## ·基础与临床研究·

# 复合纳米金膜技术增强牙科钛瓷结合的基础研究

李 宁 骆小平 高飞

(南京大学医学院附属口腔医院修复科,南京 210008)

【摘要】目的 利用离子多层自组装技术在纯钛表面沉积复合纳米金膜并烧结专用钛瓷粉,探讨该技术对钛瓷之间结合强度的影响。方法 根据 ISO 9693 要求制备预成纯钛试件 20 个,沉积纳米金膜为实验组 (AuS);非沉积纳米金膜为对照组 (S),每组 10 个钛瓷标准试件。运用场发射扫描电镜 (FE-SEM) 观察钛试件沉积纳米金膜后的表面形态以及钛瓷结合界面的微观形貌。三点弯曲法测定钛瓷结合强度,并进行统计学分析。体视显微镜观察钛瓷界面的断裂模式。电子探针 (EMP) 检测结合界面上 Au 元素的分布情况。结果 AuS 组的钛瓷结合强度 (36.24±3.64) MPa 明显高于 S 组的钛瓷结合强度 (30.78±3.83) MPa, P<0.05。FE-SEM 观察显示:钛表面沉积纳米金颗粒后形成了均匀、致密的复合纳米金膜。电镜观察结合界面显示,AuS 组钛瓷结合界面连续而紧密,体视显微镜观察断裂模式以混合断裂为主;对照组钛瓷结合界面可见明显的裂隙,偶有气泡,断裂模式以界面断裂为主。EMP 检测结果显示:结合界面上可见 Au 元素分布,纳米金颗粒在烧结过程中团聚成簇后沿钛瓷结合界面呈带形分布,在粘接瓷底部呈点状弥散。结论 在本研究条件下,纯钛表面沉积复合纳米金膜可显著提高 Super porcelain Ti-22 专用钛瓷粉与预成纯钛试件之间的结合强度。

【关键词】 钛 复合纳米金膜 瓷 弯曲结合强度 DOI: 10.11752/j.kqcl.2014.03.02

# A basic study on improving dental titanium-ceramic bonding by Au nanoparticle film deposition technique

#### Li Ning Luo Xiaoping<sup>\*</sup> Gao Fei

(Department of Prosthodontics, School of Stomatology, Nanjing University & Nanjing Stomatological Hospital, Nanjing 210008)

[Abstract] Objective Depositing nano-gold films on the pure titanium substrate by ionic self-assembled mutilayers technique (ISAM) and sintering a special titanium porcelain powder, the study was aim to investigate the effect of the deposited nanogold composite films on the adhesion of porcelain to titanium. Methods Twenty pure titanium specimens were prepared according to ISO 9693 requirement. Grouped according to whether or not depositing composite nano-gold film, nano-gold film deposited pure titanium specimens as the experimental group (AuS); non-nanogold gold film deposited specimens as the control group (S), each group has 10 standard specimens. Field emission scanning electron microscope(FE-SEM) was used to observe the surface morphology of titanium specimen after depositing composite nano-gold films, and further observe the microstructure of the interface between titanium and porcelain after sintered. The titanium-porcelain bonding strength was assessed by three point bending method and statistical analysis. The titanium - porcelain fracture mode of the specimens was determined by Stereoscopic microscope. The distribution of the Au element on the interface of titanium-porcelain

119

基金项目: 江苏省 "333 工程" 培养资金资助项目(2010-27-180)

通信作者: 骆小平, E-mail: l\_xiaoping@yahoo.com

was detected by electron microprobe (EMP). **Results** The titanium-porcelain bonding strength of nano-gold film deposited group was significantly higher than those of the undeposited group  $[(36.24\pm3.64) \text{ MPa} \text{ and } (30.78\pm3.83) \text{ MPa}, P < 0.05]$ . FE-SEM illustrated that the surface of the nano-gold deposited group formed a uniform, dense composite nano-gold film. Stereomicroscope and SEM images showed that the titanium-porcerlain interface of AuS group was continuous and closely, the fracture mode was given priority to mixed mode fracture; while the interface of S group had an obviously crack and occasional bubble, the fracture mode was given priority to interfacial fracture. Small, white spots of gold particles could be detected along the titanium-porcelain bonding interface by electron microprobe (EMP). **Conclusions** Under the conditions of the present study, composite nano-gold films deposited on the pure titanium surface can significantly improve the bonding strength between the Super porcelain Ti-22 special titanium porcelain powder and the preformed titanium specimens.

