

固态相变对钴铬合金的金瓷匹配性的影响

吴芝凯¹ 许胜² 李宁¹

(1. 四川大学 制造科学与工程学院, 成都 610059;

2. 广西医科大学附属口腔医院 齿科技中心, 南宁 530021)

[摘要] 目的 研究钴铬(Co-Cr)合金在烤瓷过程中发生的固态相变对其金瓷匹配性的影响。方法 失蜡法铸造Co-Cr、镍铬(Ni-Cr)合金的片状试件各9个, 尺寸为25 mm×3 mm×0.5 mm, 其中6个用于测定金瓷结合强度(三点弯曲法), 3个去瓷后进行X射线衍射(XRD)分析。铸造2种合金的棒状试件各1个, 测定合金的热膨胀系数, 并记录冷却曲线。结果 Ni-Cr、Co-Cr合金的金瓷结合强度分别为(49.1±3.40)、(40.9±2.02) MPa, 二者间的差异具有统计学意义($P=0.00$)。Ni-Cr合金与Co-Cr合金在20~500 °C的平均热膨胀系数分别为 13.9×10^{-6} 、 $13.8\times 10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$ 。XRD结果显示, Ni-Cr合金的主要相为奥氏体, Co-Cr合金由fcc相、hcp相及少量 σ 相组成。结论 烤瓷冷却过程中, 钴铬合金中的fcc相向hcp相的转变以及 σ 相的析出导致合金线收缩速度出现突变, 降低了金瓷匹配性。

[关键词] 金瓷结合; 钴铬合金; 热膨胀系数; 固态相变

[中图分类号] R 783.3 **[文献标志码]** A **[doi]** 10.3969/j.issn.1000-1182.2011.06.002

The effect of solid phase transformation on the metal-ceramic compatibility of Co-Cr alloy Wu Zhikai¹, Xu Sheng², Li Ning¹. (1. School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610059, China; 2. Dental Technology Center, Affiliated Stomatological Hospital of Guangxi Medical University, Nanning 530021, China)

[Abstract] **Objective** To study the effect of solid phase transformation on the metal-ceramic compatibility of Co-Cr alloy during firing programs. **Methods** 9 foils of Co-Cr and Ni-Cr alloy with the dimension of 25 mm×3 mm×0.5 mm were casted using lost wax technology respectively. Among them, 6 specimens were subjected to metal-ceramic bonding strength test(three point bending method), the ceramic layer of 3 specimens were removed for X-ray diffraction(XRD) analysis. One cylindrical specimen of each alloy was casted for the test of coefficient of thermal expansion, cooling curves were recorded. **Results** The metal-ceramic bonding strength of Ni-Cr, Co-Cr alloy was (49.1±3.40), (40.9±2.02) MPa respectively. There was significant difference between the two groups' bonding strength($P=0.00$). The coefficient of thermal expansion in the 20~500 °C interval of Ni-Cr and Co-Cr alloy was 13.9×10^{-6} , $13.8\times 10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$ respectively. XRD analysis indicated that the microstructure of Ni-Cr alloy was austenite. While Co-Cr alloy was constituted by fcc phase, hcp phase and σ phase. **Conclusion** During the cooling procedure, the transformation of fcc phase to hcp phase and segregation of needle-like σ phase intensify the linear contraction speed of Co-Cr alloy, which decreases the metal-ceramic adaptability.

