

牙科用 Ti-Cr 合金的显微组织及性能

徐丽娟¹, 于宏宝², 黄玉东³, 肖树龙¹, 陈玉勇¹

- (1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001;
2. 山西航天机电设备研究所, 晋中 030800;
3. 哈尔滨工业大学 化工学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 采用钨电极熔化、离心浇注工艺制备 4 种 Ti-Cr 合金, 研究 Ti-Cr 合金的显微组织和力学性能, 并采用 CJS111A 型球-盘式摩擦磨损试验机评价其干摩擦磨损性能, 研究合金元素 Cr 对 Ti-Cr 合金耐磨性的影响, 利用扫描电子显微镜(SEM)观察 Ti-Cr 合金的磨损表面, 采用力学性能显微探针观察测试 Ti-Cr 合金的磨痕轮廓和最大磨痕深度, 分析 Ti-Cr 合金的磨损机理。结果表明: Cr 含量对 Ti-Cr 合金的显微组织形貌影响较大, Ti-Cr 合金维氏硬度随着 Cr 含量的增加而降低; Ti-10Cr 合金的最大压缩强度为 2 024 MPa, Ti-15Cr 合金的最小压缩强度为 1 650 MPa; 4 种 Ti-Cr 合金中, Ti-5Cr 合金的稳态摩擦因数最小, 磨损表面较光滑, Ti-15Cr 和 Ti-20Cr 合金的磨损表面出现了犁沟, 磨屑粘连在一起。随着 Cr 含量的增加, Ti-Cr 合金的最大磨痕深度减小, 抗磨性增强, Ti-Cr 合金的磨损机制: 以磨粒磨损为主, 是黏着磨损和磨粒磨损共同作用。

关键词: Ti-Cr 合金; 显微组织; 力学性能; 干摩擦; 耐磨性

中图分类号: TF117.3

文献标志码: A

Microstructure and properties of Ti-Cr alloys used for dentistry

XU Li-juan¹, YU Hong-bao², HUANG Yu-dong³, XIAO Shu-long¹, CHEN Yu-yong¹

- (1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. Institute of Shanxi Astronautic Electromechanical Device, Jinzhong 030800, China;
3. School of Chemical Engineering & Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Ti-Cr alloys were fabricated by using tungsten electrode melting and centrifugal casting. Microstructure and mechanical properties of Ti-Cr alloys were investigated. The dry wear resistance of Ti-Cr alloys against Gr15 ball was investigated on CJS111A ball-disk wear instrument. The influence of alloy element Cr on alloys wear resistance was investigated. Worn surface morphologies were observed by scanning electron microscope (SEM). The maximum wear scar depth of Ti-Cr alloys was measured by electron microprobe analyzer. The wear mechanism of Ti-Cr alloys was analyzed. The results show that crystal structure and morphology of the cast Ti-Cr alloys are sensitive to their chromium contents. The Vickers hardness of the Ti-Cr alloy decreases with the increase of the chromium concentration. The highest compression strength of Ti-10Cr alloy is 2 024 MPa and the lowest compression strength of Ti-15Cr alloy is 1 650 MPa. Ti-5Cr alloy shows a smallest steady friction coefficient and the worn surface is comparatively smooth. For Ti-15Cr and Ti-20Cr alloys, the phenomenon of furrow cut happens and furrows form during wear tests. Wear tests show that the increasing Cr content leads to a reduction of wear depth of Ti-Cr alloys and increase of wear resistance. The wear mechanism for Ti-Cr alloys is a combination of adherence wearing and debris wearing.