[Key words] Titanium Composite nano-gold films Porcelain Bending strength

钛具有优良的生物相容性、耐腐蚀性,高的 比强度,低的密度及导热率,与其他金属和合金 相比,更具有保护牙髓、避免冷热刺激的作用, 被认为是制作金属烤瓷修复体的理想金属材料<sup>[1]</sup>。 然而,由于纯钛在铸造和高温烤瓷的过程中表面 会产生一层结合力差、厚且脆硬的氧化层<sup>[24]</sup>,导 致钛瓷间的结合力与传统金瓷结合力相比仍较低。 因此,为了避免钛表面过厚氧化层对钛瓷结合力 的影响,已经有研究通过喷砂<sup>[5]</sup>、碱浴<sup>[6]</sup>、酸蚀<sup>[7]</sup> 等方法去除铸造过程中钛表面形成的氧化层,从 而增强了钛瓷间的结合力。同时也有研究表明<sup>[8,9]</sup>, 钛表面金涂层可以有效控制烤瓷烧结过程中形成 的氧化膜的厚度,并在结合界面形成 Au<sub>2</sub>Ti 金属间 化合物,产生化学结合,从而提高钛瓷结合力。

离子自组装多层技术(Ionic Self-assembled Multilayers, ISAM)是利用离子间的静电相互作用力层层自组装形成薄膜,它所能应用的成膜基底的种类几乎不受限制,例如玻璃、硅片、金属、有机分子、无机分子,甚至细胞表面都可作为成膜基底<sup>10]</sup>。将经过清洗和表面处理的基底浸泡于带有某种电荷的聚电解质溶液A中,使基底表面带上正电荷或负电荷,然后将带有电荷的基底浸泡于带有相反电荷的聚电解质溶液B中,清洗干燥后形成第一个单层;再将基底浸泡于溶液A中,使溶液A中的离子吸附在第一个单层之上,清洗干燥后形成第一个双层;如此反复交替沉积,即可形成所需层数的多层薄膜<sup>[11]</sup>。

纳米材料颗粒粒径小,表面张力大,表面结

合能高,具有不饱和性,所以表现出极强的化学 活性,易与瓷及金属表面的氧发生键合作用。本 实验旨在利用 ISAM 技术在预成纯钛表面沉积一 定厚度的复合纳米金膜使钛表面改性,并测试该 技术对钛专用瓷粉与纯钛结合强度的影响,以期 探讨采用复合纳米金膜作为钛瓷的中间层进而增 强钛瓷结合强度的可行性。

#### 1 材料和方法

#### 1.1 主要材料和设备

钛专用瓷粉: S(Super porcelain Ti-22, Noritake, 日本),氯金酸(HAuCl<sub>3</sub>.HCl.4H<sub>2</sub>O,上海试剂厂,中 国), PAH (Poly Allylamine Hydrochloride, Mw ≈ 58000, SIGMA-ALDRICH),加热磁力搅拌器 (C-MAG HS<sub>4</sub> digital, IKA,德国),氧化铝喷砂 剂(Dentsply,美国),笔式喷砂机(Easyblast, Bego,德国),烤瓷炉(Dentsply,美国),万能测 试机(Synergie 100, MTS Systems,美国),体视 显微镜(SMZ 1500, Nikon,日本),场发射扫描 电镜(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, S-4800, Hitachi,日本),电子探针(Electron microprobe, EMP, JXA-8100,日本)

