

文章编号: 0258-7025(2009)05-1273-05

激光快速成形纯钛与瓷的结合性能研究

张丽君¹ 高 勃^{1*} 王忠义¹ 高 阳¹ 邹承蓉² 张春宝¹

(¹ 第四军医大学口腔医学院修复科, 陕西 西安 710032; ² 兰州军区机关门诊部口腔科, 甘肃 兰州 730000)

摘要 评价了应用激光快速成形(LRF)技术制作纯钛与 Noritake Ti-22 钛瓷的结合性能。利用商用纯钛粉末、激光快速成形系统和优化的成形工艺参数, 制作纯钛试样, 测量了其热膨胀系数(CTE), 根据 ISO9693 标准采用三点弯曲方法对钛瓷结合强度进行测试, 并对瓷剥脱后的钛表面进行扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)分析。结果表明激光快速成形纯钛的热膨胀系数与铸造纯钛无统计学差异, 且与 Noritake Ti-22 钛瓷匹配。激光快速成形纯钛与 Ti-22 钛瓷的分离类型为混合断裂, 包括内聚型和粘附型。钛瓷结合强度大于 ISO9693 标准所要求的基本值(25 MPa)。激光快速成形技术有望成为加工烤瓷熔附金属修复体的新技术。

关键词 激光技术; 激光快速成形; 结合强度; 钛; 烤瓷

中图分类号 TN 249; R 783.1 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093605.1273

Evaluation of Bond Characteristics between Porcelain and Titanium Fabricated by Rapid Laser Forming

Zhang Lijun¹ Gao Bo¹ Wang Zhongyi¹ Gao Yang¹

Zou Chengrong² Zhang Chunbao¹

¹ School of Stomatology, Fourth Military Medical University, Xi'an, Shaanxi 710032, China

² Out-Patient Department of Stomatology, Institution of the Lanzhou Military Area, Lanzhou, Gansu 730000, China

Abstract The bond characteristics of titanium porcelain Noritake Ti-22 bonded to pure titanium fabricated by laser rapid forming (LRF) technique is evaluated. Titanium specimens are fabricated using commercial titanium powder and laser rapid forming system, based on the optimized processing parameters. And the coefficient of thermal expansion (CTE) of LRF titanium is evaluated. The bond strength is analyzed with three-point-bonding test according to ISO9693 Standard, and the titanium surface after debonding is analyzed by scanning electron microscope (SEM) and energy disperse spectroscopy (EDS). There is no significant difference in the CTE between cast titanium and LRF titanium. The CTE of LRF titanium matches that of Ti-22 porcelain. All titanium-porcelain specimens prepared from LRF titanium exhibit a mixed failure mode of cohesive and adhesive failure. The bond strength of LRF titanium and Ti-22 is above the lower limit value in the ISO9693 Standard (25 MPa). Laser rapid forming of titanium alloy seems to be an alternative technique to conventional casting of dental alloys for porcelain fused to metal restorations

Keywords laser technique; laser rapid forming; bond strength; titanium; porcelain

1 引 言

口腔烤瓷熔附金属冠桥修复技术中, 精密熔模铸造技术已经发展成为较成熟的技术工艺, 被普遍应用于修复体的制作。但是目前仍然存在铸造不完全、表

面粘砂等铸造缺陷。近年来, 激光快速成形(LRF)技术被引入口腔修复体的制作领域, 表现出明显的优势。

LRF 技术是结合了快速原型技术的自由成形思想和激光熔覆技术的优点, 基于自动同步送粉方

收稿日期: 2008-08-22; 收到修改稿日期: 2009-01-17

基金项目: 国家 863 计划(2002AA336050)资助课题。

作者简介: 张丽君(1971—), 女, 博士研究生, 主要从事先进制造技术在口腔医学中的应用等方面的研究。

E-mail: zlj7125@yahoo.com.cn

导师简介: 王忠义(1945—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事口腔 CAD/CAM 技术方面的研究。