Key words: Ti-Cr alloys; microstructure; mechanical properties; dry friction; wear resistance

合金是牙科最常用的一种材料,以往用的金属主要有 Au 合金、Ni-Cr 合金、Co-Cr 合金、不锈钢等,由于价格和元素的毒副作用,这些材料逐渐被淘汰^[1-2]。钛及其合金由于具有良好的腐蚀性能、杰出的生物相容性、适宜的力学性能、较小的密度,并且制成的义齿体感舒适,因而被广泛应用于临床试验^[3-4]。作为牙科材料应用最早的是纯钛,后来在纯钛中添加一些元素形成了牙科用 Ti-5Al-2Sn、Ti-6Al-7Nb 和 Ti-6Al-4V 合金,但这些合金中含有有毒元素 V 和 Al^[5-7]。近年来,李佐臣等^[8]对 Ti-Zr 合金,于思荣等^[9]对 Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr 系合金,CHEN 等^[10]对牙科用铸造二元 Ti-Mo 合金的组织 and 性能进行了研究。目前,对 Ti-Cr 合金作为牙科的研究报道很少,另外,作为牙科修复材料,耐磨性是一项重要的指标,如果修复材料的抗磨性差,由于磨屑的产生,长期使用会产生不良后果。因此,研究牙科修复材料的抗磨性具有重要意义。本文作者以 Cr 作为添加元素,采用离心-真空-加压法制备了 4 种牙科用 Ti-Cr 合金,并研究了其显微组织、力学性能和干态摩擦磨损性能。

1 实验

1.1 试样制备

以 Ti 粉(粒度 $<75\ \mu\text{m}$,纯度 $>99.4\%$)和 Cr 粉(粒度 $<75\ \mu\text{m}$,纯度 $>99.9\%$)为原料配制了 4 种 Ti-Cr 合金,其 Cr 含量(质量分数)分别为 5%, 10%, 15% 和 20%。

将合金粉末用混料机混合均匀后,在万能材料试验机上用自制工具钢模具压成直径为 25 mm 的合金预制块。采用离心-真空-加压法铸造,熔炼过程中采用非自耗钨电极电弧作为热源,熔化电流为 290 A,氩气作为保护性气氛。为了确保合金成分均匀,试样经 3 次翻转熔炼,然后离心浇注到石墨型壳中。将浇注出的试样线切割成直径 \times 高度为 12 mm \times 2 mm 试样,用于摩擦磨损试验。

1.2 显微组织观察和力学性能测试

采用数控线切割机制成直径 \times 高度为 12 mm \times 5 mm 的试样,进行磨制、抛光、腐蚀后,用 OLYMPUS BH2-UMA 光学显微镜进行组织观察。维氏硬度采用 HV-5 型小负荷维氏硬度计进行测量,加载载荷为 4.9 N,保压时间为 30 s,每个试样测量 6 个点,取其平均值。压缩试验试样从离心铸造的钛合金铸锭上采用线切割取样,然后依次用 100#、200#、600#、800#及

1 000#耐水砂纸进行磨光,以消除试样表面线切割对钛合金压缩实验的影响。采用 Instron-5500 型万能材料试验机测量试样的压缩强度及弹性模量,压缩速度为 1 mm/min,试样规格(直径 \times 高度)为 3 mm \times 5 mm,试验结果为 3 个试样的平均值。

1.3 摩擦磨损试验

在 CJS111A 型球-盘式摩擦磨损试验机上进行摩擦磨损试验,试验原理如图 1 所示,试验时球(不自转)以速度 v 相对于试样作圆周滑动,盘形试样固定。小球对试样施加恒定垂直压力 p ,受摩擦作用,试样有如图 f 方向的力才能保持静止,其大小等于摩擦力。试盘为 4 种 Ti-Cr 合金材料,偶件由 Gr15 轴承钢制成,半径为 3 mm,硬度(HV)为 750。摩擦磨损试验为干摩擦,载荷为 2 N,试盘转速为 100 r/min,试盘磨损半径为 3.5 mm,摩擦时间为 20 min。用计算机采集数据且控制试验机的运行,并用采集的数据绘制摩擦因数随摩擦时间的变化曲线;用扫描电子显微镜(SEM)观察和分析试样磨损表面形貌。用 Nano IndenterXP 型机械性能显微探针测试出磨痕的形貌轮廓和磨痕深度。

