

合金元素添加對鑄造 Ti-15Mo 合金之性質影響

何文福¹ 朱建平² 陳瑾惠²

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國立成功大學材料科學及工程學系

台南市大學路 1 號

摘要

鈦及鈦合金因質輕及優良之機械性質，特別是較低的彈性模數且其生物相容性及抗腐蝕性均比傳統金屬佳，因此被廣泛使用在牙科及骨科植入材。雖然 Ti-6Al-4V 合金廣被作為植入用途，但其中 Al 可能對人體有不良的影響而 V 具有毒性。此外，近年來在無骨水泥批覆之髖關節與膝關節置換術中被關切的應力遮蔽效應 (stress-shielding effect)，因其容易造成之術後的骨吸收及手術失敗。在研究者最近的研究中開發出一具 β 相的 Ti-15Mo 合金期能應用在生醫植入用途，尤其是此合金展現出低的彈性模數性質，遠低於 316L 不銹鋼、Co-Cr-Mo 合金及 Ti-6Al-4V 合金。本研究將針對 Ti-15Mo 合金分別添加 1 wt% 的合金元素 (Nb, Zr, Cr 及 Fe)，探討微量合金元素之添加對 Ti-15Mo 合金之相 / 晶體構造、微結構及機械性質的影響。本研究期望藉由微量合金元素之添加能進一步提高其機械強度，並能保有低的彈性模數。

關鍵詞：Ti-15Mo 合金，微結構，機械性質，彈性模數

Effects of the Addition of Alloys on the Properties of the Cast Ti-15Mo Alloy

WEN-FU HO¹, CHIEN-PING JU² and JIIN-HUEY CHERN LIN²

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

112 San-Jiau Rd., Da-Tsuen, Changhua, Taiwan

²Department of Materials Science and Engineering, National Cheng-Kung University

1 Da-Shiue Rd., Tainan, Taiwan

ABSTRACT

Titanium and titanium alloys have become two of the most attractive implant materials due to their light weight, high biocorrosion resistance, biocompatibility and mechanical properties, including a low modulus. Although Ti-6Al-4V is popularly used as an implant material, its suspected effects on Al and the cytotoxicity of vanadium have recently been discussed. Concern has also been raised about the stress-shielding phenomenon observed especially in cementless hip and knee prostheses, which can potentially lead to bone resorption and eventual failure of the arthroplasty. In our recent study, a β phase Ti-15Mo alloy was developed for biomedical applications. This alloy exhibits a

lower modulus than those of 316L, Co-Cr-Mo and Ti-6Al-4V alloys used as medical implants; however, the strength of the Ti-15Mo alloy is lower than that of Ti-6Al-4V. The present work is a study of the effects of the addition of 1 wt% of a series of alloying elements (Nb, Zr, Cr and Fe) on the structure and properties of a Ti-15Mo system. One major purpose of this research is to improve the strength, yet maintain the low modulus, of the Ti-15Mo alloy by the addition of a small amount of a variety of alloying elements.

Key Words: Ti-15Mo alloy, microstructure, mechanical property, elastic modulus

一、前言

鈦及鈦合金植入材於 1980 年代開始被廣泛使用，由於其優良的生物相容性 (biocompatibility)、抗蝕性、重量輕及優良的機械性質，目前已廣泛使用在骨科、外科及牙科應用上。雖然商業用純鈦比不銹鋼具較佳之抗蝕性及對生體組織的相容性，不會與周圍組織發生過敏性反應 (allergic reaction)，與血液也無血栓性反應 (thrombotic reaction)，但由於其強度較低、抗磨耗性較差，因此在使用上受到限制，如使用在電子起搏器、心臟瓣膜支架及修復元件，但在受力較大的應用上，譬如人工關節 (hip prostheses)，則廣泛使用強度較大的鈦合金 [17]。Ti-6Al-4V ELI (extra low interstitial) 合金是最具代表性的鈦合金植入材，然而由於其 Al 的潛在問題及 V 的毒性 [10, 15]，使得許多更適合使用在人體的新合金漸被開發。據報導，Al 離子會和血液中無機磷結合，一旦 Al 濃度較高時，會導致血液及骨骼中磷減少，此外，Al 離子也被認為與阿茲海默老年癡呆症 (senile dementia of Alzheimer) 有關 [12-14, 16, 18]。

