

控制钛的氧化行为对钛-瓷结合力的影响

董海涛¹综述 任卫红²审校

(1. 中国医学科学院北京协和医学院·北京协和医院口腔科 北京 100730;

2. 首都医科大学附属北京口腔医院修复科 北京 100050)

[摘要] 钛在口腔修复领域中的应用越来越多,但其作为烤瓷冠桥修复的金属基底材料,仍存在着钛-瓷结合不理想的问题,限制了其在临床的应用。钛的氧化行为是影响钛-瓷结合力的主要因素,控制钛在高温时的氧化反应是决定钛-瓷修复成败的重要因素。本文就钛-瓷中间层的引入、钛的预氧化处理和钛的辅助气体保护行为对钛-瓷结合力的影响作一综述。

[关键词] 钛; 瓷; 结合强度; 氧化

[中图分类号] R 783.1 **[文献标志码]** A **[doi]** 10.7518/gjkq.2013.02.034

The effects of controlling oxidation of titanium on the bonding strength of titanium and porcelain
Dong Haitao¹, Ren Weihong². (1. Dept. of Stomatology, Peking Union Medical College Hospital, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100730, China; 2. Dept. of Prosthodontics, The Affiliated Beijing Stomatological Hospital of Capital Medical University, Beijing 100050, China)

[Abstract] Use of titanium in dentistry and medicine has increased in recent decades. Although porcelain fused to a metal crown is usually used as a technique for dental restorations, titanium's insufficient bond strength with porcelain yields inferior dental applications. The oxide layer produced on titanium was considered to have a potentially adverse effect on titanium-porcelain bonding. This article reviews studies published recently on the effects of oxidation of titanium on the bonding strength of titanium and porcelain.

[Key words] titanium; porcelain; bonding strength; oxidation

钛以良好的生物相容性、优良的耐腐蚀性、良好的力学性能和低廉的价格,对X线具有半透射性,可观察牙体内部病变且对磁共振检查影响极小^[1-3]等优点,在口腔修复领域中的应用不断扩展,但其作为烤瓷冠桥修复的金属基底材料,仍存在着钛-瓷结合不理想的问题,限制了其在临床的应用。

钛在低于800℃的短时间内可形成紧密黏附其表面的氧化膜,而在高温下则会形成多孔的和缺乏黏附力的氧化膜。有学者^[4-5]认为:其主要原因是钛具有较高的吉布斯氧化能,在烤瓷过程中,氧原子透过氧化膜向钛内部扩散,钛表面氧化膜增厚和疏松且与基底的结合力降低;故金属表面形成致密和附着性强的氧化膜是瓷与金属产生牢固的化学结合的基础。控制钛在高温时的氧化反

应是决定钛-瓷修复成败的重要因素之一^[6-7]。

1 钛-瓷中间层的引入

为了有效地控制钛在高温过度中的氧化行为,有学者引入中间层策略,即在钛-瓷之间引入中间层,隔绝钛与氧的接触,以控制钛表面的过度氧化,从而改善钛-瓷结合强度。中间层必须生物相容性良好,在瓷烧结温度下稳定,与钛基体和瓷都能良好的结合,对氧扩散有着十分良好的屏障作用。

1.1 以微弧氧化技术引入的钛-瓷中间层

微弧氧化是一种在金属表面原位生成陶瓷氧化膜的技术,所生成的氧化膜具有表层粗糙多孔和内层致密且与基底结合强度高的特点。金属表层的多孔结构可使瓷粉形成良好的浸润,增加二者的生物嵌合力;而内层致密均匀,可在一定程度上阻止金属表层的继续氧化,增强瓷粉与基底间的结合力。

