

牙科贵金属铸造合金在口腔修复学中的现状与发展

宗弋¹ 戴冠宇¹ 刘嘉俊²

1.口腔疾病研究国家重点实验室, 国家口腔疾病临床医学研究中心, 四川大学华西口腔医院, 四川成都 610041; 2.深圳市第一人民医院口腔科, 广东深圳 518000

[摘要] 以金基合金为代表的牙科高贵金属铸造合金, 受价格上涨影响, 修复应用受限。一系列相对经济的贵金属铸造合金被研发用于临床。本文就牙科修复用贵金属铸造合金的现状展开讨论, 并对贵金属铸造合金的结构、机械性能、耐腐蚀性、生物学性能等研究进展作一综述。

[关键词] 牙科铸造合金; 贵金属; 生物相容性; 耐腐蚀性

中图分类号: R783 文献标识码: A 文章编号: 2095-5200(2018)02-017-03

DOI: 10.11876/mimt201802007

牙科修复用合金根据合金组分的名贵程度可分为贵金属(noble metal)合金和非贵金属(non-noble metal)合金。以金和铂族元素(platinum group metal, PGM)为主体的贵金属合金在常温的条件下具有稳定的热力学性能、适宜的机械力学性能、良好的生物相容性及美观的色泽, 在早期即已使用于牙科修复领域。由于黄金价格上涨, 传统牙科修复用金合金受到价格因素影响, 一批低金含量贵金属合金或非贵金属合金出现并应用于临床以替代传统金合金^[1]。替代合金分为两类: 一类为使用钯和银的低贵金属合金; 另一类为钴铬或镍铬等非贵金属合金。下文对贵金属铸造合金的研究进展作一综述。

1 牙科贵金属铸造合金的定义及分类

ISO1562:2004、ISO8891:1998 以及我国国家标准 GB/T 17168-2008 明确规定了牙科铸造贵金属合金的化学组分, 即金和(或)PGM含量为25~75wt%, 和金含量不小于60wt%、且金加PGM(铂、钯、铱、钌、铑)总量不小于75wt%, 同时要求合金中的铍和镉含量不大于0.02wt%。根据贵金属(Au+PGM)的含量, 贵金属铸造合金可分为高金含量合金或称高贵金属合金(Au+PGM ≥ 75wt%, 其中Au > 40wt%)、中金含量合金(40% ≤ Au+PGM ≤ 75%)和低金含量合金(25% ≤ Au+PGM ≤ 40%)。通常将中、低金合金统称为低金含量合金或低贵金属合金。若金和(或)PGM含量少于25%则不能称为贵金属合金。

牙科合金材料可按其机械性能及用途分为I-IV类合金, 其中I类合金主要用于嵌体修复, II类合金主要用于冠修复, III类合金可用于桥体修复, IV类合金为铸造支架合金。

2 牙科贵金属铸造合金的主要类型

2.1 高金含量合金

高金含量合金具备良好的机械性能、耐腐蚀性、抗晦

暗性, 理想的生物相容性及加工性能, 具有其他合金无法比拟的性能^[2]。常用的高金含量合金主要有 Au-Pt-Pd系、Au-Pd-Ag系、Au-Pd系以及 Au-Ag-Cu系等合金。金质软, 需与银、铜、铂等其他金属元素形成合金, 才能获得具有临床意义的物理机械性能; 高金合金中常含不等量的PGM元素, 一般以铂和钯为主, 其主要作用是提高金合金的机械性能, 并能有效增加 Au-Ag-Cu系合金在硬化处理后的强度、弹性和硬度等。同时, PGM元素的加入还可提高合金的抗腐蚀性能, 并使合金的表观色泽变白。

因高金含量合金贵金属含量(Au+PGM)高, 价格过高使其应用受限。而非贵金属合金虽价格较低, 但其耐腐蚀性、铸造性能均欠佳, 且其中的镍、铍等元素可能诱发免疫反应^[3], 因此当前更多的研究转向性价比高的低金含量合金及以钯为主体的高钯合金。