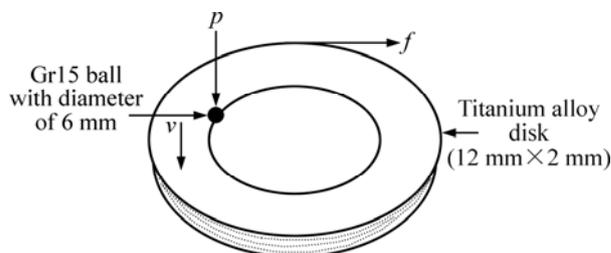


图1 磨损试验原理示意图

Fig.1 Principle diagram of wear test

2 结果与分析

2.1 显微组织和力学性能

图 1 给出了 Ti-Cr 合金的显微组织。从图 1 可以看出,对于 Ti-15Cr 合金主要由粗大的等轴 α 晶粒组成,晶界十分清晰,Ti-10Cr 合金主要由枝状和等轴状的 β 晶粒组成,而对于 Ti-15Cr 和 Ti-20Cr 合金主要由等轴状的 β 晶粒组成,并且 Ti-20Cr 合金的等轴晶粒明显细化。

表 1 列出了 Ti-Cr 合金的维氏硬度和压缩性能。Ti-5Cr 合金的维氏硬度(HV)最高为 481, Ti-20Cr 合金的维氏硬度最低为 343, Ti-Cr 合金维氏硬度随着 Cr 含量的增加而降低。Ti-10Cr 合金的压缩强度最高为

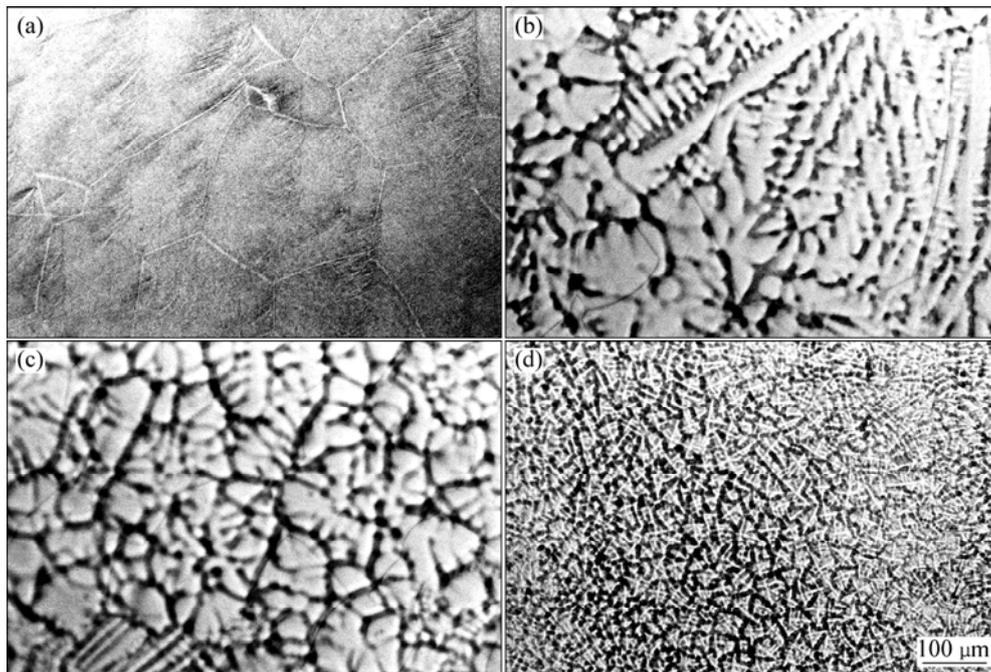


图2 Ti-Cr合金的金相显微组织

Fig.2 Microstructures of Ti-Cr alloys: (a) Ti-5Cr; (b) Ti-10Cr; (c) Ti-15Cr; (d) Ti-20Cr

表1 Ti-Cr合金的主要性能指标

Table 1 Main properties of Ti-Cr alloys

w(Cr)/%	Phase composition	Vickers hardness (HV)	Compression strength/MPa	Elastic modulus/GPa	Compression ratio/%
5	α	481	1 777	28.4	16.5
10	β	428	2 024	30.2	13.6
15	β	365	1 650	26.7	40.2
20	β	343	1 917	30.0	43.5

2 024 MPa, 压缩弹性模量最大为 30.2 GPa; Ti-15Cr 合金的压缩强度最低为 1 650 MPa, 压缩弹性模量最小为 26.7 GPa; Ti-20Cr 合金的压缩率最高为 43.5%; Ti-10Cr 合金的压缩率最低为 13.6%。

