

[文章编号] 1000-1182(2009)01-0034-03

溶胶凝胶涂层对牙科烤瓷镍铬合金耐腐蚀性能的影响

李磊¹ 朱智敏² 廖运茂¹

(1.口腔疾病研究国家重点实验室, 四川大学; 2.四川大学华西口腔医院 修复科, 四川 成都 610041)

[摘要] 目的 在体外模拟环境下, 研究溶胶凝胶法制备的涂层对牙科烤瓷镍铬合金耐腐蚀性能的影响。方法 使用划痕法观察在不同烧结温度下(300、400、500、600℃)溶胶凝胶法制备而成的涂层膜基结合强度, 选择最适的烧结温度; 于最适的烧结温度下在合金表面制备涂层, 使用静态酸液浸泡法观察涂层对合金耐腐蚀性能的影响; 采用扫描电子显微镜(SEM)分析不同温度下烧结而成的涂层的表面形貌。结果 400℃的烧结温度下, 涂层与镍铬合金基体具有最高的结合强度。涂层显著提高了镍铬合金的耐腐蚀性能, 降低了酸蚀液中有害金属离子的释出。结论 溶胶凝胶法制备的涂层可一定程度上提高镍铬合金的耐腐蚀性能, 具有较大的应用价值。

[关键词] 镍铬合金; 溶胶凝胶法; 耐腐蚀性

[中图分类号] R783.1 **[文献标识码]** A

Effects of Sol-Gel coating on the corrosion resistance of nickel-chromium alloys LI Lei¹, ZHU Zhi-min², LIAO Yun-mao¹. (1. State Key Laboratory of Oral Diseases, Sichuan University, Chengdu 610041, China; 2. Dept. of Prosthodontics, West China College of Stomatology, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

[Abstract] **Objective** To investigate the effects of Sol-Gel coating on the corrosion resistance of nickel-chromium alloys *in vitro*. **Methods** The bond strength of coating-substrate interface sintered at different temperatures(300, 400, 500, 600℃) was tested by scratching method. The Sol-Gel coating was analyzed by scanning electron microscope (SEM), and its corrosion resistance was assessed by a static immersion method. **Results** The bond strength of coating-substrate interface reaches the peak at 400℃. The Sol-Gel coating can apparently inhibit the release of metal ions and improve the corrosion resistance of nickel-chromium alloy. **Conclusion** Sol-Gel coating can evidently improve corrosion resistance of the nickel-chromium alloy, which has great potential in prospective clinical practice.

[Key words] nickel-chromium alloy; Sol-Gel coating; corrosion resistance

在牙科修复材料中, 镍铬合金价格低廉, 具有优良的机械性能, 与陶瓷材料有良好的匹配性和结合力^[1]。但是镍铬合金作为非贵金属, 其化学稳定性欠佳, 可因腐蚀而产生修复体颈缘黑线、牙龈红肿以及过敏反应^[2]等, 对修复的效果产生不良影响, 尤其是对远期效果的影响更为明显。体外实验中, 其渗出的金属离子具有明显的细胞毒性^[3]。故提高镍铬合金的耐腐蚀性能具有重要的临床意义。本实验尝试使用溶胶凝胶技术在镍铬合金表面沉积陶瓷涂层, 并通过划痕法观察不同温度下制备的溶胶凝胶涂层与基体的结合强度, 选择最适烧结温度。并采用静态酸液浸泡法观察涂层对合金耐腐蚀性能的

影响, 采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)分析涂层表面形貌。

1 材料和方法

1.1 材料和仪器

VeraBond V合金(AalbaDent公司, 美国)主要成分及重量比为: Ni 74.80%、Cr 12.70%、Mo 9.00%、Be 1.95%、Al 2.00%、Co 0.45%、Ti 0.32%。采用溶胶凝胶法自制SiO₂-TiO₂溶胶溶液(由四川大学口腔疾病研究国家重点实验室提供, 溶剂为乙醇)。W-S-2002型涂层附着力自动划痕仪(兰州化学物理研究所), SEM(KYKY-2800型, 北京中科科仪技术发展有限责任公司)。按照ISO10271的方法来配制酸蚀液, 即在300 mL蒸馏水中加入(10.0±0.1) g 90% C₃H₆O₃(分析纯)和(5.85±0.005) g NaCl, 然后把溶液稀释至(1 000±10) mL pH为2.3

