

Ni-Cr/Ti 多元陶瓷连接界面微观结构与性能

Microstructure and Properties of Bonding Interface of Ni-Cr/Ti/Multiple Porcelain

刘 杰¹, 邱小明¹, 朱 松², 孙大千¹

(1 吉林大学 材料科学与工程学院, 长春

130025; 2 吉林大学 口腔医学院, 长春 130041)

LIU Jie¹, QIU Xiao-ming¹, ZHU Song², SUN Da-qian¹

(1 College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun

130025, China; 2 College of Stomatology, Jilin University, Changchun 130041, China)

摘要: 在 Ni-Cr 合金表面磁控溅射一层 Ti 薄膜作为中间层, 研究了 Ni-Cr/Ti 多元陶瓷连接界面微观结构与性能。结果表明: Ni-Cr/Ti 瓷界面结合致密, 无裂纹、孔隙等缺陷。Ni-Cr/Ti 瓷界面反应非常复杂, 界面处形成的新物相有 $\text{SnCr}_{0.14}\text{O}_x$, NiCr_2O_4 , Cr_2O_3 , TiO_2 , AlTi_3 和 Ti_2Ni 。Ti 中间层的厚度, 烤瓷温度和烤瓷时间将影响 Ni-Cr/Ti 瓷界面反应产物的种类、数量及分布, 最终决定了界面结合强度。烤瓷温度 990°C , 烤瓷时间 2.5min, Ni-Cr 瓷界面结合强度达 40.2MPa; 在 Ni-Cr 合金表面溅射 Ti 中间层厚度为 $3\mu\text{m}$ 时, Ni-Cr/Ti 瓷界面结合强度可达到 48.4MPa。

关键词: Ni-Cr 合金; Ti 中间层; 陶瓷; 微观结构; 结合强度

中图分类号: TG425.2; R783 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)09-0020-05

Abstract: Ti film was sputtered on Ni-Cr alloy substrate with magnetron sputtering and so it acted as an interlayer for Ni-Cr/porcelain interface. Microstructure and properties of bonding interface of Ni-Cr/Ti/multiple porcelain have been investigated. Experimental results showed that the Ni-Cr/Ti/porcelain interface was compact, and there was no crack or flaw at the interfaces. The reaction at the Ni-Cr/Ti/porcelain interface was very complicated and the interface has new phase composition with $\text{SnCr}_{0.14}\text{O}_x$, NiCr_2O_4 , Cr_2O_3 , TiO_2 , AlTi_3 and Ti_2Ni . The types, quantity and distribution of the interface reaction products were affected by the thickness of Ti interlayer, firing temperature and firing time, which finally determined the bond strength of Ni-Cr/Ti/porcelain interface. The bond strength reached 40.2MPa at firing temperatures of 990°C for firing time of 2.5min, and the bond strength of Ni-Cr/Ti/porcelain interface reached 48.4MPa with Ti thickness of $3\mu\text{m}$.

Key words: Ni-Cr alloy; Ti interlayer; porcelain; microstructure; bond strength

Ni-Cr 合金价格低廉, 强度高, 合金冠可以做得更薄, 在牙齿缺失和缺损修复过程中减少对自然牙的打磨, 受到医生和患者的普遍欢迎^[1-3]。然而, Ni-Cr 合金烤瓷修复体由于金/瓷热膨胀系数差异所产生的内应力集中和修复体内产生的缺陷等原因所导致的瓷崩与瓷裂现象占烤瓷修复失败比例的 59.1%^[4]。为提高金/瓷界面结合, Daftary F, 等研究了在 Ni-Cr 合金与陶瓷之间采用 Au 作为中间层, 结果发现金/瓷界面光滑无缝隙, 结合强度提高^[5,6], 但对烤瓷界面微观结构及其机理未作报道。

钛具有良好的生物相容性, 在金属与陶瓷钎焊过程中, 作为活性元素, 通过化学反应可以在陶瓷材料表面产生分解, 形成反应层, 实现金属与陶瓷的可靠连

接^[7]。本工作采用磁控溅射技术, 高真空条件下, 在 Ni-Cr 合金表面溅射一层 Ti 薄膜作为中间层, 研究了 Ni-Cr/Ti 多元陶瓷连接界面的微观结构与性能。