#### 1.2 实验方法

1.2.1 胶体金的制备 胶体金是以柠檬酸钠为还 原剂和稳定剂,还原氯金酸得到的<sup>[12]</sup>。实验中用 到的玻璃器皿都要在 piranha 酸中预浸泡 5min,然 后用去离子水冲洗风干备用。取 100ml 氯金酸溶液 (wt%=0.01%) 置于 250ml 锥形瓶中在磁力加热搅 拌器上剧烈磁搅拌(转速 n=1200 r/min)加热至沸腾;再加入 0.6ml 柠檬酸钠溶液(wt%=0.1%),在 350℃下持续加热磁搅拌至颜色稳定;静置自然冷却,即得到透明无沉淀的粒度约为 30~50nm 的胶体金。

1.2.2 试件制备和表面处理 按 ISO 9693 标准运 用慢速切割机,将锻造纯钛板 (25.0mm×3.0mm× 0.5mm) 切割制备试件 20 个,于蒸馏水中用碳化硅 砂纸由粗到细 (280 目、400 目、600 目)湿润打磨, 去除表面污染层,仅暴露试件中间 8.0mm×3.0mm 部分,用 100 µ m 氧化铝颗粒,O.2 MPa 压力下对 暴露部分往复喷砂 20 次,喷头与试件表面呈 45° 角,距离 10mm,丙酮、无水乙醇、去离子水依次 超声清洗 5min,置空气中自然干燥。

1.2.3 表面纳米金膜的沉积与观察 在 ISAM 过 程中,胶体金作为聚阴离子溶液,PAH 作为聚阳 离子溶液。随机取 1.2.2 中处理好的试件 10 个, 用防静电平嘴镊子夹持试件依次浸于聚阳离子与 聚阴离子溶液中各 5min,分别于去离子水中快速 冲洗并风干后即形成第一层膜。如此反复,沉积 10 次,形成预计厚度为 0.3 μ m~0.5 μ m 的纳米金 膜。将完成的试件随机抽取 1 个,FE-SEM 观察纳 米金膜形貌。

1.2.4 烤瓷烧结及结合界面观察 将 1.2.3 中已沉 积纳米金膜的试件(包含 1.2.3 中进行 FE-SEM 观 察纳米金膜形貌的 1 个试件)分别置于真空烤瓷炉 内 450℃下真空烧结 30s。然后将所有的试件均依 次烧结粘结瓷、遮色瓷、体瓷并进行自上釉烧结。 从烧结完成的试件中,每组随机抽取 2 个,环氧 树脂包埋,显露钛瓷结合界面,金相制备后在无 水乙醇、去离子水中超声清洗 5min。抛光面喷碳后, 使用 FE-SEM 观察钛瓷结合界面,结合 EMP 检测 结合界面 Au 元素分布情况。

**1.2.5** 三点弯曲测试及断裂模式观察 将每组剩余的完整试件置于万能测试机上,三点弯曲法测试钛瓷结合力 F,根据公式 FS=K×F(MPa) 计算弯曲强度,K为常数,与试件金属厚度及金属杨氏弹性模量相关,本实验 K 值为 4.7,FS 为弯曲强度,即结合强度。利用体视显微镜放大 7.5 倍观察已断裂试件的钛瓷表面,确定断裂模式。

#### 1.3 统计学分析

使用 SPSS18.0 统计软件,对沉积纳米金膜组 (AuS 组)与非沉积纳米金膜组(S 组)试件的钛 -瓷结合强度进行统计学分析,使用独立样本 *t* 检验 对 AuS 组和 S 组的结合强度进行比较,*P*<0.05 时 有统计学意义。

#### 2 结果

#### 2.1 钛瓷结合强度三点弯曲测试结果

结合强度测试结果显示: AuS 组结合强度为 (36.24±3.64) MPa, S 组结合强度为(30.78±3.83) MPa, AuS 组结合强度明显高于 S 组, 独立样本 *t* 检验结果显示差异具有统计学意义(*P* < 0.05)。

