

Ni-Cr/Ti 瓷界面反应机制

Reaction Mechanism of Ni-Cr/Ti/ Porcelain Interface

刘杰^{1,2}, 邱小明¹, 王红颖¹, 孙大千¹, 姚汉伟³, 韩秀红³

(1 吉林大学 材料科学与工程学院, 长春 130025;

2 中国北车集团长春轨道客车股份有限公司, 长春 130062;

3 长春三友汽车部件制造有限公司, 长春 130031)

LIU Jie^{1,2}, QIU Xiaoming¹, WANG Hongying¹,

SUN Daqian¹, YAO Hanwei³, HAN Xiuhong³

(1 College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025;

2 CNR Changchun Railway Vehicles Co., Ltd., Changchun 130062;

3 Changchun Sanyou Automobile Parts Manufacturing Co., Ltd., Changchun 130031)

摘要: 采用磁控溅射技术, 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 瓷界面组织结构, 产物种类、分布及反应机制。结果表明: Ni-Cr/Ti 瓷界面反应复杂, 界面处形成的新物相有 Ti_2Ni , $AlTi_3$, TiO_2 , $SnCr_{0.14}O_x$, $NiCr_2O_4$ 和 Cr_2O_3 。高温烤瓷过程中, Ti 与 Ni 以稳定的化合物 Ti_2Ni 形式结合, 同时 Ti 与陶瓷中 Al_2O_3 反应生成 $AlTi_3$ 化合物, 与 SnO_2 和 SiO_2 发生置换反应生成 TiO_2 , TiO_2 与陶瓷中氧化物结合, 更好的实现了 Ni-Cr 合金与陶瓷的连接。

关键词: Ni-Cr/Ti 瓷界面; 微观结构; 结合强度; 反应机制

中图分类号: TG425.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)10-0043-05

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, products category, distribution and reaction mechanism of bonding interface of Ni-Cr/Ti/porcelain have been investigated. Experimental results showed that the Ni-Cr/Ti/porcelain interface was very complicated and the interface has new phase composition with Ti_2Ni , $AlTi_3$, TiO_2 , $SnCr_{0.14}O_x$, $NiCr_2O_4$ and Cr_2O_3 . During the high temperature firing, $AlTi_3$ compound was produced by the reaction between Ti and Al_2O_3 in porcelain, stable Ti_2Ni compound between Ti and Ni, and TiO_2 produced by the displacement reaction between Ti and SnO_2 , SiO_2 , etc, then TiO_2 reacts with the oxides in porcelain and exists with solid mode. Ti interlayer reacts with porcelain as well as Ni-Cr alloy during high temperature firing after sputtering Ti interlayer on Ni-Cr alloy surface which can realize the bond Ni-Cr alloy with porcelain.

Key words: Ni-Cr/Ti/porcelain interface; microstructure; bond strength; reaction mechanism

金属烤瓷修复体是将牙科陶瓷材料(多元瓷粉调成瓷浆)敷于金属或合金基体表面在真空条件下烧结而成, 其实质上是牙科陶瓷材料与金属的连接。Ni-Cr 合金价格低, 弹性和强度高, 可以使合金冠做得更薄, 在牙齿缺失和缺损修复过程中减少对天然牙的打磨, 受到医生和患者的普遍欢迎, 在国内金属烤瓷修复中占据主导地位^[1,2]。

随着生物科学技术的发展, 人们发现 Ni-Cr 合金在唾液长期作用下产生腐蚀, 易出现牙龈黑线, 析出的镍离子具有致敏、致癌、致畸等危害。如何降低镍离子的析出, 提高 Ni-Cr 合金的生物相容性, 受到临床医生

和研究人员的普遍关注^[3]。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^[4]。

采用磁控溅射技术, 在 Ni-Cr 合金表面溅射 Ti 中间层, Ni-Cr 合金表面溅射 Ti 中间层后烤瓷, 形成 Ni-Cr/Ti 瓷界面, 此时的 Ni-Cr/瓷界面连接转变成 Ni-Cr/Ti 瓷界面的连接问题。作者对 Ni-Cr/Ti 多元陶瓷连接界面组织和性能进行了详细的研究^[5-7]。研究表明, 作为中间层的 Ti 易氧化, 过度氧化后失去活性, 熔点较高, 如何有效地控制和利用 Ti 中

