

改良型FUS-invest锆系铸钛冠桥专用包埋材料 对钛铸件表面反应层影响的研究

曹磊¹, 郭天文¹, 王有序², 杨瑟飞¹

(1.第四军医大学口腔医院 修复科, 陕西 西安 710032;

2.西北工业大学材料系 国家重点凝固实验室, 陕西 西安 710072)

[摘要] 目的 研究改良型FUS-invest锆系铸钛冠桥专用包埋材料对包埋铸造的纯钛铸件表面反应层的影响。方法 制备10 mm×10 mm×1 mm的纯钛铸件, 对其表面反应层进行能谱分析、金相观察及显微维氏硬度的测量。结果 金相观察可见反应层不明显, 富Si层难以分辨, 针状结晶层散在分布于表面钛基体之间, 其进入深度约55 μm; 能谱分析显示Si、Zr等元素含量随深度增加逐渐减少; 显微维氏硬度从表面至基体由高到低下降趋势明显, 距表面约75 μm以后与钛基体硬度值接近。结论 改良型FUS-invest锆系铸钛冠桥专用包埋材料铸造的纯钛铸件表面反应层由改良前85 μm降低为55 μm。

[关键词] 钛; 铸造; 氧化锆系; 包埋料

[中图分类号] R783.1 [文献标识码] A

Effects of the improved FUS-invest investment for zirconium-oxide titanium crown and bridge on the reaction layer CAO Lei¹, GUO Tian-wen¹, WANG You-xu², YANG Se-fei¹. (1. Dept. of Prosthodontics, College of Stomatology, The Fourth Military Medical University, Xi an 710032, China; 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Material Department, Northwestern Polytechnical University, Xi an 710072, China)

[Abstract] Objective To investigate the effects of the improved FUS-invest investment for zirconium-oxide titanium crown and bridge on the reaction layer. Methods 10 mm×10 mm×1 mm titanium castings were invested. Spectrum analysis was done to its reaction layer, the metallographic examination was observed and Vickers hardness was measured. Results The reaction layer was not obvious by the metallographic examination. The layer with plenty of Si was hardly detectable. The needle crystal layer diffused distribution on the surface of the titanium matrix. The depth was about 55 μm. Spectrum analysis showed that the contents of Si and Zr decreased as the depth increased. The microhardness, which obviously decreased from the surface to the matrix, tended to be equal with the hardness of the matrix after the depth reached 75 μm from the surface. Conclusion The thickness of the reaction layer of the improved FUS-invest investment for zirconium-oxide titanium crown and bridge was decreased to 55 μm from 85 μm, which was the thickness before improvement.

[Key words] titanium; cast; zirconium-oxide; investment

纯钛具有优良的生物相容性和物理、机械性能, 已日益广泛地应用于口腔修复领域^[1-2]。但是钛是一种高温下化学性质非常活泼的金属, 当加热到800℃以上时易与空气中的氧反应, 在熔融态时可与包埋材料中含有的Si、C、B、N等元素发生反应, 使钛铸件表面形成反应层, 并导致近表面的钛基体

金相结构发生改变^[3]。这类改变如果不能限制在一个合理的范围内将使表面硬度提高、脆性加大, 从而影响纯钛铸件的物理机械性能, 因此在钛铸造过程中始终要注意如何尽可能减少反应层的形成^[4-5]。除了铸钛机应采用真空浇铸以避免O、H等元素渗入钛基体形成间隙固溶现象外, 包埋材料成分的选择也是十分重要的。本课题组研发的FUS-invest包埋料中含有较多活性高的硅元素, 用以包埋、铸造完成钛铸件后发现, 硅元素进入钛基体的深度达350 μm, 对铸件的精度及机械性能均有一定的影响, 本课题对其进行了改良, 暂命名为改良型FUS-

[收稿日期] 2007-03-05; [修回日期] 2007-05-28

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(30171022)

