

[文章编号] 1000-1182(2008)04-0368-03

纯钛镀制TiSiN薄膜后与光固化冠桥树脂结合强度的研究

尹路, 郭天文, 于绍冰, 越野

(第四军医大学口腔医院 修复科, 陕西 西安 710032)

[摘要] 目的 在纯钛表面磁控溅射镀制不同Si量的TiSiN膜后, 比较纯钛与光固化冠桥树脂Solidex的结合强度, 并对其界面进行分析。方法 制作3组纯钛试件, 1组表面不作处理, 另2组分别在不同硅质量分数(9%和19%)下应用磁控溅射设备涂层试样表面后烤塑, 采用AGS万能材料试验机测试纯钛与Solidex的剪切结合强度, 并应用电子探针显微分析仪和扫描电镜观察镀膜层-树脂界面的表面形貌和分析成分。结果 镀膜组结合强度优于未镀膜组($P < 0.05$), 镀膜组中提高的Si量增加了结合强度, 镀膜组中形成致密非晶态TiN、SiN。结论 纯钛表面经磁控溅射镀制不同Si量的TiSiN膜后烤塑可以增加界面结合强度。镀膜组中形成的致密非晶态TiN、SiN填补了金属基底与Solidex烤塑专用树脂可能存在的空隙, 有助于阻止金属离子渗出。

[关键词] 纯钛; 磁控溅射; 光固化冠桥树脂

[中图分类号] R783.1 **[文献标识码]** A

Study of the bonding strength of pure titanium and light-cured hard crown and bridge composite after filming by TiSiN YIN Lu, GUO Tian-wen, YU Shao-bing, YUE Ye. (Dept. of Prosthodontics, School of Stomatology, The Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China)

[Abstract] Objective To evaluate the bonding strength between pure titanium and Solidex after deposition by magnetron sputtering TiSiN with different content of Si (9%, 19%) and analyzed the surface component by electron probe micro-analysis (EPMA). Methods All pure titanium samples divided into 3 groups according to different surface treatment, then bonded with Solidex light-cured composite. Material test machine was used to measure bonding strength and the surface was analyzed by EPMA. Results The bonding strength of deposition with TiSiN groups were higher than unfilming group, increasing the content of Si could enhance the bonding strength between pure titanium and Solidex in TiSiN groups ($P < 0.05$). EPMA showed amorphous materials like TiN, SiN gathered on the surface in TiSiN groups. There were obvious interspaces between unfilming pure titanium and Solidex, contrary no interspaces was observed in TiSiN groups. Conclusion The bonding strength of filming groups was higher than unfilming group, amorphous material like TiN, SiN gathering on the surface may prevent the microleakage and stop metal ion leaking.

[Key words] pure titanium; magnetron sputtering; light-cured hard crown and bridge composite

纯钛烤塑以其操作简便、生物相容性好等优点近年来在固定修复中应用逐渐增多。但由于诸如耐磨性差、易变色及树脂与基底冠之间的微漏^[1-4]使其应用一直不如烤瓷广泛。近年研究^[5-9]发现, 树脂层变色和微漏主要由于基底冠金属离子渗出所致。TiSiN作为一种镀膜材料覆盖于纯钛表面, 具有金黄色外观并有助于阻止金属离子渗出^[7-9]。本实验通过纯钛表面磁控溅射镀制不同硅量的TiSiN膜层后与Solidex光固化树脂结合, 电子探针显微分析仪和扫

描电镜观察界面成分, 并测试TiSiN镀膜对树脂与纯钛基底剪切结合强度变化的影响。

1 材料和方法

1.1 实验材料与设备

纯钛TA2(宝鸡有色金属加工厂), Solidex烤塑专用树脂、Solidex光固化机(ShoFu公司, 日本), DK77型数控电火花线切割机(苏州华山机械有限公司), AGS万能材料试验机、8705电子探针显微分析仪和QH₂型扫描电镜(日本岛津公司), D/max-3A型X线衍射仪(丹东奥龙射线仪器有限公司), JGP560V磁控溅射设备(中国科学院沈阳科学仪器研制中

[收稿日期] 2007-07-02; [修回日期] 2007-10-09

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(39770805)