[收稿日期] 2008-03-25; [修回日期] 2008-06-25

[作者简介] 李磊(1980-), 男, 山东人, 硕士

[通讯作者] 朱智敏, Tel: 028-85502141

1.2 膜基结合强度测试

1.2.1 试件制作 采用常规失蜡法铸造规格为17 mm×17 mm×1 mm的镍铬合金试件28个,随机分为4组。用耐水砂纸1 000号打磨光滑,然后使用笔式喷砂机在距离试件50 mm处垂直于试件表面以120目砂粒进行喷砂处理30 s。蒸馏水、无水乙醇分别超声清洗3次。

1.2.2 涂层 采用提拉法将SiO₂-TiO₂溶胶溶液均匀涂于试件表面,然后即置于热鼓风干燥机中80℃干燥20 min。升温至150℃干燥20 min。置于烤瓷炉中升温(30℃/min)至该组的预定温度(4组分别采用300、400、500、600℃)热处理20 min。上述处理完成后再进行第2次涂层,过程相同。

1.2.3 膜基结合强度测试 设定W-S-2002型涂层附着力自动划痕仪参数:加载速度10 N/min,最大载荷40 N,将试件逐一置于金刚石划头下,开启程序,系统自动根据划头处的声发射和摩擦力的变化绘制出划痕曲线,记录使薄膜破裂的临界力值L_c。

1.3 扫描电子显微镜下观察涂层表面形貌

采用SEM观察各个处理温度下的涂层表面形貌。

1.4 耐腐蚀性能测试

试件制作方法同上,将清洗后的镍铬合金试件12个随机分为实验组和对照组。实验组中试件采用1.2.2涂层方法在合金表面制备涂层,烧结温度为

400℃。根据每平方厘米合金对应1 mL酸蚀液的标准,每个玻璃容器内加入6.5 mL酸蚀液。将两组试件放置于已加液的玻璃瓶内,封闭。于37℃的恒温水箱内放置7 d后取出送检。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES)测量各个试管中Ni、Cr、Be的离子浓度。

1.5 统计学方法

采用SPSS 11.0统计软件包进行数据分析,对膜基结合强度测试结果采用单因素方差分析(One-Way ANOVA)和LSD法进行两两比较,对耐腐蚀性能测试结果采用单因素方差分析(One-Way ANOVA)。

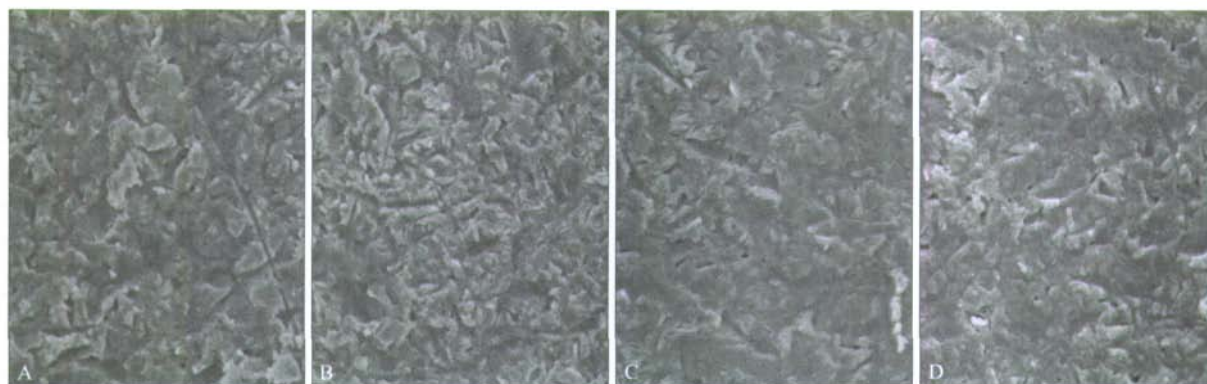
2 结果

2.1 膜基结合强度测试结果

300℃组、400℃组、500℃组、600℃组试件的膜基结合强度分别为(15.23±2.56)、(19.16±2.74)、(12.37±1.30)、(8.94±2.77) N。各组之间均有统计学差异,其中400℃组试件具有最高的膜基结合强度。