[作者简介] 曹磊(1979-), 男, 陕西人, 硕士

[通讯作者] 郭天文, Tel: 029-84776252

invest 锆系铸钛包埋料。本实验对使用改良型包埋材料铸造的钛铸件表面反应层进行金相观察、能谱分析及显微维氏硬度的测量,为优化包埋材料提供依据。

1 材料和方法

1.1 实验材料及实验仪器

改良型FUS-invest 锆系铸造纯钛冠桥专用包埋料(本课题组研制);纯钛TA2(宝鸡有色金属加工厂)。

LZ-2型铸钛机(第四军医大学口腔医学院与洛阳四方机械厂联合研制),JSM-6460扫描电镜(日本电子有限公司),IX70+FV300型激光共聚焦扫描电子显微镜(Olympus公司,日本),INCAX-SIGHT能谱分析仪(Oxford公司,英国),401MVD显微硬度计(上海沃博特测量有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 试样制备 使用压蜡机压制10 mm×10 mm×1 mm的蜡片4片,竖铸道建立模组。用改良型FUS-invest包埋材料包埋,浇铸出纯钛4片,喷砂(50 μm Al_2O_3 、压力207 kPa、距离8 cm、15 s),在超声清洗机上用蒸馏水清洁10 min。挑选1片表面平坦、氧化层未被破坏的试样,调拌自凝树脂纵向包埋^[6]。显露端为非切割端。将包埋好的片状试样在粗砂轮上磨平,细砂轮细磨,水冷,洗净,吹干^[7]。依次用600、800、1 000、1 200、1 500号金相砂纸研磨检测面,换砂纸时试样旋转90°角,使与旧磨痕呈垂直方向,磨至旧磨痕完全消失,新磨痕均匀一致时为止。研磨时不可用力太重,每次时间也不可太长。将砂纸研磨好的检测面用丝绒抛光盘抛光,洗净,无水乙醇浸渍吹干。将抛光好的试样用腐蚀液(HF 1 mL, HNO_3 2 mL,水97 mL)棉球擦拭,去除污渍,清洗吹干,备用^[8]。

1.2.2 反应层金相观察 将制备好的金相试样置于显微镜的载物台上,使其平面与显微镜光轴垂直,移动载物台调至试样在台上的部位合适,调整焦距使成像清晰,分别观测较为理想的2个视野,用200倍总放大倍数照相。

1.2.3 反应层能谱分析 将试样放入载物箱抽真空,800倍镜下从表面随机选取一点向下延伸直至90 μm ,重点对可能引入的杂质元素Mg、Cl、Si、Zr、Al进行线性扫描,另从反应层中间部位选取一点,每向下间隔10 μm 选取一点,共5点进行点扫描,结果进行对比。结果中如果质量百分比在0.2%以下属于仪器误差范围,可忽略不计。

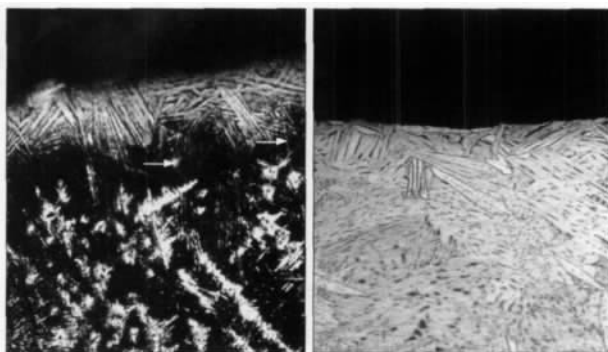
1.2.4 反应层显微维氏硬度测量 室温15℃,载荷

为0.5 N,保持时间为30 s,从表面以下30 μm 处开始作初始点,间隔30 μm 连续测量7个点,因60 μm 与90 μm 之间硬度值差别较大,增加75 μm 处测量。

2 结果

2.1 反应层的金相组织结构

由改良前后反应层金相组织结构图1可见,改良后反应层不明显,针状结晶层散在分布于表面钛基体之间,其进入深度约55 μm 。与改良前对比,富Si层难以分辨。



左:改良前富Si层明显(→为富Si层);右:改良后富Si层难以分辨

图1 反应层金相组织结构 激光共聚焦显微镜 ×200

Fig 1 Structure of the reaction layer by the metallographic examination confocal laser scanning microscopy ×200

