

# 自制钴铬烤瓷合金的金瓷结合性能★

赵祥宇<sup>1</sup>, 战德松<sup>2</sup>, 孙毅<sup>3</sup>, 范喆<sup>3</sup>

## Ceramic to metal combination properties of self-made Co-Cr alloy

Zhao Xiang-yu<sup>1</sup>, Zhan De-song<sup>2</sup>, Sun Yi<sup>3</sup>, Fan Zhe<sup>3</sup>

### Abstract

**BACKGROUND:** Co-Cr alloy has better biocompatibility, anti-corrosion and stability than Ni-Cr and Ti alloy. It is more and more used extensively.

**OBJECTIVE:** Compared to the Germany BEGO cobalt-chromium alloy, to make initial evaluation to the combination of ceramic to metal of the new-type Co-Cr alloys.

**METHODS:** VITA MK95 porcelain powder of 8 mm×3 mm×1 mm was fused to the two types of alloys of 25 mm×3 mm×0.5 mm and the combination of ceramic to metal of the two types of alloys was tested using three-point flexure bond test and scanning electron microscope.

**RESULTS AND CONCLUSION:** For two kinds of alloys after strength loading, ceramic layer cracked and detached completely at the same time, gray-black oxide film formed on the alloy surface, and there was no significant residual porcelain ( $P > 0.05$ ). The bonding of ceramic to metal of the new type Co-Cr alloys is greater than the basic value of the required ISO (25 MPa), which do not different from that of the Germany BEGO and meet the clinical requirements.

Zhao XY, Zhan DS, Sun Y, Fan Z. Ceramic to metal combination properties of self-made Co-Cr alloy. Zhongguo Zuzhi Gongcheng Yanjiu yu Linchuang Kangfu. 2011;15(47): 8915-8918. [http://www.crter.cn http://en.zglckf.com]

### 摘要

**背景:**在非贵金属烤瓷合金中,钴铬烤瓷合金在生物相容性、耐腐蚀性以及金属稳定性方面都优于镍铬烤瓷合金和含钛烤瓷合金,被广泛的应用于临床。

**目的:**通过与德国 BEGO 钴铬合金对比,评价自制钴铬烤瓷合金的金瓷结合性能。

**方法:**制作 25 mm×3 mm×0.5 mm 规格的德国 BEGO 钴铬合金与自制钴铬烤瓷合金两种合金的金属试条,分别熔附 8 mm×3 mm×1 mm 的 VITA MK 95 瓷粉,采用三点弯曲的方法测试金瓷结合力,利用扫描电镜观察金属氧化界面。

**结果与结论:**加力后国产和德国 BEGO 钴铬合金样本随着力量的增加瓷层开裂同时完全脱落,表面成灰黑色氧化膜,无明显瓷残余;自制钴铬烤瓷合金与德国 BEGO 钴铬合金的金瓷结合力差异无显著性意义[(41.26±2.68), (41.35±2.59) MPa,  $P > 0.05$ ]。说明自制钴铬烤瓷合金的金瓷结合强度高于 ISO 所要求的基本值 25 MPa,且与德国 BEGO 钴铬合金相比无差异,可满足临床要求。

**关键词:**钴铬合金;三点弯曲试验;金瓷结合强度;国产;口腔生物材料

doi:10.3969/j.issn.1673-8225.2011.47.044

赵祥宇,战德松,孙毅,范喆. 自制钴铬烤瓷合金的金瓷结合性能[J].中国组织工程研究与临床康复,2011,15(47):8915-8918. [http://www.crter.org http://cn.zglckf.com]

## 0 引言

兼有陶瓷美观及金属强度的金属烤瓷修复体被广泛应用于失牙患者的口腔修复领域。目前用于制作金属基底冠的金属合金主要有贵金属合金,如金合金、钯基合金和非贵金属合金,如钴铬合金、含钛合金、镍铬合金。贵金属合金由于其昂贵的价格在一定程度上限制了其在临床上的应用。而在非贵金属烤瓷合金中,镍铬合金在中国应用十分广泛,其主要含有 60%~80%镍,10%~25%铬,4%~10%钼及少量铝、硅、铁等元素,此外,目前应用的镍铬合金中均含有少量的铍。钛合金材料中,虽然含有 4%~6%的钛元素,而镍元素含量却高达 66%,为主要元素,因此应称其为含钛合金。