2.2 低金含量合金

与高金合金相似, 低金含量合金通常以 Au-Ag-Cu系为基础。通过提高Pd含量防止金含量降低导致的抗腐蚀性下降。低金合金填补了高金合金与非贵金属合金价格梯度的间隙, 并且其铸造性能、加工性能和机械性能与高金合金并无明显差异, 因此成为当前牙科修复材料的主要发展方向。

工业生产通过不同工艺处理改变合金的机械力学性能, 以满足不同的应用目的及要求^[4-5], 该系统合金的典型组分为50-57%Ag, 25%-33%Pd, 10-15%Cu和5-20%Au(wt%)^[6], 该类合金经过恰当的工艺时效处理后, 能够达到I-IV类合金的性能要求, 因此被称为“魔术合金”。

2.2.1 显微结构 在扫描电镜下可见贵金属合金的金相结构较均一, 而镍基、铜基合金结构多相且杂乱。含铜与银的低金合金的金相显微结构中易形成由富Ag相和富Cu相组成的片层共晶组织, 且铜在晶界和枝晶臂上形成偏析。贵金属元素含量越低, 铜偏析倾向越大^[7]。另外, 对合金

基金项目: 四川省科技计划(科技支撑计划)项目基金资助, 项目编号: 2010FZ0086。

第一作者: 宗弋, 硕士, 医师, 研究方向: 口腔修复临床, Email: Anniezz0921114@gmail.com。

通讯作者: 刘嘉俊, Email: jiajun1986@163.com。

进行时效处理可形成 AuCu I 或 PdCu 沉淀相和多相组织,提高合金的硬度和强度,但同时降低合金的抗腐蚀和抗变色性能。

2.2.2 耐腐蚀性与抗晦暗性 实验表明镍基合金的镍含量大于 80% 时可明显影响合金的耐腐蚀能力,铜基合金的耐腐蚀性则较金合金差 1000 倍且易变色^[8]。铂、钯等 PGM 元素可改善合金的抗晦暗性和抗腐蚀性,其中钯的效果更显著。国外学者对 14 种中金合金和 1 种低金合金进行了 8 年随访,结论是其性能是令人满意的,其抗晦暗性和表面抛光度亦在临床可接受的范围内^[9]。

2.2.3 铸造性能 虽然低金合金由于金含量的下降影响合金的铸造性能,但影响并不显著,Kawashima 等^[10]研究证实在合金中添加 Pd 可提高合金的时效硬化能力。某些合金的铸造性能同于甚至高于 III 型高金合金^[11]。同时,低金合金的铸造性能与铸造设备的选择有关^[12],高频感应式铸造机可以精确控制熔化温度且不易导致过熔,可以铸造出适合性良好的修复体。此外,还应选择操作便利、有足够膨胀系数的包埋材料。对于 Au-Cu-Ag-Pd 及 Au-Ag-Pd-In 等合金,可采用石膏基包埋料;而对于 Pd-Cu-Ga、Pd-Ag 等含钯量大的合金,因石膏中的硫酸钙在高温时将会分解并使合金变脆,应改用磷酸盐基包埋料^[13]。

2.3 铸造高钯合金

2.3.1 发展现状 Wataha 曾预测,由于黄金的稀缺及金价的上涨,以高钯合金为代表贵金属合金将是未来主流的牙科修复用合金^[3]。西方发达约 50% 的固定修复体采用此类合金制作^[14]。合金中含钯量超过 75% 则称为高钯合金。高钯合金之所以被认为是未来主流的牙科修复用合金,是因为其在机械性能、理化性能方面与高金合金相似^[15-16],加入功能性元素后甚至可优于高金合金^[17-18],而价格仅为后者的三分之一。同时,其生物相容性亦优于非贵金属合金,且耐腐蚀性好,制作工艺较简单。

