

牙科用鑄造 Ti-20Cr 及 Ti-20Cr-1X 合金之結構及性質研究

何文福¹ 潘昌宏² 許學全³ 吳世經³

¹大葉大學材料科學與工程學系

彰化縣大村鄉山腳路 112 號

²大葉大學機械與自動化工程學系

彰化縣大村鄉山腳路 112 號

³中台科技大學牙體技術系

台中市北屯區廬子里廬子巷 11 號

摘要

因具有質輕、高強度、低密度之優良機械性質，且其生物相容性及抗腐蝕性均佳，鈦及鈦合金目前已廣泛使用在骨科、外科及牙科應用上。在牙科方面如純鈦及 Ti-6Al-4V 合金可被使用在牙冠、牙橋、牙床、植體等。從生物相容性的觀點來看，Ti-6Al-4V 合金由於其 Al 及 V 離子釋出可能產生細胞毒性與其他潛在的問題，普遍認為並不是作為生醫用鈦合金的最佳選擇。因此，最近許多不同成分的新型生醫用鈦合金被積極開發，希望能製作具有不錯的性質，特別是擁有優良的生物相容性。在本研究中，將探討 Ti-20Cr 及 Ti-20Cr-1X (X= Nb, Mo, Zr 或 Fe) 之相及晶體構造、微結構及機械性質，並與商業用純鈦做比較，期望能開發出適合作為牙科應用之鈦合金。

關鍵詞：鈦合金，牙科合金，微結構，機械性質

Structure and Properties of Cast Ti-20Cr and Ti-20Cr-1X Alloys for Dental Applications

WEN-FU HO¹, CHANG-HUNG PAN², HSUEH-CHUAN HSU³ and SHIH-CHING WU³

¹Department of Materials Science and Engineering, Da-Yeh University

No. 112, Shanjiao Rd., Dacun, Changhua, Taiwan 51591, R.O.C.

²Department of Mechanical and Automation Engineering, Da-Yeh University

No. 112, Shanjiao Rd., Dacun, Changhua, Taiwan 51591, R.O.C.

³Department of Dental Laboratory Technology, Central Taiwan University of Science and Technology

No. 11, Buzih Lane, Beitun District, Taichung, Taiwan 40605, R.O.C.

ABSTRACT

Because of their low density, excellent biocompatibility, corrosion resistance and mechanical properties, pure titanium and titanium alloys have recently become quite attractive metallic biomaterials. Pure titanium and Ti-6Al-4V ELI are used as crowns, bridges, plates, and endosseous dental implants for oral maxillofacial surgery. From a biocompatibility perspective, Ti-6Al-4V ELI

is not a good choice due to the toxicity of its released Al and V ions. Many attempts have been made to develop titanium alloys of different compositions to achieve better biocompatibility performance. In this research, the structure and properties of Ti-20Cr and a Ti-20Cr-1X (X = Nb, Mo, Cr or Fe) alloy are examined for comparison with commercially pure titanium (c.p. Ti), obtained by using a dental casting unit.

Key Words: Ti alloy, biomaterials, structure, mechanical property

一、前言

隨著中老年人口所佔的比例快速增加，對於利用生醫材料製作人工醫療器具的需求就隨著增加。例如：人工髖關節 (artificial hip joints)、牙科植牙 (dental implant) 等。在齒科修復材料中，已有數種牙科合金被使用，如 Ni 基合金 [25]、Co 基合金 [3]、貴金屬合金 [7, 29] 及鈦基合金 [8, 14] 等。這些合金中有些仍存在一些問題，如 Ni 基合金具有毒性、過敏及致癌性 [27]。此外，硬度低及抗磨損能力不佳，都不適合作為牙科材料的使用。一般牙科合金材料需具有 (1) 無毒性、(2) 無異物反應、(3) 機械穩定性及 (4) 美觀等要求 [5]。鈦具有許多優秀的特性，例如重量輕、強度夠、耐腐蝕性佳和良好的生物相容性 [22, 28] 等。因此，鈦及鈦合金也廣泛應用於航太、化學、運動、礦物及海事等產業中。特別是鈦及其合金具有高比強度、無毒性及良好的生物相容性 [10, 11]，是繼不銹鋼、Ni-Cr 合金、Co-Cr 合金後，近年來極具潛力的牙科和骨科植入材料。鈦目前已被廣泛應用於牙科，但是仍有一些問題必須克服，例如純鈦具有高熔點 (1670°C)，且在高溫 (600~900°C) 下容易產生氧化作用 [21]，這些都會影響鈦的鑄造性及鑄件的性質，改善方式之一可藉由添加其他合金元素來降低熔點，改善合金的物理性質，且由於固溶強化效應可提升合金機械性質 [20, 24]。

