

[文章编号] 1004- 0609(2002) S1- 0078- 05

新型 Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr 系钛合金的力学性能^①

张新平, 于思荣, 何镇明, 韩秋华

(吉林大学 南岭校区 材料科学与工程学院, 长春 130025)

[摘 要] 在纯钛中加入 Fe, Mo, Mn, Nb 和 Zr 强化元素制成新型 Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr 系钛合金, 测定了该材料的硬度、压缩强度及弹性模量等性能, 考察了加入元素对硬度、压缩强度的影响规律。实验结果表明: 该合金形成了等轴 $\alpha + \beta$ 组织, 与其它现有牙科用钛合金相比, 硬度、弹性模量更接近牙本质的, 且压缩性能明显优于其它牙科用钛合金。

[关键词] 钛合金; 硬度; 弹性模量; 压缩强度; 牙科材料

[中图分类号] TG 146. 2 [文献标识码] A

金合金、Ni-Cr 合金、Ni-Co 合金、不锈钢和钛合金等金属材料已经用于临床种植体中。金合金的力学性能适合制备义齿, 但价格与颜色限制了其应用。Ni-Cr 合金、Ni-Co 合金和不锈钢均含有 Ni、Co、Cr 等有害元素, 因此逐渐被淘汰。钛密度小、比强度高, 具有极好的生物相容性和耐腐蚀性, 在用于人体硬组织修复的金属材料中, 钛的弹性模量与人体硬组织的最接近, 约为 100~ 110 GPa, 这可以减轻金属种植体与骨组织之间的机械不适应性。钛的导热性能较 Ni-Cr 合金、Co-Cr 合金及金合金的差, 其导热系数仅为金合金的 1/ 17, 与其它合金相比, 钛制嵌体、全冠等具有保护牙髓、避免冷热刺激的作用。鉴于以上优点, 从 20 世纪 80 年代起发达国家就开始研究钛在口腔修复中的应用^[1~ 4]。牙体组织及几种常见牙科用钛合金的主要性能指标如表 1 所示^[5~ 9]。

从表 1 可见这些常见牙科用钛合金多含有 Al, V 等有害元素, 不利于人体健康, 且其性能与牙体组织相比, 除了抗拉强度、屈服强度、延伸率比较适合外, 弹性模量与硬度与牙体组织有较大差异, 如弹性模量与牙本质的相差 5~ 6 倍, 硬度小 1~ 2 倍, 这样制备出的种植体与好牙齿之间受力不均匀, 易造成应力集中, 减少好牙或种植体的寿命。材料的硬度低, 对应的耐磨性也差, 降低了种植体的使用寿命, 增加了患者的开支。为了满足临床需求, 开发生物相容性好, 强度高, 弹性模量、硬度合适的新型牙科用钛合金是必须的。基于这种想法, 作者以现有牙科钛合金中性能最好的 Ti6Al4V 合金为对比, 拟在纯钛中加入细胞毒性小且对钛具有强化作用的元素制成合金, 并考察该类材料的力学性能, 特别是硬度和弹性模量是否与牙体组织的相仿。

表 1 牙齿与牙科用钛合金的性能

Table 1 Performances of dens and dentistry titanium alloys

Material	Composition	Density / (g·cm ⁻³)	Tensile strength/ MPa	Compressive strength/ MPa	Extend rate/ %	Elastic modulus/ GPa	Hardness (HV) / MPa
Dentin			48~ 105. 5	232~ 305		12~ 18. 6	570~ 600
Enamel			10~ 40. 3	261~ 400		46~ 130	3 430~ 4 310
TiZr	Ti, Zr	4. 8	795		22	100	249(HK)
Ti(TA2)	Ti	4. 5	345		20	102	224
Ti6Al4V	Ti, Al, V	4. 5	896	944	10	113~ 121	320
Ti5Al2. 5Fe	Ti, Al, Fe		942		48		
Ti75	Ti, Al, Mo, Zr	4. 53	730		13~ 15	115	300

① [基金项目] 吉林大学创新基金资助项目 [收稿日期] 2001- 12- 03; [修订日期] 2002- 02- 07
[作者简介] 张新平(1975-), 男, 博士研究生。