2.2 反应层的能谱分析

反应层中除钛元素以外,主要含有O、Na、Mg、Al、Cl、K、Ca、Cr、Zr,其含量都随深度增加而逐渐减少。线性扫描(图2)与点扫描(表1、2)结果一致。

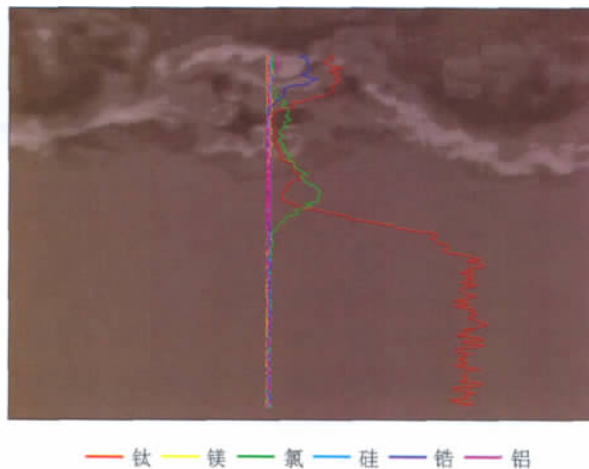


图2 反应层能谱分析线扫描结果

Fig 2 Linear scan of the reaction layer by spectrum analysis

2.3 反应层的显微维氏硬度

测量各点中,距离表面30 μm 时反应层的显微维氏硬度最大,其值为418.2 MPa,75 μm 以后的维氏硬度值较为恒定,为214.0~229.2 MPa(图3)。

表 1 反应层点扫描各元素质量百分比 (%)
Tab 1 Quality percentage of all elements were analysed by point scan (%)

光谱	各元素质量百分比									
	O	Na	Mg	Al	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Zr
光谱1	26.71	23.10	3.07	0.49	34.71	4.02	0.98	3.11	2.26	1.55
光谱2	45.67	7.90	7.07	0	11.60	3.61	1.64	18.44	3.95	0.11
光谱3	35.16	9.77	2.91	0	20.53	4.49	2.06	19.81	5.11	0.16
光谱4	24.71	2.05	1.08	0	0.91	0.52	0	70.13	0.38	0.21
光谱5	0	0	0	0	0	0	0	100.00	0	0

表 2 反应层点扫描各元素相对原子质量百分比 (%)
Tab 2 Atomic weight of all elements were analysed by point scan (%)

光谱	各元素相对原子质量百分比									
	O	Na	Mg	Al	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Zr
光谱1	42.14	24.33	3.06	0.44	23.71	2.49	0.59	1.57	1.05	0.62
光谱2	64.70	7.79	6.59	0	7.42	2.09	0.92	8.72	1.72	0.03
光谱3	54.92	10.62	2.99	0	14.47	2.87	1.29	10.34	2.46	0.04
光谱4	48.40	2.79	1.40	0	0.81	0.42	0	45.88	0.23	0.07
光谱5	0	0	0	0	0	0	0	100.00	0	0

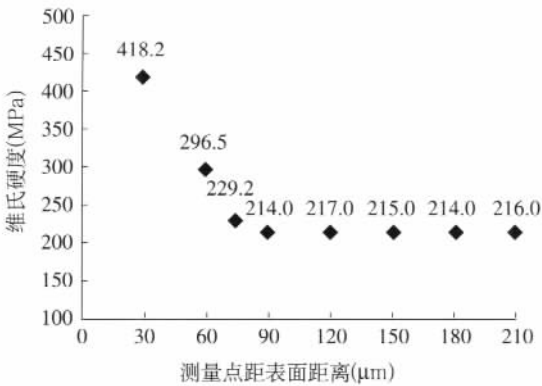


图 3 反应层断面上的显微维氏硬度散点分布图
Fig 3 Scattergram of the Vickers microhardness on the reaction layer section