间层成为 Ni-Cr/Ti 瓷界面连接的难点, 本工作着重研究 Ni-Cr/Ti 瓷界面组织结构, 产物种类、分布及反应机制。

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。

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 PA₂O and A₂B (mass fraction / %)

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

将 Ni-Cr 合金采用离心铸造机铸造成 30mm × 25mm × 10mm 的薄板, 再用线切割切成 15mm × 10mm × 1mm 的试样用作微观分析和按照 ISO 9693 标准制成 25mm × 3mm × 0.5mm 试样用作三点弯曲试验^[8]。所有试样表面用粒度 120μm Al₂O₃ 喷砂处理后, 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 Ni-Cr 合金表面溅射一层 Ti, Ti 中间层厚度为 3μm。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, 工作气压 0.8 Pa。Ni-Cr 合金表面溅射 Ti 中间层后, 在德国 Multimat 99, 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^[7]。烤瓷样品的瓷层尺寸分别为 10mm × 10mm × 1.0mm 和 8mm × 3mm × 1.0mm, 形貌如图 1 所示。

采用英国 JSM-5310 扫描电镜 (SEM) 和 OXFORD 能谱仪 (EDS), 研究 Ni-Cr/Ti 瓷界面反应层及元素分布; 用日本 D/Max2500Pc 型 X 射线衍射仪 (XRD) 在平行于界面的不同平面内逐层进行物相分析, 获得了界面反应层的物相。

表 3 烤瓷工艺参数

Table 3 Firing technological parameter

Firing cycle	Opaque	Opaque	Body
	(the first)	(the second)	porcelain
Low temperature/ °C	680	680	680
Preheat time/ min	1	1	2
Heat rate/ (°C · min ⁻¹)	60	60	60
Firing temperature/ °C	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

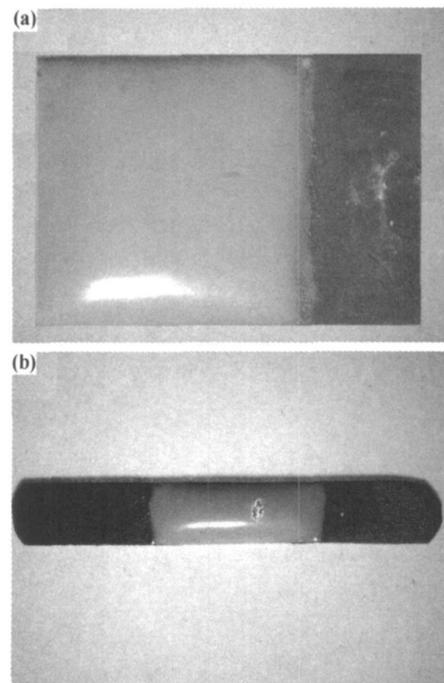


图 1 烤瓷后样品形貌

(a) 微观分析样品; (b) 三点弯曲试验样品

Fig. 1 Morphology of the samples after porcelain firing

(a) sample for microcosmic analysis;

(b) sample for three-point bending test

2 实验结果与分析

2.1 Ni-Cr/Ti 瓷界面微观结构

图 2 分别是 Ni-Cr/Ti 瓷界面组织、元素线扫描和 XRD 分析。由图 2(a) 可见, Ni-Cr/Ti, Ti 瓷界面结合致密, 界面无裂纹、孔隙等缺陷; 界面处可见较宽的灰色区域, 即界面反应层。经能谱线扫描分析, 各元素在界面处仍呈梯度分布, Ti 峰在界面处有积聚, 同时向 Ni-Cr 合金和陶瓷两侧呈梯度分布, Ti 向陶瓷中的扩散程度要大于 Ti 向 Ni-Cr 合金中的扩散, 如图 2

(b) 所示。界面处物相有 SnCr_{0.14}O_x, NiCr₂O₄, Cr₂O₃, TiO₂, AlTi₃, Ti₂Ni 和 AlNi₃, 如图 2(c) 所示。排除 Ni-Cr 合金中原有相 AlNi₃, 界面反应产物有 Ti₂Ni, AlTi₃, TiO₂, SnCr_{0.14}O_x, NiCr₂O₄ 和 Cr₂O₃。这些新物相的生成, 说明界面处发生了复杂的化学反应。