[作者简介] 尹路(1979-), 男, 福建人, 博士

[通讯作者] 郭天文, Tel: 029-84776252

心)。

1.2 磁控溅射试样制备及分组

数控电火花线切割机切割纯钛制备 10 mm × 40 mm × 10 mm 试样30个, 1 500号水砂纸抛光, 50 μm 氧化铝喷砂5 s, 丙酮超声清洗10 min。试样分3组, 每组10个, 1组为未镀膜组, 为不加硅片单纯镀制 TiN 薄膜, 另2组为9%Si 镀膜组和19%Si 镀膜组, 其中按硅质量分数不同分别将沉积时间设定为30 min (Si 为9%)和1 h (Si 为19%)。后2组分别应用磁控溅射设备涂层试样: 在钛基片上用射频反应磁控溅射沉积 SiN 扩散阻挡层, 溅射前用氩离子反溅射清洗, 功率为200 W, 气压为0.3 Pa, Ar 气流量20 sccm, 靶材为体积 10 mm × 10 mm × 1 mm 的硅(99.99%)。沉积工作气体为氮气和氩气混合气体(氮气与氩气之比为4 16, 氮流量为20%)。基片与靶之间距离为65 mm, 系统本身气压低于 5 × 10⁻⁵ Pa。

1.3 制备烤塑试件

3组试件均用5 mm 内径孔的双面胶带黏于 10 mm × 10 mm 金属基底表面上, 以便限定面积。再取内径10 mm、高5 mm 的铜环黏于胶带上, 用4号毛笔涂一层金属底胶, 干燥60 s 后用2号毛笔涂布 Solidex 糊剂型 A₃ 遮色树脂厚度5 mm。标准程序光固化处理3 min, 放置于37 ℃ 恒温水浴箱静置24 h。

1.4 剪切结合强度测试

将试件置于 AGS 万能材料试验机上, 剪切头下降速度1 mm/min, 以破坏时最大载荷除以粘接面积计算金属基底与树脂的剪切结合强度。

1.5 表面形貌观察及成分分析

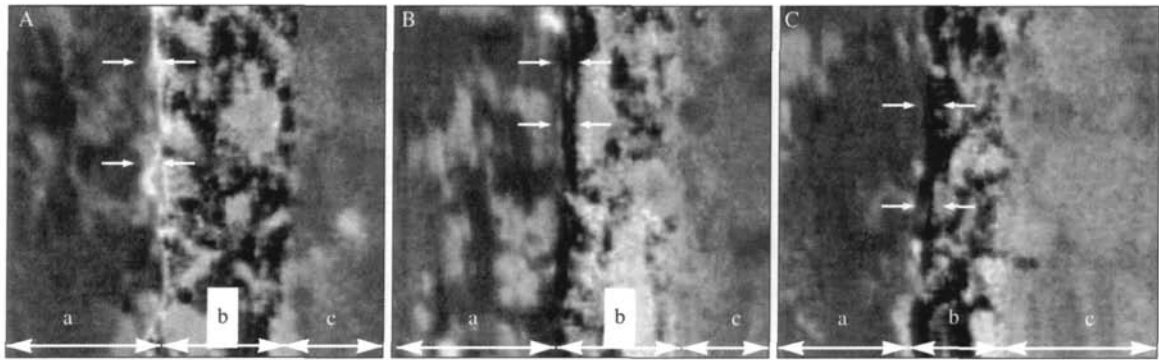
剪切后的试样用自凝树脂包埋, 正中切割断裂面, 分别应用电子探针显微分析仪和扫描电镜观察分析镀膜层-树脂界面成分和表面形貌。

1.6 统计方法

采用两因素方差分析和 t 检验对数据进行分析。

2 结果

3组试件剪切结合强度均较高, 其值分别为未镀膜组为 (18.70 ± 1.12) MPa, 9%Si 镀膜组为 (24.00 ± 1.22) MPa, 19%Si 镀膜组为 (27.30 ± 1.25) MPa。方差分析显示, 镀膜组结合强度优于未镀膜组 (P < 0.05), 镀膜组中提高的 Si 量增加了结合强度。图 1A 中箭头示未镀膜组在底胶与钛基体之间有一空隙, 图 1B、1C 在底胶与钛基体之间则被镀制的 TiSiN 充满。图 2、3 为不同硅量涂层 X 线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 图, 结果表明 SiN 涂层中的 Ti 以 TiN 形式存在, Si 以 TiSi₂ 或者 Si-N 化合物形式存在, N 则以 SiN、TiN 形式存在。



a: 钛基体; b: 金属底胶和镀膜层; c: Solidex 树脂; A: 未处理试件(箭头指向空隙); B, C: 不同硅量镀膜试件(箭头指向镀膜层)
图 1 镀膜层-树脂界面的表面形貌 SEM × 500

