

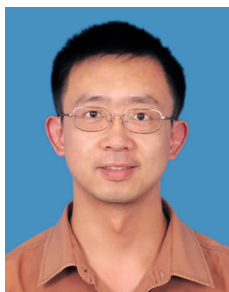
选择性激光烧结工艺制备的钴铬合金的微观结构

王 兵¹, 宋 昕¹, 彭 练², 佟 岱¹

(1. 北京大学口腔医学院·口腔医院, 义齿加工中心 口腔数字化医疗技术和材料国家工程实验室

口腔数字医学北京市重点实验室, 北京 100081)

(2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)



彭 练

摘 要: 对比选择性激光烧结工艺(SLM)和铸造工艺(cast)制备的 Co-Cr 合金的内部微观结构, 分析产生不同微观结构的原因, 并分析不同微观结构对 Co-Cr 合金性能可能造成的影响。选取组成接近的 Co-Cr 合金金属粉末和金属块, 分别通过 SLM 工艺和 cast 工艺制作 Co-Cr 合金试样。利用场发射扫描电镜(SEM)观察样品内部的微观结构并采用 X 射线能谱(EDX)分析样品特征区域的化学成分。SLM 工艺制备的样品的内部结构均匀, 没有出现分相区, 而离心 cast 工艺和真空 cast 工艺制备的样品内部均出现富含 Mo 元素的分相区。SLM 工艺和 cast 工艺制备的样品的孔洞均较少。对于 Co-Cr 合金而言, SLM 工艺的加工质量优于 cast 工艺。

关键词: 选择性激光烧结; 铸造; 钴铬合金; 微观结构; 齿科修复

中图分类号: R783.1 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2017)07-0594-05

The Microstructure of the Co-Cr Alloys Fabricated by a Selective Laser Melting Technique

WANG Bing¹, SONG Xin¹, PENG Lian², TONG Dai¹

(1. Dental Laboratory, Peking University School and Hospital of Stomatology & National Engineering Laboratory for Digital and Material Technology of Stomatology & Beijing Key Laboratory of Digital Stomatology, Beijing 100081, China)

(2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The microstructure difference of the Co-Cr alloys fabricated by a cast technique and a SLM (selective laser melting) technique is investigated, and the reasons causing the different microstructures and the effects of the different microstructures on the properties of the Co-Cr alloys are discussed. The Co-Cr alloy powder and bulk with similar compositions are selected to prepare Co-Cr samples using the SLM technique and the cast technique, respectively. The microstructures of the fabricated Co-Cr samples are investigated by SEM and the chemical compositions of featured areas are analyzed by EDX. The microstructure of the Co-Cr alloy fabricated by the SLM technique is uniform without phase separation. However, the phase separation rich in Mo element is found in the Co-Cr alloys fabricated by both the centrifugal cast technique and the vacuum cast technique. The Co-Cr samples fabricated by the SLM technique and the cast technique both contain less pores. In conclusion, the quality of the Co-Cr alloy fabricated by the SLM technique is better than the cast technique.

Key words: SLM; cast; Co-Cr alloy; microstructure; dental restoration

1 前 言

钴铬合金被广泛应用于齿科修复领域, 不仅用于单冠和桥体的制作, 而且用于支架的制作^[1]。传统的“失

蜡铸造”(cast)工艺一直是加工钴铬(Co-Cr)合金的主要手段, 但是最近几年, 以“选择性激光烧结”(Selective Laser Melting, SLM)技术为代表的“增材加工”工艺由于可以制备复杂的中空结构, 因此迅速受到牙科修复界的欢迎^[2]。

由于 SLM 工艺是基于 CAD/CAM 技术, 因此 SLM 工艺的加工精度和加工效率明显优于 cast 工艺^[3-8]。此外, SLM 工艺制备的 Co-Cr 合金在物理化学性能方面也表现出比 cast 工艺更优异的性能^[9-17]。然而, SLM 工艺