1 实验材料与方法

实验用烤瓷金属为日本 SHOFUUNIMETAL II 型 Ni-Cr 合金, 化学成分见表 1。瓷粉 PA2O (遮色瓷)、A2B (体瓷) 由日本松风株式会社出品, 化学成分见表 2。

将 Ni-Cr 合金采用离心铸造机铸造成 $30\text{mm} \times 25\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的薄板, 按照 ISO 9693 标准制成 $25\text{mm} \times 3\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的试样^[8]。试样表面用粒度 $120\mu\text{m}$

Al₂O₃ 喷砂。喷砂处理后,所有试样用丙酮超声清洗 10min,去离子水冲洗 5min。采用 DPS- II型超高真空对靶磁控溅射镀膜机,在清洗后的 Ni-Cr 合金表面溅射一层 Ti, Ti 中间层厚度分别为 1.5, 3, 4.5μm 和 6μm。钛靶材的规格 φ60mm×3mm,纯度为 99.9% (质量分数)。溅射沉积工作气体为氩气,溅射电流 0.4A,系统本底气压低于 4×10⁻⁴ Pa,工作压力 0.8Pa。Ni-Cr 合金表面溅射 Ti 中间层后,在 Multimat99, VACV MAT 2500 型真空烤瓷炉中,进行两层遮色瓷和一层体瓷的烤瓷过程,烤瓷的工艺参数见表 3^[9]。烤瓷后样品的瓷层尺寸为 8mm×3mm×0.5mm,形貌如图 1 所示。

表 1 Ni-Cr 合金化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of Ni-Cr alloy (mass fraction/%)

Ni	Cr	Mo	Al	Be	Bal
77.0	14.0	4.7	2.0	1.8	0.5

表 2 瓷粉的化学成分(质量分数/%)

Table 2 Chemical composition of porcelain (opaque PA₂O, body porcelain A₂B) (mass fraction/%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	SnO ₂	Bal
55-60	12-15	6-15	10-15

表 3 烤瓷工艺参数

Table 3 Firing technological parameters

Firing cycle	Opaque (first)	Opaque (second)	Body porcelain
Low temperature/℃	680	680	680
Preheat time/min	1	1	2
Heat rate/(℃·min ⁻¹)	60	60	60
Firing temperature/℃	990	990	990
Firing time/min	2.5	2.5	2.5
Vacuum level/hPa	50	50	50
Cooling	Air cooling	Air cooling	Air cooling

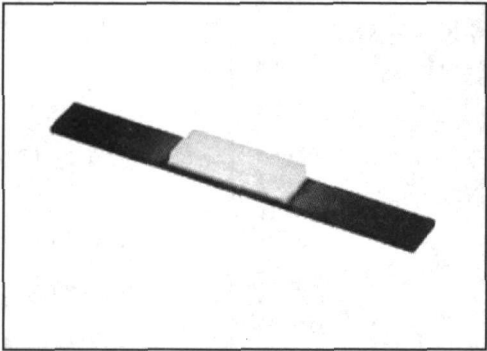


图 1 烤瓷后样品形貌

Fig. 1 An example of specimen after porcelain firing

应用 JXA-840 型扫描电镜、OXFORD 型能谱及 D/M ax2500Pc 型 X 射线衍射对样品的微观结构进行分析。三点弯曲实验是在室温下进行,在 CSS-44100 型电子万能实验机上进行实验,加载速率 1.5mm/min,示意图如图 2 所示。记录瓷层断裂时的加载力 F_{fail} ,用公式 $\sigma_c = k \times F_{fail}$ 计算得到界面结合强度。式中 σ_c 是结合强度, k 是与金属材料弹性模量、厚度有关的常数, F_{fail} 是瓷层断裂时的加载力。对各组数据进行统计学处理,实验后断口进行宏观形貌分析。