#### 2.2 FE-SEM、体视显微镜及 EMP 观察结果

FE-SEM 观察显示 AuS 组钛试件表面形成了 由纳米金颗粒均匀连续排列的薄膜,测量显示纳 米金颗粒直径在 30~50nm (图 1)。体视显微镜观 察 AuS 组断裂界面形貌以混合断裂为主,钛基底 表面显示均匀的淡黄色,有片状瓷块残留 (图 2); S 组以界面断裂为主,体视显微镜下钛基底表面显 示均匀的灰绿色且无瓷残留 (图 3)。FE-SEM 观 察钛瓷结合界面可见,AuS 组钛瓷结合致密,界 面连续均一、无明显裂隙及气泡产生(图 4)。S 组结合界面有较多裂隙,偶见气泡形成(图 5); 电子探针 Au 元素分析与电镜对照观察可见,纳米 金颗粒团聚成簇后沿钛 - 瓷结合界面呈带形分布、 点状弥散在粘结瓷底部(图 6、图 7)。



图 1 AuS 组试件表面形成了均匀的复合纳米金膜 注:图中所示为纳米金颗粒的直径



**图 2 AuS 组断裂后钛试件表面形貌** 注:图中箭头示残留瓷块



图 4 AuS 组结合界面微观形貌,结合紧密连续, 无气泡及裂隙



图 6 电子探针检测 AuS 组界面 Au 元素分析

### 3 讨论

钛在高温下是一种化学性能非常活泼的金 属,可以和多种气体如氧、氢、氮及铸造时包埋 料中的多种元素发生反应,这样的高反应性使钛 的铸造较为困难且烤瓷过程中不易与瓷形成良好 的结合。近年来,口腔修复计算机辅助设计和辅



图 3 S 组断裂后钛试件表面无瓷残留



**图 5 8 组结合界面微观形貌** 注:图中箭头示气泡以及裂隙



图 7 电子探针观察 AuS 组钛瓷结合界面

助制作 (computer aided design and computer aided manufacturing, CAD-CAM) 以及选择性激光熔覆 (selective laser melting, SLM) 的出现从根本上解决 了纯钛铸造困难的问题,也使得纯钛支架的加工制作更加简便快捷<sup>[13]</sup>。但烤瓷过程中温度影响钛 瓷结合的问题依然存在,主要是因为高温下氧向 钛基底中的扩散性较高,在钛基底表面与钛发生

化学反应生成一层结构疏松、脆性大且附着性差 的氧化膜层结构,而单纯降低烧结温度又会削弱 瓷本身的强度。为了解决这一难题,有学者提出 在钛瓷之间引入一个中间层,此中间层须同时满 足以下条件,在瓷熔附时的高温下性能稳定,与 钛基底和瓷都能产生良好的结合,且能够抑制氧 向钛基底的扩散,只有这样,才能起到改善钛瓷 结合的作用。Elsaka 等<sup>[14]</sup> 通过电镀的方式在纯钛 表面沉积铬涂层,研究结果表明铬中间涂层可以 有效地抑制氧向钛基底的扩散,从而避免了钛基 底在烤瓷烧结过程中表面的过度氧化, 使钛瓷结 合力有了明显增强。Wang 等<sup>[15]</sup> 用化学沉积法以 硅酸钠为初始物分别在经过喷砂和酸蚀处理的纯 钛试件表面形成了均匀分布的二氧化硅涂层,研 究结果证明二氧化硅涂层与钛表面金红石相的二 氧化钛之间的化学反应对于增强钛瓷结合力有重 要作用。

由于金性能稳定,对氧的化学亲和力低,因此, 近年来有研究者提出在钛瓷间引入金涂层作为限 制氧向钛基底扩散同时抑制钛向表面扩散的屏障。 张亚丽等[16] 通过在纯钛表面涂覆烧结金膏并进一 步烤瓷证实,金膏涂层不仅可以代替粘接瓷层的 烧结,遮盖金属氧化层的灰黑色,改善钛瓷修复 体的美学性能,而且可以提高钛瓷系统的结合强 度。但该实验操作技术敏感度较高,不易控制金 膏涂层的统一厚度。在 Khung 等<sup>[9]</sup>的研究中,通 过离子溅射法在钛基底上形成了150nm厚的金膜, 经烤瓷烧结后四点弯曲法测量试件的应变能释放 率 (the strain energy release rate,即G value),经 比较溅射金膜组 G value 有明显增强, 证实钛表面 溅射金膜能够有效增强钛瓷结合力。但该研究中 采用的离子溅射法所需设备大而昂贵,操作复杂, 且不易在不规则的临床冠表面形成均匀一致的涂 层。本研究中采用的 ISAM 技术是一种崭新的成 膜工艺,可以同时克服以上研究不易应用于临床 的缺点,利用离子间的静电作用力在钛基底表面 通过层层自组装形成一定厚度均匀致密的纳米金 膜而不受到基底形态及人为因素的影响(见图1)。