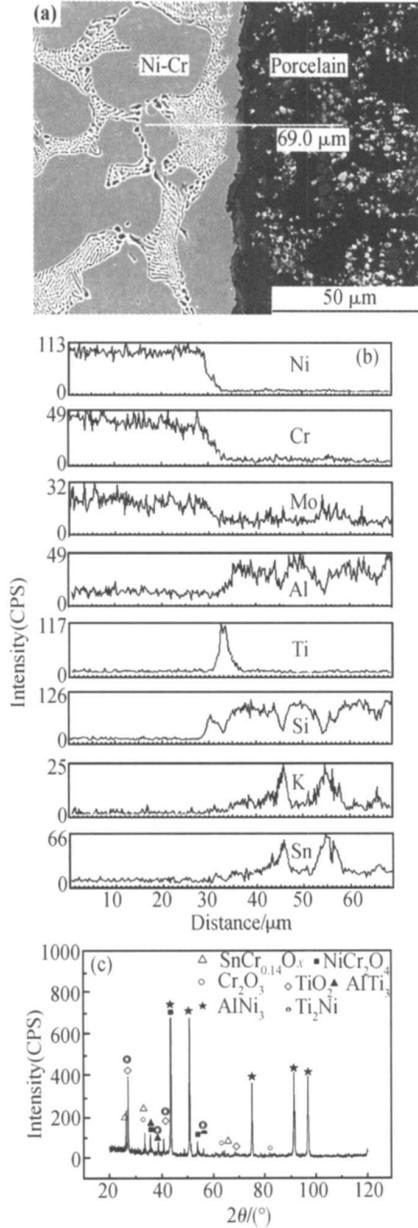


图 2 Ni-Cr/Ti/瓷界面微观结构

(a) 界面组织; (b) 能谱线扫描分析; (c) XRD 分析

Fig. 2 Microstructures of the Ni-Cr/Ti/porcelain interfaces

(a) microstructure; (b) EDS; (c) XRD pattern

2.2 Ni-Cr/Ti/瓷界面结合强度和断口分析

在烤瓷温度 $T = 990^{\circ}\text{C}$, 烤瓷时间 $t = 2.5\text{min}$, 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 , 与 Ni-Cr/瓷界面结合强度比较提高了 20.4% 。图 3 是三点弯曲试验后 Ni-Cr 合金侧的断口形貌和能谱点扫描分析。由图 3 可见, 断裂发生在瓷

层和 Ti/瓷界面, 在 Ni-Cr 合金表面残留有大量的瓷层, 部分瓷层呈块状分布, 如图 3(a) 所示。经高倍分析可以看到, 在界面嵌合处也残留有薄的瓷层, 如图 3(b) 所示。由能谱点扫描分析可知, 1 点区主要含有 Si, Al, K, O 和 Sn 元素, 经分析是 KAlSi_2O_6 和 SnO_2 , 即瓷层, 如图 3(c) 所示; 2 点区含有 Si, Al, K 和 O 元素外, 还有 Ti 元素, 且 O 元素相对峰增强, 说明此处是界面反应层的近陶瓷区, 如图 3(d) 所示; 3 点区除含有 Si, O, Al, Sn, K 和 Ti 元素外, 还有 Ni 和 Cr 元素, 说明此处为界面反应层的近金属区, 如图 3(e) 所示。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, 断裂属于内聚性和黏附性混合断裂, 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 积极向 Ni-Cr 合金和陶瓷两侧扩散并与 Ni-Cr 合金、陶瓷均发生化学反应, 生成的新物相有 Ti_2Ni , AlTi_3 , TiO_2 , $\text{SnCr}_{0.14}\text{O}_x$, NiCr_2O_4 和 Cr_2O_3 , 形成了扩散型和化合物型混合型界面对提高界面结合强度十分有利。

2.3 Ni-Cr/Ti/瓷界面反应机制

Ni-Cr 合金表面溅射 Ti 中间层后烤瓷, 形成 Ni-Cr/Ti/瓷界面, 界面反应包括 Ti 与 Ni-Cr 合金和 Ti 与瓷之间发生的反应, 分别研究了 Ni-Cr/Ti 和 Ti/瓷界面反应过程。

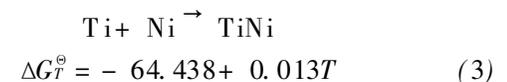
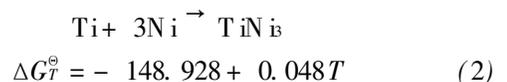
2.3.1 Ni-Cr/Ti 界面反应