收稿日期: 2016-05-08

第一作者: 王 兵, 男, 1966 年生, 主管技师

通讯作者: 彭 练, 男, 1979 年生, 副研究员, 硕士生导师,

Email: lpeng@ipe.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.07.14

在金瓷界面结合强度方面的优越性却存在争议^[1,8,10,18-20]。材料的性能往往由其微观结构决定,因此考察 SLM 工艺和 cast 工艺制备的 Co-Cr 合金的微观结构具有非常重要的意义。

目前关于 SLM 工艺制备的 Co-Cr 合金的微观结构的研究不仅比较少而且存在争议^[2,9,11]。因此本文将对 cast 和 SLM 两种工艺制备的 Co-Cr 合金的微观结构进行比较,并分析这种微观结构的差异对 Co-Cr 合金性能的影响。

2 实验材料和方法

2.1 样品制备

分别采用 SLM 工艺和 cast 工艺制备样品,其中 cast 工艺又分为两种:离心 cast 工艺和真空 cast 工艺。SLM 工艺、离心 cast 工艺和真空 cast 工艺制备的样品的代号分别为:SLM、CST1 和 CST2。试验所用的 Co-Cr 合金均由 BEGO 公司提供。表 1 列出了 SLM 工艺和 cast 工艺采用的 Co-Cr 合金的牌号以及元素组成。

表 1 Co-Cr 合金样品的牌号、制造工艺、制造商以及元素组成

Table 1 The brands, manufacturing processes, manufacturers and chemical compositions of Co-Cr alloy samples

Brands	Manufacturing process	Manufacturers	Chemical compositions/wt%				
			Co	Cr	Mo	Si	Mn
Wirobond C+	SLM	BEGO Germany	63.9	24.7	5.0	1.0	N/A
WiroFine	cast	BEGO Germany	63.0	30.0	5.0	1.1	N/A

N/A; No information

在 cast 工艺中,用铸造蜡(上海医疗器材股份有限公司齿科材料厂)和磷酸盐包埋材(Bellavest, BEGO, 德国)制作 10 个尺寸为 $\phi 4\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的模具。其中 5 个模具用于离心铸造机(HDZP-4, 海德浩天, 中国天津)在 1420 °C 铸造 Co-Cr 合金,离心速率为 560 rpm。

另外 5 个模具用于真空压力铸造机(HERACAST IQ, 贺利氏, 德国)在 1420 °C 铸造 Co-Cr 合金,真空铸造压力为 -10^5 Pa 。模具冷却到室温后将试样从包埋材中取出,用笔式喷砂机(Renfert, 德国)和 100 目金刚砂对试样进行修整。

在 SLM 工艺中,用选择性激光熔覆机(EOSINT-M280, 德国)对 Co-Cr 金属粉体进行烧结,该选择性激光熔覆机使用的激光功率为 200 W。用于 SLM 工艺的 Co-Cr 金属粉体的粒径为 5 ~ 20 μm ,每一层粉体的厚度为 0.03 mm,当一层粉体烧结完成后,再铺展下一层粉体并烧结直到样品制备完成。采用 SLM 工艺制备完成 5 个 $\phi 4\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的样品。

2.2 微观结构分析

样品的断面经过磨抛后,采用场发射扫描电镜(SEM, JSM-7001F, 日本)观察样品内部的微观结构,并采用 X 射线能谱(EDX, Oxford, 英国)分析样品特征区域的化学成分。所有图像均采集低倍(2000 倍)和高倍(10000 倍)两组照片,且所有图像均为背散射图像。