随着口腔材料学的快速发展,镍作为一种致敏源,逐渐引起人们的重视,人们逐渐在寻找其他可替代镍铬合金的非贵金属烤瓷合金。钴铬烤瓷合金在生物相容性,耐腐蚀性以及金属稳定性方面都优于镍铬烤瓷合金和含钛烤瓷合金,被越来越广泛的应用于临床。但是目前中国口腔领域应用的优质钴铬烤瓷合金主要依赖进口,价格亦较高;哈尔滨千禄达公司结合国内实际情况,研制一种钴铬烤瓷合金,本文即对其金瓷结合性能进行初步检测。

## 1 材料和方法

**设计:**单一样本观察实验。

**时间及地点:**于 2010-03/2011-03 在沈阳市口腔医院、沈阳金属研究所完成。

<sup>1</sup>Department of Prosthodontics, <sup>2</sup>Mechanic Room, Shenyang Stomatological Hospital, Shenyang 110002, Liaoning Province, China; <sup>3</sup>Department of Materials, Stomatological Hospital of China Medical University, Shenyang 110002, Liaoning Province, China

Zhao Xiang-yu★, Studying for master's degree, Attending physician, Department of Prosthodontics, Stomatological Hospital, Shenyang 110002, Liaoning Province, China 191718713@qq.com

Correspondence to: Zhan De-song, Professor, Department of Materials, Stomatological Hospital of China Medical University, Shenyang 110002, Liaoning Province, China zhandesong@126.com

Received: 2011-04-12 Accepted: 2011-05-21

沈阳市口腔医院,  
1 修复科, 3 技工室,  
辽宁省沈阳市 110002;  
2 中国医科大学附属  
口腔医院材料教研室,  
辽宁省沈阳市  
110002

赵祥宇★, 男,  
1981 年生, 辽宁省  
沈阳市人, 满族,  
中国医科大学在读  
硕士, 主治医师,  
主要从事国产钴  
铬合金的金瓷结  
合力研究。  
191718713@qq.com

通讯作者: 战德  
松, 教授, 中国医  
科大学附属口腔  
医院材料教研室,  
辽宁省沈阳市  
110002  
zhandesong@126.com

中图分类号: R318  
文献标识码: B  
文章编号: 1673-8225  
(2011)47-08915-04

收稿日期: 2011-04-12  
修回日期: 2011-05-21  
(20110410003/GW 4W)

**材料:** 德国BEGO Co-Cr合金; 自制钴铬烤瓷合金(哈尔滨千禄达)Co 60%~65%, Cr 24%~26%, W 4%~6%等。

**材料与仪器:**

试剂与仪器	来源
BK Giuliani 磷酸盐包埋材、Easy blast 笔式喷砂机	德国
VITA VMK 95 瓷烤炉	德国 Vita 公司
游标卡尺、JN-A II B 型熔铸机	沈阳节能电炉厂 天津
Ivoclav 烤瓷炉	瑞士
Autograph AG-I500KN 万能实验机	日本岛津
S-3400N 扫描电子显微镜	日本日立
牛津能谱仪	英国
自凝牙科树脂	上海齿科材料厂

**实验方法:**

**试件标准:** 参照ISO9693标准, 金属试件为 25.0 mm×3.0 mm×0.5 mm, 瓷层为 8 mm×3 mm×1 mm, 金属厚度和瓷层厚度是为了模仿临床情况而设计, 两个支点和一个加力点的直径均为 1 mm, 两支点间距为 20 mm。

**金属试条的制备:** 用自凝牙科树脂和 25.0 mm×3.0 mm×0.5 mm 模具制作铸型 16 个, 安插铸道, 包埋, 铸造。用金刚砂平面磨床于德国BEGO Co-Cr合金与自制钴铬烤瓷合金试件两面将其磨至 25.0 mm×3.0 mm×0.5 mm, 粒度为 110 μm 氧化铝喷砂处理, 蒸馏水冲洗, 丙酮超声清洗。