E-mail: xiufu@fmmu.edu.cn

* 通信联系人: E-mail: gaobo@fmmu.edu.cn

式直接加工成形金属零件的技术思路,基本原理是:在计算机中生成零件的三维 CAD 模型,然后按照一定的厚度对模型进行分层切片处理,将三维模型离散为一系列二维平面,并将二维数据转换成数控加工命令,控制激光将粉末材料逐层熔覆堆积,生成三维实体零件,能够实现高性能复杂结构致密金属零件的快速无模具近终成形制造^[1]。LRF 制造纯钛具有较高的抗拉强度(475 MPa)和屈服强度(383 MPa),微观组织为细密网篮状组织^[2]。国内外已运用该技术制作 Ti-6Al-4V 人工关节^[3]、全口纯钛义齿基托^[4]和纯钛基底冠^[5]等医用假体。Bennett 等^[6]利用选择性激光熔覆技术制作了不锈钢材料的基底冠,但是工艺过程仍显复杂。Nadine 等^[7]应用激光熔覆技术制作了钴铬合金的基底冠,外形、精度均较好,烤瓷后的牙冠具有较好的颜色匹配型和边缘适合性。Akova 等^[8]研究了激光成形钴铬合金的金瓷结合强度,并与铸造成形镍铬合金和钴铬合金对比,三组间的金瓷结合强度无明显差异。但应用 LRF 制作纯钛的烤瓷性能研究未见相关报道。

本研究探索应用 LRF 技术制作纯钛的烤瓷可行性,分析了其热膨胀系数、金瓷结合强度、断裂界面以及断裂模式,为该技术进一步应用于口腔医学领域提供可能。

2 实验方法

实验所用设备包括激光快速成形系统:由 RS850 CO₂ 激光器, LRF-855 数控工作台, JPSF-1 型自动送粉器, 惰性气体保护箱组成(西北工业大学凝固技术国家重点实验室); AGS-10KNG 万能材料实验机(日本岛津公司); DIL 402C 热分析仪(德国耐驰公司); S-3400N 场发射扫描电子显微镜(日本日立公司)和能谱分析仪(英国牛津仪器公司)。

2.1 试件制作

激光快速成形纯钛(LRF Ti)工艺参数为:激光功率 2200 W,加工点光斑尺寸 $\phi 3$ mm,光束扫描速度 500 mm/min;为了防止成形过程中钛的氧化而造成污染,成形过程在惰性气体保护箱中进行,保护气体为氩气,载粉气流量 250 L/h,约束气流量 5~7.5 L/h,送粉速度 4.2 g/min,层高 0.5 mm。基材选用 TA2 板材,粉末材料为旋转电极法制备的商业用球形纯钛粉,粒度 -100~+200 目。实验前对基底材料的表面依次用无水乙醇和丙酮清洗。试

样的制备采用多道搭接 Z 向生长方式进行,最后获得表面无沾粉的试样,经过线切割制成各种待测试样。热膨胀系数测试试样尺寸为 20 mm×4 mm×4 mm($n=3$);结合强度测试试件尺寸为 25 mm×3 mm×0.5 mm($n=5$), SiC 砂纸抛光至 1200 目,以 0.2 MPa 压力, 50 μ m 粒度 Al₂O₃ 颗粒喷砂,喷砂嘴与试件距离 1 cm,角度 45°,反复 20 次。按照相同尺寸制作铸造纯钛试件。

瓷热膨胀试样制备:采用 20 mm×4 mm×4 mm 有机玻璃模具,灌浆法成型,烧结后修整两端断面平行并与长轴垂直,制备 Ti-22 牙本质瓷试件($n=3$)。

2.2 热膨胀系数的测定

用 DIL 402C 热分析仪将试件加热,加热速度 5 °C/min,直到 550 °C,将结果导入 Netzsch Proteus-Thermal Analysis 分析软件中,计算材料在 30~500 °C 范围内的线性热膨胀系数。

