纯钛表面制备钛酸钡薄膜的技术参数研究

王慧，吴文慧，岳奇，陈浩哲，杨红光

（河北联合大学 口腔医学院，唐山 063000）

摘 要：目的 探讨在纯钛基片上制备钛酸钡薄膜的技术参数，为增强钛瓷结合强度奠定研究基础。**方法** 以碳酸钡和钛酸丁酯为原料，利用溶胶-凝胶法在纯钛基片上制备钛酸钡薄膜，对比不同浓度溶胶、不同干燥机制条件下制备的薄膜的质量。**结果** 180 ℃干燥、380 ℃热处理、升温速率 6 ℃/min 和 120 ℃干燥、300 ℃热处理、升温速率 3 ℃/min 两种条件相比，前一种条件制备的薄膜退火后开裂程度大。采用 0.3 mol/L 钛酸钡溶胶，在后一种条件下制备的薄膜基本完好，无裂纹；而采用 0.35 mol/L 钛酸钡溶胶，在相同条件下制备的薄膜裂纹较明显。**结论** 采用 0.3 mol/L 钛酸钡溶胶，在 120 ℃干燥、300 ℃热处理、升温速率 3 ℃/min 的条件下制备薄膜，薄膜质量最佳。

关键词： 纯钛基片；钛酸钡薄膜；溶胶-凝胶法；制备参数

中图分类号： TG174.45 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2013)06-0069-04

Technical Parameters of Preparation of Titanate Thin Films on Titanium Surface

WANG Hui, *WU Wen-hui*, *YUE Qi*, *CHEN Hao-zhe*, *YANG Hong-guang*

(School of Stomatology, Hebei United University, Tangshan 063000, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the technical parameters of barium titanate thin films prepared on titanium substrate, and to lay research base for the enhancement of the bonding strength of titanium porcelain. **Methods** Using barium carbonate and butyl titanate as raw materials, the sol-gel method was applied to prepare barium titanate films on titanium substrates, and then the quality of films prepared under different concentrations of sol and different drying mechanisms was compared. **Results** Comparing the two conditions: 1) 180 ℃ drying, 380 ℃ heat treatment with a heating rate of 6 ℃/min, and 2) drying at 120 ℃, 300 ℃ heat treatment with a heating rate of 3 ℃/min, the film prepared under the former condition showed large degree of cracking after annealing. Using 0.3 mol/L barium titanate sol, the film prepared under the latter condition was basically intact, without cracks, while when 0.35 mol/L barium titanate sol was used, the film prepared under the same conditions showed obvious cracking. **Conclusion** The optimal conditions for preparing high-quality films were: 0.3 mol/L barium titanate sol, dried at 120 ℃, 300 ℃ heat treatment with a heating rate 3 ℃/min.

KEY WORDS: titanium substrate; barium titanate films; sol-gel method; preparation parameters

金属烤瓷修复体目前已被广泛应用于口腔临床修复。纯钛比重小，硬度适中（介于牙釉质和牙本质之间），对核磁共振检查影响极小，且具有良好的生物相容性，价格远低于贵金属，因此备受关注。纯钛烤瓷修复体的主要问题在于钛瓷结合力偏低[1]，会导致崩瓷现象的发生，这限制了其临床应用。钛瓷结合主要依

收稿日期： 2013-07-20；**修订日期：** 2013-08-22

Received：2013-07-20；**Revised**：2013-08-22

作者简介： 王慧（1988—），女，内蒙古人，硕士研究生，主要研究方向为口腔材料学。

Biography: WANG Hui(1988—), Female, from Inner Mongolia, Graduate student, Research focus: dental materials science.