**金属试条的上瓷:** 在德国BEGO Co-Cr合金与自制钴铬烤瓷合金每个金属试件中 8 mm×5 mm 处, 按照 VITA VMK 95 附黏结剂、遮色瓷、牙本质瓷。用技工笔在试条中 8 mm×5 mm 厚度约 0.1 mm 分两次上遮色瓷, 入炉烧结。然后采用 8.0 mm×5.0 mm×1.0 mm 的树脂夹具在遮色瓷之上堆塑厚度为 0.9 mm 的牙本质瓷, 振动并吸取水分, 入炉烧结。

**具体步骤:**

焙烧	温度 (°C)	恒温 (min)	升温 (min)	大约温度 (°C)	恒温 (min)	预真空 (min)
第 1 次遮瓷	600	4.00	4.00	950	1.00	4.00
第 2 次遮瓷	600	4.00	4.00	930	1.00	4.00
牙本质瓷	600	6.00	6.00	930	1.00	6.00

**试件测试:** 在电脑控制 Autograph AG-I500KN 万能实验机用三点弯曲法测金瓷分离时的加载力。将金瓷试件两端置于支持物

上, 跨度为 20 mm, 瓷面向下。用曲面半径为 1.0 mm 的压头于与瓷相反的金属面中点处进行加载, 加载速度为 1.0 mm/min, 观察并记录金瓷开裂时的加载值。

**金瓷界面肉眼观察:** 观察金瓷分离后金属表面瓷残留情况; 观察金瓷分离后瓷表面有无灰黑色膜附着。

**扫描电镜观察:** 从德国BEGO Co-Cr合金与自制钴铬烤瓷合金预氧化后的金属试件中各随机抽取 2 个样本, 用扫描电镜观察。

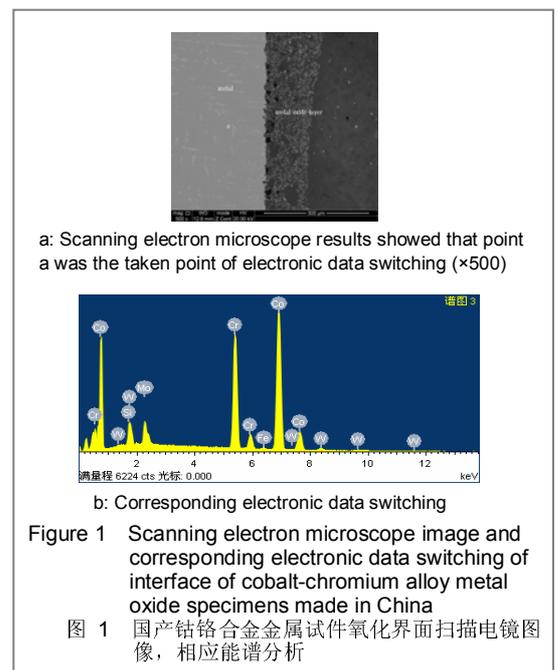
**统计学分析:** 采用 SPSS 12.0 统计分析, 组间比较采用 *t* 检验。