2.3 结合强度的测定^[9]

采用 Super Porcelain Ti-22(日本则武公司)钛瓷系统,用自制的夹具控制瓷层厚度,在钛试件中间部分(8 mm×3 mm 的范围)依次涂粘结瓷 0.2 mm,遮色瓷 0.2 mm,牙本质瓷 0.6 mm。分别按厂家推荐程序烧结,铸造成形纯钛(Cast Ti)作为对照组。对钛瓷试件进行三点弯曲试验测定结合强度,用公式 $\tau_b = k \times F_{\text{max}}$ 计算得到钛瓷间的三点弯曲结合强度(k 值为与金属材料弹性模量、试件形状大小有关的常数,可在 ISO9693 标准中查出 $k = 4.71$),采用 SPSS11.0 统计软件进行统计学处理。

2.4 扫描电镜(SEM)观察和能谱(EDS)分析

从测试后的钛瓷三点弯曲试件中各随机抽取两个样本,将瓷层与钛剥离,在钛表面选取肉眼可见无瓷粘附的区域,用扫描电镜和能谱分析仪分析表面形貌及元素分布。

3 结果与分析

金属与瓷是否有良好的力学与热学匹配性能是保证烤瓷熔附金属修复体成功的先决条件。影响金瓷结合强度最主要的因素为钛的氧化行为,以及金瓷热膨胀系数不匹配而造成的残余应力^[10]。金瓷界面的残余应力是烤瓷合金与瓷在电炉内冷却到室温时永久保留在材料内部及界面上的应力,当其达到一定程度时对金瓷结合有破坏作用。而产生残余应力的主要原因是金瓷热膨胀系数不匹配^[11]。

Walton 等^[12]研究认为热膨胀系数差值是瓷裂的主要原因之一。因此,研究金瓷材料的热膨胀系数匹配性十分重要。Yilmaz 等^[13]发现,当瓷热膨胀系数略小于合金,且两者之差小于 $1.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 时这种情况下瓷层处于压应力状态,金瓷结合强度增强,当差异过大时就会出现瓷裂或瓷剥落。本实验中,铸造纯钛, LRF 纯钛和 Ti-22 牙本质瓷在 $30 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内平均热膨胀系数测量结果见表 1。其中铸造纯钛与瓷热膨胀系数差值为 $0.91 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, LRF 纯钛与瓷热膨胀系数差值为 $0.86 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, 均小于 $1.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, 瓷层处于压应力状态, 有助于钛瓷结合。

表 1 3 种材料的平均热膨胀系数(CTE)($30 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$)

Table 1 Average coefficient of thermal expansion of cast Ti, LRF Ti, and Ti-22 porcelain ($30 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$)

| Samples | Cast Ti | LRF Ti | Ti-22 Porcelain |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| CTE($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) | 9.84 ± 0.42 | 9.79 ± 0.31 | 8.93 ± 0.36 |

本实验采用 ISO9693 标准所认可的三点弯曲法测定钛瓷结合强度, 测试结果见表 2。经统计学分析, 铸造纯钛组的钛瓷结合强度略大于激光快速成形纯钛组, 均高于 ISO9693 标准规定的最低钛瓷结合强度(25 MPa), 但无统计学差异($p > 0.05$)。三点弯曲法排除了弹性模量对测试结果的影响, 试件易于制作, 测试方法简单, 结果重复性好, 可适用于所有金属与瓷的结合强度测试, 虽然仍存在应力集中现象, 也不能排除残余应力的影响, 但在目前仍为较理想的金瓷结合强度检测方法^[14]。

表 2 铸造及激光快速成形纯钛与瓷结合强度

Table 2 Bond strengths of cast Ti and LRF Ti to Ti-22 porcelain

| Samples | Bond strengths /MPa |
|---------|---------------------|
| Cast Ti | 26.42 ± 1.65 |
| LRF Ti | 25.91 ± 1.02 |