從力學的觀點來看，隨著植入材於人體中植入的時間增長，對於應力集中及骨質衰弱現象 (atrophy) 極受關切，尤其是在無骨水泥披覆 (cementless) 之髌關節與膝關節，這是由於植入材之彈性模數 (young's modulus) 過高，會引發應力遮蔽 (stress shielding) 效應 [5]，造成自然骨之應力負荷為植入材所承受，導致自然骨被吸收，最後植入材也隨之損壞。從這觀點來看，植入材需具備高強度以承受長期應力負載外，植入材彈性模數需與自然骨儘量接近，才可使自然骨有適當的應力刺激，達到使骨骼復原的功能，因此植入材的彈性模數是一相當重要的考量因素 [1]。不幸地，一般強度較高的材料也通常具有較大的彈性模數。羊及犬之動物植入實驗中也指出，較低彈性模數之髌關節植入材大幅降低了骨吸收 (bone resorption)，另外髌關節植入的病人藉著較低彈性模數的植入材可減低骨骼再成型 (bone remodeling) [2, 3]。本研究延續過去之研究成果 [8, 9]，不含引起爭議的 V

及 Al 元素而改以 Mo 元素來取代，Mo 不具毒性且具有良好的生物相容性。本研究將添加第三合金元素於 Ti-15Mo 合金中，進一步嘗試開發性質更佳之三元合金骨科植入材。

二、實驗方法

(一) 合金製作

本實驗鑄造所使用的純鈦及 Ti-6Al-4V 合金皆使用商用純鈦 (c.p. Ti, Grade II, 直徑 2 cm) 及商用 Ti-6Al-4V 棒材 (ASTM F136, 直徑 2.54cm)。本實驗在鈦合金中所添加的合金元素均為線材，其成份及規格分別為：Mo (99.95%，直徑 0.5mm)、Cr (99.9%，直徑 1mm)、Nb (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-15Mo 二元合金分別添加重量百分比 1% 之合金元素 Cr、Nb、Zr 及 Fe 元素。將所需要的合金元素及其比例以五位數電子天秤配料 (約 20 克)，將配好的熔料置於 CASTMATIC 鑄造機專用之 U 型銅製坩堝中進行熔煉，反覆熔煉三次，以使其成份均勻，鑄錠呈自然扁圓餅狀。將熔煉好的鑄錠置於 CASTMATIC 鑄造機專用之 T-40 型銅製坩堝中進行鑄造，其鑄造之條件與熔煉時相同，澆鑄所得試片之尺寸為 40mm×5mm×1mm，以供進行下列各種分析與測試使用。

(二) 金相顯微組織試片製作

以慢速切割機切成適當大小 (8mm×5mm×1mm) 之試片，表面以標準金相觀察試片處理程序進行，以 SiC 砂紙研磨至 2000 號，再以氧化鋁粉拋光至 0.3 μ m，將試片以超音波振盪器清洗後進行表面浸蝕 (etching)，浸蝕液成份比例為水 80%、硝酸 15% 及氫氟酸 5% 之體積百分比。使用光學顯微鏡 (MC80, ZEISS, Germany) 進行金相顯微組織觀察。

(三) X 光繞射相分析

以 X 光繞射儀 (Rigaku D-max IIIV, Rigaku Co., Tokyo,

Japan) 進行相分析，以 Cu K_{α} 激發之 X 光經 Ni 板濾波 (Ni-filter) 為入射光，工作電流為 20mA，電壓為 30kV，繞射角度為 20-80 度，掃描速率為每分鐘 4 度。

(四) 微硬度測試

同金相觀察用試片之處理程序後，使用微硬度機 (Matsuzawa, MXT70) 進行微硬度測試，荷重 200 g 持續時間 15 秒。距表面 20 μ m 至 300 μ m 範圍內每隔 20 μ m 測試一點，距表面 300 μ m 至 500 μ m 範圍內每隔 50 μ m 測試一點，距表面 500 μ m 至 3mm 範圍內每隔 500 μ m 測試一點，再以其垂直方向同樣方式測試一組數據，之後再將所有測得之數據做平均。