有研究^[8-9]显示,采用微弧氧化技术处理后的

[收稿日期] 2012-08-27; **[修回日期]** 2012-10-31

[作者简介] 董海涛(1986—),男,山东人,住院医师,硕士

[通讯作者] 任卫红, Tel: 010-67099219

钛-瓷结合强度较未处理者提高 45%左右。祁韶鹏等^[10]利用不同质量浓度的硅酸钠溶液进行微弧氧化处理,结果显示:微弧氧化各组钛-瓷结合强度均高于对照组;当其硅酸钠溶液的质量浓度为 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,钛-瓷结合强度明显高于 $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 组和 $40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 组;即微弧氧化溶液的质量浓度对钛-瓷结合强度有着重要的影响。钛-瓷界面的电子显微镜扫描照片显示,未进行微弧氧化处理组的钛-瓷界面间有明显的裂隙,氧化层疏松,且氧化层厚度较经微弧氧化处理的氧化层厚度厚;微弧氧化组的钛-瓷界面瓷与钛基体结合紧密,无任何气泡和孔隙存在。这就说明,微弧氧化是一种行之有效的金属表面处理方法。

1.2 以磁控溅射技术引入的钛-瓷中间层

磁控溅射技术系指电子在运动过程中不断的与氩原子发生碰撞并电离出大量的氩离子,氩离子在电场和交变磁场的作用下加速轰击靶材表面致其能量交换,靶材表面的原子脱离原晶格而逸出,转移到基体表面而成膜。

Xia等^[11]采用射频磁控溅射技术在钛与瓷间引入氮化锆中间层,结果钛-瓷间的结合强度较对照组明显提高。张惠等^[12]采用射频磁控溅射氮硅锆涂层作为钛-瓷间的中间层,得到了相似的结果。氮硅锆涂层可以有效地阻挡氧向钛基体扩散,防止形成疏松多孔的氧化层,从而提高钛-瓷结合强度。氮元素还可以和瓷粉中的碱金属氧化物发生化学反应,涂层与瓷粉间形成化学结合,且钛-瓷结合强度随氮硅锆涂层中硅质量的增加而相应提高;因此,磁控溅射技术也是一种行之有效的表面处理方法。

1.3 以溶胶-凝胶技术引入的钛-瓷中间层

溶胶-凝胶技术是指将金属有机或无机化合物经过溶胶-凝胶化和热处理,形成氧化物或其他固体化合物的技术。该技术合成薄膜材料的主要特点是能够从分子水平设计和控制材料,可以对大面积和形状复杂的基板涂覆,生产效率高;反应是在低温下进行的,避免出现高温杂相,而且所使用的仪器和设备较其他方法简单;因此,该技术最有临床应用前景。利用溶胶-凝胶技术旨在钛表面形成硅涂层。

周淑等^[13]通过溶胶-凝胶技术在纯钛表面形成一层非晶态薄膜后,再于其上烧结瓷粉,钛-瓷的结合强度明显提高。国外的研究^[14-15]也表明,硅涂层可以有效地控制钛表面氧化膜的厚度,防

止钛的过度氧化,可以提高钛-瓷结合强度。此外,硅涂层可以与瓷粉间形成硅-氧-硅化学结合,硅涂层可作为钛-瓷间良好的中间层;然而,在提高钛-瓷结合力的效果上,硅中间层不如氮化锆中间层^[11]。郭立童等^[16]采用溶胶-凝胶技术在钛表面制备氧化锡中间层,以研究氧化锡层对钛-瓷结合强度的影响。结果显示,该涂层可有效地隔绝氧向钛表面的扩散,提高了钛-瓷结合强度,钛-瓷剥脱主要发生在氧化锡涂层内。由此可见,溶胶-凝胶技术同样是一种行之有效的表面处理方法,但是对于镧系低熔瓷来说,钛金属表面硅偶联剂处理是不必要的^[17]。

综上所述,在钛与瓷间引入各种中间层,可有效地隔绝钛与氧的接触,防止钛表面过度氧化,从而提高钛-瓷结合强度。此外,一些中间层与钛和瓷粉形成化学结合,也有助于改善钛-瓷间的有效结合;然而,中间层厚度对结果的影响需要进一步的研究。

2 钛的预氧化处理

传统的烤瓷冠金属基底在上瓷之前,预氧化可去除金属基底表面杂质,形成一层厚度适中和致密以及附着性强的氧化膜,是瓷与金属产生牢固化学结合的基础。纯钛是否需要预氧化目前仍是一个有争议的问题。

