

## 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 °C 干燥、380 °C 热处理、升温速率 6 °C/min 和 120 °C 干燥、300 °C 热处理、升温速率 3 °C/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 °C 干燥、300 °C 热处理、升温速率 3 °C/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 °C drying, 380 °C heat treatment with a heating rate of 6 °C/min, and 2) drying at 120 °C, 300 °C heat treatment with a heating rate of 3 °C/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 °C, 300 °C heat treatment with a heating rate 3 °C/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<sup>[1]</sup>, 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<sup>[2]</sup>。有研究表明<sup>[3-5]</sup>,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<sup>[6]</sup>。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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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

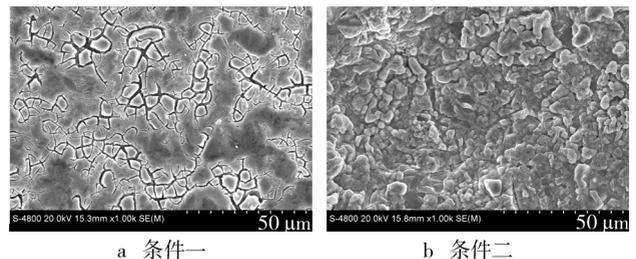
热处理的过程,直至得到所需厚度,最后将制备好的薄膜在 700 ℃下退火 40 min。干燥使用 202-00A 台式干燥箱(北京中兴伟业仪器有限公司),热处理使用 SR-JX-5-13 型高温箱式电炉控制箱(天津市泰斯特仪器有限公司)。通过 S-4800 扫描电镜观察钛酸钡薄膜的表面形貌,比较这两种条件下所得薄膜的质量,选择适宜的条件参数。

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( $\bar{x} \pm s, n=3, \bar{x}$  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%。

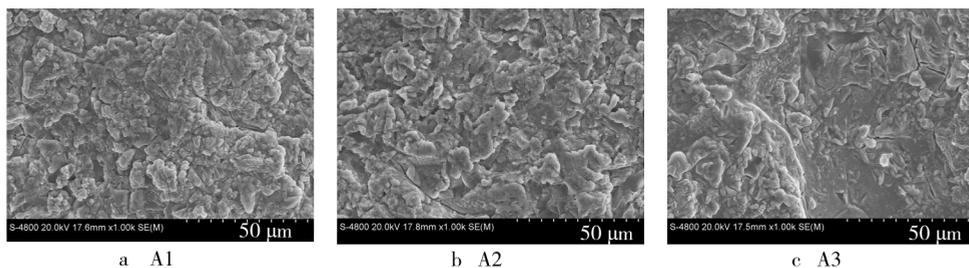


图 2 0.30 mol/L 的钛酸钡溶胶制备的薄膜

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

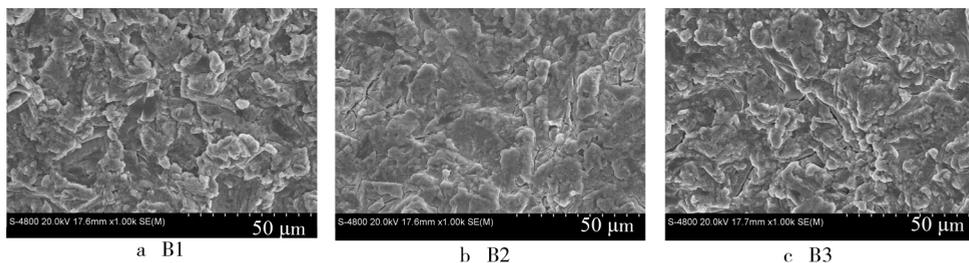


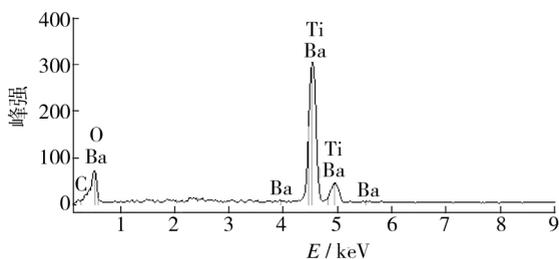
图 3 0.35 mol/L 的钛酸钡溶胶制备的薄膜

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

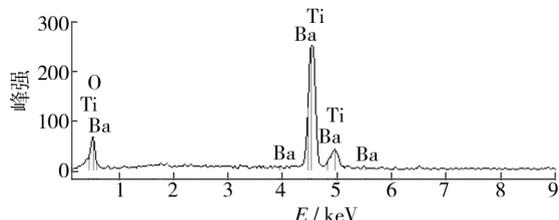
表 1 不同浓度溶胶制备的钛酸钡薄膜厚度

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

溶胶浓度 $/(mol \cdot L^{-1})$	厚度/ $\mu m$		
	一层	二层	三层
0.30	$1.87 \pm 0.01$	$3.54 \pm 0.01$	$5.33 \pm 0.01$
0.35	$2.16 \pm 0.01$	$4.73 \pm 0.01$	$6.96 \pm 0.01$



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<sup>[7-8]</sup>。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<sup>[9-10]</sup>。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 °C 干燥,300 °C 热处理,升温速率为 3 °C/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<sub>3</sub> 系薄膜[J]. 功能材料, 1998, 29(4): 348—352.  
GONG Jian, TAO Ming-de. Preparation of BaTiO<sub>3</sub>-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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> Sol-gel [J]. Journal of Functional Materials, 1997, 28(1): 37—41.