2.3.2 机械性能 以 Pd-Cu-Ga 系合金为代表的第二代高钯合金,具有较高的屈服强度和硬度,但因抛光性和适应性较差而影响了其应用推广。第二代高钯合金以 Pd-Ga 系合金为主,因不含 Cu 而较第一代高钯合金的硬度低,同时具有适宜的屈服强度以及良好的抗腐蚀性,并且在制作工艺方面较第一代容易加工,因此得到广泛应用。Carr 等^[19]对比了不同比例的商品化高钯合金,第二代的屈服强度在 445~690Mpa 之间,硬度为 235~285HV。同时,第二代的延伸率普遍在 20% 以上,满足 ADA 关于 I~IV 类合金的要求。

目前认为,高钯合金通过合金金属元素之间的固溶强化、弥散析出以及细晶化等机制提高机械性能。当 Ga 等元素含量超过其在 Pd 中的固溶度时,则会形成 Pd₂Ga 等片状共晶结构,明显增加合金的强度^[17]。另外,合金以 Pd 为主体,细化的晶粒及树枝状结构的形成亦有助于强度的增加,武斌等人^[20]研究发现不同时效处理钯银合金样本的金相结构出现显著差异,晶界处出现新的沉积相,并随处理条件出现变化,金相结构变化与硬度的改变具有很好的相关性。赵耀等^[21]在对自制牙科钯银合金采用不同热处理后观察到硬化热处理和深冷处理均可提高合金的显微硬度,硬化热处理的提高更为明显,且二者联合应用时可对合金硬度产

生累加效应。

2.3.3 耐腐蚀性 目前关于高钯合金的耐腐蚀性能研究的体外实验较多。许多研究表明,Pd 的相对耐腐蚀性及其稳定性抑制了含钯合金或高钯合金中其他金属元素的腐蚀倾向。Wataha 等^[22]发现,Pd 通过使 Cu 在局限的区域中富集,减少了 Cu 从合金中的析出,间接提高了合金的耐腐蚀性。

此外,通过热处理等方式能提高高钯合金的耐腐蚀性。Berzins^[23]对含钯量大于 74wt% 的 Pd-Ag 高钯合金进行模拟烤瓷烧结的热处理,其后分析电化学腐蚀参数。结果显示热处理后的参数较铸态更佳,表明热处理能降低 Pd-Ag 合金的腐蚀风险。

2.4 牙科贵金属铸造合金的生物性能

生物相容性是生物材料的重要性能指标,是生物材料用于生命体的前提。口腔中复杂的环境可导致合金腐蚀,使其元素离子游离释放到唾液中,这些释放出的元素与合金的生物相容性息息相关。每种元素都有特定的“释放趋势”^[24],其中铜、镍、镓是易释放元素,钨、钨次之,金、钯、铂释出不易,但其释出性同时还受合金中其他元素的影响^[8]。研究表明,多相合金析出元素较多^[24]。

2.4.1 细胞毒性作用 国内外的学者已针对不同合金进行了多方面研究,非贵金属合金中,低浓度的镍可抑制体外成纤维细胞生长且具有细胞毒性;钴元素也有一定的毒性^[25-27];铜基合金牙冠边缘牙龈有局部慢性炎症、大量淋巴细胞浸润及结合上皮组织增生;镍铬基烤瓷合金中加入的钨元素及其化合物的粉尘、烟雾能引起人体器官中毒^[28],研究也发现含钨的镍铬合金会使细胞增殖下降。实验证明^[29-30] 贵金属合金由于其耐腐蚀性强,局部离子释放少,产生的细胞毒性作用小,吴丽霞等^[31]在研究四种不同修复金属材料对炎症牙周组织影响的实验中发现金钯合金比钨铬合金对炎症牙龈成纤维细胞的生物相容性更佳。

2.4.2 致敏性 据统计,一般人群 15% 对镍敏感,8% 对钴敏感,8% 对铬敏感,对汞、铜、金、铂等敏感也有报道^[32]。一直以来,学者们认为高钯合金与金基合金均具有良好生物相容性及生物安全性,然而,近年来临床上对钯合金的过敏病例报告使得人们开始考虑其潜在的生物学有害性^[33]。这些病例报告主要为戴入含钯合金修复体后出现口腔黏膜炎、荨麻疹、红肿烧灼感等症状^[34-36],同时这部分患者对镍等金属元素已产生过敏,这有可能是金属离子间的交叉过敏现象。Pigatto 等^[37]在一些对钯或镍过敏的患者口内放入纯钯,却没有出现相似的过敏症状,他们推测此结果可能归因于钯的高度耐腐蚀性,当合金中钯的含量越高,过敏的几率越小。然而,目前关于此方面的研究较少,而且关于钯过敏的有效筛查性尚存争议。