3 结果与讨论

3.1 离心 cast 工艺制备的 Co-Cr 合金样品的微观结构分析

图 1 是采用离心 cast 工艺制备的 Co-Cr 合金样品(CST1)的 SEM 照片。图 1a 显示 CST1 样品内部出现了明显的分相,图 1b 则是其中一个分相区的高倍照片,并且图 1b 显示分相区内部也不均匀。随后对 A(分相区内)、B(合金主体)和 C(分相区内)3 个部位进行了点能谱分析,结果如表 2 所示。可以看出,B 位置的元素组成与商家提供的元素组成接近,证明其确为合金主体。分相区(A 和 C)中 Mo 元素的含量明显高于合金主体(B)中 Mo 元素的含量,这说明离心 cast 工艺制造的样品中 Mo 元素发生了偏析。此外,CST1 样品中出现了 1 个孔洞(图 1a),尺寸约为 2 μm 。

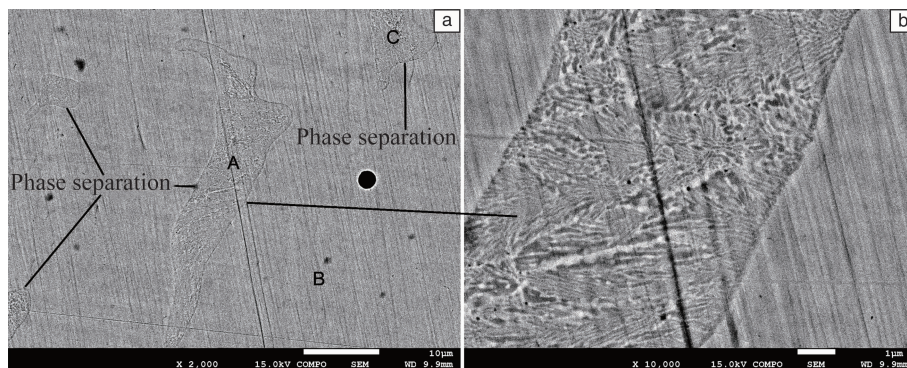


图 1 CST1 样品 SEM 照片:(a)低倍,(b)高倍

Fig. 1 The cross-section SEM images of the CST1 sample: (a) low magnification, (b) high magnification

表 2 图 1a 中 A、B、C 3 处的点能谱分析结果

Table 2 The EDX dot analysis (wt%) of the spot A, B and C in Figure 1a

	Si	Cr	Co	Mo	Mn
A	1.44	40.38	39.05	19.13	0
B	1.08	28.22	65.83	3.55	1.31
C	0.95	46.65	36.46	15.94	0

3.2 真空 cast 工艺制备的 Co-Cr 合金样品的微观结构分析

图 2 是采用真空 cast 工艺制备的 Co-Cr 合金样

品 (CST2) 的 SEM 照片。图 2a 显示 CST2 样品内部也出现了明显的分相,图 2b 是其中一个分相区的高倍照片,并且图 2b 显示分相区内部也不均匀。随后对图 2b 中的 D (分相区内) 和 E (合金主体) 两个部位进行了点能谱分析,结果如表 3 所示。可以看出, E 位置的元素组成与商家提供的元素组成接近,证明其确为合金主体。分相区 D 处 Mo 元素的含量明显高于合金母体 E 处 Mo 元素的含量,这说明真空 cast 工艺制造的样品中同样发生了 Mo 元素的偏析。此外, CST2 样品中也出现了一个孔洞 (图 2a), 尺寸约为 1 μm。

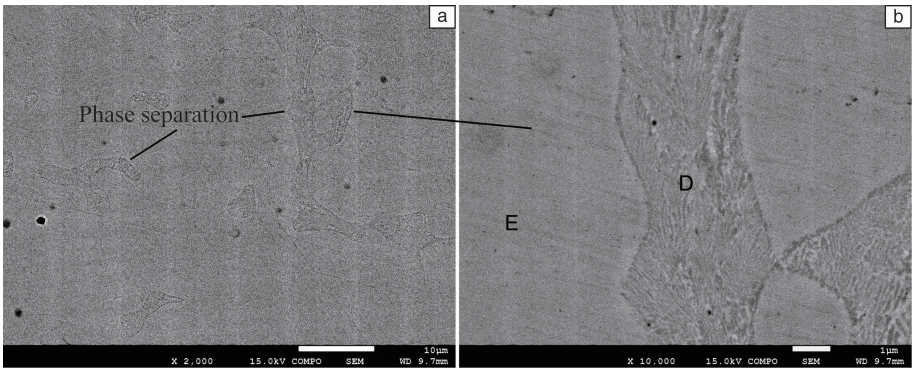


图 2 CST2 样品的 SEM 照片:(a)低倍,(b)高倍

Fig. 2 The cross-section SEM images of the CST2 sample: (a) low magnification, (b) high magnification