由以上分析可以看出,随着 Cr 含量的增加,Ti-Cr 合金的相组成发生了变化,Ti-5Cr 合金主要由 α 相组成,Ti-10Cr, Ti-15Cr 和 Ti-20Cr 合金主要由 β 相组成,这与 Cr 元素的含量有关,Cr 作为 β 稳定元素的临界浓度(质量分数)为 6.5%。Cr 元素属于 β 慢共析元素,此类元素的加入使钛的 β 相具有很慢的共析反应,反应在一般冷却速度下来不及进行,因而可以对合金产生固溶强化作用。从本研究可以看出,Cr 加入量(质量分数)为 10%时,固溶强化效果较好,但合金的塑性较差。

2.2 摩擦磨损性能

Ti-Cr 合金与 Gr15 钢球对磨时摩擦因数随磨损时间的变化情况如图 3 所示。从图 3 可以看出,在试验初始阶段,所有样品的摩擦因数随试验时间延长急剧上升,达到最高点后稳定在某一范围内。Ti-5Cr 合金的摩擦因数为 0.76~0.80。Ti-10Cr 合金在初始阶段摩擦因数急剧上升后,出现一个稳定阶段,摩擦因数在 0.66~0.72 之间,循环到 250 s 左右时,摩擦因数继续上升后稳定一段时间,然后又降至 0.88~0.93 之间。Ti-15Cr 合金的摩擦因数在初始阶段急剧上升,循环到 600 s 左右后稳定在 0.92~1.06 之间。Ti-20Cr 合金的摩擦因数在初始阶段急剧上升,循环到 400 s 左右后稳定在 0.96~1.09 之间。摩擦因数与几种合金的显微组织、相组成和力学性能有关。

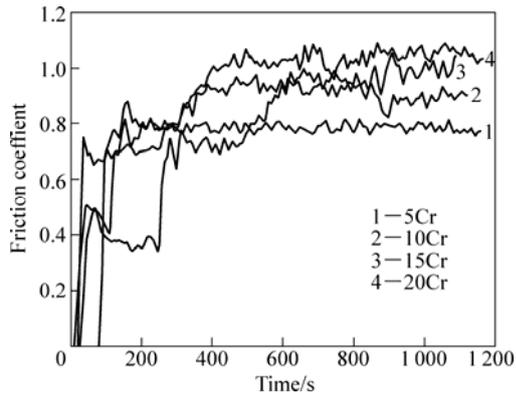


图 3 Ti-Cr 合金与 Gr15 球对磨时摩擦因数随时间变化曲线
Fig.3 Variation curves of friction coefficients of Ti-Cr alloys against Gr15 ball with test time

图 4 所示为 Ti-Cr 合金磨损表面及磨屑的 SEM 像。从图 4 可以看出, Ti-5Cr 合金的磨损表面较平滑, 没有产生犁沟, Ti-10Cr 合金的磨损表面发生了磨屑的粘连现象, 而 Ti-15Cr 和 Ti-20Cr 合金的磨损表面出现了大量的犁沟, 并且磨屑粘连在一起, 说明摩擦磨损过程中这 2 种合金产生的塑性变形较大。对 Ti-Cr 合金, 在摩擦过程中, 部分合金被黏附到钢球上, 使合金样品的磨损表面形成大量的凹坑; 黏附在钢球上的合金经过反复转移和挤压等发生加工硬化、疲劳及氧化等脱落而形成游离磨屑, 在后续的摩擦过程中, 磨屑对磨损表面起到一定的犁削而产生犁沟。合金的磨损机制为黏着磨损和磨粒磨损共同作用的结果。对于 Ti-5Cr 和 Ti-10Cr 合金, 由于硬度和压缩强度较高,