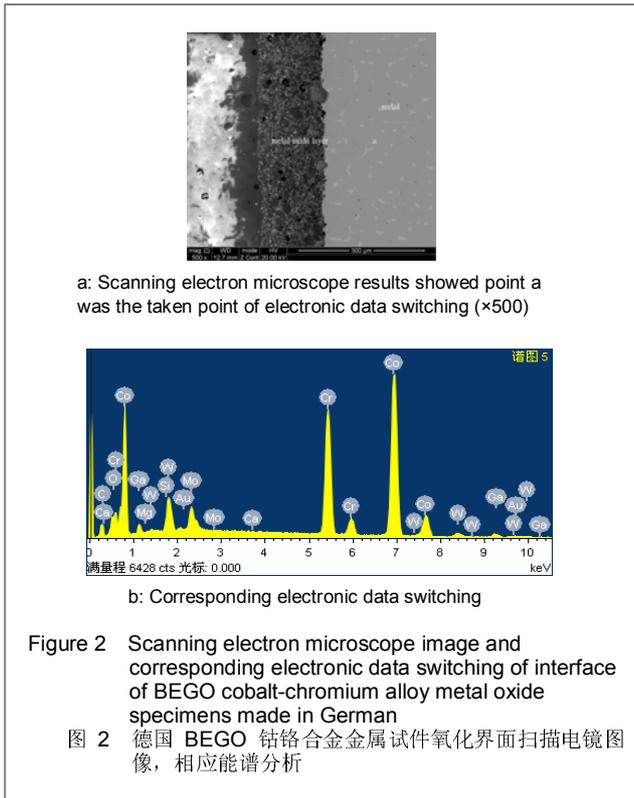
## 2 结果

**2.1 德国BEGO Co-Cr合金与自制钴铬烤瓷合金金属试件三点弯曲试验结果** 实验所测得的国产钴铬合金的金瓷结合强度为 (41.26±2.68) MPa, 德国BEGO 钴铬合金的金瓷结合强度为 (41.35±2.59) MPa, 均大于 ISO 所要求的基本值 25 MPa<sup>[1]</sup>。经统计学分析表明两种合金的金瓷结合强度差异无显著性意义 (*P* > 0.05)。

**2.2 德国BEGO Co-Cr合金与自制钴铬烤瓷合金金属试件金瓷分离界面大体观察结果** 国产和BEGO 钴铬合金样本加力后, 随着力量的增加瓷层开裂同时完全脱落, 表面成灰黑色氧化膜, 无明显瓷残余。

**2.3 德国BEGO Co-Cr合金与自制钴铬烤瓷合金金属氧化界面的扫描电镜观察及能谱分析结果** 见图 1, 2。





国产钴铬合金金属试件能谱分析具体结果:

元素	质量百分比(%)	原子百分比(%)
Si K	0.92	1.97
Cr K	25.63	29.60
Fe K	0.58	0.62
Co K	60.81	61.97
Mo L	6.33	3.96
W M	5.73	1.87
总量	100.00	100.00

德国BEGO钴铬合金金属试件能谱分析具体结果:

元素	质量百分比(%)	原子百分比(%)
Si K	0.50	1.09
Cr K	24.38	28.88
Co K	58.47	61.12
Ga K	2.98	2.64
Mo L	5.52	3.54
W M	8.16	2.73
总量	100.00	100.00

### 3 讨论

随着口腔材料学的快速发展, 目前对镍的致敏性和致癌性已经有了比较趋于一致的认识, 人们逐渐在寻找其他可替代镍铬合金的非贵金属烤瓷合金<sup>[2-3]</sup>。钴铬合金是针对镍和铍的毒性而开发的, 开始称之为“无镍无铍

合金”, 与镍铬合金相比, 钴铬合金具有较好的生物相容性, 较强的耐腐蚀性能及优良的稳定性。因此, 牙龈黑线的发生率显著降低。盛关春等<sup>[4]</sup>通过不同烤瓷合金材料诱导细胞DNA损伤与细胞凋亡的研究, 发现镍铬合金和钛合金较钴铬合金能引起较为明显的细胞DNA损伤和细胞凋亡, 这可能是由于析出的镍离子可导致DNA的合成与复制受到抑制、改变DNA结构、降低蛋白质合成并影响碱性磷酸酶活性。由于钴铬合金中不含有镍元素和铍元素, 并且含有较高比例的铬元素, 而铬元素的增加可明显减少合金腐蚀导致的钴离子析出, 进而可以降低钴离子对DNA的损伤<sup>[5-6]</sup>。孙平等<sup>[7]</sup>通过电化学极化曲线方法测量试件的自腐蚀电位、自腐蚀电流密度、极化电阻并结合场发射扫描电子显微镜观察表面形貌得出结论: 在人工唾液中, 钴铬烤瓷合金耐腐蚀性较镍铬烤瓷合金及含钛镍铬烤瓷合金优良, 含钛镍铬烤瓷合金耐腐蚀性不及镍铬烤瓷合金。刘清辉<sup>[8]</sup>通过模拟临床烤瓷修复体的制作, 将4种受试合金分别与口腔茸毛链球菌共同培养10周后, 用电化学方法对合金行动电位极化扫描, 腐蚀分析软件分析自腐蚀电位和临界破裂电位, 得出结论: 3种非贵金属合金相比, Co-Cr合金耐腐蚀性优于Ni-Cr和Ni-Cr-Ti合金; Ni-Cr-Ti合金稍好于Ni-Cr合金。