Fig 1 The micrographs of interface between Solidex and pure titanium SEM × 500

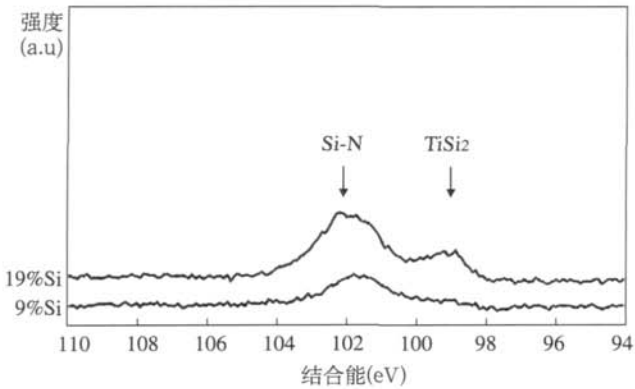


图 2 9%和19%硅量TiSiN涂层的Si的结合能XPS

Fig 2 XPS of Si binding energy in TiSiN with 9% and 19% Si

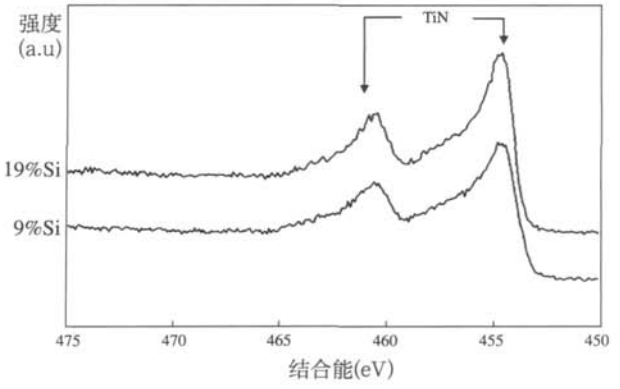


图 3 9%和19%硅量TiSiN涂层的Ti的结合能XPS

Fig 3 XPS of Ti binding energy in TiSiN with 9% and 19% Si

3 讨论

磁控溅射技术可以精确地不同金属上镀制均一底层材料且不需要高温就能达到^[9]。TiSiN涂层作为陶瓷相物质可以明显提高金属的硬度、耐腐蚀性及生物相容性^[10]。在微电子工程领域, Ti、Zr等耐热金属作为扩散阻挡层由于具有良好的综合性能, 因此有着广泛的研究和应用^[11]。

本实验中镀制TiSiN的纯钛试件与Solidex树脂的剪切结合强度明显大于未镀制TiSiN组。电子探针显微分析仪观察界面发现, 未镀膜组树脂与钛基体间存在一微隙, 可能未镀膜组剪切结合强度低于镀膜组与此有关。XPS分析镀膜组涂层中的Ti以TiN形式存在, Si以TiSi₂或者Si-N化合物形式存在, N则以SiN、TiN形式存在, 这与Kim等^[12]研究的结论一致, 镀膜组电子探针显微分析仪观察显示, Si元素向金属底胶中扩散。而Solidex烤塑金属底胶中本身即含有硅元素。涂层中的硅量高, 会有更多的非晶相SiN, 可以更有效地阻挡氧向Ti基体的扩散, 防止形成疏松多孔的氧化钛层, 可能对阻止微隙形成及预防金属离子渗出产生影响。涂层中随Si量增加时, 不仅SiN为非晶态, 而且TiN非晶化, TiN晶体量减少, Si量增加在一定程度上促进Ti-N的非晶化。非晶态的化合物因为无晶粒间界, 所以有很好的扩散阻挡作用, 因此非晶态的TiN结构的扩散阻挡作用强于晶态的TiN。