(五) 三點彎曲試驗

三點彎曲試驗使用桌上型萬能試驗機 (Shimadzu AGS-500D, Tokyo, Japan) 做測試，如圖 1 所示。將準備好之試片放置於跨距 30 mm 之台座上，以 0.5 mm/min 之速度下壓，其彎曲強度及彈性模數的計算公式如下 [7]：

$$\sigma = 3PL/2bh^2 \quad (1)$$

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

其中 σ (Mpa) 為彎曲強度， E (Pa) 為彈性模數， P (N) 為荷重， ΔP (N) 為彈性變形區之荷重增加量， $\Delta \delta$ 為彈性變形區之撓度 (deflection) 增加量， L (mm) 為跨距， b (mm) 為試片寬度， h (mm) 為試片厚度。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。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，如圖 2 所示。

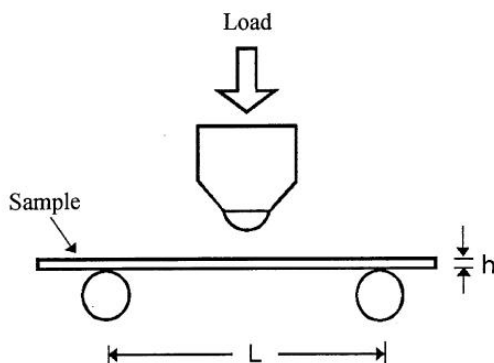


圖 1. 三點彎曲試驗示意圖

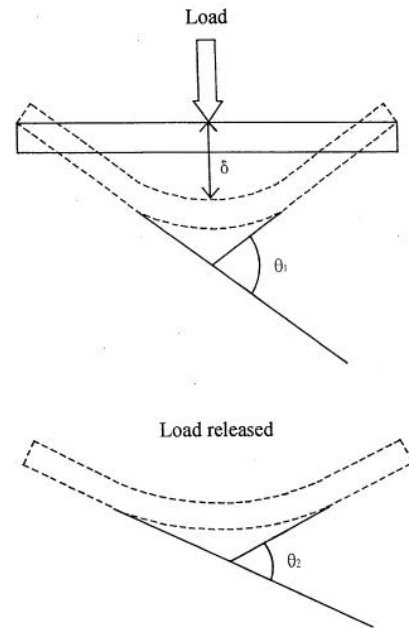


圖 2. 彈性回復能力試驗示意圖

三、結果與討論

(一) X 光繞射分析

在 Ti-Mo 二元合金過去的研究結果知 Ti-15Mo 合金為殘留的 β 相。分別添加第三合金元素 Cr, Nb, Zr 或 Fe 至 Ti-15Mo 合金中，XRD 繞射結果如圖 3 所示，所有三元合金均為 β 相。因 Mo 元素為 β 相穩定元素，15wt% 之 Mo 添加量已能將 β 相完全保留下來，因此藉由合金元素之添加並不會有任何相變化，使三元合金均能保有 β 相結構。

(二) 金相顯微組織觀察

Ti-15Mo 二元合金及一系列 Ti-15Mo-1X 合金之金相顯微組織如圖 4 所示，結果也與 XRD 繞射圖一致。Ti-15Mo 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 Cr、Nb、Zr 或 Fe 至 Ti-15Mo 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。

(三) 微硬度分析

圖 5 為 Ti-15Mo 合金添加第三合金元素 Nb、Zr、Cr、Fe 之微硬度值。這些合金之微硬度值均高於 c.p. Ti (163 HV)，其中 Ti-15Mo 合金之微硬度值較 Ti-6Al-4V 合金及所有 Ti-15Mo-1X 合金為低。當添加 1wt%Cr 時，合金的微硬度大幅提高到 430 HV。對於在牙科牙冠上的應用來說，除 Ti-15Mo-1Cr 以外 Ti-15Mo-1X 合金系統之微硬度約為 300-350HV 左右，較二元合金系統 Ti-15Mo 更接近瑯瑯質