1 实验

钛有两种同素异形结构, 分别是低温状态下的密排六方晶格 α 晶体和高温状态下的体心立方晶格 β 晶体, 转变温度为 882.5 $^{\circ}\text{C}$, 根据不同元素与钛形成合金的特点, 按对钛的同类异形转化的影响, 加入钛中的合金元素可分为 3 种: 提高转变温度的 α 稳定元素, 降低转变温度的 β 稳定元素及对转变温度影响很小的中性元素。在 β 稳定元素中又分为 β 同晶元素和 β 共析元素, 前者如 V, Mo, Nb 和 Ta 等, 这类元素在强化合金的同时可以使合金保持较高的塑性; 后者如 Mn, Cr, Fe, Pb 和 Co 等, 这些元素对合金产生固溶强化作用。在对 β 固溶体的强化方面, Mn, Fe, Cr 比 Mo, V, Nb 效果好。与 α 钛合金相比, $\alpha+\beta$ 和 β 钛合金具有更高的强度和韧性, 适于作为植入物植入人体。故本研究中加入的元素尽量采用 β 稳定元素来强化钛。考虑到元素的细胞毒性^[10], 选用 Mn, Fe, Mo 和 Nb。虽然 Zr 不是 β 稳定元素, 属于中性元素, 但它可以降低铸造线收缩率, 提高合金的力学性能, 改善焊接性能, 且生物相容性好, 故也作为成分之一。

当 β 稳定元素含量达到某一临界值时, 较快冷

却能使合金中的 β 相保持到室温, 这一临界值称为“临界含量”, 用 c_k 表示^[11]。选用的各种 β 稳定元素的 c_k 值见表 2。

表 2 β 稳定元素的临界含量 c_k

Table 2 c_k of β -stabilization elements^[11] (mass fraction, %)

Element	Mo	Mn	Fe	Nb
c_k	11	6.5	5	28.4

由于 Mo, Zr 和 Nb 的价格高, 而 Fe 和 Mn 价格较便宜, 且对钛合金强化效果好于 Mo, Zr 和 Nb, 考虑到 Fe 的加入可能会引起材料本身耐腐蚀性变差, 并对照这些元素的临界含量, 各元素的质量分数如表 3 所示。

将 1 级海绵钛、电解锰、工业级纯钼粉、1 级海绵锆和工业纯铌按表 3 所示比例配料, 采用真空非自耗电极水冷铜坩埚电弧炉熔炼 3 次, 制备出各种成分的 Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr 系钛合金。采用数控线切割机制成 7 mm $\times$ 7 mm $\times$ 7 mm 的试样。将试样用金相砂纸研磨备用。

对金相试样进行电化学抛光, 采用 Neophot 光学金相显微镜观察试样的显微组织。采用 HXD-1000 型显微硬度计测量硬度, 实验载荷 2 N, 保压

表 3 Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr 合金的成分与性能

Table 3 Chemical composition and performances of Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr alloys

Sample No.	Chemical composition (mass fraction, %)						Performance		
	Fe	Mo	Mn	Nb	Zr	Ti	HV/MPa	E/GPa	$\sigma_{-0.2}$ /MPa
1	0	11	6	11	6	Bal.	406.49	14.25	1 215.62
2	0	13	8	14	9	Bal.	419.34	13.8	1 258.44
3	0	15	10	17	12	Bal.	517.65	14.2	1 569.01
4	0	17	12	20	15	Bal.	625.16	11	1 117.57
5	2	11	8	17	15	Bal.	450.52	12.6	1 448.2
6	2	13	6	20	12	Bal.	486.66	12.6	1 459.36
7	2	15	12	11	9	Bal.	530.13	13.9	1 608.59
8	2	17	10	14	6	Bal.	582.66	11.8	1 036.99
9	1	11	10	20	9	Bal.	525.3	11.6	1 577.71
10	1	13	12	17	6	Bal.	541.09	14.9	1 627.87
11	1	15	6	14	15	Bal.	450.74	13.8	1 364.32
12	1	17	8	11	12	Bal.	481.08	13.4	1 423.23
13	3	11	12	14	12	Bal.	555.22	15	1 578.4
14	3	13	10	11	15	Bal.	528.62	13	1 584.69
15	3	15	8	20	6	Bal.	487.28	12.5	1 546.55
16	3	17	6	17	9	Bal.	526.74	11.3	1 248.06