表 3 图 2b 中 D 和 E 的点能谱分析结果

Table 3 The EDX dot analysis (wt%) of the spot D and E in Figure 2b

	Si	Cr	Co	Mo	Mn
D	3.28	45.77	40.20	10.75	0
E	2.70	32.97	61.36	2.97	0

3.3 SLM 工艺制备的 Co-Cr 合金样品的微观结构分析

图 3 是采用 SLM 工艺制备的 Co-Cr 合金样品 (SLM)

的 SEM 照片。图 3a 显示 SLM 样品内部没有出现分相,非常均匀,也出现一个孔洞,孔洞的尺寸约为 4 μm。图 3b 是图 3a 的高倍照片,显示出一些不平整的微观结构。由于 SLM 样品是由激光将 Co-Cr 粉体一层层烧结而成,因此这种不平整的微观结构可能是两层相邻 Co-Cr 粉体烧结的界面。

3.4 讨论

目前关于不同工艺制备的 Co-Cr 合金的微观结构的研究还比较少。Aljabbari Y S 等人的研究结果表明,SLM 工

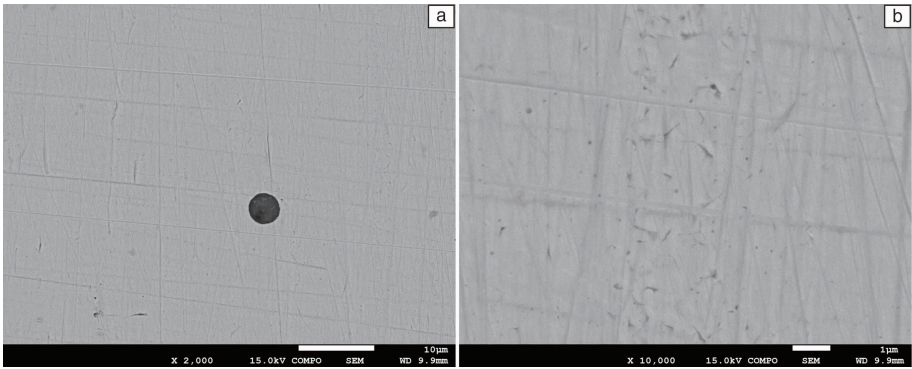


图 3 SLM 样品的 SEM 照片:(a)低倍,(b)高倍

Fig. 3 The cross-section SEM images of the SLM sample: (a) low magnification, (b) high magnification

艺比传统的 cast 工艺制备的 Co-Cr 合金具有更少的孔洞,并且 SLM 工艺制备的 Co-Cr 合金内部是均匀的,没有出现分相,但 cast 工艺制备的 Co-Cr 合金内均出现分相,表现为富 Mo 相的析出,这表明 SLM 工艺具有明显的加工优势^[9]。Koutsoukis T 等人的研究结果尽管也表明 SLM 工艺比 cast 工艺加工的 Co-Cr 合金内部更均匀,但 SLM 工艺制备的内部孔洞却比 cast 工艺的多,显示出和 Aljabbari Y S 等人不一样的结果^[2]。而 Xin X Z 等人尽管也发现 SLM 工艺制备的 Co-Cr 合金内部没有出现分相,但是却形成了细胞状的结构,这种细胞状结构的尺寸约为 1 μm ,规则地在合金内部排列^[11]。上述研究结果表明,两种不同工艺制备的 Co-Cr 合金的微观结构尚存在争议。