一种观点认为,纯钛的化学性质十分活泼,常温下即可表面氧化;而在高温下,钛表面则会形成多孔和疏松以及缺乏黏结力的过厚氧化膜而致其剥落,导致金瓷分离;所以,有学者^[18-20]认为,钛烤瓷修复不适合进行预氧化处理。任卫红等^[9]发现,随着氧化温度的升高,氧化膜中二氧化钛的质量明显增加,钛-瓷结合力也明显下降,钛的高温氧化行为对钛-瓷结合力有不利的影响。

另一种观点^[21]认为,纯钛表面于常温下形成的氧化膜层厚仅 $5\sim 10\text{ nm}$,厚度太薄,且不稳定不规则,未必能够达到钛-瓷化学结合的要求。张翠翠等^[22]发现,纯钛除气和预氧化后可获得大于国际标准化组织规定的 25 MPa 的金瓷结合强度并满足临床要求,未经热处理试件的金瓷结合强度小于 25 MPa ,即适当的除气和预氧化是提高钛-瓷结合强度的有效方法。王晓洁等^[23-24]也认为,预氧化可明显提高钛-瓷结合强度,且预氧化温度为 $500\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 最佳。

针对上述两种不同的观点笔者认为,其差异

可能与研究所选用的纯钛的品牌以及与之匹配的瓷粉不同有关。不同的瓷粉有着不同的热膨胀系数,与纯钛的热膨胀系数匹配程度不一致,金瓷间热膨胀系数的差异会产生不同大小的残余热应力,而残余热应力对金-瓷结合力有着重要的影响。理想的金-瓷系统的热膨胀系数差应控制在 10^{-6} 每摄氏度以内且为正值,此时瓷受轻微的压应力,有利于钛-瓷间的结合。此外,不同瓷粉化学成分的差异也会对试验结果产生影响,即使是同一材料,不同的热处理温度和时间,结果也可能不同。这就提示纯钛是否需要预氧化,需依据不同的金-瓷系统而定。

3 钛的辅助气体保护

钛和钛合金具有吸收气体的能力,即钛从250℃时开始吸收氢,400℃以后开始吸收氧,600℃以后开始吸收氮。为了有效地控制钛在高温时的氧化反应,降低高温时烤瓷炉的氧分压是一个思路。现有的口腔真空烤瓷炉,还不能完全把氧分压降低到防止钛过度氧化的压力。

在工业焊接中,为了避免焊接过程中焊接区氧的吸收,常用惰性气体对焊接区进行保护,特别是在焊接钛和钛合金时,对焊接区进行保护尤其重要。钛和钛合金通常是在氩气等辅助气体的保护下进行焊接的。Yamagishi等^[25]发现,在侧面氩气的保护下,激光焊的焊接效果较无氩气保护时的焊接效果好。这就提示,钛-瓷烧结时也可以利用辅助气体进行保护,以降低氧分压,减少钛与氧的反应,防止钛过度氧化的发生。

研究^[26-27]显示,在氩气的保护下,钛-瓷烧结可提高钛-瓷结合力。Atsü等^[28]发现:氩气环境较真空条件下的烤瓷可明显提高镍铬合金-瓷结合力;对于钛-瓷结合力的影响,取决于瓷粉的类型;对于钛/Noritake Ti22和铸钛/TiBond钛-瓷系统,氩气可明显提高钛-瓷结合力;然而,对于钛/Vita Titankeramik和非铸钛/TiBond钛-瓷系统,氩气对钛-瓷间的结合力无明显作用。在电子显微镜下:在真空条件下烧结的金瓷结合界面有过厚的氧化层形成,在氩气环境下则可限制其氧化层的形成;然而对于一些金瓷系统,金瓷结合力并没有因氧化层的减少而提高。即氩气对于钛-瓷结合可能有副作用,但其机制需要进一步的探讨。此外,氩气保护对钛-瓷结合力的影响,国内相关文献报道较少,需要进一步的研究论证。

4 结束语

综上所述,运用不同的方法可有效地控制钛在高温时的氧化反应,提高钛-瓷结合力;然而短期观察显示,钛-瓷修复体的失败率较高,表现为瓷裂和瓷面部分或全部脱落^[29]。可见钛-瓷结合仍是一个尚未解决的问题,钛-瓷结合力低仍是限制钛-瓷修复广泛应用的主要原因。在提高钛-瓷结合力方面仍需作深入的研究,中间层的临床转化和新型钛-瓷系统的研制及辅助气体保护可作为未来研究的思路。随着新型材料的研究和工艺设备的改善,纯钛和钛合金烤瓷修复体必将得到更广泛的应用。