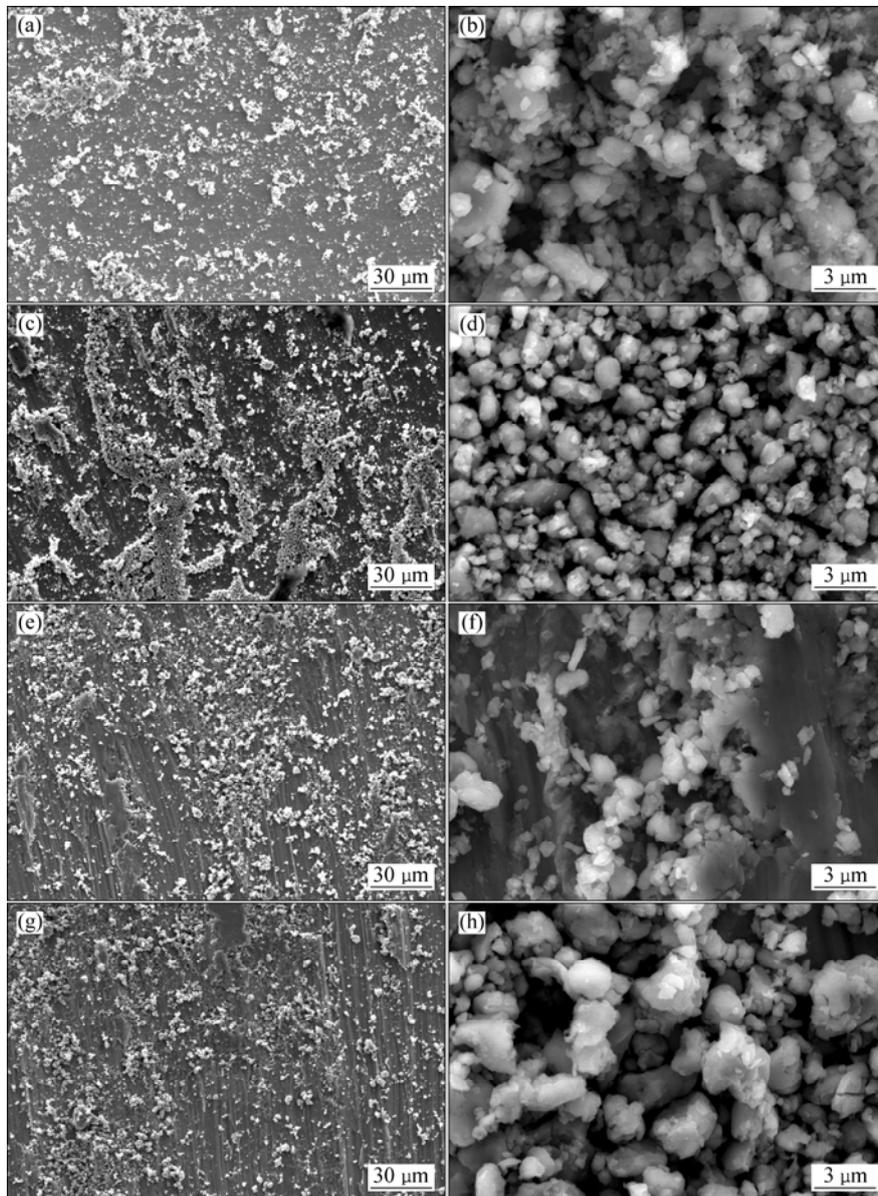


图 4 Ti-Cr 合金磨损表面及磨屑的 SEM 像
Fig.4 SEM images of worn surfaces and wear particles of Ti-Cr alloys: (a) (b)Ti-5Cr; (c) (d)Ti-10Cr; (e) (f)Ti-15Cr; (g) (h)Ti-20Cr

塑性较差,犁沟现象不明显,而对于 Ti-15Cr 和 Ti-20Cr 合金,由于硬度和压缩强度较低,塑性较好,因而在摩擦磨损过程中产生的塑性变形较大,因而犁削现象较严重,产生了大量的犁沟。

图 5 所示为 Ti-Cr 合金的磨痕轮廓曲线。可见, Ti-5Cr 合金的磨痕轮廓线较平坦,而对于 Ti-10Cr 合金,由于磨损表面堆积了大量的磨屑,磨痕轮廓线极其不平坦。对于 Ti-15Cr 和 Ti-20Cr 合金,由于其塑性好,因而在摩擦磨损过程中,磨损表面因挤压更容易产生褶皱,磨痕轮廓形状更加不规则。