靠化学结合,钛的氧化行为是影响钛瓷结合力的主要因素。在瓷熔覆温度下,钛表面会形成疏松多孔、附着较差的氧化膜,影响钛瓷结合[2]。有研究表明[3—5],可以通过加入中间介质改性钛表面,从而提高钛瓷结合强度。

加入中间涂层的方法有磁控溅射、氮化处理以及溶胶-凝胶等技术。溶胶-凝胶法因反应温度低、操作简单、反应过程容易控制、粒度分布均匀细小等一系列优点,受到人们青睐。有文献报道,利用溶胶-凝胶法制备二氧化硅薄膜可以增强钛瓷结合强度[6]。文中通过溶胶-凝胶法在纯钛表面制备钛酸钡涂层,探讨钛酸钡涂层增强钛瓷结合强度的可行性,并探索制备薄膜的技术参数。

1 实验

1.1 纯钛基片制备

用 Symbion Cast NSC92 型牙科专用铸钛机制作 25 mm×3 mm×0.6 mm 铸型纯钛基片,之后用金钢砂磨床研磨至 25 mm×3 mm×0.5 mm,再用 120 μm Al_2O_3 颗粒进行喷砂处理。喷砂钝化采用 LNDP-1111 型笔式喷砂机,条件为:压力 200 kPa,喷枪距试件表面 1 cm,时间 5 min。钝化后,经热蒸汽清洗 5 min,室温下吹干,待用。所用铸造纯钛由北京齿科材料公司提供。

1.2 溶胶制备

以碳酸钡和钛酸丁酯为原料,冰乙酸为溶剂。先用 79-1 加热磁力搅拌器将冰乙酸加热至 80 ℃,再将一定量的碳酸钡溶于热乙酸中,充分搅拌至溶液清澈,自然冷却至室温后,加入与碳酸钡等物质的量的钛酸丁酯,并不停搅拌。为了防止钛盐水解沉淀,在上述溶液中加入适量的稳定剂乙酰丙酮,乙酰丙酮的量根据空气的湿度和温度作适当调节,通常占溶液总体积的 0.4% ~0.6%。在得到均匀、透明的溶液后,加入适量冰乙酸调节溶液钛酸钡浓度至 0.30 ~0.35 mol/L,即得溶胶。

以上所用试剂均为分析纯。

1.3 薄膜制备及工艺的确定

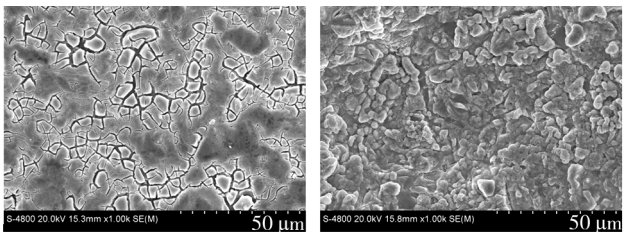
将纯钛基片依次在丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗各 10 min,吹干,待用。通过匀胶技术,采用 KW-4A 型匀胶机在纯钛基片上涂敷钛酸钡湿膜,匀胶速度为 3000 r/min,匀胶时间为 20 s。在两种条件下进行干燥和热处理:条件一,先 180 ℃干燥 15 min,再 380 ℃热处理 30 min,升温速率 6 ℃/min,自然冷却;条件二,先 120 ℃干燥 15 min,再 300 ℃热处理 30 min,升温速率 3 ℃/min,自然冷却。重复涂膜、干燥和热处理的过程,直至得到所需厚度,最后将制备好的薄膜在 700 ℃下退火 40 min。干燥使用 202-00A 台式干燥箱(北京中兴伟业仪器有限公司),热处理使用 SR-JX-5-13 型高温箱式电炉控制箱(天津市泰斯特仪器有限公司)。通过 S-4800 扫描电镜观察钛酸钡薄膜的表面形貌,比较这两种条件下所得薄膜的质量,选择适宜的条件参数。

将浓度 0.30,0.35 mol/L 的溶胶分别编号为 A 和 B,采用上述得出的适宜条件制备一、二、三层薄膜,编号为 A1,A2,A3 与 B1,B2,B3。通过扫描电镜观察钛酸钡薄膜的表面形貌、薄膜与纯钛基片的结合情况,测定薄膜厚度,进行薄膜表面能谱分析,从而确定制备良好薄膜的技术参数。