[Key words] metal-ceramic bonding; Co-Cr alloy; coefficient of thermal expansion; solid phase transformation

理想的金瓷修复体要求金属与陶瓷间具有良好的匹配性, 包括化学、热学、机械及美学上的匹配^[1]。化学匹配性赋予修复体一定的金瓷结合强度以抵抗瞬态热应力、残余热应力以及使用过程中的外应力; 热学和机械匹配性要求金属基体在温度达到陶瓷熔点时不发生畸变且金属与陶瓷之间热膨胀系数相适

应。大量学者^[2-6]从界面热应力、热膨胀系数、冷却速度以及显微组织等方面研究了钛合金、镍铬(Ni-Cr)合金及贵金属与陶瓷的匹配性问题。目前, 有关钴铬(Co-Cr)合金的金瓷匹配性的报道很少, 而长期的临床应用显示, 钴铬合金制作的烤瓷修复体常因金瓷匹配性差而出现崩瓷、裂瓷等现象^[7]。因此, 研究钴铬合金的金瓷匹配性具有重要的临床意义。本文通过扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、能谱扫描(energy spectrum scanning, EDS)、X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析, 以Ni-Cr

[收稿日期] 2011-03-30; [修回日期] 2011-07-01

[作者简介] 吴芝凯(1986—), 男, 四川人, 硕士

[通讯作者] 许胜, Tel: 18677198525

合金为对比,研究了Co-Cr合金在烤瓷冷却过程中发生的固态相变对其金瓷匹配性的影响。

1 材料和方法

1.1 实验材料

Co-Cr生物烤瓷合金(CW-CC型,成都科宁达材料有限公司),其主要成分为:Co 62%~66%,Cr 20%~24%,Mo 5%~7%,W 4%~6%。Ni-Cr烤瓷合金(CW-PA型,成都科宁达材料有限公司),其主要成分为:Ni 63%~67%,Cr 20%~24%,Mo 7%~9%。VMK 95瓷粉(VITA公司,德国)。

1.2 实验设备

TwinMat双炉台烤瓷炉(松风公司,日本);电子式万能测试机(WD-10A型,广州试验仪器厂);超声波清洗机(台州超声波仪器厂);喷砂机、微型打磨机(广州市莱瑞医疗器械公司);高频离心铸造机(天津市精工医疗设备技术有限公司);热膨胀仪(DIL402 PC型,德国耐驰仪器制造有限公司);X射线衍射仪(X'Pert Pro型,飞利浦公司,荷兰)。

1.3 实验方法

实验按照中华人民共和国医药行业标准YY0621-2008《牙科金属烤瓷修复体系》的要求进行。

1.3.1 烤瓷试件制作 采用失蜡法铸造Co-Cr和Ni-Cr合金的片状试件各9个,尺寸为25 mm×3 mm×0.5 mm。烤瓷前,合金表面用绿色砂石车针打磨,120目Al₂O₃颗粒喷砂30 s,超声波清洗5 min。烤瓷程序严格按照厂家的要求进行,先上遮色瓷然后上体瓷,具体烤瓷程序见表1。烤瓷层位于合金片3 mm宽的一侧表面上,长为(8.0±0.1) mm,遮色瓷的厚度为0.1 mm,体瓷厚度为1 mm,烧结后烤瓷层的总厚度为(1.1±0.1) mm。

表 1 烤瓷程序

Tab 1 Porcelain firing procedure

部位	起始温度/℃	保温时间/min	升温速度/(℃·min ⁻¹)	烤瓷温度/℃	保温时间/min	真空度/kPa
遮色瓷	600	4	90	950	1	-95
体瓷	600	4	80	930	1	-95

1.3.2 金瓷结合强度测试 2组烤瓷试件中各取6个进行三点弯曲试验,两支点间的距离为20 mm,压头刃口曲率半径为1.0 mm,保证试件的烤瓷面对称地位于加荷面的反面。以1 mm·min⁻¹的恒定速率施力,记录试件烤瓷层一端剥离时的断裂力 F_{fail} 。根据公式计算金瓷结合强度 τ_b , $\tau_b=k \times F_{\text{fail}}$,其中 k 值由试件厚度 d 及合金的弹性模量 E 决定。利用软件SPSS 17.0对测试结果进行单因素方差分析,检验水准 $\alpha=0.05$ 。