表 2 所列为 Ti-Cr 合金的最大磨痕深度的检测结果,可以看出:4 种 Ti-Cr 合金中 Ti-5Cr 合金的最大磨痕深度最大,而 Ti-20Cr 合金的最大磨痕深度最小,

表 2 Ti-Cr 合金的最大磨痕深度

Table 2 Maximum wear scar depth of Ti-Cr alloys

w(Cr)/%	5	10	15	20
Maximum wear scar depth/ μm	12.63	7.72	4.31	3.36

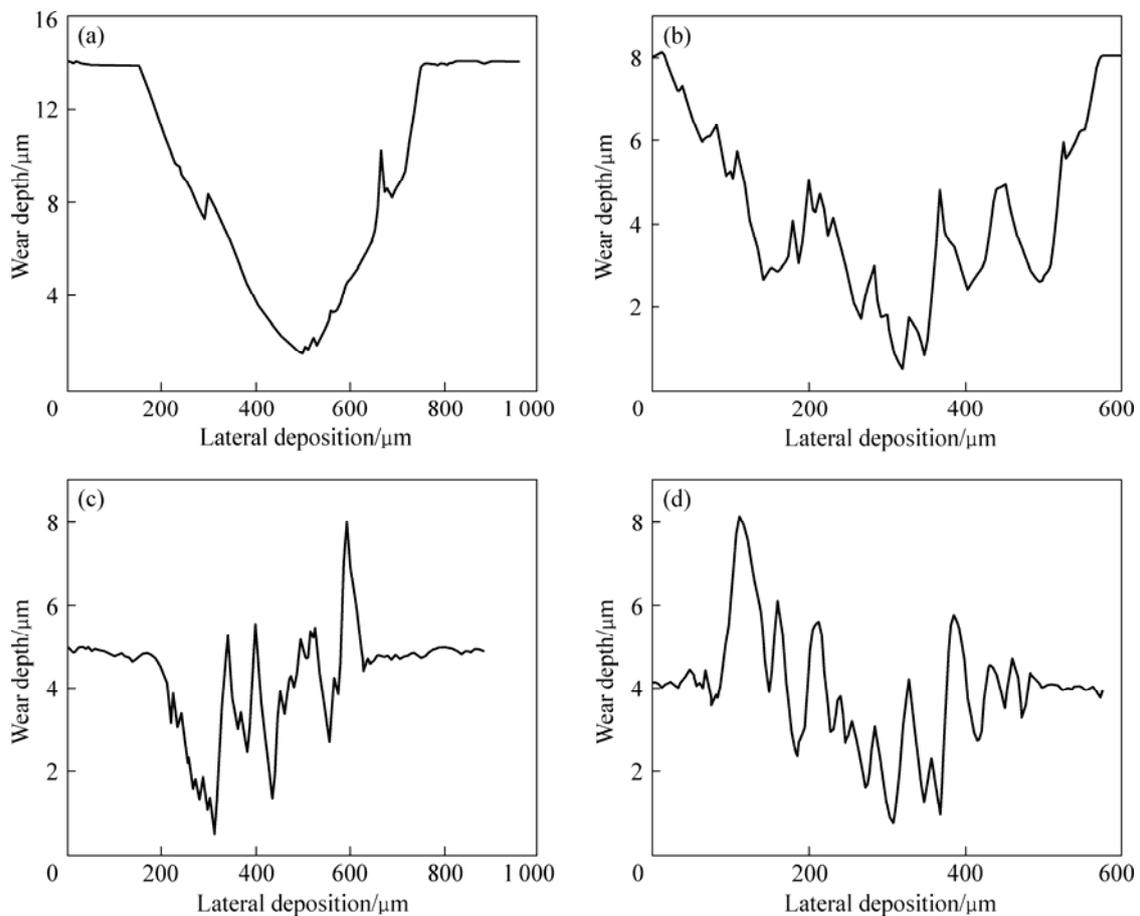


图 5 Ti-Cr 合金的磨痕轮廓曲线

Fig.5 Cross-section profiles of wear tracks for Ti-Cr alloys: (a)Ti-5Cr; (b) Ti-10Cr; (c) Ti-15Cr; (d) Ti-20Cr