2 实验结果

2.1 薄膜的微观形貌

图 1 对比了两种干燥机制所得薄膜的微观形貌。可见在 180 ℃干燥,380 ℃进行热处理,升温速率为 6 ℃/min 条件下制备的薄膜裂纹多,并且裂纹的间隙大;在 120 ℃干燥,300 ℃进行热处理,升温速率为 3 ℃/min 条件下制备的薄膜基本完好,没有裂纹。



a 条件一 b 条件二

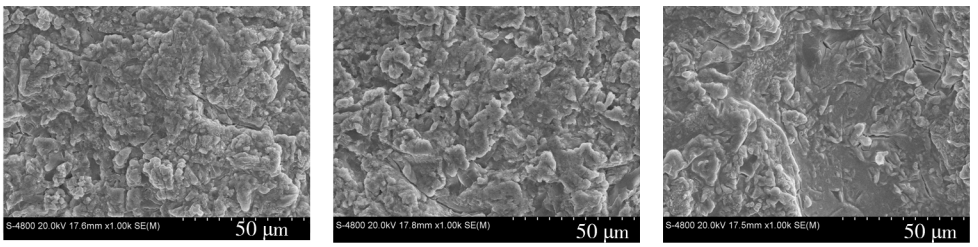
图 1 两种干燥机制下的薄膜微观形貌

Fig. 1 Microscopic morphology of film under two kinds of drying mechanism

采用条件二制备 A1,A2,A3 与 B1,B2,B3 薄膜,其微观形貌分别见图 2 和图 3。从图 2 可见,用 0.3 mol/L 钛酸钡溶胶制备薄膜时,一层薄膜几乎没有裂纹,二层薄膜有微小裂纹,三层薄膜可见到明显的裂纹。从图 3 可见,用 0.35 mol/L 钛酸钡溶胶制备薄膜时,一层薄膜几乎没有裂纹,二、三层薄膜可以看到明显的裂纹。由此表明,层数越多,溶胶浓度越大,则裂纹越明显。表 1 为几种薄膜的厚度($x \pm s, n=3, x$ 代表均数,s 代表标准差,n 代表样本数)。

2.2 薄膜的能谱分析

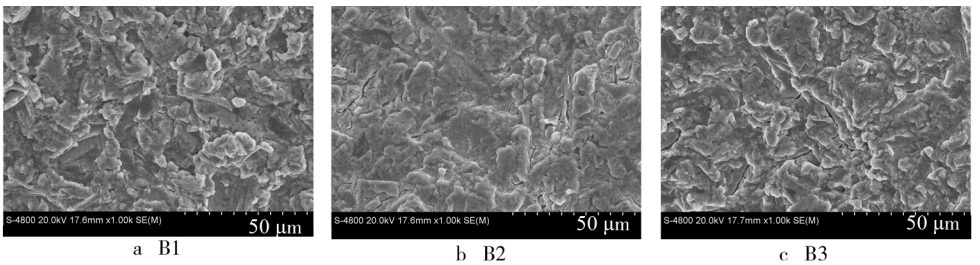
图 4 为两种浓度溶胶制得的钛酸钡薄膜的能谱分析结果。经分析可知,0.30,0.35 mol/L 钛酸钡溶胶制备的薄膜中,钡元素的质量分数分别为 6.03% 和 8.71%。



a　A1　　b　A2　　c　A3

图 2　0.30 mol/L 的钛酸钡溶胶制备的薄膜

Fig. 2 Thin films prepared by 0.30 mol/L barium titanate sol



a　B1　　b　B2　　c　B3

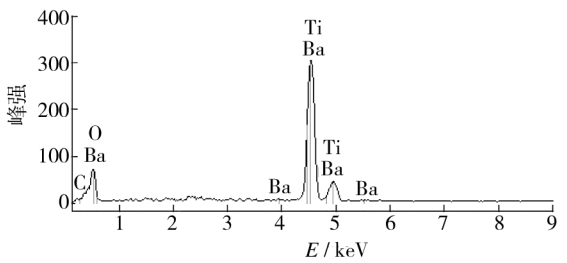
图 3　0.35 mol/L 的钛酸钡溶胶制备的薄膜

Fig. 3 Thin films prepared by 0.35 mol/L barium titanate sol

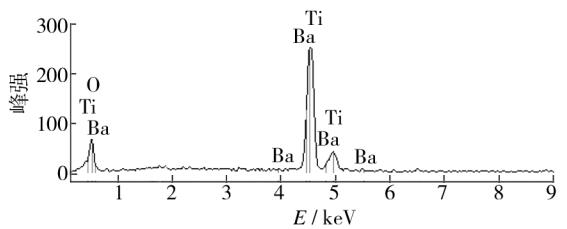
表 1　不同浓度溶胶制备的钛酸钡薄膜厚度

Tab. 1 Thickness of films prepared with different concentrations of barium titanate sol