1.3.3 热膨胀系数测定 真空感应炉中铸造2种合

金的棒状试件各1个,尺寸为8 mm(直径)×100 mm,机加工成4 mm(直径)×25 mm的试件,测定合金20~500 ℃的平均热膨胀系数,升温速度与降温速度控制为5 K·min⁻¹,记录冷却曲线。

1.3.4 XRD分析 取2种合金剩余的3个试件,去除烤瓷层,将3 mm宽的表面用砂纸磨光,超声波清洗5 min。将3个试件并排放好,然后进行XRD分析。靶材选用Cu靶,扫描速度为3°·min⁻¹,扫描角度范围为30°~95°。

2 结果

2.1 金瓷结合强度

Ni-Cr、Co-Cr合金的金瓷结合强度分别为(49.1±3.40)、(40.9±2.02) MPa,二者间的差异具有统计学意义($P=0.00$)。

2.2 热膨胀系数

Ni-Cr合金与Co-Cr合金在20~500 ℃的平均热膨胀系数分别为 13.9×10^{-6} 、 13.8×10^{-6} ·K⁻¹。图1为Co-Cr合金和Ni-Cr合金以5 K·min⁻¹的降温速度从980 ℃冷却到100 ℃的过程中,合金线收缩速度(dL/dt)随温度的变化曲线。从图1中可以看出,随温度降低,Ni-Cr合金的线收缩速度随温度降低而逐渐降低,而Co-Cr合金的线收缩速度变化剧烈,分别在680及200 ℃时出现峰值。并且在400 ℃以下的低温区,Co-Cr合金的线收缩速度明显高于Ni-Cr合金。

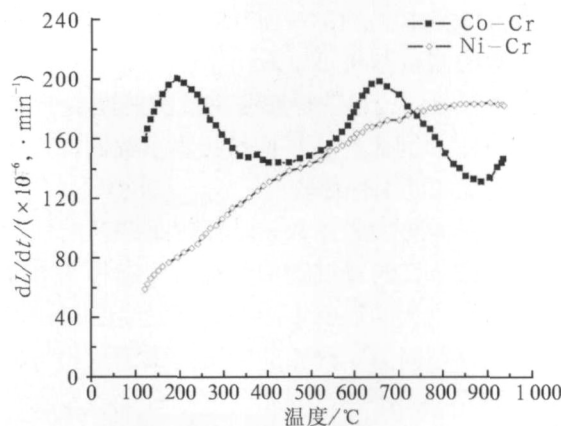


图 1 Co-Cr、Ni-Cr合金的冷却曲线

Fig 1 The cooling curve of Co-Cr and Ni-Cr alloy

2.3 XRD分析

XRD结果(图2)显示:Ni-Cr合金的主要相为奥氏体,具有面心立方结构(fcc相),图中4个强峰属于奥氏体,而箭头所指的几个弱峰属于共晶组成相Cr_{4.6}MoNi_{2.1},其含量较少;Co-Cr合金的相比比较复杂,包含面心立方Co的固溶体(fcc相)、密排六方Co的固溶体(hcp相)及密排拓扑结构的σ相,fcc相与hcp相含量多且两者有重峰,而σ相含量较少,其衍射峰大部分被遮挡。