Ti-6Al-4V ELI、Ti-6Al-7Nb 和 Ti-5Al-2.5Fe 合金由於其良好的生物相容性、耐蝕性和機械性質，目前已被廣泛使用在骨科植入材中。由於 Al 離子被認為與阿茲海默症的發生有關，V 離子則是具有細胞毒性及對組織可能產生不良影響 [19]，因此有許多不含 Al、V 的新型鈦合金被開發。對於人工牙根、人工髖關節、骨釘和骨螺絲等作為植入材使用的鈦合金而言，低彈性模數和高強度為目前生醫植入材的要求 [1, 30, 31]。一般而言， β 型鈦合金的彈性模數低於 Co-Cr 合金及不銹鋼，因此發展不含毒性元素的新型 β 鈦合金是目前努力的研究方向之一 [4, 18, 26]。在 Niinomi 等人的研究

中， β 型 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金其彈性模數為 60 GPa，大約是商業用純鈦的一半左右 [13, 15, 16]。

新型鈦合金的發展中，不同的合金元素與合金的性質有極大的相關性。文獻中指出添加 Mo、Cr 到 Co 基合金中能提高抗腐蝕性、減少磨損及提高機械加工性 [23]。Cr 添加到 Co 基與 Ni 基合金中具有固溶強化效應，並且能增加抗氧化能力 [12]。此外，鈦合金的性質與其相及結構具有明顯的關連性，藉由合金元素的添加可穩定鈦合金中的不同相，如 Zr、Sn 及 Al 屬於 α 相穩定元素，而 β 相穩定元素包括 Mo、Ni、Cr、Fe 及 Mn 等。本研究在 Ti-20Cr 合金中，添加第三合金元素 Nb、Mo、Zr 或 Fe 等不具毒性的元素，探討這些合金元素對性質與結構的影響，並進一步嘗試開發性質更佳之牙科用鈦合金。

二、實驗方法

(一) 合金製作

本實驗鑄造所使用的純鈦為商用純鈦 (c.p. Ti, Grade II，直徑 2 cm)。本實驗在鈦合金中所添加的合金元素，其成份及規格分別為：Nb (99.9%，直徑 1mm)、Mo (99.95%，直徑 0.5mm)、Cr (99.9%，直徑 1mm)、Zr (99.9%，直徑 1mm)，另外合金元素 Fe 為片狀 (50mm×50mm×0.5mm) 純度為 99.5%。三元合金系統針對 Ti-20wt%Cr 二元合金分別添加重量百分比 1% 之合金元素 Nb、Mo、Zr 及 Fe 元素。將所需要的合金元素及其比例以電子天秤配料，調配好之金屬原料以真空電弧殼式熔融機 (1000 Miller Dimension, USA) 熔煉並鑄造成合金。鈦合金熔鑄程序為將金屬原料置於熔煉用銅坩堝中，熔煉室以高純度氬氣為保護氣體，使合金表面不易產生氧化，最後再將金屬液倒入鑄模中成型。將上述熔鑄而成之鈦合金鑄件 (不規則棒狀) 以 CNC 線切割機做切割，試片規格為圓盤狀薄片 (直徑 13mm、厚 1mm)。切割後的試片供進行下列各種分析與測試使用。

(二) 金相顯微組織觀察

將上述準備好之試片依序用碳化矽砂紙由 100 號研磨

至 2000 號，再以氧化鋁粉 (Al_2O_3) 將試片表面做拋光至 $0.3\ \mu\text{m}$ ，拋光後之試片置於酒精中以超音波振盪機洗淨。所有試片以酸蝕液 (2.5 ml HF、7.5 ml HNO_3 和 40 ml H_2O) 浸蝕，利用光學顯微鏡 (BH2, Olympus, Japan) 觀察金相組織。