溶胶浓度 /(mol · L^{-1})	厚度/μm		
	一层	二层	三层
0.30	1.87±0.01	3.54±0.01	5.33±0.01
0.35	2.16±0.01	4.73±0.01	6.96±0.01



a　0.30 mol/L钛酸钡溶胶制备的薄膜



b　0.35 mol/L钛酸钡溶胶制备的薄膜

图 4　不同浓度溶胶制备的钛酸钡薄膜能谱分析

Fig. 4 Spectrum analysis of thin films prepared by different concentrations of barium titanate sol

3　讨论

3.1　薄膜制备方法的选择

溶胶-凝胶法是将合适的有机或无机盐配制成溶液,然后加入能使之成核、凝胶化的溶液,控制凝胶化过程,得到具有球形颗粒的凝胶体,并经一定温度煅烧、分解,得到所需物相的方法。其优点是:1)由于所用原料首先被分散到溶剂中而形成低黏度的溶液,因此可以在很短的时间内获得分子水平的均匀性,在形成凝胶时,反应物之间很可能是在分子水平上被均匀地混合;2)由于经过了溶液反应步骤,因此很容易均匀、定量地掺入一些微量元素,实现分子水平上的均匀掺杂;3)固相反应时组分扩散是在微米范围内,与之相比,溶胶-凝胶体系中组分的扩散一般认为是在纳米范围内,因此化学反应将更容易进行,而且合成温度较低;4)选择合适的条件可以制备各种新型材料[7—8]。所以,本实验中利用溶胶-凝胶法制备钛酸钡薄膜。

3.2　薄膜成分的确定

由于纯钛基片中主要成分是钛,而 Duceratin Kiss 瓷粉中含有钡,因此文中选择钛酸钡作为两种材料的中间介质。

钛酸钡溶胶的浓度受反应物、溶剂、螯合剂等的影响。反应物一般采用碳酸钡、醋酸钡和钛酸丁酯,本文选择碳酸钡和钛酸丁酯。溶剂对溶胶-凝胶合成过程中的影响,是通过烷基团的取代反应或其它基团的取代络合反应来实现的,即通过烷基团等的斥电性、空阻效应和络合能力来影响金属醇盐的水解和缩聚程度[9—10]。常用的溶剂是冰醋酸,它对许多醇盐及无机盐都有良好的溶解性,可以明显延长凝胶化时间,而且冰醋酸和钛的醇盐能发生络合反应。此外,传统方法制备的 Ba-Ti 溶胶稳定存在的时间短,黏度大,添加螯

合剂能使溶胶的稳定期延长,对于调节黏度、增加溶胶透明度以及改善薄膜的烧结性能都很有利,常用的螯合剂为乙酰丙酮。

3.3 热处理温度及速率对薄膜的影响

实验中采用了两种不同的干燥机制。条件一制备的薄膜有明显裂纹,条件二制备的薄膜则基本完好。在热处理过程中,有机物前驱体的缩聚使薄膜变硬,蒸发使其致密,提高蒸发速度有利于形成致密的薄膜,但蒸发过快,由于大量有机物、有机溶剂的排除,薄膜会产生急剧收缩,引起内应力,导致开裂,使得薄膜不均匀,留下孔洞和裂纹,因此采用较低的升温速率能防止薄膜开裂。并且溶胶-凝胶法制备薄膜的致密度依赖于分子级产物的结构、缩聚和蒸发的相对速率等几个方面,提高蒸发速率有利于形成致密的薄膜,但是蒸发过快容易造成薄膜不均匀、开裂及形成大量孔洞。由此说明,不管是干燥时的温度,还是进行热处理时的温度,过高都会导致薄膜开裂。