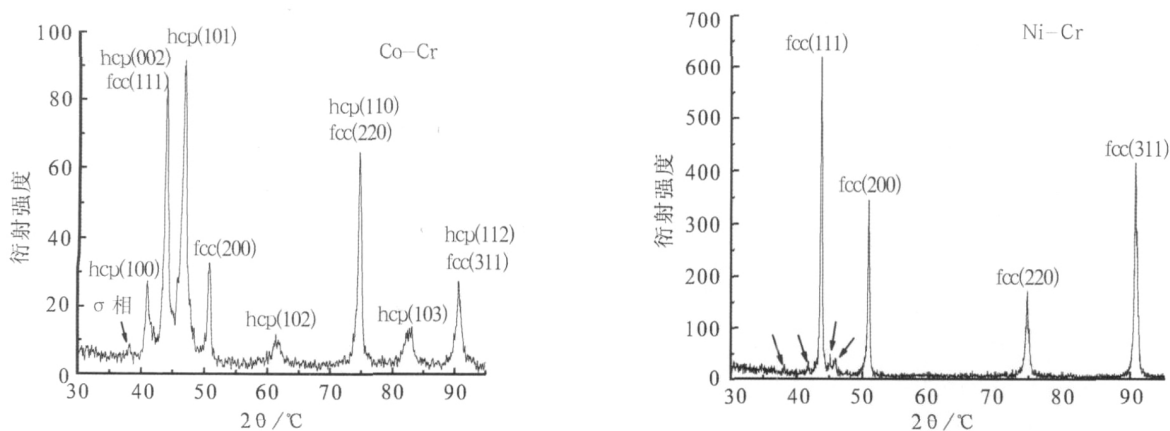


图2 Co-Cr(左)、Ni-Cr(右)合金的XRD图谱

Fig 2 XRD patterns of Co-Cr and Ni-Cr alloy

3 讨论

热膨胀系数是评价金瓷匹配性的重要指标,金属与陶瓷间热膨胀系数的差异是金瓷界面瞬态热应力及残余热应力形成的主要原因^[1]。过大的瞬态热应力可能导致烤瓷冷却过程中出现崩瓷;残余拉应力易于诱发金瓷界面出现微裂纹,对金瓷结合不利;而适当的残余压应力有利于在金瓷界面形成压缩结合而提高金瓷结合强度^[3]。因此,通常要求陶瓷的热膨胀系数稍小于合金的热膨胀系数,两者之差在 $(0\sim 0.5)\times 10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$ 的范围内较合适^[6]。瓷粉厂家提供的VITA VMK 95瓷粉的遮色瓷和牙本质瓷的热膨胀系数分别为 13.5×10^{-6} 、 $13.3\times 10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$,结合本研究中热膨胀系数的测试结果可以看出,Co-Cr、Ni-Cr合金的热膨胀系数较瓷粉的热膨胀系数的差异小于 $(0.5\sim 0.6)\times 10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$ 。因此,就平均热膨胀系数而言,两种合金与陶瓷的匹配性都较好。

然而平均热膨胀系数只是评价金瓷匹配性的指标之一,合金在烤瓷过程中发生的固态相变对金瓷匹配性也有很大的影响。固态相变是合金在固态时发生的一种相向另一种相的转变,由于母相与新相的晶格参数一般不同,因此会引起合金的膨胀量及膨胀系数发生突变,从而影响金瓷匹配性^[8]。Tuccillo等^[9]指出:较之于平均热膨胀系数,金属与陶瓷在某一温度下的瞬时热膨胀系数的匹配性更重要。尤其是在陶瓷的玻璃化温度以下,陶瓷的塑性变形变得困难,由于金属与陶瓷间瞬时热膨胀系数的差异而引发的瞬态热应力难以缓解或消除,最终以残余热应力的形式留在金瓷界面。

Ni-Cr合金的显微组织由奥氏体与少量层片状的共晶体组成。烤瓷冷却过程中,Ni-Cr合金无固态相变发生,因此,Ni-Cr合金冷却时的线收缩速度随温度降低逐步减低,无突变发生,如图1所示。而Co-Cr

合金中相的组成复杂,当Cr的质量百分比为22%时, α 相(fcc相)在870~1460℃稳定存在;温度降至870℃时,发生fcc相向hcp相的同素异构转变;随温度进一步降低,过饱和的Cr以 σ 相的形式脱溶析出。利用XRD分析结果^[10],采用内标法可计算出Co-Cr合金中fcc相的质量百分比约为43%,表明烤瓷冷却过程中有大量的fcc相发生了转变,生成hcp相。fcc相向hcp相的转变及 σ 相的析出均为体积减小的过程,加剧Co-Cr合金的收缩,使得合金在冷却时的线收缩速度发生突变,如图1所示。Co-Cr合金线收缩速度的突变以及低温区高的线收缩速度降低了金瓷匹配性,增大了金瓷界面的热应力,使得Co-Cr合金制作的烤瓷修复体易于崩瓷、裂瓷^[11]。