金瓷结合强度的测试方法有拉出和推出剪切测试、扭转测试、双轴弯曲测试、三点弯曲测试等。1966年Lavine等<sup>[9]</sup>设计了三点弯曲方法用于测试金-瓷结合强度。1995年Lenz等<sup>[10]</sup>对三点弯曲方法进行改进。瓷层厚1 mm, 金属厚0.5 mm模拟临床情况。金-瓷试件两端置于直径均为1 mm的支持物上, 两支点的间距为20 mm, 瓷面向下, 用半径为10 mm的压头在试件上面的金属面中点处施加与金瓷界面垂直的力直至试件瓷层末端金-瓷界面分离, 加载速度为10 mm/min记录金-瓷开裂时的加载值, 用公式 $rb=k \cdot F$  ( $k$ : 金属材料弹性模量与试件形状大小有关的恒定值, 可在ISO9693标准中查出)计算出金-瓷结合强度。1998年Lenz等<sup>[11]</sup>用有限元分析法对三点弯曲测试时金-瓷界面受力情况进行分析。虽然存在应力集中现象, 也不能排除残余应力的影响, 故国内仍有学者持反对意见。但由于三点弯曲测试排除了弹性模量对测试结果的影响, 试件易于制作, 测试方法简单, 结果重复性好, 金-瓷厚度比模拟临床情况, 可适用于所有金属与瓷的结合强度测试, 是目前较为理想的金瓷界面结合强度的测试方法。

烤瓷修复成功的关键是要获得金-瓷间良好的结合力, 在功能运动过程中能承受各个方向的力而不至瓷脱落<sup>[12]</sup>。金属与瓷粉这两种完全不同材料的结合界面, 必须相互匹配, 这涉及到两者烤瓷烧结温度与金属熔点的关系、结合界面的湿润状态、热膨胀系数等3方面的影响<sup>[13]</sup>。金属表面形成致密、附着性强的氧化膜是瓷与金属产生牢固的化学结合的基础<sup>[14]</sup>。本实验通过电镜扫描

(×500)可见图1和图2中白色为钴铬合金, 中间层为氧化层。两图比较可见两种金属的氧化层厚度均匀一致, 有少量气泡, 无明显裂纹。能谱分析结果显示两种金属中均含有Si、Cr、Co、Mo、W, 两种合金均不含Be。德国BEGO钴铬合金含有少量的Ga。

实验测得的两种钴铬合金的金瓷结合强度均大于ISO所要求的基本值25 MPa, 经统计学分析表明德国BEGO钴铬合金>国产钴铬合金( $P > 0.05$ ), 国产钴铬合金在金瓷结合强度上与现在临床常用的BEGO合金差异无显著性意义, 可完全满足临床要求。

#### 4 参考文献

[1] ISO 9693. Metal-ceramic dental restorative systems. Geneva: International Organization for Standardization, 1999.  
 [2] Trombetta D, Mondello MR, Cimino F, et al. Toxic effect of nickel in an in vitro model of human oral epithelium. *Toxicol Lett.* 2005;159(3):219-225.  
 [3] Schmalz G, Garhammer P. Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues. *Dental Mater.* 2002;18(5):396-406.  
 [4] Sheng GC, Wang ZH, Lu DM. *Kouqiang Yixue.* 2009;29(10):523-534.  
 盛关春, 王忠华, 卢东民. 不同烤瓷合金材料诱导细胞DNA损伤与细胞凋亡的研究[J]. *口腔医学.* 2009, 29(10):523-534.  
 [5] Lewis AC, Iadon D, Heard PJ, et al. The role of the surface chemistry of Co-Cr alloy particles in the phagocytosis and DNA damage of fibroblast cells. *J Biomed Mater Res A.* 2007;82(2):363-372.  
 [6] Al-Hiyasat AS, Bashabsheh OM, Darmani H. An investigation of the cytotoxic effects of dental casting alloys. *Int J Prosthodont.* 2003;16(1):8-12.  
 [7] Sun P, Lu Y, Chen S. *Shanghai Kouqiang Yixue.* 2007;16(6):652-656.  
 孙平, 陆瑛, 陈松. 钴铬、镍铬、含钛镍铬烤瓷合金在人工唾液中耐腐蚀性能的比较[J]. *上海口腔医学.* 2007, 16(6):652-656.  
 [8] Liu QH. *Kouqiang Yixue.* 2008;28(2):89-91.  
 刘清辉. 临床常用4种烤瓷合金耐蚀性的比较[J]. *口腔医学.* 2008, 28(2):89-91.