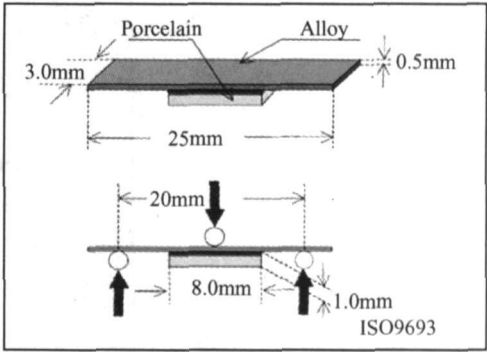


图 2 三点弯曲实验示意图

Fig. 2 The schematic of three-point bending test

2 实验结果与分析

2.1 Ni-Cr 合金表面相结构

图 3 是 Ni-Cr 合金表面 X 射线衍射分析。由图可见, Ni-Cr 合金表面物相有 Ni, MoNi₄, AlNi₃, Cr₂Ni₃ 和 BeNi。图 4 是 Ni-Cr 合金表面分别溅射 1.5, 3μm 和 6μm 厚的 Ti 中间层后 X 射线衍射分析。由图可见, Ni-Cr 合金表面溅射 Ti 中间层较薄时 (1.5μm), 检测到的物相有 Ni, MoNi₄, AlNi₃, Cr₂Ni₃ 和 BeNi 相。

当溅射 Ti 中间层的厚度为 $3\mu\text{m}$ 时, N+Cr 合金表面物相发生变化, 主要有 Ti, Ni, MoNi₄, AlNi₃, Cr₂Ni₃ 和 BeNi 相。随着溅射 Ti 中间层厚度的增加, Ti 的衍射峰逐渐增强, Ni, MoNi₄, AlNi₃, Cr₂Ni₃ 和 BeNi 相的衍射峰变弱。N+Cr 合金表面溅射 Ti 中间层后烤瓷, 形成 N+Cr/Ti/瓷界面, 此时的 N+Cr/瓷界面问题就转变成 N+Cr/Ti/瓷界面连接问题。

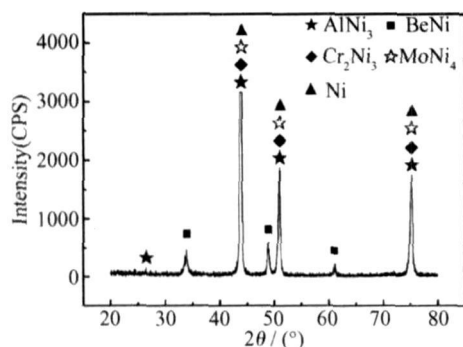


图 3 Ni-Cr 合金表面 X 射线衍射分析

Fig. 3 XRD pattern of the Ni-Cr alloy specimen

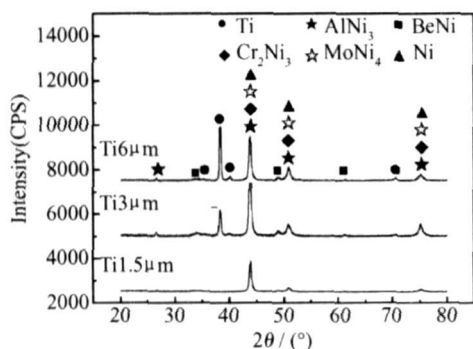


图 4 Ni-Cr 合金表面溅射 Ti 中间层后的 X 射线衍射分析

Fig. 4 XRD patterns of the Ni-Cr alloy specimens with Ti interlayer

2.2 Ni-Cr/Ti/瓷界面微观结构

图 5 是 N+Cr/Ti/瓷界面微观组织及成分分布。由图可见, N+Cr/Ti/瓷界面结合致密, 界面无裂纹、孔隙等缺陷, 说明 N+Cr 合金与 Ti 中间层, Ti 中间层与瓷层结合较好。溅射 Ti 中间层的厚度为 $1.5\mu\text{m}$ 时, 界面形成反应层较薄(图 5a), 高温烤瓷过程中, Ti 向 N+Cr 合金侧和瓷层侧扩散, 完全参与反应; Ni, Cr, Al, Si, K, Sn 各元素在界面处成梯度分布(图 5b)。溅射 Ti 中间层厚度为 $3\mu\text{m}$ 时, 界面处可见较宽的灰色区域, 既界面反应层(图 5c)。经能谱分析, 各元素在界面处仍呈梯度分布, 如图 5d 所示。由图可见, Ti 峰在在界面处有积聚, 同时向 N+Cr 合金和陶瓷两侧呈梯度分布, Ti 与瓷的相互作用大于 Ti