本文的研究结果表明,SLM 样品的内部结构均匀,没有出现分相,而 CST1 和 CST2 样品的内部均出现许多分相区,这与前人的研究结果是一致的^[2,9,11]。在 Co-Cr 合金中添加 Mo 元素是为了提高金属的力学性能和抗腐蚀性能^[9]。由于 cast 工艺制备的样品(CST1 和 CST2)中出现明显的 Mo 元素偏析,因此采用 SLM 工艺加工的 Co-Cr 合金会比 cast 工艺加工的 Co-Cr 合金表现出更高的硬度、更高的拉伸强度、更少的 Co 离子释放以及更好的抗腐蚀性能^[9-17]。SLM 工艺和 cast 工艺制备的样品内部均包含少量的孔洞,孔洞的尺寸约为 1 ~ 4 μm 。

另一方面,SLM 工艺在金瓷界面结合强度方面的优越性也存在争议。Zhang B 等人发现 SLM 工艺制备的 Co-Cr 合金在经过“除气—预氧化”处理后,其表面能形成更好的氧化物膜,这种氧化物膜将有助于烤瓷过程中饰面瓷的浸润,并有助于提高金瓷界面结合强度^[10,18]。Xiang N 等人也发现在断裂的金瓷界面上,SLM 工艺制备的 Co-Cr 合金上粘附着比 cast 工艺更多的饰面瓷^[19]。但是,这种定性的结论并没有得到实验数据的支持,因为很多研究表明,SLM 工艺制备的 Co-Cr 合金与饰面瓷的界面结合强度并不比 cast 工艺的高^[1,8,20]。造成这一结果的原因可能是由于金瓷结合强度的大小更多是由力学薄弱的部位决定,即由饰面瓷的强度决定。尽管 cast 工艺制备的 Co-Cr 合金的力学性能不如 SLM 工艺的好,并且金瓷界面处的元素分布也不如 SLM 工艺的均匀,但是可能 cast 工艺下的金瓷界面结合强度依然大于饰面瓷的强度,因此在金瓷界面结合强度的测试结果上,cast 工艺表现出与 SLM 工艺一样的数值,即都是饰面瓷的强度。但是,Zhang B 等人发现的“SLM 工艺制备的 Co-Cr 合金表面能形成更好的氧化物膜”以及 Xiang N 等人发现的“断裂的金瓷界面上,SLM 工艺制备的 Co-Cr 合金上粘附着比 cast 工艺更多的饰面瓷”,都反映出 SLM 工艺制备的 Co-Cr 合金表面比 cast 工艺的更均匀,与本文的实验结果一致。

cast 工艺是通过熔融铸造的过程制备 Co-Cr 合金,其中离心 cast 工艺是在铸造的过程中通过离心工艺排除金属中的气孔,而真空 cast 工艺是通过抽真空的方式排除金属中的气孔。两种 cast 工艺制备的 Co-Cr 合金样品中均发生了 Mo 元素的偏析,说明排除气孔的工艺不是造成 Mo 元素偏析的原因。分相一般和温度的波动有关,由于 cast 工艺中熔融的 Co-Cr 合金块体较大,因此 Co-Cr 合金块体无论是在熔融的过程还是在降温的过程,都有可能存在温度梯度分布的问题,这种温度梯度分布极有可能造成 Mo 元素的偏析。相比之下,SLM 工艺是通过烧结 Co-Cr 金属粉体制备 Co-Cr 合金,单层粉体的厚度不仅很薄(约几十微米)而且粉体粒径也很细小(约几十微米),因此激光很容易均匀地烧结单层粉体,并通过多层金属粉体的烧结叠加最终完成金属块体的制备。因此 SLM 工艺制备的 Co-Cr 合金块体表现出非常均匀的内部结构。

