

激光焊接烤瓷合金试件抗应力腐蚀的实验研究

黎红 付强 赵云凤 肖茂春 疏新红 潘英

摘要 目的:探讨激光焊接的非贵金属烤瓷合金的抗应力腐蚀性能。方法:激光焊接 10 对 CW-PA 试件,随机取 5 对作对照,不做任何处理,另 5 对试件在 37℃ 人工唾液中承受 261.44 MPa 应力加载,做应力腐蚀实验,3 月后观察表面显微裂纹,测试抗拉强度。结果:激光焊接组抗拉强度 502.48 ± 12.49 MPa,对照组为 446.05 ± 82.50 MPa,差异无统计学意义 ($P > 0.05$);两组试件表面均无显微裂纹。结论:激光焊接的烤瓷合金具有良好的抗应力腐蚀性能。

关键词 激光 焊接 应力腐蚀

Stress-corrosion Test of Laser Welded Ceramic Alloys

Li Hong, Fu Qiang, Zhao Yunfeng, et al

College of Stomatology, West China University of Medical Sciences

Shu Xinhong

The Third People's Hospital, Chengdu

Pan Ying

The Nuclear Power Institute of China

Abstract

Objective: The corrosion properties of dental material are very critical. This study is to investigate the corrosion properties of laser welded basemetal alloys. **Methods:** The precise stainless rod molds had been made in size of 3 mm × 4 mm, with which 20 wax patterns were made. They were invested with inner investment (Bellavest) and outer investment (phosphate and gypsum). Then they were casted with CW-PA (Ni-Cr-Nb) alloys. All casted alloy rods were ultrasonic washed in distilled water. Every two rods were contacted longitudinally by a special welding jig. Laser welding machine (DL-2002) was used to weld them at 305 V, 20 ms. The specimens were divided into 2 groups as following: The group of stress-corrosion: 5 laser welded samples were subjected to the stress-corrosion test under 261.44 MPa in the 37℃ artificial saliva for 3 months in a special stress-corrosion test jig. After that, the ultimate tensile strength (UTS) was tested, the surface microcrack at the fusion zone (FZ), the heat affecting zone (HAZ) and the interface zone was observed with SEM (AMRY-1845, USA), the elements were also analyzed with EPMA (AMRY-1845, USA) at the fusion zone (FZ), the parent metal zone and the interface zone. The other 5 laser welded samples were made as the controlled group. No special treatment were done to them, and the UTS was also tested, the surface of the micro crack and the elements at the FZ, the HAZ, parent metal zone and the interface zone were observed and analyzed with SEM, EPMA as well. **Results:** The study showed us that the UTS of the stress-corrosion group was 502.48 ± 12.49 MPa, while that of the controlled group was 446.05 ± 82.50 MPa, there was no significant difference ($P > 0.05$). There was no microcrack on any sample's surface at the FZ, the HAZ and the interface zone. The main elements of the FZ were Ni(56.63%), Cr(19.36%), Nb(6.57%), Si(6.01%), Al(0.32%) and Mo(11.11%), while the elements of the parent metal zone were Ni(60.77%), Cr(20.59%), Nb(5.03%), Si(3.95%), Al(0.37%) and Mo(9.29%) respectively. **Conclusion:** The results suggest that the corrosion properties of laser welded alloys are excellent.

Key words: laser welding stress-corrosion test

作者单位:610041 华西医科大学口腔医学院(黎红现在西南交通大学摩擦学研究所博士后流动站,付强,赵云凤,肖茂春),成都市第三人民医院(疏新红),中国核动力研究院(潘英)

目前国内多数烤瓷合金为非贵金属,主要是镍基合金,CW-PA (Ni-Cr-Nb)就是其中之一。由于抗

腐蚀性好坏是选择牙用合金的重要因素,有关非贵金属的全浸泡腐蚀实验、动电极化实验已有报道^{1~6},有关非贵金属的应力腐蚀实验国内外尚未见报道,为此,本实验探讨激光焊接的 CW-PA 烤瓷合金棒的抗应力腐蚀性能,以供临床参考。

1 材料和方法

1.1 主要材料和仪器

Bellavest T包埋料(德国),磷酸盐包埋料(贺利氏,德国),CW-PA 烤瓷合金(四川大学)。紫铜夹具(自制),激光焊接机(DL2002,德国),扫描电镜(AMRAY1845,美国),AG 10 TA 电子万能测试机(日本),EDAX 能谱分析仪(AMRAY 1845,美国),高频离心铸造机(FUSUSNGI,意大利)。

1.2 试件制作

机床精加工不锈钢制得棒状试件阴模,以嵌体蜡形成试件蜡型,规格直径 3 mm,长 40 mm,共 20 个,以 Bellavest T 包埋料作内包埋,再以磷酸盐包埋料作中层包埋,石膏系包埋料作外层包埋。经焙烧、烘烤,以 CW-PA 烤瓷合金用高频离心铸造机铸造,以 50 μm Al₂O₃ 喷砂,末端用砂纸打磨,超声清洗 2 次待焊。将 2 根试棒夹持于自制紫铜焊接夹具上,要求同轴,无缝对接。置于激光焊接机,用 305 V,20 ms 的焊接参数重叠焊接一圈,焊接 10 对。