时间 20 s, 每个试样上测 16 个点, 取其平均值为该成分合金的硬度值。在口腔种植体中种植体主要受压应力, 故采用 CC-55100 型电子万能试验机测量试样的压缩强度及弹性模量, 而未测量抗拉性能。

2 结果与分析

合金的典型微观组织如图 1 所示, 可见得到的合金组织为等轴 $\alpha + \beta$ 相, 且晶粒粗大。虽然钛合金的结晶过程基本遵循结晶学的普遍规律, 也是一个生核、长大的过程, 但作为一种活性金属, 钛的化学活性很强, 可以还原绝大部分难熔化合物, 因此在初次结晶过程中起重要作用的非自生晶核就会少得多。文献[11]表明在结晶速度相同时钛的形核速度比铝的小一个数量级, 比铁的小两个数量级, 因此钛倾向于形成粗晶结构。



图 1 合金的典型显微组织

Fig. 1 Typical microstructure of alloy

由于组织粗大, 可能会引起材料塑性的恶化, 这在后面的压缩实验中得到了验证。为了改善结晶条件, 可以在金属结晶凝固时施加作用力, 如采用离心铸造法得到的钛合金铸件组织比较致密, 另外可以加入一些表面活性元素进行变质处理^[12]。

各成分钛合金的显微硬度、压缩强度、弹性模量如表 3 所示。可见新材料的硬度明显高于其它牙科用钛合金, 比 Ti6Al4V 的高出 26.8%~95%, 而与牙本质的硬度相仿, 这对提高钛合金的耐磨性有利。

各元素对材料的硬度、压缩强度的影响如图 2 所示。随各元素含量的增加, 材料的硬度提高, 且增加单位含量时, 元素对材料硬度增加幅度影响最大的是 Mn, 然后依次是 Fe, Mo, Zr, Nb。压缩强度与硬度之间存在良好的对应关系, 压缩强度随硬