本实验中测得的Co-Cr合金的金瓷结合强度高于标准要求的25 MPa,满足临床要求,但长期的临床应用显示,Co-Cr合金的崩瓷、裂瓷率明显高于Ni-Cr合金。针对Co-Cr合金在烤瓷过程中发生的固态相变会引发高的界面热应力的特点,需要对瓷粉厂家提供的烤瓷程序进行优化。将遮色瓷与体瓷的初始烤瓷温度降为500℃,以减缓合金的相变。并且采用慢速冷却,保证合金冷却到初始温度的时间长于6 min^[3]。采用慢速冷却可以提高VMK95陶瓷中白榴石的含量,从而提高陶瓷的热膨胀系数,增大陶瓷与合金的匹配性。另外,冷却速度对合金的相变有很大的影响,慢速冷却有利于陶瓷发生塑性变形以缓解界面应力。通过以上工艺的调整,Co-Cr合金的崩瓷与裂瓷现象有了明显改善。可见,针对不同的烤瓷合金,需要选取匹配的瓷粉并采用合适的烤瓷工艺,才能得到高结合强度、高稳定性的烤瓷修复体。

[参考文献]

- [1] Bagby M, Marshall SJ, Marshall GW Jr. Metal ceramic compati-

(下转第575页)

【参考文献】

- [1] Costerton JW, Stewart PS, Greenberg EP. Bacterial biofilms : A common cause of persistent infections[J]. Science, 1999, 284(5418) : 1318-1322.
- [2] 曹采方. 牙周病学[M]. 3版. 北京 : 人民卫生出版社, 2008 32-59.
- [3] Brown MR, Allison DG, Gilbert P. Resistance of bacterial biofilms to antibiotics : A growth-rate related effect[J]. J Antimicrob Chemother, 1988, 22(6) : 777-780.
- [4] Evans DJ, Allison DG, Brown MR, et al. Susceptibility of *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli* biofilms towards ciprofloxacin : Effect of specific growth rate[J]. J Antimicrob Chemother, 1991, 27(2) : 177-184.
- [5] Mah TF, O'Toole GA. Mechanisms of biofilm resistance to antimicrobial agents[J]. Trends Microbiol, 2001, 9(1) : 34-39.
- [6] Soriano F, Santamaría M, Ponte C, et al. *In vivo* significance of the inoculum effect of antibiotics on *Escherichia coli*[J]. Eur J Clin Microbiol Infect Dis, 1988, 7(3) : 410-412.
- [7] König C, Schwank S, Blaser J. Factors compromising antibiotic activity against biofilms of *Staphylococcus epidermidis*[J]. Eur J Clin Microbiol Infect Dis, 2001, 20(1) : 20-26.
- [8] La Plante KL, Rybak MJ. Impact of high-inoculum *Staphylococcus aureus* on the activities of nafcillin, vancomycin, linezolid, and daptomycin, alone and in combination with gentamicin, in an *in vitro* pharmacodynamic model[J]. Antimicrob Agents Chemother, 2004, 48(12) : 4665-4672.
- [9] Wright TL, Ellen RP, Lacroix JM, et al. Effects of metronidazole on *Porphyromonas gingivalis* biofilms[J]. J Periodontol Res, 1997, 32(5) : 473-477.
- [10] Larsen T. Susceptibility of *Porphyromonas gingivalis* in biofilms to amoxicillin, doxycycline and metronidazole[J]. Oral Microbiol Immunol, 2002, 17(5) : 267-271.
- [11] Larsen T, Fiehn NE. Resistance of *Streptococcus sanguis* biofilms to antimicrobial agents[J]. APMIS, 1996, 104(4) : 280-284.
- [12] Eick S, Selmann T, Pfister W. Efficacy of antibiotics to strains of periodontopathogenic bacteria within a single species biofilm—an *in vitro* study[J]. J Clin Periodontol, 2004, 31(5) : 376-383.
- [13] Takahashi N, Ishihara K, Kimizuka R, et al. The effects of tetracycline, minocycline, doxycycline and ofloxacin on *Prevotella intermedia* biofilm[J]. Oral Microbiol Immunol, 2006, 21(6) : 366-371.
- [14] Takahashi N, Ishihara K, Kato T, et al. Susceptibility of *Actinobacillus actinomycetemcomitans* to six antibiotics decreases as biofilm matures[J]. J Antimicrob Chemother, 2007, 59(1) : 59-65.
- [15] Perumal P, Mekala S, Chaffin WL. Role for cell density in antifungal drug resistance in *Candida albicans* biofilms[J]. Antimicrob Agents Chemother, 2007, 51(7) : 2454-2463.
- [16] Udekwu KI, Parrish N, Ankomah P, et al. Functional relationship between bacterial cell density and the efficacy of antibiotics[J]. J Antimicrob Chemother, 2009, 63(4) : 745-757.