非晶态的化合物因为无晶粒间界, 所以有很好的扩散阻挡作用, 因此非晶态的TiN结构的扩散阻挡作用强于晶态的TiN。晶粒细化的TiN晶态结构的扩散阻挡作用也强于晶体结构粗大的TiN晶体。其原因可结合扩散阻挡层的缺陷密度分析。根据扩散阻挡层中的缺陷密度可以把扩散阻挡层分为3类: 1) 高密度缺陷的扩散阻挡层, 这种扩散阻挡层多为柱状晶, 有很多晶界和微孔洞缺陷, 扩散激活能低, 扩散常数大; 2) 中密度缺陷的扩散阻挡层, 此时扩散阻挡层中的微孔洞等表面缺陷减少, 主要缺陷为柱状晶的晶界, 扩散激活能有所提高, 扩散常数也相应减小; 3) 低密度缺陷的扩散阻挡层, 这种扩散阻挡层的晶粒为纳米级, 直接连通到基体的晶界减少, 扩散激活能进一步增加, 而且此时扩散到基体要穿过很多晶界, 使扩散到基体的距离增加, 阻碍扩散的作用增强, 扩散常数最小。本实验表明, 通过增加沉积时间, 也就是通过提高TiSiN涂层

中硅的量, 可减少涂层中氧的扩散通道并阻止钛表面金属离子渗出, 从而提高钛塑结合强度。本实验证实钛表面溅射TiSiN涂层是一种TiN晶体与非晶SiN的复合结构, 本实验条件下, 当TiSiN涂层硅为19%时钛塑结合强度最高。

[参考文献]

- [1] 邢文忠, 王贻宁, 陈小冬. 粘固剂色调及厚度对Solidex树脂颜色的影响[J]. 华西口腔医学杂志, 2007, 25(2): 153-155.
XING Wen-zhong, WANG Yi-ning, CHEN Xiao-dong. Effect of the shade and thickness of luting agent on the color of Solidex resin[J]. West China J Stomatol, 2007, 25(2): 153-155.
- [2] Arikawa H, Kanie T, Fujii K, et al. Optical and color stabilities of paint-on resins for shade modification of restorative resins[J]. Dent Mater J, 2004, 23(2): 155-160.
- [3] Yoshimoto N, Akasaka A, Warita K, et al. Study on color stability of composite resins for a facing crown polymerized with high output photo-curing unit[J]. Nihon Hotetsu Shika Gakkai Zasshi, 2005, 49(3): 488-497.
- [4] Soares CJ, Celiberto L, Dechichi P, et al. Marginal integrity and microleakage of direct and indirect composite inlays: SEM and stereomicroscopic evaluation[J]. Braz Oral Res, 2005, 19(4): 295-301.
- [5] Lakatos S, Rominu M, Negrutiu M, et al. The microleakage between alloy and polymeric materials in veneer crowns[J]. Quintessence Int, 2003, 34(4): 295-300.
- [6] Kaytan B, Onal B, Pamir T. Clinical evaluation of indirect resin composite and ceramic onlays over a 24-month period[J]. Gen Dent, 2005, 53(5): 329-334.
- [7] Ee YC, Chen Z, Wang WD, et al. Barrier property of TiSiN films formed by low frequency, high density inductively coupled plasma process[J]. Surface Coatings Technology, 2005, 198(3): 291-295.
- [8] Hsieh JH, Tan AL, Zeng XT. Oxidation and wear behaviors of Ti-based thin films[J]. Surface Coatings Technology, 2006, 201(2): 4094-4098.
- [9] Chung KH, Duh JG, Shin D, et al. Characteristics and porcelain bond strength of (Ti, Al)N coating on dental alloys[J]. J Biomed Mater Res, 2002, 63(5): 516-521.
- [10] Mezger PR, Creugers NH. Titanium nitride coating in clinical dentistry[J]. J Dent, 1992, 20(6): 342-344.
- [11] Chen HC, Tseng BH, Hsiung MP, et al. Titanium nitride diffusion barrier for copper metallization on gallium arsenide[J]. Thin Solid Films, 2003, 445(24): 112-117.
- [12] Kim YT, Jun CH, Kim DY. Barrier properties of TiN/TiSi₂ bilayers formed by two-step rapid thermal conversion process for Cu diffusion barrier[J]. Thin Solid Films, 1999, 347(2): 214-219.

(本文编辑 汤亚玲)