肉眼观察两组试件钛瓷分离面, 钛表面及瓷面有一层粗糙的灰色氧化膜覆盖(如图 1 所示)。图 2 (a), (b) 分别为铸造纯钛和 LRF 纯钛三点弯曲试件瓷剥脱后钛表面的电镜照片, 可见钛表面存在大量均匀的灰色陶瓷晶相结构。

在高倍数电镜视野下, 对瓷剥脱后的 LRF 纯钛试件表面选取 3 个形貌不同的区域进行 EDS 分析。A 区域存在有 O, Al, Si, Ti 元素, 瓷体元素 Al, Si 溶解于钛氧化层中^[15], 提示该区域为残留陶瓷, 钛与瓷分离面位于瓷层内, 如图 3(b) 所示。在 B 区域仅存在 Ti 元素, 提示该处为钛基体, 说明该处分离发生于钛金属基体与钛氧化层之间, 如图 3(c) 所示。

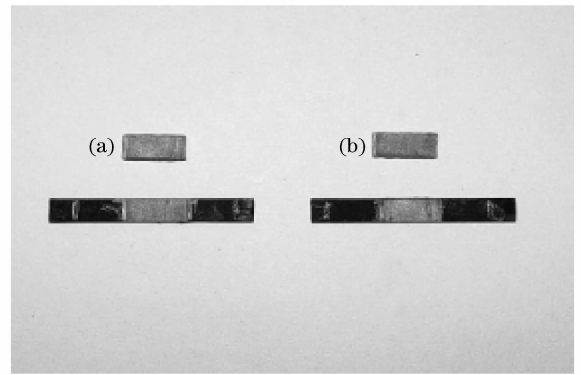


图 1 钛瓷分离面照片。(a)Cast Ti; (b) LRF Ti
Fig. 1 Pictures of cast Ti (a) and LRF Ti (b) after debonding

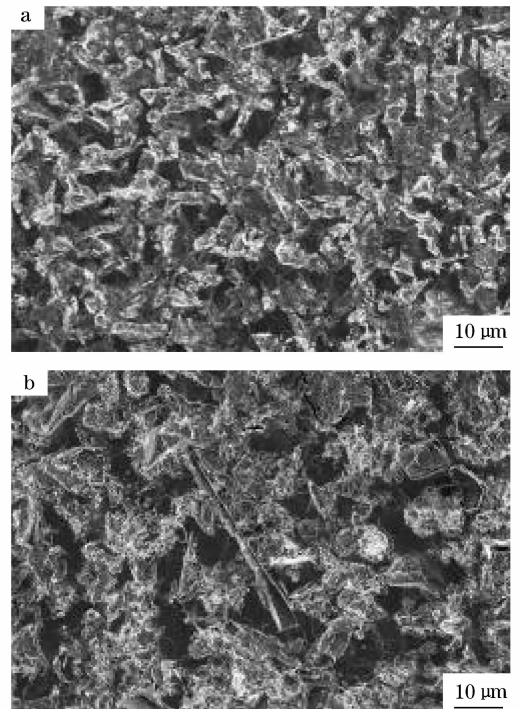


图 2 瓷剥脱后钛表面的电镜照片
(a) Cast Ti; (b) LRF Ti

Fig. 2 SEM morphology of cast Ti (a) and LRF Ti (b) after debonding ($\times 500$)

C 区域由 Al, O 和少量的 Ti 组成, 瓷在融覆过程中与钛氧化层发生化学反应, 钛与瓷分离面位于瓷层内, 如图 3(d) 所示。综上所述, LRF 纯钛与 Ti-22 瓷之间分离类型为混合断裂, 包括内聚型(分离面位于瓷层内)和粘附型(分离面位于金属和氧化膜)。LRF 纯钛与 Ti-22 瓷之间属于化学结合, 其结合力有赖于瓷与氧化层及氧化层与金属的结合力。