(三) X 光繞射分析

研磨與拋光步驟同金相組織分析。合金之相及結構分析使用 X 光繞射儀 (XRD-6000, SHIMATSU, Japan) 進行鑑定分析，以 $\text{Cu K}\alpha$ 激發之 X 光為入射光，工作電流為 30 mA，電壓為 30 kV，繞射角度從 30-80 度，掃描速度為每分鐘 4 度。

(四) 微硬度測試

將試片同金相觀察之處理後，使用微硬度機 (MVK-E3, Mitutoyo, Japan) 進行微硬度測試，在 100g 荷重下維持 25 秒，由距表面水平方向 $50\ \mu\text{m}$ 至 $300\ \mu\text{m}$ 範圍內每隔 $50\ \mu\text{m}$ 測試一點，距表面 $300\ \mu\text{m}$ 至 $750\ \mu\text{m}$ 範圍內每隔 $100\ \mu\text{m}$ 測試一點；再以垂直方向同樣方式測試一組數據，共測試 20 個點，分別對兩方向的數據計算其平均值。

(五) 三點彎曲試驗

將片狀試片 ($40 \times 5 \times 1\ \text{mm}^3$) 以 SiC 砂紙研磨至 # 1000 號，進行三點彎曲試驗。彎曲強度試驗使用桌上型萬能試驗機 (AG-IS, Shimadzu, Japan)，跨距設定為 30 mm，下壓速率為每分鐘 0.5 mm，最大下壓距離設定為 8 mm。彎曲強度及彎曲彈性模數的計算公式如下 [9]：

$$\sigma = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (1)$$

$$E = \frac{L^3 \Delta P}{4bh^3 \Delta \delta} \quad (2)$$

其中 σ (MPa) 為彎曲強度， E (Pa) 為彎曲彈性模數， P (P) 為最大荷重， $\Delta \delta$ 為彈性變形區之撓度 (deflection) 增加量， L (mm) 為跨距， b (mm) 及 h (mm) 分別為試片的寬度及厚度。這些彎曲強度及彈性模數之數據每組條件均至少為五個數據之平均值。

(六) 彈性回復能力分析

對於不同合金成分之彈性回復能力測試，以彎曲試驗中荷重下塑性變形區間之最大撓度角 θ_1 (deflection angle) 與除去荷重後之撓度角 θ_2 的變化量 ($\theta_1 - \theta_2$) 作為量度。

三、結果與討論

(一) X 光繞射分析

圖 1 為 Ti-20Cr 和 Ti-20Cr-1X (X= Nb、Mo、Zr 或 Fe) 合金之 X 光繞射圖。結果得知，Ti-20Cr 合金為 β 相，添加 1 wt% 合金元素於 Ti-20Cr 合金中所得的 Ti-20Cr-1X 合金也都是 β 相。由於 Nb、Mo 及 Fe 屬於 β 相穩定元素，因此添加 β 相穩定元素並不會影響 Ti-20Cr 合金的結構。Zr 元素屬於 α 相穩定元素，在本研究中添加 1 wt% 的 Zr 元素並未改變 Ti-20Cr 合金的結構，但提高 Zr 元素的添加量到一定臨界量時可以形成 α 相的結構。

(二) 金相顯微組織觀察

Ti-20Cr 合金及一系列 Ti-20Cr-1X 合金之金相顯微組織如圖 2 所示，結果也與 XRD 繞射圖一致。Ti-20Cr 合金之金相組織為等軸晶之 β 相結構，分別添加第三合金元素 Nb、Mo、Zr 或 Fe 至 Ti-20Cr 合金中時，從金相照片也同樣觀察到具有等軸晶之 β 相結構。 β 相結構的鈦合金相較於 α 相的結構具有較好的加工性及熱處理性質，因此也是目前鈦合金發展的主軸。