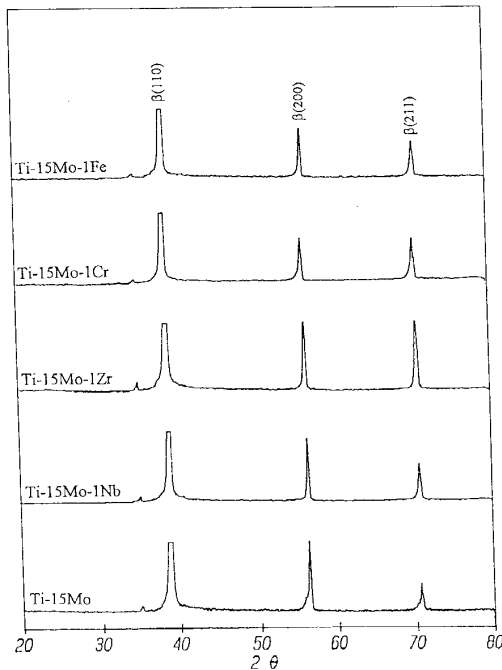


圖 3. Ti-15Mo 及 Ti-15Mo-1X 之 X 光繞射圖

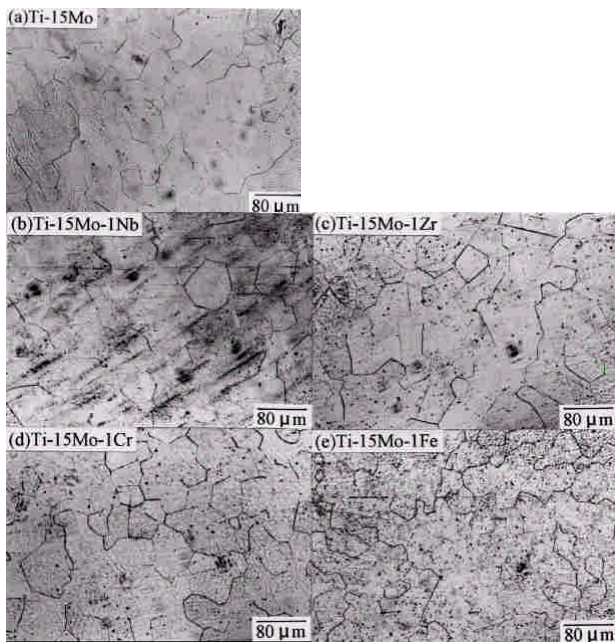


圖 4. Ti-15Mo 及 Ti-15Mo-1X 之金相顯微組織

之硬度值 (355-380 HV) [4]。以磨耗的觀點，Ti-15Mo-1X 三元合金系統應該更適合在牙冠 (dental crown) 的應用。另外，對於目前市面上流行之 Ti 合金鏡框架 (spectacle frame) 材料之應用來說，Ti-15Mo-1X 合金系統之維氏硬度 (Vicker's hardness) 高於目前使用之傳統鍍銀鏡框材料

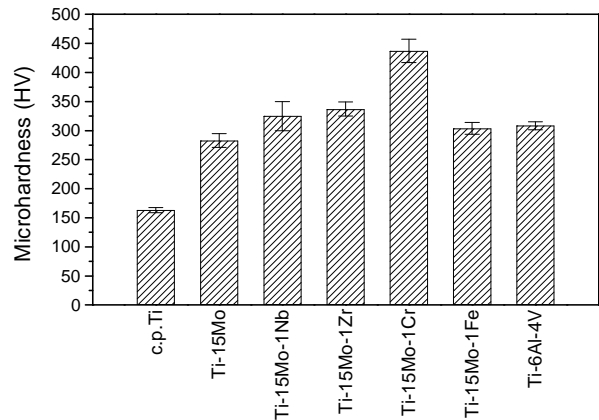


圖 5. Ti-15Mo 及 Ti-15Mo-1X 合金之微硬度

(270 HV) [11]，或許是另一種選擇。此外，除 Ti-15Mo-1Cr 外，Ti-15Mo-1X 合金系統之微硬度與 Ti-6Al-4V 合金相當。

(四) 彎曲強度分析

Ti-15Mo 及 Ti-15Mo-1X 合金系統之彎曲強度示於圖 6，這些彎曲強度均遠高於 c.p. Ti (884 MPa)。Ti-15Mo 合金分別添加第三合金元素 Nb、Zr、Cr 或 Fe 時，其彎曲強度均提高，且接近 Ti-6Al-4V 之強度，特別是添加 Fe 元素有最高之彎曲強度，可能與第三合金元素之固溶強化 (solid-solution strengthening) 有關。因此藉著第三合金元素之添加可有效地提高合金之強度，不同的合金元素有不同的效果，這些結果可提供將來選擇植入材應用在不同地方時所需之強度的參考。