1.3 应力腐蚀

自制应力腐蚀夹具 5 个(包括夹具主体、加力螺丝、CW-PA 烤瓷合金传力短棒),分别将 5 对焊接好的试件夹持于其上,以 261.44 MPa 应力加载⁷(图 1),要求加力点正对焊缝,各接触点均用绝缘塑料薄膜隔开,以免形成回路。涂布环氧树脂 2 次以包裹固定夹具及螺丝,然后将其浸入盛有人工唾液⁸的烧杯中,放入 37 恒温箱。每 2 周更换一次人工唾液。

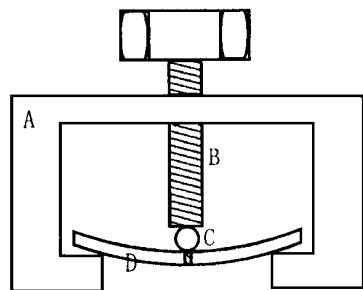


图1 应力腐蚀夹具示意图

A 夹具, B 加力螺丝, C 传力短棒, D 焊接试件

1.4 观察和测试

取 5 对未作应力腐蚀的焊接试件作对照,肉眼观察外貌后,置于场发射扫描电镜下观察熔区表面形貌及裂纹。摄片之后将试件置于电子万能测试机下以 1 mm/min 拉伸断裂,计算出抗拉强度。另 5 对焊接试件作应力腐蚀实验,

实验前先作扫描电镜观察,实验开始后,每天用 10 倍放大镜观察试件熔区表面形貌、有无裂纹及腐蚀产物,如有即放到扫描电镜下进一步观察。96 d 后结束实验。取出试件,同样条件下作扫描电镜观察、摄片,万能测试机测试抗拉强度^{9,10}。

1.5 焊接试件元素分析

将焊接试件做金相磨片,腐蚀。置于 EDAX 能谱分析仪下,作熔区、交界区、母材区元素分析。

2 结果

2.1 试件表面形貌观察

对照组:肉眼观察熔区表面光亮、完整、连续,未见裂纹。扫描电镜下观察也未见裂纹。应力腐蚀组:在实验前、实验中及实验后,肉眼观察结果与对照组基本一致,扫描电镜下观察也未见裂纹、腐蚀点隙及腐蚀产物(图 2)。人工唾液中有少量淡黄色菌落生长。容器中也未见固态沉淀物。

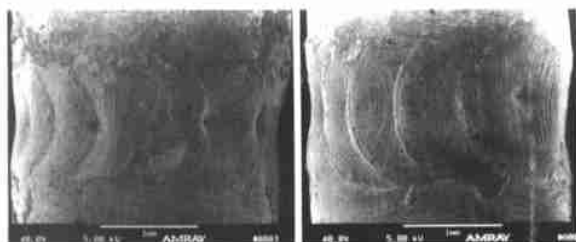


图2 实验组应力腐蚀前、后熔区表面扫描电镜观察 SEM x40

左 应力腐蚀前熔区表面无裂纹

右 应力腐蚀后熔区表面也无裂纹、腐蚀点隙和腐蚀产物

2.2 力学测试结果

未经应力腐蚀的焊接试件的抗拉强度为 446.05 ±82.50 MPa,经应力腐蚀的焊接试件的抗拉强度为 502.48 ±12.49 MPa,经统计学分析,两组的抗拉强度无显著性差异($P > 0.05$)。

2.3 焊接试件元素分析

激光焊接后的 CW-PA 合金棒的熔区、母材区元素分析结果见表 1。虽然母材区、熔区有明显分界,但从表 1 可以看出,二者之间元素主要成份基本相同,仅 Ni、Cr、Al 有少量烧损,说明焊接并未造成烤瓷合金主要成份的明显改变。

表1 激光焊接试件熔区及母材区元素分析(wt %)

组别	Ni	Cr	Nb	Si	Al	Mb
熔区	56.63	19.36	6.57	6.01	0.32	11.11
母材区	60.77	20.59	5.03	3.95	0.37	9.29