体式显微镜分别观察2组试件的断裂模式结

果显示,AuS组(沉积纳米金膜组)的断裂发生 在粘结瓷层内部以及钛基底表面氧化层与纳米金 膜之间,主要表现为混合断裂;而S组的断裂表 现为钛基底氧化膜随瓷层整体脱落,以界面断裂 为主。三点弯曲测得数据统计分析结果证实 AuS 组钛瓷结合强度明显高于 S(非沉积纳米金膜组) 组(P < 0.05)。钛瓷结合界面扫描电镜观察与上 述结果相互印证, S 组钛瓷结合界面有较多裂隙, 偶见气泡;而AuS组钛瓷结合界面结合紧密,界 面连续均一、无明显裂隙及气泡形成。分析其原 因可能为:(1)纳米金膜的引入阻碍了氧向钛表 面的扩散,从而降低了过厚的附着性差且不致密 氧化膜的形成;(2)由于中间金膜层由纳米级颗 粒组成,其表面积、表面能和表面结合能都迅速 增大,因此具有很强的化学活性;(3)均匀致密 的纳米金膜覆盖在钛基底表面,可以有效封闭结 合界面,隔绝来自外界的污染及杂质,消除烤瓷 烧结过程中气泡的产生,同时提高瓷在钛表面的 润湿性。在以往的研究中, Miura 等<sup>[17]</sup> 认为, 钛 基底表面的金涂层不仅可以通过屏障作用阻止氧 扩散到钛表面形成过厚氧化层, 而且能够改变氧 化层内部的微观构相,降低结合界面非晶质氧化 钛(如 TiO and Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的含量。也有学者认为<sup>[18]</sup>, 之所以金涂层能够增强钛瓷结合力,是因为覆盖在 钛基底表面的金膜在烧结过程中,与基底中的钛 元素发生化学反应,生成了一种新的金属间化合物 Au,Ti, 使界面间形成了更好的化学结合力。在本实 验中,金颗粒是经过层层自组装靠静电吸附力黏附 在钛表面形成薄膜的,厚度约为0.3µm~0.5µm。 标准试件经烤瓷烧结后,金颗粒呈簇状沉积在粘 结瓷层底部,由于其具有良好的延展性和断裂韧 性, 故在三点弯曲实验时, 可以吸收加载头施加 到试件上传递到瓷层内部形成的拉应力,从而增 强钛瓷结合力。这也与本研究中 AuS 组较 S 组有 较高的钛瓷结合力的统计结果相吻合。由此可见, 金中间层可以从多个方面影响钛烤瓷过程中结合 界面发生的化学反应,对提高钛瓷结合力有重要 促进作用。

电子探针分析 Au 元素在钛瓷界面分布结果显

示,沉积在钛表面的纳米金颗粒在烤瓷烧结过程 中团聚成簇后沿钛瓷结合界面呈带形分布、点状 弥散在粘结瓷底部。其原因可能是由于金颗粒直 径较小,呈纳米级别,因此容易在瓷粉颗粒之间的 空隙中游走,最终扩散到了最底部的粘结瓷中,成 为粘结瓷的一种沉合剂。在 Khung 等<sup>[9]</sup>的研究中, 经烤瓷烧结后的钛瓷结合界面 SEM 观察显示,有 一层呈点状分布的明亮的金颗粒沿着钛表面、瓷层 底部排列。这一现象与本研究的观察结果一致,并 在 Tholey 等<sup>[19]</sup>的研究中也得到了证实,在它们的 观察结果中,钛表面金中间涂层经过烤瓷烧结后表 现为沿着钛-金涂层-瓷结合界面分布的金色亮斑。