5 参考文献

- [1] Schmalz G, Garhammer P. Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues[J]. Dent Mater, 2002, 18(5):396-406.
- [2] Wang RR, Fenton A. Titanium for prosthodontic applications: A review of the literature[J]. Quintessence Int, 1996, 27(6):401-408.
- [3] Knott PT, Mardjetko SM, Kim RH, et al. A comparison of magnetic and radiographic imaging artifact after using three types of metal rods: Stainless steel, titanium, and vitallium[J]. Spine J, 2010, 10(9):789-794.
- [4] Könönen M, Kivilahti J. Bonding of low-fusing dental porcelain to commercially pure titanium [J]. J Biomed Mater Res, 1994, 28(9):1027-1035.
- [5] Haag P, Nilner K. Bonding between titanium and dental porcelain: A systematic review[J]. Acta Odontol Scand, 2010, 68(3):154-164.
- [6] 任卫红,郭天文. 钛的氧化行为对钛-瓷结合力的影响[J]. 实用口腔医学杂志, 2007, 23(4):554-557.
- [7] Troia MG Jr, Henriques GE, Mesquita MF, et al. The effect of surface modifications on titanium to enable titanium-porcelain bonding[J]. Dent Mater, 2008, 24(1):28-33.
- [8] 李健学,张玉梅,吴国锋,等. 钛微弧氧化表面处理对钛-瓷结合强度的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(3):495-498.
- [9] 王晓洁,郭天文,张玉梅,等. 钛表面微弧氧化处理对钛-瓷结合强度的影响[J]. 实用口腔医学杂志, 2005, 21(2):237-241.
- [10] 祁韶鹏,张玉梅,李健学,等. 微弧氧化中不同浓度 Na_2SiO_3 溶液对钛-瓷结合强度的影响[J]. 实用口腔医学杂志, 2009, 25(6):833-837.
- [11] Xia Y, Zhou S, Zhang F, et al. Effect of ZrN coating by magnetron sputtering and sol-gel processed silica coating on titanium/porcelain interface bond strength[J]. J Mater Sci Mater Med, 2011, 22(2):317-325.

[12] 张惠, 郭天文, 宋忠孝. 磁控溅射 ZrSiN 涂层对钛-瓷结合强度的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(4): 593-595.

[13] 周淑, 王瑜, 章非敏, 等. 纳米硅涂层对钛-瓷结合强度的影响[J]. 华西口腔医学杂志, 2009, 27(3): 276-279.

[14] Ozcan I, Uysal H. Effects of silicon coating on bond strength of two different titanium ceramic to titanium[J]. Dent Mater, 2005, 21(8): 773-779.

[15] Wang RR, Welsch GE, Monteiro O. Silicon nitride coating on titanium to enable titanium-ceramic bonding[J]. J Biomed Mater Res, 1999, 46(2): 262-270.

[16] 郭立童, 刘啸晨, 高积强, 等. 钛表面的氧化对钛-瓷结合强度的影响[J]. 无机材料学报, 2009, 24(5): 915-918.

[17] 莫安春, 岑远坤, 廖运茂, 等. 钛表面预处理对钛-瓷剪切结合强度影响的研究[J]. 华西口腔医学杂志, 2003, 21(2): 104-106.

[18] Wang RR, Fung KK. Oxidation behavior of surface-modified titanium for titanium-ceramic restorations[J]. J Prosthet Dent, 1997, 77(4): 423-434.

[19] Kimura H, Horng CJ, Okazaki M, et al. Oxidation effects on porcelain-titanium interface reactions and bond strength[J]. Dent Mater J, 1990, 9(1): 91-99.

[20] Yamada K, Onizuka T, Endo K, et al. The influence of Goldbonder and pre-heat treatment on the adhesion of titanium alloy and porcelain[J]. J Oral Rehabil, 2005, 32(3): 213-220.

[21] Mcafferty E, Wightman JP. An X ray photo electron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium[J]. Appl Surf Sci, 1999, 143(1/2/3/4): 92-100.