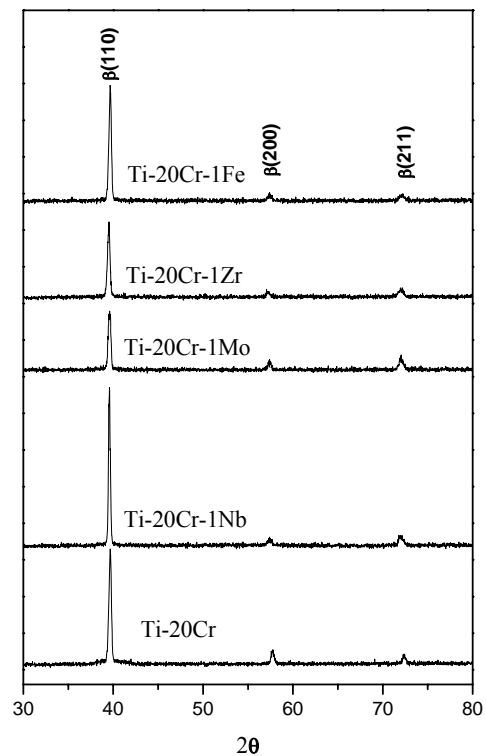


圖 1. Ti-20Cr 及 Ti-20Cr-1X 之 X 光繞射圖

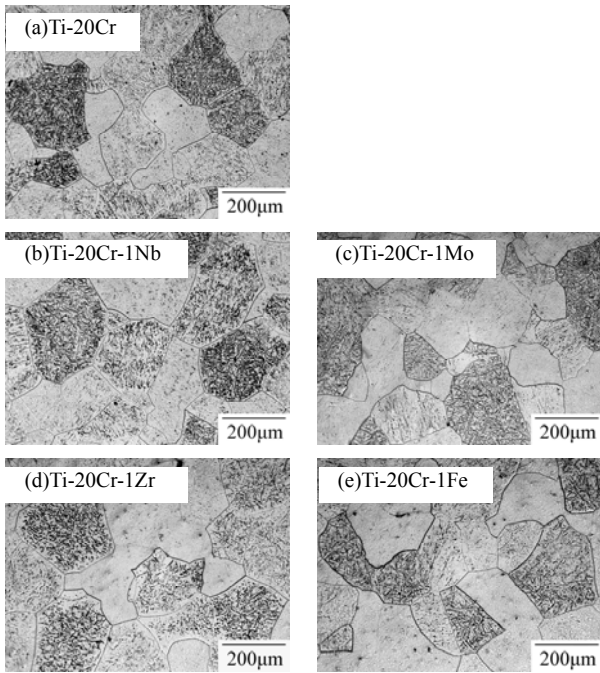


圖 2. Ti-20Cr 及 Ti-20Cr-1X 之金相顯微組織

(三) 微硬度分析

圖 3 為 Ti-20Cr 及 Ti-20Cr-1X 合金的微硬度值 (標準差柱狀圖)，所有合金均較商業用純鈦具有較高的微硬度值，商業用純鈦的微硬度值為 184 HV。結果發現，在 Ti-20Cr 合金 (325 HV) 中添加 1 wt% 的 Nb、Mo、Zr 或 Fe 元素可大幅提高合金的微硬度值 (約 390~420 HV)。Ti-20Cr-1X 合金系統由於具有相同的結構和類似的金相組織，因此其微硬度值也相當接近，但由於合金元素添加造成的固溶強化效應，使得 Ti-20Cr-1X 合金較 Ti-20Cr 合金具有更高的微硬度值。對於在牙科牙冠上的應用來說，商業用純鈦的微硬度值低於人體自然齒，需添加一些合金元素來提升純鈦的硬度值，牙齒琺瑯質之硬度值約為 355~380 HV [2]，以磨耗的觀點而言，本研究中的 Ti-20Cr 及 Ti-20Cr-1X 合金均較商業用純鈦適合做為金屬牙冠使用。

(四) 彎曲強度分析

圖 4 為 Ti-20Cr 及 Ti-20Cr-1X 合金的彎曲強度 (標準差柱狀圖)。結果顯示，所有合金其彎曲強度均大於 c.p. Ti 商業用純鈦，特別是 Ti-20Cr-1Nb 合金其彎曲強度 (1520 MPa) 較 c.p. Ti 高出 78%。在第三合金元素添加效果方面，除了 Mo 元素的添加沒有明顯的強化效果外，其他元素 Nb、Zr 或 Fe 均使合金的彎曲強度有不同程度的提高，但在本研究中發現，合金元素的強化效果並不十分顯著。