3 讨论

改良型FUS-invest锆系铸钛包埋料是否能在一定程度上控制反应层的形成,可以通过对反应层成分的检测和形成厚度的测量及钛基体表面金相的改变方式等来评价^[9]。扫描电镜上的能谱分析部件能够实现元素的定量分析^[10];对材料金相的观察可以了解其相组成,进一步推测其物理性能和机械性能;当某些元素进入钛基体内部时会改变纯钛的显微硬度,硬度的改变与元素进入的深度相关,通过显微硬度的测量能够反应污染的厚度^[11]。

本实验试件制作过程,其铸造程序和实验条件与改良前的制作过程一致,尽量避免了因此而产生

的差别及对结果的影响。能谱分析发现,钛铸件表面具有O、Na、Mg、Al、Cl、K、Ca、Cr、Zr元素。推测Al元素来源于喷砂处理,Na、Mg、Cr元素来源于锆砂,Na、K、Ca等元素来源于超声蒸馏水清洗,Cl元素来源于包埋材料的粘接剂,Zr元素来源于包埋材料。从线性扫描结果看出这些元素的强度最大值都集中在40 μm以前,且强度随深度的增加而减弱。点扫描中每一点元素的含量与线性扫描强度分布一致。Cl元素尽管表面含量较高,但是随深度的增加很快下降,约在45 μm处很少,完全可以通过后期研磨抛光将其去除,因而推测对铸件性能影响不大。而且,今后可以通过改进粘接材料制作工艺来降低Cl元素含量。显微维氏硬度分析结果提示,反应层使钛表面硬度值提高,随着各种元素渗入钛基体深度的减少,钛表面的硬度值逐渐接近钛铸件本身,从而推测反应层大致厚度为75 μm。且试件表面硬度值由改良前距表面30 μm处的751 MPa(本课题组研制FUS-invest包埋料结果)降低到现在距表面30 μm处的418.2 MPa,降低了与钛基体硬度值(214~217 MPa)的差值,降低了材料的脆性,相对的提高了铸件的物理机械性能。从金相照片可以看到反应层以下钛的金相并没有本质上的变化;反应层不明显,富S层难以分辨;针状结晶层散在分布于表面钛基体之间,其进入深度约55 μm,且与改良前反应层厚度85 μm(本课题组研制FUS-invest包埋料结果)相比降低了近30 μm。可以推断改良型

FUS-invest 铸钛包埋材料不会对纯钛铸件的物理机械性能产生明显的影响。

改良型FUS-invest包埋料是在本课题组已研发的FUS-invest包埋料基础之上,通过提高粉料纯度对原始粉料熟化和改变粘接剂而研发的。其性能较改进前有了很大提高,特别是通过提高粉料中氧化锆的含量,在控制S元素渗入方面取得了满意的结果。关于此包埋材料钛铸件的适合性与物理机械性能研究将另文介绍。

[参考文献]

- [1] 郭天文. 口腔科用钛理论和技术[M]. 北京:人民军医出版社, 2005: 8, 28-29.
GUO Tian-wen. Theory and technique of dental titanium[M]. Beijing: People's Military Medical Press, 2005: 8, 28-29.
- [2] Watanabe I, Watanabe E, Yoshida K, et al. Effect of surface contamination on adhesive bonding of cast pure titanium and Ti-6Al-4V alloy[J]. J Prosthet Dent, 1999, 81(3): 270-276.
- [3] Wolf BH, Reitemeier BK, Schmidt AE, et al. In vitro testing of the bond between soft materials used for maxillofacial prostheses and cast titanium[J]. J Prosthet Dent, 2001, 85(4): 401-408.
- [4] Kikuchi H, Onouchi M, Hsu HC, et al. Titanium casting: The surface reaction layer of castings obtained using ultra-low-temperature molds[J]. J Oral Sci, 2001, 43(1): 27-33.
- [5] Miyakawa O, Watanabe K, Okawa S et al. Skin holes of titanium

casting[J]. Dent Mater J, 1993, 12(2): 171-181.