与 N+Cr 合金, 且界面反应相当复杂。图 6 是 N+Cr/Ti/瓷界面 N+Cr 合金侧的 X 射线衍射分析。由图可见, 界面处的物相有 SnCr_{0.14}O_x, NiCr₂O₄, Cr₂O₃, TiO₂, AlTi₃, Ti₂Ni, AlNi₃, Cr₂Ni₃, MoNi₄, SnO₂, KAlSi₂O₆。排除 N+Cr 合金中原有相 AlNi₃, Cr₂Ni₃, MoNi₄ 和陶瓷原有相 SnO₂, 立方相石榴石 KAlSi₂O₆, 界面反应产物主要有 SnCr_{0.14}O_x, NiCr₂O₄, Cr₂O₃, TiO₂, AlTi₃ 和 Ti₂Ni。这些物相的生成和变化说明界面处发生了复杂的化学反应。溅射 Ti 中间层厚度为 $6\mu\text{m}$ 时, 反应层变宽, 在 Ti/瓷界面, 靠近瓷层侧出现一条白色薄的反应层, 如图 5e 箭头所示, 此时界面反应变得更加复杂。靠近 N+Cr 合金一侧的界面区, N+Cr 合金中的元素 Ni, Cr, Mo 与 Ti 相互扩散; 而靠近陶瓷一侧的界面区, Ti 与陶瓷中的主要元素 Al, Si, K, Sn 相互扩散(图 5f)。经能谱定点分析白色薄的反应层是氧化钛, 这是由于 Ti 中间层过厚, 并不能完全的参与反应, 界面处富余的 Ti 在 Ti/瓷界面被氧化成氧化钛。

2.3 Ni-Cr/Ti/瓷界面结合强度

金属烤瓷修复体的基本要求是烤瓷金属与烤瓷材料界面要紧密结合, 否则在上下齿咬合时, 修复体承受各个方向的咀嚼压力, 将引起瓷崩、瓷裂、剥离或脱落, 影响修复体使用寿命。因此, 这就要求金属烤瓷后具有良好金/瓷界面结合强度。研究表明, 在 N+Cr 合金表面溅射 Ti 中间层经过高温烤瓷后, Ti 中间层的厚度, 烤瓷温度和烤瓷时间都将影响界面结合强度, 而 Ti 中间层厚度的影响最大。图 7 是 Ti 中间层厚度对 N+Cr/Ti/瓷界面结合强度的影响规律。由图可见, 溅射 Ti 中间层厚度较薄时 ($1.5\mu\text{m}$), N+Cr/Ti/瓷界面结合强度 (41.6MPa) 较 N+Cr 合金直接烤瓷的 N+Cr/瓷界面结合强度有所提高 (40.2MPa)。断裂发生在瓷层或 Ti/瓷界面的瓷层附近, 在 N+Cr 合金表面残留有陶瓷层, 断裂方式是粘附性和内聚性混合断裂, 以粘附性断裂为主。因为 Ti 中间层太薄, 元素的相互作用和化学结合较弱, 界面结合强度提高不大; 随着溅射 Ti 中间层厚度的增加, N+Cr/Ti/瓷界面的结合强度提高。溅射 Ti 中间层厚度为 $3\mu\text{m}$ 时, N+Cr/Ti/瓷界面的结合强度达到最大 (48.4MPa), 与 N+Cr/瓷界面的结合强度比较, 结合强度提高约 20.4%, 断裂亦发生在瓷层或 Ti/瓷界面的瓷层附近, 但在 N+Cr 合金表面残留有大量的陶瓷层。此外, N+Cr 合金表面喷砂处理后利于 Ti 中间层的嵌入及瓷的熔附, 在界面嵌合处也残留有薄的瓷层。断裂也属于混合断裂, 以内聚性断裂为主, 瓷层从金属基底内聚性断裂说明除了机械嵌合作用之外, 化学结合对界面结合强度起着至关重要的作用。高温烤瓷过程中, Ti 积极参与反应,