并且随着 Cr 含量的增加,合金的最大磨痕深度减小,耐磨性增强。材料的耐磨性与材料本身的组织结构、硬度及力学性能等相关。

3 结论

1) Ti-15Cr 合金主要由粗大的等轴 α 晶粒组成, Ti-10Cr 合金主要由枝状和等轴状的 β 晶粒组成, Ti-15Cr 和 Ti-20Cr 合金主要有等轴状的 β 晶粒组成,并且 Ti-20Cr 合金的等轴晶粒明显细化。

2) Ti-Cr 合金维氏硬度随着 Cr 含量的增加而降低。Ti-10Cr 合金最大的压缩强度为 2 024 MPa, 最小压缩率为 13.6%。Ti-15Cr 合金的最小压缩强度为 1 650 MPa, 最小压缩弹性模量为 26.7 GPa。

3) 4 种 Ti-Cr 合金中, Ti-5Cr 合金的最大磨痕深度最大,而 Ti-20Cr 合金的最大磨痕深度最小,并且随着 Cr 含量的增加,合金的最大磨痕深度减小,耐磨性增强。Ti-Cr 合金的磨损机制为黏着磨损和磨粒磨损。

REFERENCES

- [1] SAJI V S, CHOE H C. Electrochemical behavior of Co-Cr and Ni-Cr dental cast alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(4): 785-790.
- [2] LIN H Y, BOWERS B, WOLAN J T, CAI Z, BUMGARDNER J D. Metallurgical, surface, and corrosion analysis of Ni-Cr dental casting alloys before and after porcelain firing[J]. Dental Materials, 2008, 24(3): 378-385.
- [3] OHKUBO C, SHIMUAR I, AOKI T, HANATANI S, HOSOI T, HATTORI M, ODA Y, OKABE T. Wear resistance of experimental Ti-Cu alloys[J]. Biomaterials, 2003, 24(20): 3377-3381.
- [4] ZAFFE D, BERTOLDI C, CONSOLO U. Element release from titanium devices used in oral and maxillofacial surgery[J]. Biomaterials, 2003, 24(6): 1093-1099.
- [5] LONG M, RACK H J. Titanium alloys in total joint replacement—A materials science perspective[J]. Biomaterials, 1998, 19(18): 1621-1639.
- [6] 张新平, 于思荣, 何镇明. 牙科用钛合金研究现状[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(12): 1243-1247.
- ZHANG Xin-ping, YU Si-rong, HE Zhen-ming. The present status of study of Ti alloy for dentistry[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(12): 1243-1247.
- [7] 李军, 周廉, 李佐臣, 陈杜娟. 新型医用钛合金 Ti-12.5Zr-2.5Nb-2.5Ta 的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(5): 398-400.
- LI Jun, ZHOU Lian, LI Zuo-chen, CHEN Du-juan. Study of a new titanium alloy for surgical implant application[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(5): 398-400.
- [8] 张玉梅, 王勤涛, 赵敏民, 郭天文, 李佐臣. 新型医用 Ti75, TiZr 合金的生物腐蚀行为研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(1): 19-22.
- ZHANG Yu-mei, WANG Qin-tao, ZHAO Yi-min, GUO Tian-wen, LI Zuo-chen. Electrochemical behavior of titanium alloys under biological conditions[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(1): 19-22.
- [9] 于思荣, 张新平, 劳风学, 张学军, 何镇明, 刘耀辉, 柳忠辉. Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr 系合金的生物安全性评价[J]. 生物医学工程杂志, 2004, 21(2): 200-203.
- YU Si-rong, ZHANG Xin-ping, LAO Feng-xue, ZHANG Xue-jun, HE Zhen-ming, LIU Yao-hui, LIU Zhong-hui. Evaluation on biocompatibility of Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr alloy[J]. J Biomed Eng, 2004, 21(2): 200-203.
- [10] CHEN Y Y, XU L J, LIU Z G, KONG F T, CHEN Z Y. Microstructures and properties of titanium alloys Ti-Mo for dental use[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(2): s824-s828.

(编辑 赵俊)