3 讨 论

3.1 研究非贵金属抗腐蚀性的意义

Heinz 等¹¹ 曾报道过,由于口内修复体焊接修补后产生腐蚀,导致口腔粘膜发炎的病例,当去除该修复体后,炎症很快痊愈。Espevik¹ 作了7种 Ni 基合金的金焊试件的全浸泡腐蚀实验,指出当 Cr 小于 16%,腐蚀性将增加,堀部隆等² 则认为, Cr 含量应大于 12%。薛森等³ 作了 Ni-Ti 合金的模拟腐蚀实验,抗腐蚀等级“极强”,属于 1 级。Naofumi 等¹² 研究了 6 种 Ni-Cr 合金和 2 种焊料的电化行为,通过动电极化技术提示:金焊材料比高阻力的 Ni-Cr 合金抗腐蚀性强。宋应亮、裘松波等⁴⁻⁶ 也作了牙科常用金属电偶测序及腐蚀倾向的研究,表明: Ni-Cr 合金耐腐蚀性小于 18-8 不锈钢小于 Co-Cr 合金小于 TA2 纯钛小于 Ti-75 合金。杜传诗等¹³ 作了 CW-PA 在人工唾液中 9 d 的镍离子析出及腐蚀前后合金重量的测定,指出其抗腐蚀性较高是由于 Cr 含量高,以致形成 Cr₂O₃ 钝化膜,有保护金属的作用。但口内修复体,不是处于一个静态的唾液浸泡过程,而是不断受到垂直向^聆力、侧向力、撕咬力、剪切力的受力过程,故有必要作烤瓷合金的应力腐蚀实验。

3.2 应力腐蚀

应力腐蚀 (stress-corrosion) 是指由残余或外力应力导致应变和腐蚀联合作用而产生的材料破坏过程。而加速腐蚀实验 (accelerate corrosion test) 则是指比实用条件苛刻的情况下进行的腐蚀实验,目的是在比实用条件更短的时间内得出相对比较正确的结果^{9,10}。由于口内固定修复体长期存在于口腔环境,口腔中唾液、食物残渣有弱酸或弱碱性,可看作一种腐蚀介质,同咀嚼压力一起构成口内应力腐蚀条件。由于体外实验时间不可能太长,为了加速应力腐蚀实验,只有设计比实际情况更苛刻的条件来推测超出 3 个月或更长时间的情形。人牙一般^聆力为 3~30 kg,平均 22.4~65.3 kg,以肌力(咀嚼力)最大值 80 kg 计,又假如这 80 kg 力全加在一颗磨牙上,产生的压强,再扩大 20 倍,这就是本实验设定所加顶头压力 261.44 MPa 的原因。

3.3 应力腐蚀的原因

经激光焊接后的 CW-PA 合金经应力腐蚀未出

现显微裂纹和颜色改变。抗拉强度也无明显降低,表明其具备良好的抗应力腐蚀能力。分析其原因如下: CW-PA 本身具有较稳定的理化性能、抗腐蚀性和较高的强度。Ni 是 Ni-Cr 合金中构成面心立方奥氏体基体的基本元素。Cr 大部分溶于奥氏体基体,主要起抗氧化和抗腐蚀作用,也是固溶强化元素,体外组织培养实验显示 Cr 完全没有毒性,它与 Ni 合金化后,可以减轻 Ni 的毒性。Nb、Mo 起固溶强化作用, Nb 还可改善铸造和焊接性能¹³。

一些学者认为焊接会降低材料的抗腐蚀性,主要是因为金焊、银焊焊接 Ni 基、Co 基合金后,相当于不同金属(焊料)溶于母材金属,形成异种金属相接触,同处于电解液(唾液)之中,发生原电池电化学腐蚀^{5,13}。本实验激光焊接 CW-PA 后,熔区元素成份无明显改变,激光只是让自体金属发生重熔再结晶,不存在异种金属的介入,也就不会发生原电池阳极腐蚀。

参考文献

- 1 Espevik S. Corrosion of base metal alloys in vitro. Acta Odontol Scand, 1977, 36(3): 113~117
- 2 堀部隆,冈本佳三,迁南雄业. 齿科材料器械, 1984, 3(5): 605~613
- 3 薛森,陈希贵,李一鸣. 镍钛记忆合金的基础研究——模拟腐蚀实验. 口腔医学, 1981, 1(1): 40~43
- 4 宋应亮,徐君伍,马轩祥. 人工唾液中修复材料电偶序测定及腐蚀倾向的研究. 华西口腔医学杂志, 1987, 15(3): 206~208
- 5 宋应亮. 种植义齿上部结构部件的缝隙腐蚀. 国外医学口腔医学分册, 1996, 23(2): 77~80
- 6 裘松波,郭天文,曹风华. Ti-75 合金在口腔修复应用中的腐蚀性. 中国口腔种植学杂志, 1998, 3(1): 1~4
- 7 热处理手册编委会. 热处理手册 第四分册. 北京:机械工业出版社, 1978: 403
- 8 ISO TR 1021. Dentistry-determination of Tarnish and Corrosion of Metals and Alloys. Switzerland, 1993: 3
- 9 中华人民共和国国标 GB10126-88. 北京, 1992
- 10 中华人民共和国国标 GB10124-88. 北京, 1992
- 11 Heinz L, Carlo PM, Lucien R. Corrosion considerations in the brazing repair of cobalt-based partial dentures. J Prosthet Dent, 1996, 75(5): 515~524
- 12 Naofumi S, Toshiyuki Y, Taizo H. Corrosion properties of soldered joint Part . J Prosthet Dent, 1989, 62(6): 512~515
- 13 杜传诗,魏治统,艾利朴. CW-PA 型烤瓷合金的研制及临床应用. 华西口腔医学杂志, 1989, 7(3): 138~141

(1999-07-12 收稿, 1999-12-25 修回)