(五) 彈性模數分析

Ti-15Mo 及 Ti-15Mo-1X 合金系統之彎曲彈性模數示於圖 7，這些彎曲彈性模數均遠低於 c.p. Ti (92 GPa) 及

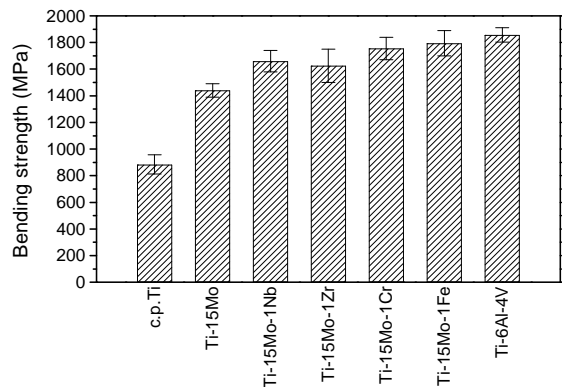


圖 6. Ti-15Mo 及 Ti-15Mo-1X 合金之彎曲強度

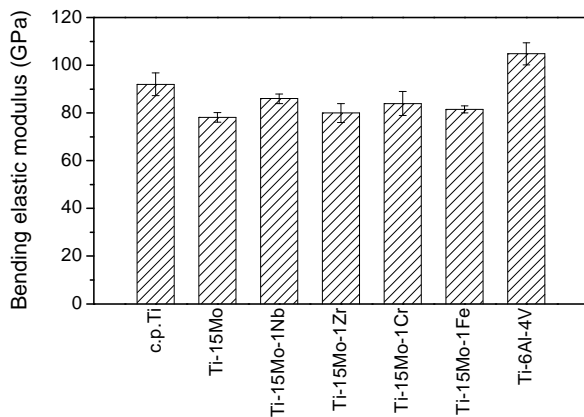


圖 7. Ti-15Mo 及 Ti-15Mo-1X 合金之彎曲彈性模數

Ti-6Al-4V 合金 (105 GPa)。Ti-15Mo 合金分別添加第三合金元素 Nb、Zr、Cr 或 Fe 時，其彎曲彈性模數顯然不同於微硬度值或彎曲強度大幅提高，這些 β 相 Ti 合金之彈性模數均在 80 GPa 左右。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，從植入材的角度來說過高的彈性模數並不好，因使用作為人工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 [12]，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。值得注意的是雖然這些 Ti-15Mo 及 Ti-15Mo-1X 合金之彎曲彈性模數仍遠高於自然骨，但比起目前廣為使用的 Ti-6Al-4V 合金而言，則已下降許多，相信這樣的彈性模數對一個應用在人體的植入材來說，具有極大的潛力。

(六) 彈性回復能力分析

Ti-15Mo 及 Ti-15Mo-1X 合金系統之彎曲彈性回復角示於圖 8，所有 β 相 Ti 合金 (Ti-15Mo 及 Ti-15Mo-1X) 之彈性回復角均遠高於 c.p. Ti，且與 Ti-6Al-4V 合金接近。早期的研究指出，Ti-Mo 合金線有高的彈性回復能力 (springback) (即有最大的彈性應變和較低剛性之成形性)，當具有較高之彈性回復角時，可大幅提高臨床上應用的能力 [6]。本研究中之 Ti-Mo 及 Ti-Mo-X 合金系統具有優良的彈性回復特性，特別在牙科的應用上將更具潛力。

四、結論

對 β 相之 Ti-15Mo 合金添加微量第三合金元素 Nb、Zr、Cr 或 Fe 時，其相 / 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。三元

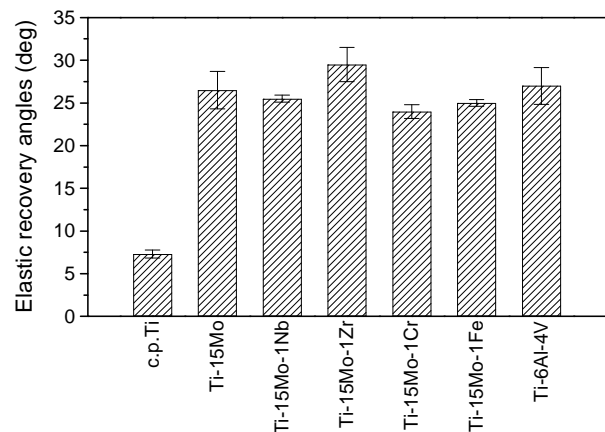


圖 8. Ti-15Mo 及 Ti-15Mo-1X 合金之彈性回復角

合金系統除 Ti-15Mo-1Cr 外其微硬度值約為 300-350HV 左右。藉著第三合金元素之添加可有效地提高合金之強度，不同的合金元素有不同的效果，且接近 Ti-6Al-4V 之強度，特別是 Ti-15Mo-1Fe 有最高之彎曲強度。另外，添加第三合金元素並未使其彎曲彈性模數之數值增加，仍接近 Ti-15Mo 二元合金之 80 GPa 左右，數值遠低於目前最常使用的 Ti-6Al-4V 合金。Ti-15Mo 及 Ti-15Mo-1X 合金也具有較 c.p. Ti 良好之彈性回復能力。因此，藉由第三合金元素添加可進一步提高 Ti-15Mo 合金的強度，且仍保有 β 相結構及低的彈性模數。