2.2 扫描电子显微镜观察结果

扫描电子显微镜观察不同烧结温度下制备涂层的表面形貌,300℃组、400℃组、500℃组的涂层表面均无气泡、缝隙等缺陷,600℃组的涂层表面见轻微的涂层开裂(图1)。



A: 300℃组; B: 400℃组; C: 500℃组; D: 600℃组

图1 不同温度下烧结成的涂层的电镜图像 SEM ×1 000

Fig 1 SEM micrographs of Sol-Gel coatings sintered at different temperature SEM ×1 000

2.3 耐腐蚀性能测试结果

实验组Be、Cr、Ni离子析出浓度分别为(75.24±24.89)×10⁻⁶、(42.91±22.79)×10⁻⁶、(502.35±69.43)×10⁻⁶;对照组离子析出浓度为(148.67±58.17)×10⁻⁶、(75.76±36.59)×10⁻⁶、(827.43±128.81)×10⁻⁶。实验组Ni和Be离子析出浓度明显低于对照组。两组间Cr离子析出浓度差异无统计学意义。

3 讨论

鉴于在口腔烤瓷修复领域广泛应用的镍铬合金

耐腐蚀性能欠佳,很多学者对此进行了大量研究,如改变配方、加入钛元素^[4]等,更多学者采用材料表面改性的方法,如电镀贵金属^[5]、离子镀氮化钛^[6]、镀钛^[7]和氧化锆^[8]等,这些方法取得了一定的效果,但是大多很繁琐、对设备技术要求高,一定程度上限制了推广应用。

涂层与基体金属的良好结合是评价膜层质量的关键指标,是其附着于基体减少离子释出的基础^[9]。热处理温度是溶胶凝胶法制备薄膜的关键工艺之一,本实验通过对不同热处理温度下膜基结合强度

的比较得出, 400℃下制成的涂层与基体金属的结合最好。理论上提高热处理温度可以增加界面间原子的相互渗透, 有利于化学键的形成, 增加膜基的结合能。但是划痕法测的膜基结合强度代表的是膜基的综合承载能力^[10], 该值也随薄膜硬度的增加而增大^[11]。从本实验结果可以看出, 400℃的热处理温度具有最高的膜基结合强度。300℃组的薄膜由于本身的硬度要小于400℃组^[12], 并且由于处理温度低而结合能较小, 这与本实验结果相符。但是500℃和600℃下制备的薄膜, 薄膜破裂的临界力值 L_c 的值要低于400℃, 可能是因为膜内残余了较高的应力, 在划头的作用下, 更容易破裂。从4个温度下涂层的电镜图片可以看出, 600℃组的涂层已经有轻微的开裂, 也说明了较高的处理温度下制成的薄膜内应力较大, 当超过薄膜本身的应力极限时就发生开裂。400℃远低于饰面瓷的烧结温度(900℃), 所以在完成烤瓷修复体后在内冠组织面制备该涂层对饰面瓷的性能影响极小。前期的研究结果显示, 该浓度下制备的涂层厚度低于10 μm, 所以按照目前的临床标准, 该涂层对修复体适合性无影响^[13]。

牙科合金的离子析出在时间上有一定的规律, 初始阶段的离子释出速率快些, 然后达到一个平衡^[14]。本实验使用低pH值浸泡液后, 观察合金1周时间的离子释出情况。从实验结果看表面制备SiO₂-TiO₂溶胶薄膜的实验组的离子浓度明显低于未镀膜的对照组, 其中Ni、Be离子的释出减小具有统计学意义。其中Be元素在合金中的含量比Cr元素低一个数量级, 但是离子的析出量要大于Cr元素。