3.4 溶胶浓度对薄膜的影响

溶胶的浓度是在制备过程中通过冰乙酸调节的,浓度增大,制备的薄膜随之增厚,进行热处理时,较厚的薄膜更容易开裂。在制备溶胶的过程中还发现,当溶胶的浓度超过 0.4 mol/L 时,静置 24 h 后会产生大量的白色絮状沉淀,不能形成稳定的溶胶,说明碳酸钡的冰醋酸溶胶呈过饱和状态。本实验中制备的 0.30,0.35 mol/L 的溶胶稳定性较好。

利用两种浓度溶胶制备的薄膜相比较,0.3 mol/L 溶胶制备的薄膜质量更优。不过,溶胶浓度对钛瓷结合强度的影响有待后期研究。

4 结论

采用 0.3 mol/L 的钛酸钡溶胶,在 120 ℃干燥,300 ℃热处理,升温速率为 3 ℃/min 的条件下所制备的薄膜最佳。质量好的薄膜能否提高钛瓷结合强度,还有待进一步论证。

参考文献

[1] SUANSUWAN N,SWAIN M V. Adhesion of Porcelain to Titanium and a Titanium Alloy[J]. Journal of Dentistry,2003,31(7):509—518.

[2] TROIA M G J,HENRIQUES G E,MESQUITA M F,et al. The Effect of Surface Modifications on Titanium to Enable Titanium-porcelain Bonding [J]. Dent Mater,2008,24(7):28—33.

[3] 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.
ZHANG Hui,GUO Tian-wen,SONG Zhong-xiao. Sputtering ZrSiN Coating on Titanium Porcelain Bonding Strength [J]. Materials Science and Engineering,2006,35(4):593—595.

[4] 熊美萍,蔡玉惠,袁广银. 氮化处理对钛瓷结合强度的影响[J]. 铸造技术,2005,26(12):1141—1144.
XIONG Mei-ping,CAI Yu-hui,YUAN Guang-yin. Nitrided Titanium Porcelain Bonding Strength[J]. Foundry Technology,2005,26(12):1141—1144.

[5] 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.
ZHOU Shu,WANG Yu,ZHANG Fei-min,et al. Nanometer Silicon Coating on Titanium Porcelain Bonding Strength[J]. West China Journal of Stomatology,2009,27(3):276—279.

[6] 殷明志,姚熹,吴小清. 纳米多孔二氧化硅薄膜的制备及性能[J]. 材料研究学报,2003,17(2):220—224.
YIN Ming-zhi,YAO Xi,WU Xiao-qing. Nanoporous Silica Film Preparation and Properties[J]. Journal of Materials Research,2003,17(2):220—224.

[7] 朱东生,赵朝晖,吴会军,等. 溶胶-凝胶法制备纳米薄膜材料的研究进展[J]. 材料导报,2003,17(专辑):53—55.
ZHU Dong-sheng,ZHAO Zhao-hui,WU Hui-jun,et al. Sol-gel Technique for Preparing Thin Film Materials Research Progress[J]. Materials Review,2003,17(special edition):53—55.

[8] 于志伟,谈国强. 溶胶-凝胶法制备薄膜[J]. 陶瓷,2006(10):39—42.
YU Zhi-wei,TAN Guo-qiang. Sol-gel Preparation Film[J]. Ceramics,2006(10):39—42.

[9] 龚健,陶明德. 溶胶-凝胶法制备 $BaTiO_3$ 系薄膜[J]. 功能材料,1998,29(4):348—352.
GONG Jian,TAO Ming-de. Preparation of $BaTiO_3$-based Thin Film by the Sol-gel Processes[J]. Journal of Functional Materials,1998,29(4):348—352.

[10] 黄元龙,赵光明. 溶剂、催化剂对 TiO_2 溶胶-凝胶过程的影响[J]. 功能材料,1997,28(1):37—41.
HUANG Yuan-long,ZHAO Guang-ming. Effects of Solvent and Catalyst on Process of TiO_2 Sol-gel[J]. Journal of Functional Materials,1997,28(1):37—41.