本实验研究了应用激光快速成形技术制作纯钛与 Noritake Ti-22 钛瓷的结合性能, 其结合强度与铸钛对照组无显著差异。另外, 韩彦峰等^[5]应用激

光快速成形技术制作了规则形状的纯钛基底冠,并通过边缘适合性实验评估了加工精度,发现激光快速成形技术对规则形状基底冠的加工可达到临床的精度要求。激光快速成形技术具有快速无模具增材制造的特点,相比铸造的工序繁琐,激光快速成形技术有望成为加工烤瓷熔附金属修复体的新技术。

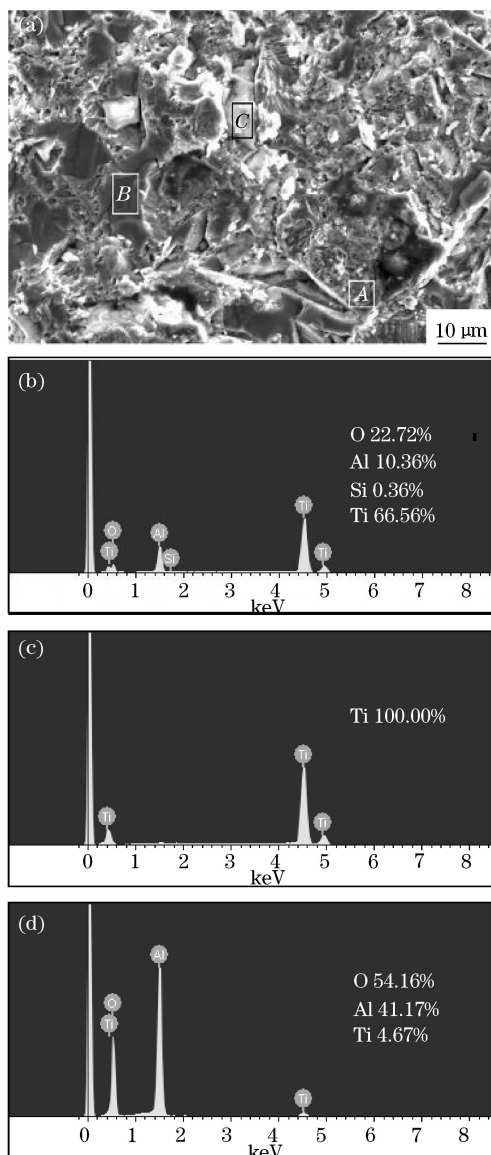


图3 LRF Ti瓷剥脱后钛表面电镜照片
($\times 1000$)及能谱分析图

Fig.3 SEM morphology of LRF Ti surface after debonding ($\times 1000$), and the accompanying EDS elemental analyses of three portions marked (A~C), respectively

结合强度均高于 ISO9693 标准规定的最低结合强度(25 MPa)。

2)激光快速成型纯钛与瓷结合强度虽可达到 ISO9693 标准规定,但小于临床常用的镍铬合金与瓷的结合强度,仍然需要进一步的表面处理,改善钛表面性能,提高钛瓷结合强度。