4 结 论

SLM 工艺制备的 Co-Cr 合金内部结构均匀,没有出现分相,而离心 cast 工艺和真空 cast 工艺制备的 Co-Cr 合金,内部结构均出现 Mo 元素的偏析,形成分相区。SLM 工艺和 cast 工艺制备的 Co-Cr 合金的孔洞都比较少。

对于 Co-Cr 合金而言,SLM 工艺在加工质量上优于 cast 工艺,是一种非常有前景的加工方式。

参考文献 References

- [1] Suleiman S H, Steyern P V V. *Acta Odontologica Scandinavica* [J], 2013, 71(5):1280-1289.
- [2] Koutsoukis T, Zinelis S, Eliades G, et al. *Journal of Prosthodontics* [J], 2015, 24:303-312.
- [3] Oyagüe R C, Sánchez-Turrión A, López-Lozano J F, et al. *Journal of Dentistry* [J], 2012, 40:123-130.
- [4] Kilicarslan M A, Ozkan P, Uludag B, et al. *The Journal of Contemporary Dental Practice* [J], 2014, 15(4):428-432.
- [5] Li Guoqiang(李国强), Shen Qingyi(沈晴映), Gao Jianhua(高建华), et al. *Chinese Journal of Stomatology*(中华口腔医学杂志) [J], 2012, 47(7):427-430.
- [6] Weng Beijun(翁蓓军), Huang Weihao(黄伟昊), Li Guoqiang(李国强). *Chinese Journal of Dental Materials and Devices*(口腔材料器械杂志) [J], 2014, 23(4):185-188.
- [7] Huang Z L, Zhang L, Zhu J W, et al. *The Journal of Prosthetic Dentistry* [J], 2015, 113(6):623-627.
- [8] Liu Jie(刘 洁), Chi Shuai(迟 帅), Xu Jin(许 谨), et al. *West China Journal of Stomatology*(华西口腔医学杂志) [J], 2014, 32(2):115-118.
- [9] Aljabbari Y S, Koutsoukis T, Barmpagadaki X, et al. *Dental Materials* [J], 2014, 30:e79-e88.
- [10] Zhang B, Huang Q R, Gao Y, et al. *Journal of Wuhan University of*

- Technology-Materials Science Edition*[J], 2012, 27(4):665-668.
- [11] Xin X Z, Chen J, Xiang N, *et al.* *Cell Biochemistry and Biophysics* [J], 2013, 67:983-990.
- [12] Takaichi A, Nakamoto S T, Joko N, *et al.* *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2013, 21:67-76.
- [13] Jevremovic D, Puskar T, Kosec B, *et al.* *Metallurgija* [J], 2012, 51(2):171-174.
- [14] Wu L, Zhu H, Gai X Y, *et al.* *The Journal of Prosthetic Dentistry*[J], 2014, 111:51-55.
- [15] Xin X Z, Chen J, Xiang N, *et al.* *Dental Materials* [J], 2014, 30: 263-270.
- [16] Zeng Li(曾 丽), Zhang Yong(张 勇), Yang Xu(杨 旭), *et al.* *Journal of Shanghai Jiao Tong University Medical Science*(上海交通大学学报(医学版))[J], 2014, 34(3):314-317.
- [17] Xin Xianzhen(忻贤贞), Xiang Nan(项 楠), Chen Jie(陈 洁), *et al.* *Journal of Shanghai Jiao Tong University Medical Science*(上海交通大学学报(医学版))[J], 2012, 32(5):602-604.
- [18] Li Yong(李 勇), Zhang Biao(张 彪), Huang Qirong(黄奇容), *et al.* *Journal of Oral Science Research*(口腔医学研究)[J], 2012, 28(8):815-817.
- [19] Xiang N, Xin X Z, Chen J, *et al.* *Journal of Dentistry*[J], 2012, 40: 453-457.
- [20] Liu Jie(刘 洁), Liu Yang(刘 洋), Sun Rong(孙 荣), *et al.* *Chinese Journal of Stomatology*(中华口腔医学杂志)[J], 2013, 48(3):170-172.

(编辑 惠 琼)