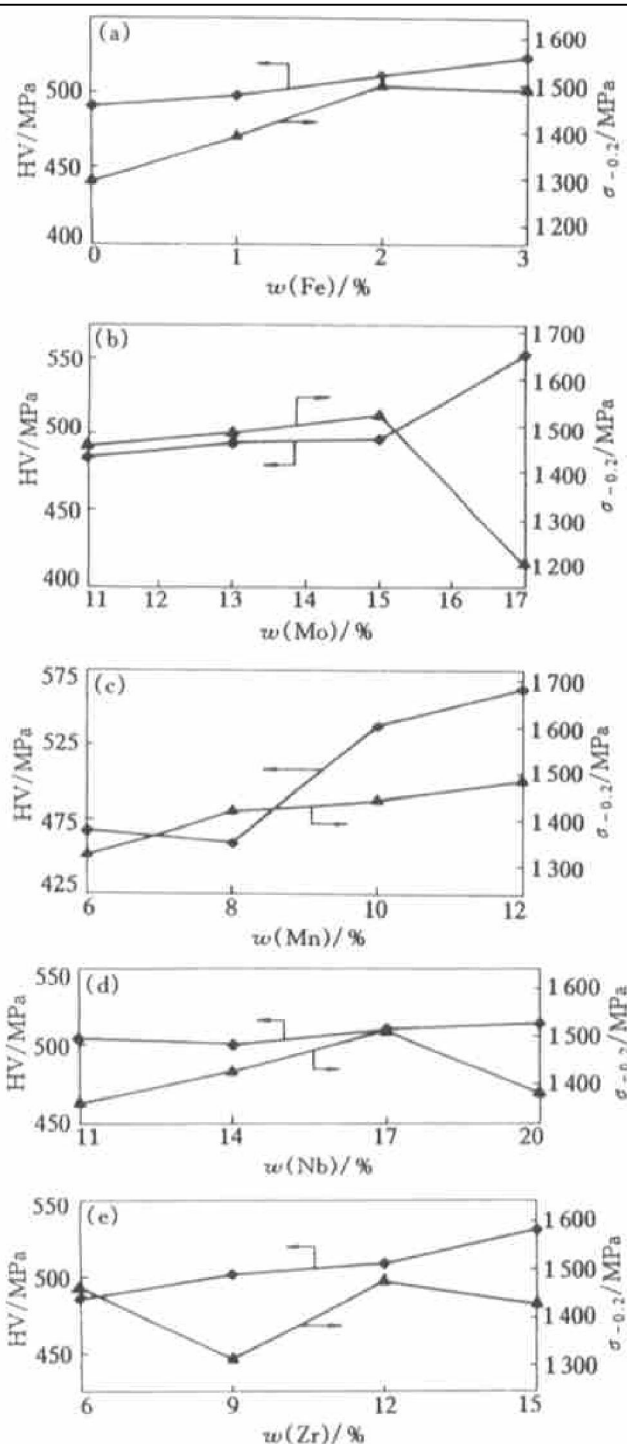


图 2 元素含量对 HV 和压缩强度的影响

Fig. 2 Influence of element content on HV and compression strength

度的增加而增加, 但是当硬度达到某一值时, 材料脆性增大, 导致压缩强度降低。

从压缩强度来看, 该系列钛合金达到了中高強度钛合金的范围, 压缩强度比 Ti6Al4V 的高, 最大的高出 Ti6Al4V 达 680 MPa。各成分合金压缩试验时的负荷—变形曲线如图 3 所示, 可见成分对材料的塑性影响很大, 如 1, 2, 8 和 10 号试样具有较好的塑性, 而其它成分的合金塑性较差。观察压缩实验后的试样也发现这一规律, 如 1 和 10 号试样最