参 考 文 献

- Huang Weidong, Li Yanmin, Feng Liping *et al.*. Laser solid forming of metal powder materials [J]. *J. Materials Engineering*, 2002, (3): 40~43
- 黄卫东, 李延民, 冯莉萍等. 金属材料激光立体成形技术[J]. 材料工程, 2002, (3): 40~43
- Zhu Juanfang, Gao Bo, Wang Zhongyi *et al.*. Properties of pure titanium for dental implants fabricated by rapid laser forming [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 588~592
- 朱娟芳, 高 勃, 王忠义等. 用于牙科植入体的激光快速成形纯钛性能研究[J]. 中国激光, 2007, **34**(4): 588~592
- Dirk A. Hollander, Matthias von Walter, Tobias Wirtz *et al.*. Structural, mechanical and in vitro characterization of individually structured Ti-6Al-4V produced by direct laser forming [J]. *Biomaterials*, 2006, **27**(7): 955~963
- Wu Jiang, Gao Bo, Tan Hua *et al.*. Titanium base of complete denture fabricated with laser rapid forming [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(8): 1139~1142
- 吴江, 高 勃, 谭 华等. 激光快速成形技术制造全口义齿钛基托[J]. 中国激光, 2006, **33**(8): 1139~1142
- Han Yanfeng, Gao Bo, Hu Jiang *et al.*. Titanium coping fabricated with laser rapid forming [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(6): 876~880
- 韩彦峰, 高 勃, 胡 江等. 激光快速成形技术制作纯钛基底冠[J]. 中国激光, 2007, **34**(6): 876~880
- R. C. Bennett, Ch. Sutcliffe. Selective laser melting-applications and developments using MCP Realizer^{SLM}[C]. Proceedings of the Fourth Laser Assisted Net Shape Engineering, LANE, 2004, **1**: 545
- Nadine Coulon, Pascal Aubry, Patrick Teulet *et al.*. New trends in laser sintering: analysis of the process and new applications [C]. *Laser Materials Processing Conference*, 2005, 286~295
- T. Akova, Y. Ucara, A. Tukayb *et al.*. Comparison of the bond strength of laser-sintered and cast base metal dental alloys to porcelain [J]. *Dent Mater*, 2008, **24**(10): 1400~1404
- International Organization for Standardization. ISO9693: metal-ceramic dental restorative systems[S]. 1999
- Ren Weihong, Guo Tianwen. Analysis of effect factors to bond strength between titanium and porcelain[J]. *Chin. J. Stomatol.*, 2000, **35**(4): 309~311
- 任卫红, 郭天文. 影响钛-瓷结合力的因素分析[J]. 中华口腔医学杂志, 2000, **35**(4): 309~311
- J. Lenz, S. Schwarz, H. Schwickerath *et al.*. Thermal stresses in metal-ceramic specimens for the ISO crack initiation test (three-point flexure bend test) [J]. *Dent Mater*, 1998, **14**(4): 277~280
- T. R. Walton, W. J. O'Brien. Thermal stress failure of porcelain bonded to a palladium-silver alloy [J]. *J. Dent Res.*, 1985, **64**(3): 476~480
- H. Yilmaz, C. Dincer. Comparison of the bond compatibility of titanium and an NiCr alloy to dental porcelain [J]. *J. Dent.*, 1999, **27**(3): 215~222
- M. Kononen, J. Kivilahti. Bonding of low fusing dental porcelain to commercially pure titanium [J]. *J. Biomed Mater*

4 结 论

1)激光快速成形纯钛与 Noritake Ti-22 钛瓷的结合强度与铸钛组相比较无统计学差异,三点弯曲

Res., 1994, 28(9): 1027~1035
15 J. Lenz, S. Schwarz, H. Schwickerath, et al.. Bond strength

of metal-ceramic systems in three-point flexure bond test [J]. J. Appl. Biomat., 1995, 6(1): 55~64

1.75 kW 国产掺 Yb 双包层光纤激光器*

高功率双包层光纤激光器作为一种新型固体激光器,具有效率高、光束质量好、易于散热、结构紧凑等优点,与传统的气体和固体激光器相比,优势明显,在工业、国防、空间等领域具有非常重要的应用价值。这种基于包层抽运技术的光纤激光器,采用低亮度的二极管激光器作为抽运源,以稀土掺杂的特种新型光纤为工作介质,实现高亮度、高光束质量的激光输出,是高功率固体激光的重要发展趋势之一。目前,采用高功率光纤激光器的激光焊接、激光切割自动化装备已在汽车、船舶制造等领域中获得重要应用。在国际上,尽可能提高单根光纤的激光输出功率,一直是科学家努力的目标之一。