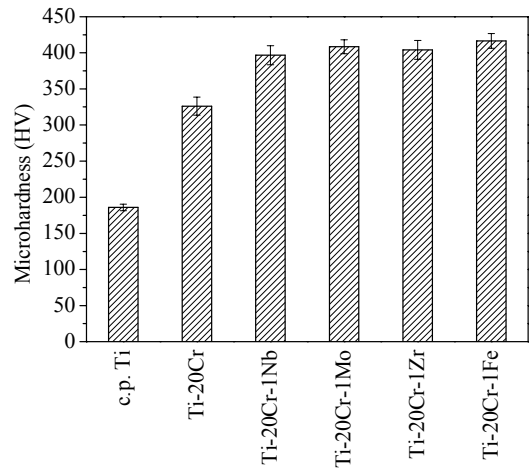


圖 3. Ti-20Cr 及 Ti-20Cr-1X 合金之微硬度

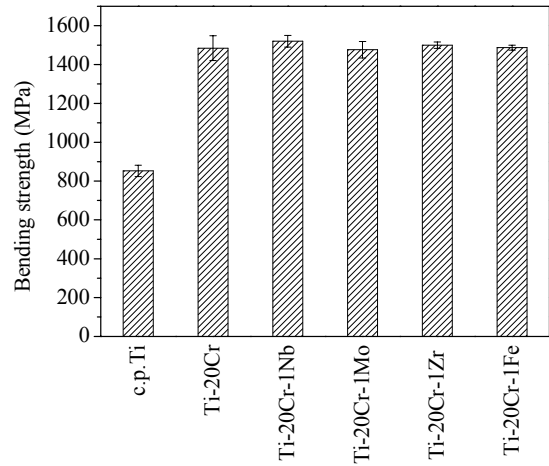


圖 4. Ti-20Cr 及 Ti-20Cr-1X 合金之彎曲強度

(五) 彈性模數分析

Ti-20Cr 及 Ti-20Cr-1X 合金系統之彎曲彈性模數示於圖 5 (標準差柱狀圖)，這些合金的彎曲彈性模數均高於 c.p. Ti (98 GPa)。Ti-20Cr 合金分別添加第三合金元素 Nb、Mo、Zr 或 Fe 時，其彎曲彈性模數如同前述的微硬度或彎曲強度，均使得合金的彈性模數增加，其中以 Zr 元素的效果較為顯著。彈性模數是描述對彈性變形的阻抗以及在彈性範圍內決定其受力釋放的大小，以作為植入材的應用來說一般希望合金的彈性模數能儘可能低，因使用作為牙根植體或人工髖關節之生醫植入材的彈性模數被要求需接近人體自然骨 (約 20 GPa) 之數值 [17]，但是在一般工業材料或航太材料的角度而言其高強度/高彈性模數卻是優點，此外作為牙冠、牙橋或牙床應用的鈦合金