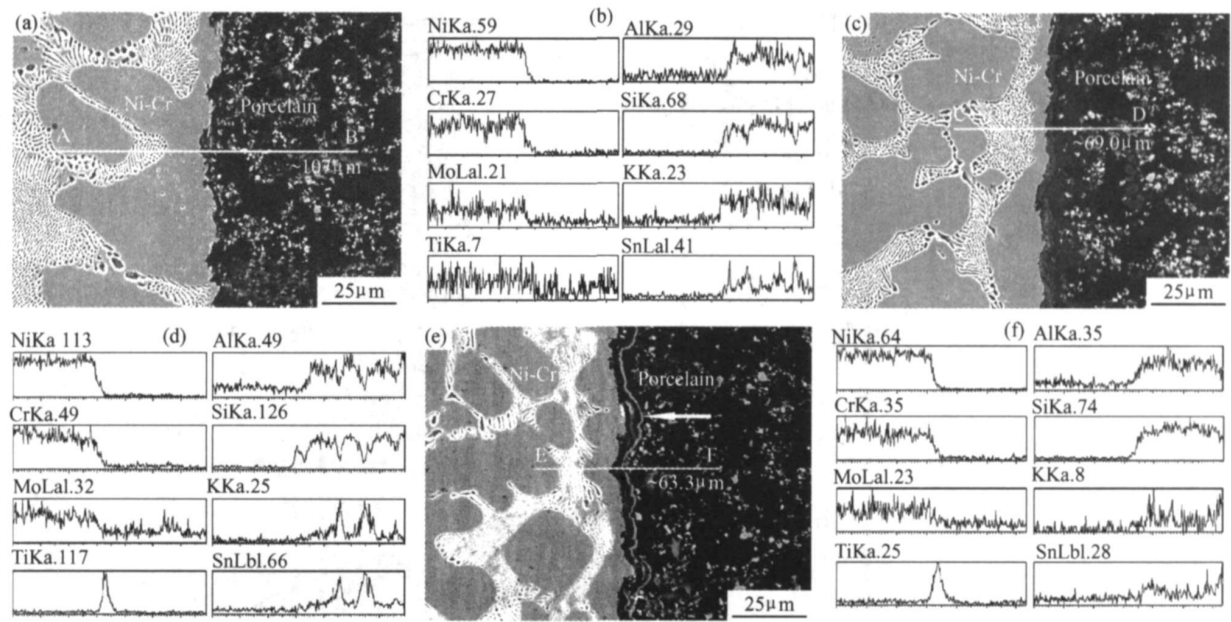


图5 Ni-Cr/Ti/瓷界面的微观组织及元素线扫描(a) Ti中间层厚度 1.5μm; (b) 元素线扫描(线段 AB 间范围); (c) Ti中间层厚度 3μm; (d) 元素线扫描(线段 CD 间范围); (e) Ti中间层厚度 6μm; (f) 元素线扫描(线段 EF 间范围)

Fig. 5 Microstructures and element line scanning analyses of the Ni-Cr/Ti/porcelain interfaces (a) Ti 1.5μm; (b) line AB; (c) Ti 3μm; (d) line CD; (e) Ti 6μm; (f) line EF

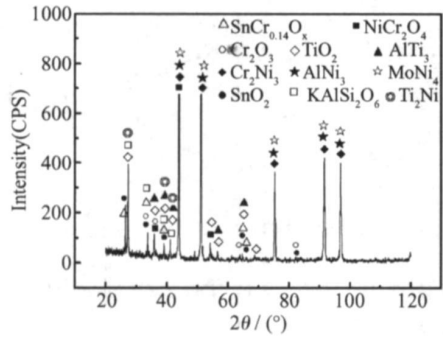


图6 Ni-Cr/Ti/瓷界面 Ni-Cr 合金侧的 X 射线衍射分析 (Ti 中间层厚度 3μm)

Fig. 6 XRD pattern of the fractured surface of the specimen with Ti thickness of 3μm on Ni-Cr alloy side