參考文獻

- Bhambri, S. K., R. H. Shetty and L. N. Gilbertson (1996) Optimization of properties of Ti-15Mo-2.8Nb-3Al-0.2Si & Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si-0.26O beta titanium alloys for application in prosthetic implants. In: *Medical Applications of Titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues*, S. A. Brown and J. E. Lemons Eds. Academic Press, ASTM STP 1272, ASTM.
- Boby, J. D., E. S. Mortimer, A. H. Glassman, C. A. Engh, J. E. Miller and C. E. Brooks (1992) Producing and avoiding stress shielding. *Clinical Orthopaedic Related Research*, 274, 79-96.
- Boby, J. D., A. H. Glassman, H. Gotto, J. J. Krygier, J. E. Miller and C. E. Brooks (1990) The effect of stem stiffness on femoral bone resorption after canine porous-coated total hip arthroplasty. *Clinical Orthopaedic Related Research*, 261, 196-213.
- Combe, E. C. (1992) *Notes of Dental Materials*, 6th Ed.

64. Churchill Livingston, Edinburgh.
5. Cook, S. D., K. A. Thomas, J. F. Kay and M. Jarcho (1988) Hydroxyapatite-coated titanium for orthopedic implant applications. *Clinical Orthopaedic*, 232, 225-243.
6. 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.
7. Guha, A. (1985) *ASTM Metals Handbook*, 9th Ed., 8, 133-136. ASM International, Ohio.
8. Ho, W. F., C. P. Ju and J. H. Chern Lin (1999) Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. *Biomaterials*, 20, 2115-2122.
9. Ho, W. F., C. P. Ju and J. H. Chern Lin (1999) Effect of alloying addition on structure and properties of cast Ti-7.5Mo alloy. *AFS Transactions*, 215, 853-857.
10. McKellop, H. A. and T. V. Röstlund (1990) The wear behavior of ion-implanted Ti-6Al-4V against UHMW polyethylene. *Journal of Biomedical Materials Research*, 24, 1413-1425.
11. Nakasuji, K. and M. Okada (1996) New high strength titanium alloy Ti-10%Zr for spectacle frames. *Materials Science Engineering*, A213, 162-165.
12. 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.
13. Okazaki, Y., K. Kyo, Y. Ito and T. Tateishi (1997) Effects of Mo and Pd on corrosion resistance of V-free titanium alloys for medical implants. *Materials Transaction JIM*, 38, 344-352.
14. 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.
15. 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.
16. Rao, S., T. Ushida, T. Tateishi, Y. Okazaki and S. Asao (1996) Effect of Ti, Al, and V ions on the relative growth rate of fibroblasts (L929) and osteoblasts (MC3T3-E1) cells. *Bio-Medical Materials Engineering*, 6, 79-86.
17. Rieu, J., A. Pichat, L. M. Rabbe, A. Rambert, C. Chabrol and M. Robelet (1992) Structural modifications induced by ion implantation in metals and polymers used for orthopaedic prostheses. *Material Science Transaction*, 8, 589-593.
18. Walker, P. R., J. LeBlanc and M. Sikorska (1989) Effects of aluminum and other cations on the structure of brain and liver chromatin. *Biochemistry*, 28(9), 3911-3915.
19. Wang, K. K., L. J. Gustavson and J. H. Dumbleton (1996) Microstructure and properties of a new beta titanium alloy, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, developed for surgical implant. In: *Medical Applications of Titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues*. S. A. Brown and J. E. Lemons Eds. Academic Press, ASTM STP 1272, ASTM.
20. Yumoto, S., H. Ohashi, H. Nagai, S. Kakimi, Y. Ogawa, Y. Iwata and K. Ishii (1992) Aluminum neurotoxicity in the rat brain. *International Journal PIXE*, 2(4), 493-504.

收件：95.01.16 修正：95.02.17 接受：95.03.16