由元素键参数理论可知, 化学元素间都有一定的化学亲和力, 元素间化学亲和力大小可用式(1)计算:

$$\eta = \left(\frac{Z}{r_k} \right)_A / \left(\frac{Z}{r_k} \right)_B + \Delta x \quad (1)$$

式中: η 表示化学亲和力参数, η 越大说明 A, B 两元素的化学亲和性越强; Z/r_k 表示金属元素的电荷与原子半径之比; Δx 表示 A, B 两元素电负性差, 即原子在分子中吸引电子的能力。通过表 4 中给出的 Ti-Ni 和 Ti-Cr 系统化学亲和力参数^[9], 得到 Ti-Ni 和 Ti-Cr 系统 η 的计算结果。Ti-Ni 的化学亲和力大于 Ti-Cr 之间的化学亲和力, 表明 Ti 与 Ni 反应的倾向性要大于 Ti 与 Cr 反应。Ni-Cr/Ti 界面发生的化学反应主要是 Ti 和 Ni-Cr 合金中的 Ni 反应。

结合 Ti-Ni 二元相图分析, Ni-Cr/Ti 界面可能发生的反应及 ΔG_T^{\ominus} 计算结果如下:



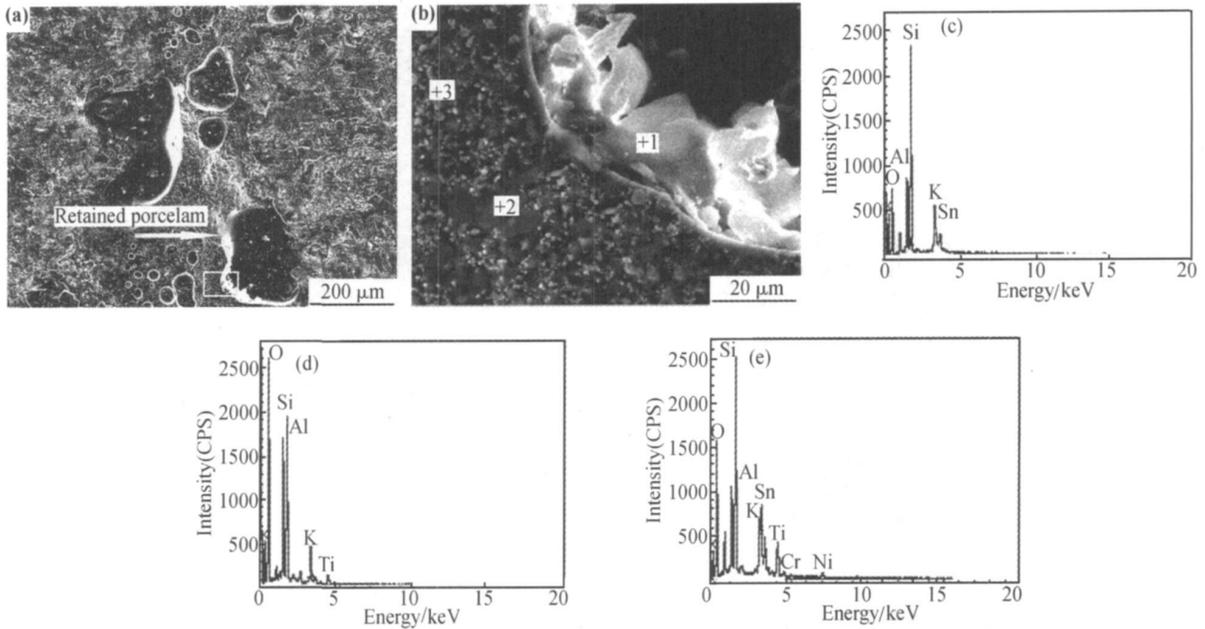


图3 三点弯曲试验后 N+Cr 合金侧的断口形貌和能谱点扫描分析

(a) 断口形貌; (b) 局部放大; (c) 1 点 EDS 分析; (d) 2 点 EDS 分析; (e) 3 点 EDS 分析

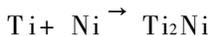
Fig. 3 Fracture morphology and element point scanning analyses of N+Cr alloy side after three-point bending test

(a) microcosmic morphology; (b) high magnification; (c) EDS of 1 point; (d) EDS of 2 point; (e) EDS of 3 point