(本文编辑 胡兴戎)

(上接第 570 页)

- bility : A review of the literature[J]. J Prosthet Dent, 1990, 63(1) : 21-25.
- [2] Zinelis S, Tsetsekou A, Papadopoulos T. Thermal expansion and microstructural analysis of experimental metal-ceramic titanium alloys[J]. J Prosthet Dent, 2003, 90(4) : 332-338.
- [3] Coffey JP, Anusavice KJ, DeHoff PH, et al. Influence of contraction mismatch and cooling rate on flexural failure of PFM systems [J]. J Dent Res, 1988, 67(1) : 61-65.
- [4] DeHoff PH, Anusavice KJ. Viscoelastic stress analysis of thermally compatible and incompatible metal-ceramic systems[J]. Dent Mater, 1998, 14(4) : 237-245.
- [5] Yilmaz H, Dinçer C. Comparison of the bond compatibility of titanium and an NiCr alloy to dental porcelain[J]. J Dent, 1999, 27(3) : 215-222.
- [6] Anusavice KJ, Dehoff PH, Gray A, et al. Delayed crack development in porcelain due to incompatibility stress[J]. J Dent Res, 1988, 67(8) : 1086-1091.
- [7] 邓汉龙. 金-瓷修复体瓷裂或瓷崩的原因探讨[J]. 口腔材料器械杂志, 2000, 9(2) : 75-77.
- Deng Hanlong. Investigation on the reasons of fracture or exfoliation in metal porcelain prosthesis[J]. Chin J Dent Materials Devices, 2000, 9(2) : 75-77.
- [8] 华瑛. 材料的热膨胀性能及其影响因素[J]. 上海钢研, 2005, (2) : 60-63.
- Hua Ying. Thermal expansion characteristic of materials and its influence factor[J]. Shonghai Steel Iron Research, 2005, (2) : 60-63.
- [9] Tuccillo JJ, Nielsen JP. Shear stress measurements at a dental porcelain-gold bond interface[J]. J Dent Res, 1972, 51(2) : 626-633.
- [10] Karaalia A, Mirouha K, Hamamda S. Microstructural study of tungsten influence on Co-Cr alloys[J]. Mater Sci Eng, 2005, 390(1) : 255-259.
- [11] DeHoff PH, Anusavice KJ, Boyce RJ. Analysis of thermally-induced stresses in porcelain-metal systems[J]. J Dent Res, 1983, 62(5) : 593-597.

(本文编辑 李彩)