#### 4 结论

本研究结果表明:利用 ISAM 这一先进的成 膜工艺能够在纯钛试件表面形成均匀的复合纳米 金膜,这层膜能够增强钛专用低熔瓷粉 Super porcelain Ti-22 与纯钛之间的结合强度。

#### 参考文献

- Wang RR, Fenton A. Titanium for prosthodontic applications: a review of the literature. Quintessence Int, 1996, 27(6): p. 401~408.
- 2 Adachi M, Mackert JR, Parry EE, et al. Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6A1-4V alloy. Journal of Dental Research, 1990, 69(6): p. 1230~1235.
- 3 Kimura H, Horng CJ, Okazaki M, et al. Oxidation effects on porcelain-titanium interface reactions and bond strength. Dental materials journal, 1990, 9(1): p. 91~99.
- 4 Wang RR, Fung KK. Oxidation behavior of surface-modified titanium for titanium-ceramic restorations. The Journal of prosthetic dentistry, 1997, 77(4): p. 423~434.
- 5 İnan Ö, Acar A, Halkacı S. Effects of sandblasting and electrical discharge machining on porcelain adherence to cast and machined commercially pure titanium. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2006, 78(2): p. 393~400.
- 6 Cai Z, Bunce N, Nunn ME, et al. Porcelain adherence to dental cast CP titanium: effects of surface modifications. Biomaterials, 2001, 22(9): p. 979~986.
- 7 Rupp F, Scheideler L,Rehbein D, et al. Roughness induced dynamic changes of wettability of acid etched titanium implant

modifications. Biomaterials, 2004, 25(7): p. 1429~1438.

- 8 Park S, Kim Y, Lim H, et al. Gold and titanium nitride coatings on cast and machined commercially pure titanium to improve titanium–porcelain adhesion. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(20): p. 3243~3249.
- 9 Khung R, Suansuwan NS. Effect of gold sputtering on the adhesion of porcelain to cast and machined titanium. The Journal of prosthetic dentistry, 2013, 110(2): p. 101~106.
- 10 Zucchi IA, Hoppe CE, Galante MJ, et al. Self-assembly of gold nanoparticles as colloidal crystals induced by polymerization of amphiphilic monomers. Macromolecules, 2008, 41(13): p. 4895~4903.
- 11 Decher G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. science, 1997, 277(5330): p. 1232~1237.
- 12 Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. Nature, 1973, 241(105): p. 20~22.
- 13 Strub JR, Rekow ED, Witkowski S. Computer-aided design and fabrication of dental restorations Current systems and future possibilities. The Journal of the American Dental Association, 2006, 137(9): p. 1289~1296.
- 14 Elsaka SE, Hamouda IM, Elewady YA, et al. Effect of chromium interlayer on the shear bond strength between porcelain and pure titanium. Dental Materials, 2010, 26(8): p. 793~798.
- 15 Wang A, Ge C, Yin H, et al. Evolution of silica coating layer on titanium surface and the effect on the bond strength between titanium and porcelain. Applied Surface Science, 2013.
- 16 张亚丽,骆小平,周黎.涂覆烧结金膏处理对三种钛瓷粉与 纯钛结合强度的影响.中华口腔医学杂志,2012,47(005):p. 273~276.
- 17 Miura E, Tabaru T, Liu J, et al. Effect of gold coating on interfacial reaction between dental porcelain and titanium. Materials transactions, 2004, 45(10): p. 3044~3049.
- 18 Sadeq A, Cai Z, Woody RD, et al. Effects of interfacial variables on ceramic adherence to cast and machined commercially pure titanium. The Journal of prosthetic dentistry, 2003, 90(1): p. 10~17.
- 19 Tholey MJ, Waddell JN, Swain MV. Influence of the bonder on the adhesion of porcelain to machined titanium as determined by the strain energy release rate. Dental Materials, 2007, 23(7): p. 822~828.

(收稿日期: 2014-04-05 修回日期: 2014-05-04)