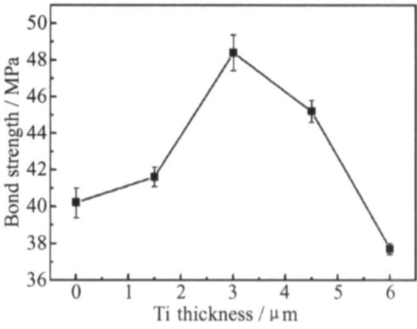


图7 Ti 中间层厚度对 Ni-Cr/Ti/瓷界面结合强度的影响规律

Fig. 7 Influence of the thickness of Ti interlayer on bond strength of Ni-Cr/porcelain interface

界面发生复杂的化学反应,形成的新物相有 $\text{SnCr}_{0.14}\text{O}_x$, NiCr_2O_4 , Cr_2O_3 , TiO_2 , AlTi_3 和 Ti_2Ni ,由此可见, Ti 中间层的厚度影响 Ni+Cr/Ti/瓷界面反应产物的种类、数量及分布,最终决定了界面结合强度。溅射 Ti 中间层厚度为 6μm 时,结合强度降低(37.7MPa),低于 Ni+Cr/瓷界面的结合强度。断裂发生在 Ti/瓷界面靠近瓷层一侧的白色薄的氧化钛层(图 5e),Ni+Cr 合金表面几乎没有瓷残留,属于粘附性断裂。由于在三点弯曲实验时,外加载荷作用下, Ti/瓷界面处的氧化钛层成为薄弱环节,断裂就发生在氧化钛层,从而削弱了 Ni+Cr/Ti/瓷界面的结合强度。

金属/陶瓷界面结合是由各种键通过化学结合和物理嵌合等共同形成的,其中界面氧化物的化学结合起主要作用^[10]。金属烤瓷过程中, Ti 中间层并没有阻止 Ni+Cr 合金表面氧化,形成了 Cr_2O_3 , NiO , NiCr_2O_4 氧化膜, Cr_2O_3 与陶瓷中 SnO_2 彼此反应形成新的 $\text{SnCr}_{0.14}\text{O}_x$ 复合氧化物;经热力学分析 Ti 优先与陶瓷中的 Al_2O_3 反应,置换出的 Al 与 Ti 反应生成 AlTi_3 ,而 Ti 与 Ni 化合生成 Ti_2Ni 。烤瓷材料与氧化物, Ti 中间层之间形成牢固的离子键和共价键结合, Ni+Cr/Ti/瓷界面反应过程可描述如下: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NiO} \rightarrow \text{NiCr}_2\text{O}_4$; $\text{SnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SnCr}_{0.14}\text{O}_x$; $\text{Ti} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlTi}_3$

+ TiO₂; Ti+ Al \rightarrow AlTi₃; Ti+ Ni \rightarrow Ti₂Ni。Ti 与 Ni-Cr 合金, Ti 与陶瓷之间反生反应, 致使界面处发生了复杂的化学反应, 形成的化合物型界面对提高结合强度有利, 但要控制 Ti 中间层的厚度, 避免烤瓷过程中 Ti 的过多富余, 形成钛氧化膜, 以至对界面结合不利。

3 结论

(1) Ni-Cr/Ti 瓷界面结合致密, 界面无裂纹、孔隙等缺陷。Ni-Cr/Ti 瓷界面反应非常复杂, 界面处形成的新物相有 SnCr_{0.14}O_x, NiCr₂O₄, Cr₂O₃, TiO₂, AlTi₃ 和 Ti₂Ni。

(2) 溅射 Ti 中间层的厚度对界面结合强度影响较大。烤瓷温度 990℃, 烤瓷时间 2.5min, Ni-Cr/瓷界面结合强度达 40.2MPa; 在 Ni-Cr 合金表面溅射 Ti 中间层厚度为 3μm 时, Ni-Cr/Ti 瓷界面结合强度可达到 48.4MPa。

参考文献

- [1] HERCULES J A, EUNICE TG, CARLOS E V, et al. Shear bond strength of aesthetic materials bonded to Ni-Cr alloy [J]. Journal of Dentistry, 2003, 31: 205–211.
- [2] 袁世东, 邱小明, 朱松, 等. Ni-Cr 合金烤瓷界面反应微观机理[J]. 焊接学报, 2006, 27(9): 67–69.
- [3] ROACH M D, WOLAN J T, PARSELL D E, et al. Use of X-ray photoelectron spectroscopy and cyclic polarization to evaluate

the corrosion behavior of six nickel-chromium alloys before and after porcelain fused to metal firing [J]. Journal of Prosthetic Dentistry, 2000, 84: 623–634.