- [6] 杨瑟飞, 郭天文, 李晓军. 铸造工艺对钛冠桥精度影响的研究[J]. 华西口腔医学杂志, 2004, 22(1): 65-68.
YANG Se-fei, GUO Tian-wen, LI Xiao-jun. The effect of casting techniques on the accuracy of titanium crown and bridge[J]. West China J Stomatol, 2004, 22(1): 65-68.
- [7] 赵 鹃, 黄 旭, 赵云凤. 自制铸钛包埋材料包埋方法和铸模冷却方式的研究[J]. 华西口腔医学杂志, 2006, 24(5): 410-414.
ZHAO Juan, HUANG Xu, ZHAO Yun-feng. Research on investing methods and mold cooling methods of the self-made investment for pure titanium castings[J]. West China J Stomatol, 2006, 24(5): 410-414.
- [8] 陈石卿. 钛合金金相学[M]. 北京:国防工业出版社, 1986: 10-33.
CHEN Shi-qing. Subject of titanium metallographic[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1986: 10-33.
- [9] Kikuchi M, Takada Y, Kiyosue S, et al. Mechanical properties and microstructures of cast Ti-Cu alloys[J]. Dent Mater, 2003, 19(3): 174-181.
- [10] 朱 宜, 汪裕苹, 陈文雄. 扫描电镜图像的形成处理和显微分析[M]. 北京:北京大学出版社, 1991: 235-240.
ZHU Yi, WANG Yu-ping, CHEN Wen-xiong. Form and analysis of scanning electron microscope image[M]. Beijing: Peking University Press, 1991: 235-240.
- [11] Cai Z, Bunce N, Nunn ME, et al. Porcelain adherence to dental cast CP titanium: Effects of surface modifications[J]. Biomaterials, 2001, 22(9): 979-986.

(本文编辑 汤亚玲)

(上接第307页)

殆的有效方法,在牵引过程中要求牵引力线既经过上颌牙弓的阻力中心,又经过上颌复合体的阻力中心,沿此方向牵引将使上颌牙弓和上颌复合体沿牵引线产生平动,以发挥最大治疗效率^[3]。在临床上常采用沿殆平面向前下30°方向牵引,所用力值通常为单侧5 N。由于牵引方向为前下且牵引力较大,所以要求口内矫治装置有较高的固位能力,否则矫治器固位不良,将极大地影响前牵引治疗的效果。传统的前牵引口内装置只是加强了矫治器的后部固位,而在前牙区缺乏抵抗牵引所致脱落的固位装置,因此笔者在上颌前牙区制作横跨2个中切牙的箭头卡,前后3个箭头卡形成稳定的三角形,相互之间有制锁作用。经过临床验证,改良后前牵引矫治器大大增加了前牵引矫治的固位效果,从而保证了前牵引治疗的成功,是一种值得推广的方法。

综上所述,在传统的活动式前牵引矫治器上加做上颌中切牙间箭头卡,可以有效地避免牵引加力过程中矫治器向下脱位,提高了前牵引矫治器的治

疗效果。

[参考文献]

- [1] 项伟雄, 卢 萌, 施新华, 等. 快速扩弓结合方丝弓及前方牵引矫治骨性Ⅲ类错殆的临床分析[J]. 华西口腔医学杂志, 2002, 20(5): 353-355.
XIANG Wei-xiong, LU Meng, SHI Xin-hua, et al. Skeletal Class III malocclusion protraction headgear rapid palatal expansion Edgewise technique[J]. West China J Stomatol, 2002, 20(5): 353-355.
- [2] 詹淑仪. 口腔活动矫治器的应用[M]. 北京:人民卫生出版社, 1991: 140-143.
ZHAN Shu-yi. Practice of oral removable appliances[M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1991: 140-143.
- [3] 赵志河, 赵美英. 上颌复合体及上颌牙弓阻力中心位置的研究[J]. 口腔正畸学, 1994, 1(1): 25-26.
ZHAO Zhi-he, ZHAO Mei-ying. Study of the location of the centre of resistance of the maxillary complex and the upper dentition[J]. Chin J Orthodont, 1994, 1(1): 25-26.

(本文编辑 李 彩)