表4 Ti-Ni 和 Ti-Cr 系统的 η 值

Table 4 The η value of Ti+Ni and Ti+Cr systems

System	$(Z/r_k)_A/(Z/r_k)_B$	Δx	η
Ti+Ni	2.74/5.90	0.3	0.764
Ti+Cr	2.56/5.90	0.1	0.533



$$\Delta G_T^\ominus = -37.571 + 0.003T \quad (4)$$

通过文献[10]中给出的热力学数据, 计算式(2)~

(4)中反应的 Gibbs 自由能 ΔG_T^\ominus 。 ΔG_T^\ominus 随温度变化的曲线, 如图4所示。由图4可知, 式(2)~(4)中反应的 Gibbs 自由能在烤瓷温度范围内均为负值, 说明以上3个反应在热力学上均能自发进行。在实际烤瓷过程中, 烤瓷起始温度是 680℃ (953K), 升温过程中, 随着烤瓷温度的升高, Ti 与 Ni 在界面处的互扩散能力增强, 其驱动力为成分浓度差, 扩散速度决定于原子固相扩散系数。由 Ti-Ni 二元相图可知^[11], 942℃ 时发生共晶转变为: $L \rightarrow \beta + \text{Ti}_2\text{Ni}$ 。当烤瓷温度达到或稍高于 942℃ 时, Ti 与 Ni 的互扩散后, 局部成分点达到了共晶点, 形成了 Ti_2Ni 相。Ti 在 Ni 中的扩散系数比 Ni 在 Ti 中的扩散系数要小得多, 从而可防止在界面区 Ti 中间层内形成扩散孔洞, 与 Ni 形成的金属间化合物 Ti_2Ni 具有一定的塑性, 韧性强度更高, 这将有利于提高界面结合强度。

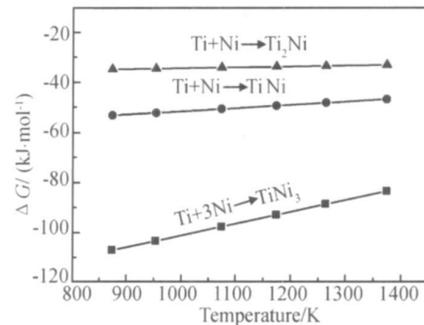
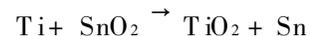


图4 N+Cr/Ti 界面反应的标准生成吉布斯能与温度关系

Fig. 4 Relation between standard Gibbs free energy and temperature of N+Cr/Ti interface reaction

2.3.2 Ti/瓷界面反应

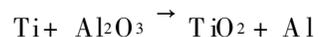
为了确定中间层 Ti 与陶瓷中的 SnO_2 , SiO_2 和 Al_2O_3 究竟如何反应, 先对可能发生的反应及 ΔG_T^\ominus 计算结果如下:



$$\Delta G_T^\ominus = -361.816 - 0.00979T \quad (5)$$



$$\Delta G_T^\ominus = -28.089 - 0.00068T \quad (6)$$



$$\Delta G_T^\ominus = 172.096 - 0.0332T \quad (7)$$

根据文献[10]中给出的热力学数据, 计算式(5)~(7)中反应的标准吉布斯自由能 ΔG_T^\ominus 。 ΔG_T^\ominus 随温度变

化的曲线,如图5所示。由图5可知,式(5)和(6)中反应的标准吉布斯自由能在烤瓷温度范围内均为负值,说明以上2个反应在热力学上均能自发进行,同时式(5)中反应的 $\Delta G_{1263}^{\ominus}$ 更低一些;式(7)中反应的标准吉布斯自由能在烤瓷温度范围内为正值,说明该反应不能自发进行。高温烤瓷过程中,Ti原子向陶瓷中扩散,导致Ti的氧化和 Al^{3+} 离子的还原,被还原的Al与Ti反应形成了 $AlTi_3$ 金属间化合物。Ni-Cr/Ti瓷界面XRD分析也已证实Ti与 Al_2O_3 反应并没有还原出单质Al,而是生成了 $AlTi_3$ 金属间化合物。

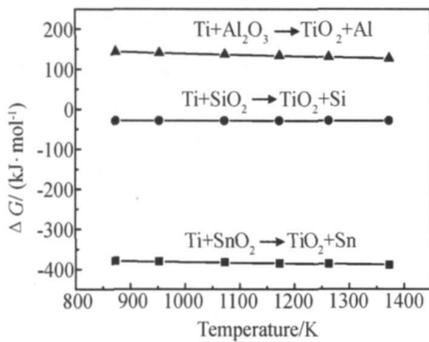


图5 Ti/瓷界面反应的标准生成吉布斯能与温度关系

Fig. 5 Relation between standard Gibbs free energy and temperature of Ti/porcelain interface reaction

