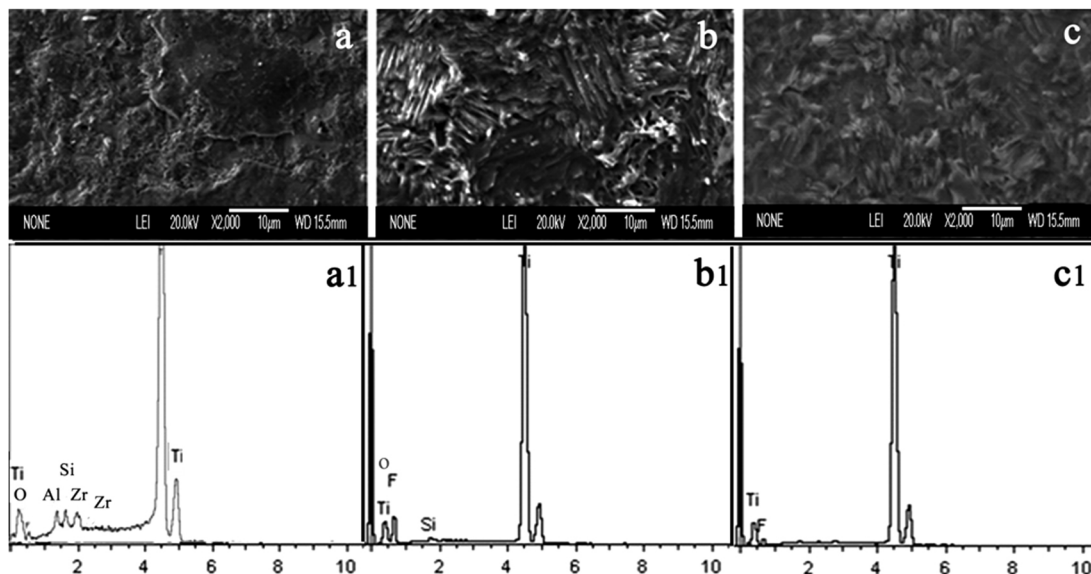


图4 各处理组试样瓷剥脱后钛表面 SEM 及 EDX 图 (a,a1 微弧氧化组 b,b1 预氧化组 c,c1 对照组)

Fig.4 SEM/EDX patterns of fracture faces of titanium-porcelain systems (SEM, 2000)

以得出：钛表面氧化层的厚度以及表面特性直接影响着钛瓷界面的反应行为以及结合强度。这个结果意味着经过微弧氧化技术处理后的钛表面氧化层可有效控制钛表面氧化层的过度氧化,同时可以增加钛瓷间的结合强度。

同预氧化组和对照组相比,微弧氧化组钛试样与瓷显示了高的结合强度,分析其原因可能与钛表面形貌、稳定的结晶结构以及钛表面氧化层的结构有关。在烧结瓷时,微弧氧化膜可以阻止氧的进一步扩散而起到氧化层的继续氧化,这些结果可以通过电镜以及线扫结果可以证明,也说明了在钛瓷结合强度中氧化层起着至关重要的作用,这个结果也支持其它学者证明的氧化层过厚会降低钛瓷结合强度^[11-13]。通过以上结果可以看出,钛瓷结合强度与贵金属及贱金属的与瓷的结合强度无明显差异,可以替代贵金属而广泛应用于临床。

4 结论

同预氧化组及对照组相比,微弧氧化处理技术可以提高钛瓷结合强度。微弧氧化所产生的氧化膜可以阻止钛表面的进一步氧化,可有效提高钛瓷结合强度,大大超过 ISO 9693 标准,可用于临床应用。

参考文献 (References)

- [1] Okabe T, Hero H. The use of titanium in dentistry [J]. Cells Mater, 1995, 5: 211-230
- [2] Masayuki H, Shinji T, Masao Y, et al. Effect of chromium content on mechanical properties of casting Ti-Cr alloys[J]. Dent. Mater. J, 2010, 29:570-574
- [3] Fei C, Hai Z, Z. Qingfeng, L. Fanxiu. Friction and Wear of the Ceramic Coating Formed on Magnesium Alloy [J]. Advanced Tribology, 2010,3:467-470
- [4] H. Guodong, Y. Zhongping, J. Zhaohua. Salt spray corrosion test of micro-plasma oxidation ceramic coatings on Ti alloy[J]. Rare Metals, 2007, 26: 560-564
- [5] J.X. Li, G.F. Wu, J. Jiang, Y.M. Zhao. Surface characteristics and bioactivity of oxide films with haloid Ions formed by micro-arc oxidation on titanium in vitro [J]. Mater. Manuf. Process, 2011, 26 188-192
- [6] P. Nitin, A. Wasekar, L. Jyothirmayi, R. Krishna. Effect of Micro Arc Oxidation Coatings on Corrosion Resistance of 6061-Al Alloy [J]. J. Mater. Eng. Perf, 2008, 708-713
- [7] ISO 9693: 1999(E). Metal-ceramic dental restorative systems[M]. 2nd ed. Switzerland, International Organization for Standardization, 1999
- [8] KM. Lee, Z. Cai, J.A. Griggs, L. Guiatas, D.J. Lee, T. Okabe, SEM/EDS evaluation of porcelain adherence to gold-coated cast titanium [J]. J. Biomed. Mater. Res. B: Appl Biomater, 2004, 6:165-173
- [9] J.X. Li, Y.M. Zhang, Y. Han, Y.M. Zhao. Effects of micro-arc oxidation on bond strength of titanium to porcelain [J]. Surf. Coat. Tech, 2010, 204: 1252-1258
- [10] W. Wagner, K. Asgar, W. Bigelow, R. Flinn. Effect of interfacial variables on metal-porcelain bonding[J]. J. Biomed. Mater. Res, 1993, 27:531-537
- [11] M. Adachi, J.R. Macket, E.E. Parry, C.W. Fairhurst, Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6Al-4V alloy [J]. J. Dent. Res, 1990, 69: 1230-1235
- [12] S.C. Wu, W.F. Ho, C.W. Lin, H. Kikuchi, F.T. Lin, H.C. Hsu, Surface characterization and bond strengths between Ti-20Cr-1X alloys and low-fusing porcelain[J]. Dent. Mater. J, 2011, 30: 368-373
- [13] H.P. Lim, J.H. Kim, K.M. Lee, S.W. Park. Fracture load of titanium crowns coated with gold or titanium nitride and bonded to low-fusing porcelain[J]. J. Prost. Dent, 2011, 105: 164-170