近年来,中国科学院上海光学精密机械研究所在连续波高功率光纤激光、高平均功率脉冲光纤激光和光纤激光的相干合成关键技术方面均取得了重要突破。基于国产掺镱双包层光纤,单根光纤先后实现了 440 W,714 W 和 1.05 kW 的连续激光输出,双光纤激光采用自成像腔技术,获得了 255 W 的相干耦合技术输出。近日,采用优化结构参数的大芯径双包层光纤,双端抽运获得了 1.75 kW 的连续波激光输出,斜率效率为 76%。实验中,采用双端抽运结构,2 个高功率抽运源输出的抽运光分别耦合入光纤的两端,实现高功率振荡激光输出。使用的抽运源是基于二极管阵列的激光模块,其发射波长为 975 ± 3 nm,由尾纤耦合输出,并通过准直聚焦后耦合入双包层光纤内包层。为了克服激光全反镀膜腔片的高功率激光损伤问题,通过一 45° 双色片和外加全反镜提供高反馈,光纤的另一端直接平面处理,利用其 4% 的非涅耳反射作为输出镜。武汉烽火公司制备的长度约为 13 m 的掺 Yb 大芯径双包层光纤作为激光介质,其内包层为 D 形 ($650 \mu\text{m}/600 \mu\text{m}$, NA 为 0.46),纤芯直径为 $43 \mu\text{m}$ 。为了解决高抽运功率下有源光纤的激光损伤及热效应对功率提升的影响,采用 V 形槽光纤端冷却及光纤整体散热技术,以实现光纤的保护和有效散热。

通过上海计量测试技术研究院的现场测试,光纤激光器的最大激光输出功率达到 1758W,对应于注入抽运功率的斜率效率为 76%,光-光效率为 74%。激光输出功率随抽运功率呈线性增加,如图 1 所示。激光中心波长在 1097nm,光谱带宽约为 20nm,线宽较宽。若采用光纤光栅作腔镜,或采用光纤放大器工作方式,这种新型掺 Yb 光纤可望获得高功率

窄线宽的激光输出。图 2 是光纤激光器高功率工作时的现场照片。

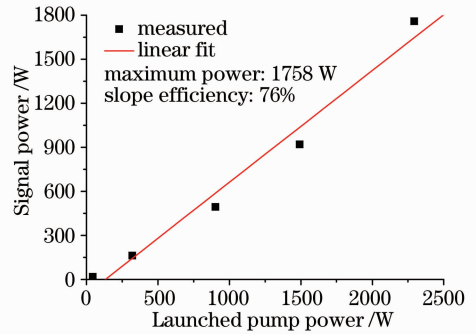


图 1 光纤激光器输出功率与抽运功率关系曲线

Fig. 1 Fiber laser outputpower versus launched pump power

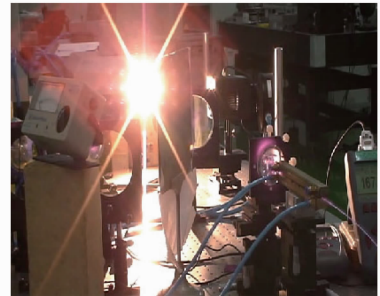


图 2 光纤激光器高功率工作时的照片

Fig. 2 Fiber laser photo with high power operation

致谢 感谢武汉烽火通信科技有限公司在掺镱光纤方面给予的支持和帮助。

楼祺洪 何兵 薛宇豪 周军** 董景星
魏运荣 王炜 李震 漆云凤 杜松涛
赵宏明 陈卫标

中国科学院上海光学精密机械研究所,
上海市全固态激光器与应用技术重点实验室,
上海 201800

收稿日期: 2009-04-13

* 基金项目: 国家 863 计划(2008AA03Z405)资助课题。

* 通信联系人。E-mail: junzhousd@mail.siom.ac.cn