[9] Lavine MH, Cestre RF. Variables affecting the strength of bond between porcelain and gold. *J Dent Res.* 1966;45(1):32-36.  
 [10] Lenz J, Schwarz S, Schwickerath H, et al. Bond strength of metal-ceramic systems in three-point flexure bond test. *J Appl Biomater.* 1995;6(1):55-64.  
 [11] Lenz L, Kessel S. Thermal stresses in metal-ceramic specimens for the ISO ceack initiation test(three-point flexure bond test). *Dent Mater.* 1998;14(4):227-280.  
 [12] Gilbert JL, Covey DA, Lautenschlager EP. Bond characteristics of Porcelain fused to milledtitanium. *Dent Mater.* 1994;10(2):134-140.  
 [13] Wen ZH, Du CS, Du L, et al. *Huaxi Kouqiang Yixue Zazhi.* 1998;16(1):62-64.  
 文志红, 杜传诗, 杜莉, 等. 金-瓷修复体瓷折裂及剥脱原因分析[J]. *华西口腔医学杂志.* 1998, 16(1):62-64.  
 [14] Kononen M, Kivilahti J. Bonding of low-fusing dental porcelain to commercially puretitanium. *J Biomed Mater Res.* 1994;28(1):27-35.

#### 来自本文课题的更多信息——

**作者贡献:** 战德松进行实验设计, 实验实施为赵祥宇, 实验评估为战德松, 资料收集为赵祥宇, 赵祥宇成文, 战德松审核, 赵祥宇对文章负责。

**致谢:** 感谢战德松老师在实验设计和实施中提供的帮助, 感谢沈阳金属研究所的王彦廷老师, 感谢沈阳市口腔医院技工室的孙毅主任和范喆技师。

**利益冲突:** 课题未涉及任何厂家及相关雇主或其他经济组织直接或间接的经济或利益的赞助。

**本文创新性:** 以“钴铬合金, 三点弯曲试验, 金瓷结合强度”为关键词检索万方数据库 2000-12/2010-12 文章, 以往研究报道的均为进口钴铬合金, 本文主要评价国产自制钴铬烤瓷合金的金瓷结合性能, 结果显示国产钴铬合金在金瓷结合强度上与现在临床常用的德国钴铬合金差异无显著性意义, 完全可满足临床要求。

### SCI 收录的《中国神经再生研究(英文版)》(NRR) 杂志组稿重点: 学术部

《中国神经再生研究(英文版)》(NRR) 杂志:  
 2008年1月起已SCI, CA, SCOPUS, EM, IC等国际重要数据库收录, 同时被中国统计源期刊(英文版), 中国科学引文数据库核心版收录, 并被美国OVID期刊全文数据库收录, 可同被全球2000余家机构检索和阅读。  
 2011年杂志以旬刊出版, 注重出版时效, 严格保证发行时间。  
 2011年6月SCI首次公布NRR杂志影响因子为0.18。

NRR杂志出版范畴:  
 ○神经发生、神经可塑性与神经再生  
 ○神经干细胞与神经细胞的再生  
 ○组织工程与神经再生  
 ○神经退行性变与神经再生  
 ○中枢神经系统的再生  
 ○周围神经系统的再生  
 ○中医药与神经再生  
 ○基因治疗与神经再生  
 ○神经再生的新兴技术  
 ○神经再生的转化医学

NRR杂志特色:  
**高质量:** 坚持篇篇国际专家精审, 保证文章学术质量。坚持篇篇母语专家语言润色, 保证文章语言质量。  
**短时效:** 经同行评议后可采用稿件, 可于6月出版, 特殊优秀稿件可于3个月出版。  
**多元化:** 为作者提供其所需的服务, 如向SCI期刊投稿相关服务。  
**NRR杂志文章体例:**  
 研究原著、综述、学术探讨、循证医学、调查报告、典型病例等。