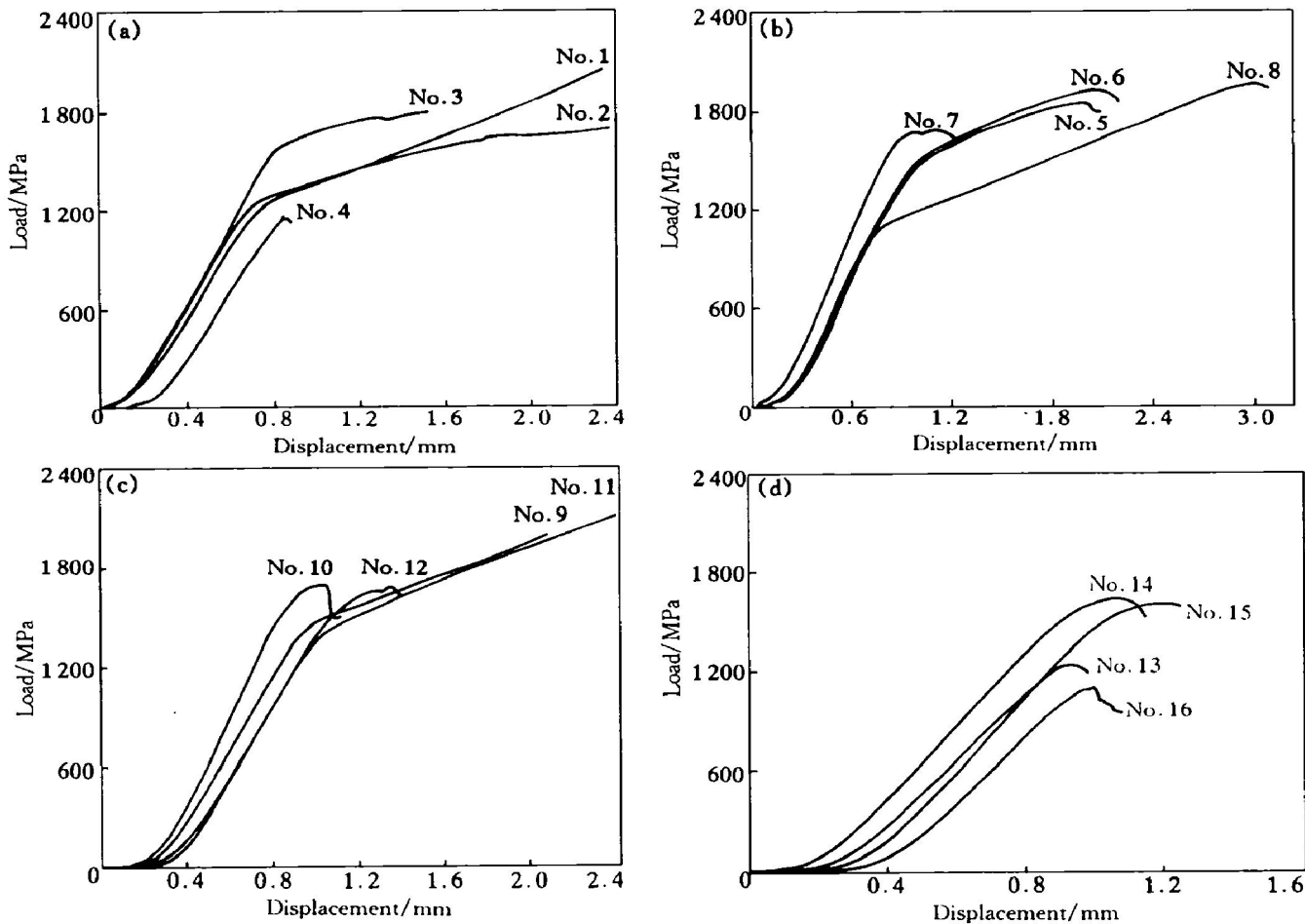


图 3 合金的压缩曲线

Fig. 3 Load—displacement curves of alloys

大载荷为 1 000 kN 时虽已被压扁但依然没被压裂, 塑性较差的其它合金试样则有压碎的现象。

各元素对材料弹性模量的影响如图 4 所示, 随

Fe 和 Mn 含量的提高, 材料的弹性模量降低; 随 Mo 的增加, 弹性模量先增加, 然后在一定范围内弹性模量保持不变; 随 Nb 的增加弹性模量先降低, 到一谷底后随 Nb 含量增加而增加; 随 Zr 的增加, 弹性模量在一定范围内变化不大。总的来讲该材料的弹性模量远低于 Ti6Al4V 的, 两者相差 1 个数量级, 而与牙本质相近, 这表明该系列的钛合金比 Ti6Al4V 更适合于作为口腔的种植体材料。

从以上分析来看, 在本实验条件下如果强调合金的硬度, 则可选择高 Fe、Mo、Mn、Nb、Zr 含量, 但可能造成材料的塑性恶化, 如果强调合金的压缩强度则选择强化元素质量分数为 2% Fe-15% Mo-10% Mn-14% Nb-12% Zr 的合金较佳。对于牙科用材料而言, 该合金的压缩强度远远满足要求, 弹性模量也与牙本质的接近。

3 结论

1) 在纯钛中加入 Fe、Mn、Mo、Nb、Zr 元素, 得到了高抗压强度、弹性模量和硬度均与牙体组织相近的 Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr 系钛合金, 比 Ti6Al4V

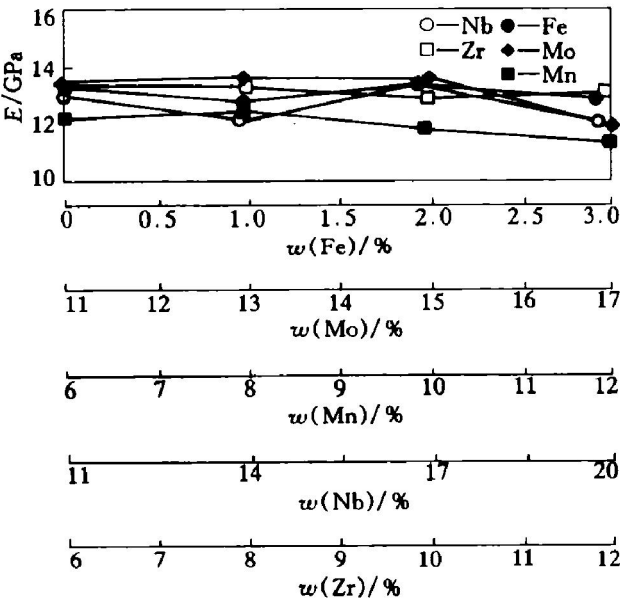


图 4 元素含量对材料弹性模的影响

Fig. 4 Influence of element contents on elastic modulus of materials

更适合于口腔种植体。

2) 随各元素含量的增加, 材料的硬度提高, 且增加单位含量元素对材料硬度增加幅度最大的是 Mn, 然后依次是 Fe, Mo, Zr 和 Nb。

[REFERENCES]