[22] 张翠翠, 叶剑涛, 朱峰, 等. 除气和预氧化对纯钛金瓷结合强度的影响[J]. 现代口腔医学杂志, 2010, 24(6): 429-432.

[23] 王晓洁, 郭天文, 张玉梅, 等. 钛表面预氧化处理对钛-瓷结合强度的影响[J]. 口腔医学, 2009, 29(4): 177-179.

[24] 孙晟宇, 张春宝, 张少峰. 不同预处理对切削纯钛与瓷结合强度的影响[J]. 牙体牙髓牙周病学杂志, 2008, 18(12): 687-689.

[25] Yamagishi T, Ito M, Fujimura Y. Mechanical properties of laser welds of titanium in dentistry by pulsed Nd: YAG laser apparatus[J]. J Prosthet Dent, 1993, 70(3): 264-273.

[26] Pask JA, Tomsia AP. Oxidation and ceramic coatings on 80Ni20Cr alloys[J]. J Dent Res, 1988, 67(9): 1164-1171.

[27] Wagner WC, Asgar K, Bigelow WC, et al. Effect of interfacial variables on metal-porcelain bonding[J]. J Biomed Mater Res, 1993, 27(4): 531-537.

[28] Atsü S, Berksun S. Bond strength of three porcelains to two forms of titanium using two firing atmospheres[J]. J Prosthet Dent, 2000, 84(5): 567-574.

[29] Kaus T, Pröbster L, Weber H. Clinical follow-up study of ceramic veneered titanium restorations—three-year results[J]. Int J Prosthodont, 1996, 9(1): 9-15.

(本文采编 王晴)

(上接第 260 页)

Biochem, 2011, 112(9): 2508-2517.

[23] Richter P, Umbreit C, Franz M, et al. EGF/TGFβ1 co-stimulation of oral squamous cell carcinoma cells causes an epithelial-mesenchymal transition cell phenotype expressing laminin 332[J]. Oral Pathol Med, 2011, 40(1): 46-54.

[24] Miyazawa J, Mitoro A, Kawashiri S, et al. Expression of mesenchyme-specific gene HMGA2 in squamous cell carcinomas of the oral cavity[J]. Cancer Res, 2004, 64(6): 2024-2029.

[25] Reeves R, Edberg DD, Li Y. Architectural transcription factor HMGI(Y) promotes tumor progression and mesenchymal transition of human epithelial cells[J]. Mol Cell Biol, 2001, 21(2): 575-594.

[26] Chang CJ, Hsu CC, Chang CH, et al. Let-7d functions as novel regulator of epithelial-mesenchymal transition and chemoresistant property in oral cancer[J]. Oncol Rep, 2011, 26(4): 1003-1010.

[27] Onoue T, Uchida D, Begum NM, et al. Epithelial-mesenchymal transition induced by the stromal cell-derived factor-1/CXCR4 system in oral squamous cell carcinoma cells[J]. Int J Oncol, 2006, 29(5): 1133-1138.

[28] Grille SJ, Bellacosa A, Upson J, et al. The protein kinase Akt induces epithelial mesenchymal transition and promotes enhanced motility and invasiveness of squamous cell carcinoma lines[J]. Cancer Res, 2003, 63(9): 2172-2178.

[29] Hong KO, Kim JH, Hong JS, et al. Inhibition of Akt activity induces the mesenchymal-to-epithelial reverting transition with restoring E-cadherin expression in KB and KOSCC-25B oral squamous cell carcinoma cells[J]. J Exp Clin Cancer Res, 2009, 28: 28.

[30] Qiao B, Johnson NW, Gao J. Epithelial-mesenchymal transition in oral squamous cell carcinoma triggered by transforming growth factor-beta1 is Snail family-dependent and correlates with matrix metalloproteinase-2 and -9 expressions[J]. Int J Oncol, 2010, 37(3): 663-668.

[31] Qiao B, Johnson NW, Chen X, et al. Disclosure of a stem cell phenotype in an oral squamous cell carcinoma cell line induced by BMP-4 via an epithelial-mesenchymal transition[J]. Oncol Rep, 2011, 26(2): 455-416.

(本文采编 石冰)