采用溶胶凝胶涂层的方法改善合金性能与其他方法比操作简单, 适于在形状不规则的内冠组织面颈缘处成膜, 同时该方法使用的设备与烤瓷修复的设备相同, 相比之下成本低廉, 具有较高的推广应用价值。今后的研究还需在保证涂层表面形貌无开裂的基础上, 探索更简单的工艺程序, 并通过细胞毒性实验观察涂层的生物相容性。

[参考文献]

- [1] de Torres EM, Rodrigues RC, de Mattos Mda G, et al. The effect of commercially pure titanium and alternative dental alloys on the marginal fit of one-piece cast implant frameworks[J]. J Dent, 2007, 35(10): 800-805.
- [2] al-Hiyasat AS, Bashabsheh OM, Darmani H. Elements released

- from dental casting alloys and their cytotoxic effects[J]. Int J Prosthodont, 2002, 15(5): 473-478.
- [3] Bumgardner JD, Lucas LC. Cellular response to metallic ions released from nickel-chromium dental alloys[J]. J Dent Res, 1995, 74(8): 1521-1527.
- [4] Akagi K, Okamoto Y, Matsuura T, et al. Properties of test metal ceramic titanium alloys[J]. J Prosthet Dent, 1992, 68(3): 462-467.
- [5] 蒙戈, 吴敏, 李彦兵, 等. 烤瓷冠边缘刷镀防蚀的研究[J]. 中国美容医学, 2002, 11(1): 8-11.
- MENG Ge, WU Min, LI Yan-bing, et al. The anticorrosion study of biscuiting nickel-cadmium alloy[J]. Chin J Aesthetic Medicine, 2002, 11(1): 8-11.
- [6] 周雅彬, 米乃元, 滕伟, 等. 氮化钛涂层对牙科铸造合金腐蚀性能的影响[J]. 中山大学学报(医学科学版), 2004, 25(2): 174-176.
- ZHOU Ya-bin, MI Nai-yuan, TENG Wei, et al. The effect of titanium nitride coating on corrosion resistance of dental casting alloys[J]. J Sun Yat-sen University(Medical Sciences), 2004, 25(2): 174-176.
- [7] 胡滨, 张富强. 表面涂层技术对镍铬合金耐蚀性能的影响[J]. 上海口腔医学, 2003, 12(2): 132-135.
- HU Bin, ZHANG Fu-qiang. The effect on anti-acid corrosion resistance of Ni-Cr alloy coating titanium[J]. Shanghai J Stomatol, 2003, 12(2): 132-135.
- [8] Hsu HC, Yen SK. Evaluation of metal ion release and corrosion resistance of ZrO₂ thin coatings on the dental Co-Cr alloys[J]. Dent Mater, 1998, 14(5): 339-346.
- [9] Stern KH. Metallurgical and ceramic protective coating[M]. London: Chapman and Hall, 1996: 306-333.
- [10] Reihard P. Combination of scratch-test and acoustic microscopy imaging for the study of coating adhesion[J]. Surf Coat Tech, 1997, 91(1): 83-90.
- [11] 朱晓东, 米彦郁, 胡奈赛, 等. 膜基结合强度评价方法的探讨[J]. 中国表面工程, 2002, 15(4): 28-31.
- ZHU Xiao-dong, MI Yan-yu, HU Nai-sai, et al. Investigation into evaluation of interfacial strength of coatings[J]. China Surface Engineering, 2002, 15(4): 28-31.
- [12] 宋鹏, 徐华强, 陈奇, 等. 溶胶凝胶法制备SiO₂低反射涂层[J]. 玻璃与搪瓷, 1995, 23(3): 8-12.
- SONG Peng, XU Hua-qiang, CHEN Qi, et al. Low reflective SiO₂ coatings prepared by the Sol-Gel process[J]. Glass Enamel, 1995, 23(3): 8-12.
- [13] Bindl A, Mörmann WH. Marginal and internal fit of all-ceramic CAD/CAM crown-copings on chamfer preparations[J]. J Oral Rehabil, 2005, 32(6): 441-447.
- [14] Wataha JC, Lockwood PE. Release of elements from dental casting alloys into cell-culture medium over 10 months[J]. Dent Mater, 1998, 14(2): 158-163.

(本文编辑 王晴)