- [1] Rostlund T, Albrektsson B, Albrektsson T, et al. Wear of ion implanted pure titanium against UHMWPE [J]. *Biomaterials*, 1989, 10: 176– 181.
- [2] Branemark P I, Zarb G, Albrektsson T. *Osseo integration in clinical dentistry* (1st ed) [M]. Chicago: Quintessence, 1985. 1– 76.
- [3] Bannon B P, Mild E E. Titanium alloys for biomaterial application: an overview [A]. *Titanium alloys in surgical implants* [C]. American Society for the Testing of Materials STP, 1983. 796.
- [4] Kim T I, Han J H, Lee I S, et al. New titanium alloys for biomaterials: a study of mechanical and corrosion properties and cytotoxicity [J]. *Biomed Mater Eng*, 1997, 7(4): 253– 263.
- [5] 郭天文. 口腔科铸钛理论和技术 [M]. 北京: 世界图书出版社, 1997. 1– 7.
GUO Tian-wen. *Theory and Technic of Dental Casting for Titanium* [M]. Beijing: World Books Publishing Company, 1997. 1– 7.
- [6] 汪大林, 江中明. 牙科合金材料应用研究现状 [J]. 特种铸造及有色合金, 1998(3): 42– 44.
WANG Da-lin, JIANG Zhong-ming. The state of art on research and application of dental alloy materials [J]. *Special Casting and Nonferrous*, 1998(3): 42– 44.
- [7] 于思荣. 生物医学钛合金的研究现状及发展趋势 [J]. *材料科学与工程*, 2000, 18(2): 131– 134.
YU Si-rong. The research present status and tendency of biomedical titanium alloys [J]. *Materials Science & Engineering*, 2000, 18(2): 131– 134.
- [8] 张文奇. 金属腐蚀手册 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1987. 48.
ZHANG Wen-qi. *Handbook of Metal Eroses* [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987. 48.
- [9] 陈冶清. 口腔材料学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000. 15– 19.
CHEN Ye-qing. *Oral Materials* [M]. Beijing: People Sanitation Press, 2000. 15– 19.
- [10] 于思荣. 金属系牙科材料的应用现状及部分元素的毒副作用 [J]. *金属功能材料*, 2000, 7(1): 1– 6.
YU Si-rong. The present status of application of dental metallic materials and the cytotoxicity of some elements [J]. *Metallic Functional Materials*, 2000, 7(1): 1– 6.
- [11] 周彦邦. 钛合金铸造概论 [M]. 北京: 航空工业出版社, 2000. 16– 80.
ZHOU Yan-bang. *Cast Conspectus of Titanium Alloys* [M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2000. 16– 80.
- [12] 电镀工艺编写组. 电镀工艺手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2000. 226.
Write Team. *Handbook of Electroplate Techniques* [M]. Beijing: Machine Industry Press, 2000. 226.

Mechanical properties of new type

Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr titanium alloy

ZHANG Xin-ping, YU Si-rong, HE Zhen-ming, HAN Qiu-hua

(College of Materials Science and Engineering, Nanling campus, Jilin University,
Changchun 130025, China)

[Abstract] New serials titanium alloys composed of non-toxic reinforced elements Fe, Mo, Mn, Nb and Zr were designed. The hardness, compressive strength and elastic modulus were measured, and the influence of elements on mechanical properties of alloys were studied. The results suggest that thickly equiaxed $\alpha + \beta$ microstructure was formed in these alloys. Compared with common use dentistry titanium alloys, the hardness and elastic modulus of Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr series titanium alloys are more close to those of dentin. Hardness and compressive strength of the Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr alloys are overmatch that of the common use dentistry titanium alloys in evidence.

[Key words] titanium alloys; hardness; elastic modulus; compressive strength; dentistry material

(编辑 杨 兵)