- [4] 马轩祥. 我国瓷修复的问题与展望[J]. 中华口腔医学杂志, 1999, 35(5): 261–263.
- [5] OKAZAKI M, WANG X, TOGUCHI M S, et al. Improvement of bond strength in metal-ceramic systems using a gold intermediate layer[J]. Dental Material, 1998, 17(3): 163–173.
- [6] DAFTARY F, DONOVAN T. Effect of electrodeposition of gold on porcelain fused-to-metal bond strength [J]. Journal of Prosthetic Dentistry, 1987, 57(1): 41–46.
- [7] 熊华平, 程耀永, 毛唯, 等. Ni-Fe-Cr-Ti 及 Co-Ni-Fe-Cr-Ti (Si, B) 系高温钎料对 Si₃N₄ 陶瓷的润湿与界面连接[J]. 金属学报, 2000, 36(12): 1269–1274.
- [8] ISO 9693: 1999. Metal-ceramic dental restorative systems[S].
- [9] 刘杰, 邱小明, 朱松, 等. 工艺参数对 Ni-Cr 合金与陶瓷界面组织性能的影响[J]. 焊接学报, 2007, 28(10): 29–32.
- [10] HEGEDS C, DAŁCZI L, KÖKÉNYESI V, et al. Comparative microstructural study of the diffusion zone between Ni-Cr alloy and different dental ceramics [J]. Journal of Dental Research, 2002, 81(5): 334–337.

基金项目: 吉林省科技发展基金资助(20050511)

收稿日期: 2008-06-02; 修订日期: 2008-07-16

作者简介: 刘杰(1979—), 女, 博士研究生, 现主要研究方向为新材料连接, 联系地址: 吉林大学南岭校区焊接教研室(130022)。E-mail: liujiequ@126.com

(上接第 19 页)

3 结论

(1) 采用钴基钎料对 K640 钴基高温合金进行了不同工艺参数下的钎焊连接, 得到的钎缝组织相似, 均由钴基固溶体、深色块状及条状碳化物 Cr₂₃C₆、灰色及白色花纹状硼化物 M₃B₂+ 钴基固溶体共晶, 以及小块状 MC 化合物组成。

(2) 钎焊温度较低或保温时间较短时, 钎料与母材作用较弱, 钎缝中央形成大量硼化物共晶; 随着钎焊温度的升高及保温时间的延长, 钎缝中硼化物数量减少, 碳化物增多长大并形成连续条状或骨架状。

(3) 本实验获得较佳钎缝组织的工艺参数为: 钎焊温度 1220℃, 保温 60min。

参考文献

- [1] 黄乾尧, 李汉康. 高温合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [2] SIM C T, HANGEL W C. The Superalloys[M]. New York:

John Wiley & Sons, 1972. 145–170.

- [3] 张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998.
- [4] 袁福河, 孙晓峰, 管恒荣, 等. 一种钴基高温合金的热疲劳行为[J]. 材料工程, 2001, (增刊): 22–24.
- [5] 姜文辉, 管恒荣, 胡壮麒. 定向凝固钴基高温合金 DZ40M 的热处理研究[J]. 材料工程, 2001, (增刊): 18–21.
- [6] 梁海, 毛唯, 孙计生. K465 铸造高温合金高温钎焊接头的显微组织[J]. 材料工程, 2005, (9): 8–9.
- [7] 郑运荣, 张德堂. 高温合金与钢的彩色金相研究[M]. 北京: 国防工业出版社, 1997. 171–172.
- [8] 袁超. 返回料添加比例对钴基铸造高温合金 K640S 组织与性能的影响[J]. 金属学报, 2000, 36(9): 961–965.

收稿日期: 2008-06-02; 修订日期: 2008-07-20

作者简介: 赵海生(1982—), 男, 硕士, 主要从事新型航空材料及复杂构件的钎焊与扩散焊研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 20 分箱(100095)。E-mail: zhaohs@yeah.net