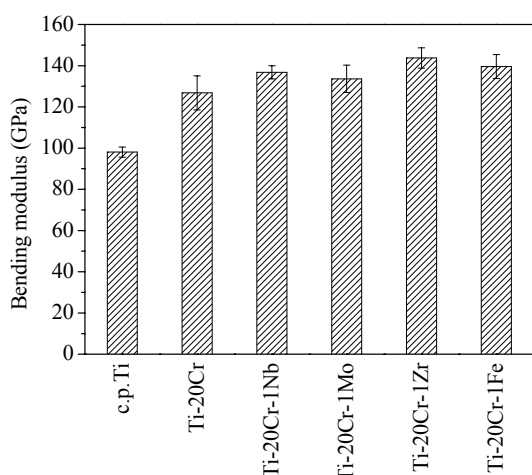


圖 5. Ti-20Cr 及 Ti-20Cr-1X 合金之彎曲彈性模數

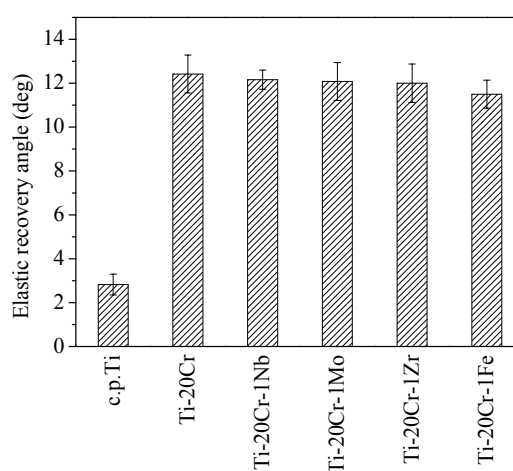


圖 6. Ti-20Cr 及 Ti-20Cr-1X 合金之彈性回復角

而言也不要低彈性模數，因此本研究中的三元合金將針對其高強度及高彈性模數的特性，將其應用著眼於牙科鑄造合金。

(六) 彈性回復角分析

圖 6 所示為 Ti-20Cr 與 Ti-20Cr-1X 合金之彈性回復角（標準差柱狀圖）。結果顯示，所有合金的彈性回復角皆遠高於 c.p. Ti，最高的是 Ti-20Cr 合金（12.4 度），三元合金中最高的是 Ti-20Cr-1Nb（12.2 度）。Ti-20Cr 合金中分別添加第三合金元素 Nb、Mo、Zr 或 Fe 時，均使得彈性回復角些微降低，這可能與第三合金元素會造成微硬度或彎曲強度提高的結果有關。文獻中指出 [6]，當合金具有較高之彈性回復角時，可大幅提高臨床上牙鉤應用的能力，本研究中之 Ti-20Cr 及 Ti-20Cr-1X 合金系統均具有優良的彈性回復特性，在牙科的應用上將更具潛力。

四、結論

對 β 相之 Ti-20Cr 合金添加微量第三合金元素 Nb、Mo、Zr 或 Fe 時，其相及晶體結構並未改變，均保有體心立方結構之 β 相，但對於機械性質則有不同程度之顯著影響，特別是微硬度值，添加合金元素可大幅提高其微硬度值，使其比商業用純鈦更適合做為金屬牙冠使用。藉著第三合金元素之添加可提高合金之強度，不同的合金元素有不同的效果，且 Ti-20Cr 及 Ti-20Cr-1X 合金之彎曲強度均遠高於 c.p. Ti，特別是 Ti-20Cr-1Nb 有最高之彎曲強度。三元合金的彎曲彈性模數均較 c.p. Ti 及 Ti-20Cr 合金高，其中以 Ti-20Cr-1Zr 合金具有最高之彎曲彈性模數。

此外，Ti-20Cr 及 Ti-20Cr-1X 合金也具有較 c.p. Ti 更為良好之彈性回復能力。因此，本研究探討之 Ti-20Cr 與 Ti-20Cr-1X 合金具有良好的機械性質，且其 β 相的結構也可使合金具有較好的加工性，相信在牙科鑄造合金上將具有不錯的應用潛力。

參考文獻

- Banerjee, R., S. Nag and H. L. Fraser (2005) A novel combinatorial approach to the development of beta titanium alloys for orthopaedic implants. *Materials Science & Engineering C*, 25(3), 282-289.
- Combe, E. C. (1992) *Notes of Dental Materials*, 6th Ed., 64. Churchill Livingstone, Edinburgh.
- Cook, S. D., J. J. Klawitter, T. A. Sander and A. M. Weinstein (1982) Retention characteristics of porous rooted Co-Cr-Mo alloy dental implants. *Biomaterials Devices and Artificial Organs*, 10(2), 123-146.
- Davidson, J. A. and F. S. Georgette (1987) State of the art materials for orthopedic prosthetic devices. *Society of Manufacturing Engineers*, 87, 122-126.
- Doremus, R. H. (1992) Review. Bioceramics. *Journal of Materials Science*, 27(2), 285-297.
- Drake, S. R., D. M. Wayne, J. M. Powers and K. Asgar (1982) Mechanical properties of orthodontic wires in tension, bending and torsion. *American Journal of Orthopaedics*, 82(3), 206-210.
- Fischer, J. (2002) Ceramic bonding to a dental gold-titanium alloy. *Biomaterials*, 23(5), 1303-1311.