Ni-Cr/Ti瓷界面Ni-Cr合金侧的XRD分析表明有少量的 Cr_2O_3 和 $SnCr_{0.14}O_x$ 存在。经分析可知,Cr与 SnO_2 可能发生反应生成了 Cr_2O_3 。



对上述反应的标准吉布斯自由能进行计算,计算结果 $\Delta G_{1263}^{\ominus} = -65.893 - 0.01919T = -90.130 \text{ kJ/mol} < 0$,这说明式(8)中反应能够自发进行,反应生成的 Cr_2O_3 部分与 SnO_2 反应生成复合氧化物 $SnCr_{0.14}O_x$ 。

研究表明,瓷粉中的 SnO_2 结晶相除了能够很好地起到遮盖金属底色的作用,对Ni-Cr合金与陶瓷连接起着关键的作用。在Ni-Cr合金表面溅射Ti中间层后烤瓷,Ti/瓷界面处易出现 Sn^{4+} 离子的聚集,这些锡离子作为“锡桥”即可与氧结合,又可与Ti反应生成 TiO_2 和 Sn,使得界面处的电子结构呈连续性,在金属与陶瓷间起到了过渡层的作用,使氧化物与陶瓷之间形成牢固的离子键和共价键结合,形成牢固致密的连接界面,这是遮色瓷与Ti中间层产生化学结合的一个重要因素。另一方面,由于Ti/瓷界面生成了 TiO_2 , TiO_2 又是一种良好的结晶成核剂,易使界面处

的玻璃基质析晶,进一步促进界面的化学反应,提高界面结合强度。但是大量 TiO_2 的生成会在Ti/瓷界面形成氧化钛层,过厚的氧化钛层结构变得疏松对界面结合反而不利。因此,对Ti中间层厚度的控制是保证Ni-Cr/Ti瓷界面良好连接的关键。

3 结论

(1) 高温烤瓷过程中,Ti与Ni以稳定的化合物 Ti_2Ni 形式结合,同时Ti与陶瓷中 Al_2O_3 反应生成 $AlTi_3$ 化合物,与 SnO_2 和 SiO_2 发生置换反应生成 TiO_2 , TiO_2 与陶瓷中氧化物结合。

(2) Cr与 SnO_2 发生反应生成 Cr_2O_3 ,部分 Cr_2O_3 与 SnO_2 反应生成复合氧化物 $SnCr_{0.14}O_x$,更好的实现了Ni-Cr合金与陶瓷的连接。

参考文献

- [1] QU AAS A C, HEIDE S, FREITAG S, et al. Influence of metal cleaning methods on the resin bond strength to NiCr alloy [J]. Dental Materials, 2005, 21(3): 192-200.
- [2] YILMAZ H, DINCER C. Comparison of the bond compatibility of titanium and an NiCr alloy to dental porcelain [J]. Journal of Dentistry, 1999, 27: 215-222.
- [3] 董正杰,徐侃.烤瓷冠修复后龈缘黑线产生的原因及防治[J].上海口腔学院,2003,12(6):460-462.
- [4] 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 Si_3N_4 陶瓷的润湿与界面连接[J].金属学报,2000,36(12):1269-1274.
- [5] LIU J, QIU X M, ZHU S, et al. Microstructures and mechanical properties of interface between porcelain and Ni-Cr alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 497(1-2): 421-425.
- [6] 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.
- [7] 刘杰,邱小明,朱松,等. Ni-Cr/Ti多元陶瓷连接界面微观结构与性能[J].材料工程,2008,(9):20-24.
- [8] ISO 9693-1999. Metal-ceramic dental restorative systems [S].
- [9] 陈念贻.键参数函数及其应用[M].北京:科学出版社,1976.
- [10] 梁英教,车荫昌,刘晓霞,等.无机物热力学数据手册[M].沈阳:东北大学出版社,1993.
- [11] 葛志明.钛的二元相图[M].北京:国防工业出版社,1977.

基金项目:吉林省科技发展基金资助项目(20050511)

收稿日期:2010-06-20;修订日期:2010-07-12

作者简介:刘杰(1979-),女,博士,研究方向为新材料连接,联系地址:吉林大学材料科学与工程学院(130025),E-mail:liujieququ@126.com