8. Grosgeat, B., L. Reclaru, M. Lissac and F. Dalard (1999) Measurement and evaluation of galvanic corrosion between titanium/Ti6Al4V implants and dental alloys by electrochemical techniques and auger spectrometry. *Biomaterials*, 20(10), 933-941.
9. Guha, A. (1985) *ASTM Metals Handbook*, 9th Ed., 8, 133-136. ASM International, Ohio.
10. Igarashi, Y. (1985) Cobalt-chrome-titanium alloys dentition features and physical properties. *Journal Dental Technology*, 13, 1195-1199.
11. Iwama, C. Y. and J. D. Preston (1997) Cobalt-chromium-titanium alloy for removable partial dentures. *International Journal of Prosthodontics*, 10(4), 309-370.
12. Kelly, J. R. and T. C. Rose (1983) Nonprecious alloys for use in fixed prosthodontics: A literature review. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 49(3), 363-370.
13. Kuroda, D., M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato and T. Yashiro (1998) Design and mechanical properties of new beta type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering*, A243(1), 244-249.
14. Niinomi, M. (1998) Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering*, A243(1), 231-236.
15. Niinomi, M. (2002) Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions*, A33(3), 477-486.
16. Niinomi, M., T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga and A. Suzuki (2002) Development of low rigidity β titanium alloy for biomedical applications. *Materials Transactions*, 43(12), 2970-2977.
17. Okazaki, Y., K. Kyo, Y. Ito and T. Tateishi (1995) Effect of Mo and Pd on corrosion resistance of V-free titanium alloys for medical implants. *Journal of Japan Institution of Metals*, 59(10), 1061-1069.
18. Okazaki, Y., Y. Ito, K. Kyo and T. Tateishi (1996) Effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion fatigue strength in physiological saline solution of new titanium alloys for medical implants. *Materials transactions*, 37(4), 843-849.
19. Okazaki, Y., Y. Ito, K. Kyo and T. Tateishi (1996) Corrosion resistance and corrosion fatigue strength of new titanium alloys for medical implants without V and Al. *Materials Science Engineering*, A213, 138-147.
20. Okuno, O. and H. Hamanaka (1989) Application of beta titanium alloys in dentistry. *Dentistry in Japan*, 26, 101-104.
21. Okuno, O., A. Shimizu and I. Miura (1985) Fundamental study on titanium alloys for dental casting. *Journal Japan Dental Materials*, 4, 708-715.
22. Parr, G. R., L. K. Gardner and R. W. Toth (1985) Titanium: The mystery metal of implant dentistry. Dental materials aspects. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 54, 410-414.
23. Shi, L., D. O. Northwood and Z. Cao (1993) Alloy design and microstructure of a biomedical Co-Cr alloy. *Journal of Materials Science*, 28(5), 1312-1316.
24. Shimizu, A. (1986) Studies on titanium alloys for dental casting. Part I. Effects of Pd and Cr on titanium properties. *Journal Japan Dental Materials*, 5, 122-132.
25. Spiechowicz, E., T. Axell, W. Chmielewski and P. O. Glantz (1984) Oral exposure to a nickel-containing dental alloy of persons with hypersensitive skin reactions to nickel. *Contact Dermatitis*, 10, 206-211.
26. Steinemann, S. G. (1980) Corrosion of surgical implants - in vivo and in vitro tests. In: *Evaluation of Biomaterials*, 1-34, G. D. Winter, Ed. John Wiley Co., New York, NY.
27. Sunderman, F. (1976) A review of the carcinogenicities of nickel, chromium and arsenic compounds in man and animals. *Preventive Medicine*, 5(2), 279-294.
28. Taira, M., J. B. Moser and E. H. Greener (1989) Studies of Ti alloys for dental castings. *Dental Materials*, 5(1), 45-50.
29. Traini, T., G. Murmura, N. Di Lullo and S. Caputi (2003) Adherence of investment to Au-Pd-Ag alloy using a vacuum-argon pressure casting machine. *Dental Materials*, 19(8), 732-738.
30. Yang, G. and T. Zhang (2005) Phase transformation and mechanical properties of the $Ti_{50}Zr_{30}Nb_{10}Ta_{10}$ alloy with low modulus and biocompatible. *Journal of Alloys and Compounds*, 392, 291-294.
31. Zhou, Y. L., M. Niinomi, T. Akahori, H. Fukui and H. Toda (2005) Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering*, A398(1-2), 28-36.

收件：96.07.10 修正：96.08.13 接受：96.09.20