3 结束语

综上所述,牙科修复用贵金属合金的种类很多,传统高贵金属合金受价格影响应用逐渐减少。镍铬、钴铬合金等生物相容性和安全性不佳,因此,兼具性能与价格优势的低金含量合金以及高钯合金将是日后修复用合金的一个发展方向。

参 考 文 献

- [1] ZASSHI. Effective use of gold and precious metals in dentistry during slow economic growth[J]. *Nihon Shika Ishikai*, 1977,30(3):267-270.
- [2] GIVAN DA. Precious metals in dentistry[J]. *Dent Clin North Am*, 2007,51(3):591-601.
- [3] WATAHA JC. Alloys for prosthodontic restorations[J]. *J Prosthet Dent*, 2002,87(4):351-363.
- [4] YU CH, PARK MG, KWON YH, et al. Phase transformation and microstructural changes during ageing process of an Ag-Pd-Cu-Au alloy[J]. *J Alloys Compd*, 2008, 460(1/2):331-336.
- [5] SEOL HJ, KIM GC, SON KH. Hardening mechanism of an Ag-Pd-Cu-Au dental casting alloy[J]. *J Alloys Compd*, 2005, 387(1/2): 139-146.
- [6] 肖纪美. 合金相与相变[M]. 冶金工业出版社, 1987.
- [7] WINN H, UDOH K, TANAKA Y, et al. Phase transformations and age-hardening behaviors related to Au₃Cu in Au-Cu-Pd alloys[J]. *Dent Mater J*, 1999,18(3):218-234.
- [8] 苏剑生, 俞懿强, 王涛. 牙科铸造合金的离子释出及生物学性能的研究现状[J]. *口腔材料器械杂志*, 2005, 14(3):146-148.
- [9] STURDEVANT J R, STURDEVANT C M, TAYLOR D F, et al. The 8-year clinical performance of 15 low-gold casting alloys[J]. *Dent Mater*, 1987, 3(6):347.
- [10] KAWASHIMA I, OHNO H, SARKAR N K. Effect of Pd or Au addition on age-hardening in AgMn-based alloys[J]. *Dent Mater*, 2000, 16(1):75-79.
- [11] HOWARD WS, NEWMAN SM, NUNEZ LJ. Castability of low gold content alloys[J]. *J Dent Res*, 1980,59(5):824-830.
- [12] MALHOTRA ML. Dental gold casting alloys--a review[J]. *Trends Tech Contemp Dent Lab*, 1991,8(1):73-75.
- [13] LUTZMANN M, WALL G. Casting technique for gold alloys (1) [J]. *Quintessenz Zahntech*, 1990,16(8):919-927.
- [14] LUTZMANN M, WALL G. Casting technique for gold alloys (2) [J]. *Quintessenz Zahntech*, 1990,16(9):1099-1107.
- [15] COHEN SM, KAKAR A, VAIDYANATHAN TK, et al. Castability optimization of palladium based alloys[J]. *J Prosthet Dent*, 1996,76(2):125-131.
- [16] WATAHA JC, SHOR K. Palladium alloys for biomedical devices[J]. *Expert Rev Med Devices*, 2010,7(4):489-501.
- [17] SHIMIZU T, GOTO S, OGURA H. Effects of Sn, Ga, and In additives on properties of Ag-Pd-Au-Cu alloy for ultra-low fusing ceramics[J]. *Dent Mater J*, 2001,20(4):286-304.
- [18] MALHOTRA ML. New generation of palladium indium-silver dental cast alloys: a review[J]. *Alpha Omegan*, 1995,88(1):28-30.
- [19] CARR AB, BRANTLEY WA. New high-palladium casting alloys: I. Overview and initial studies[J]. *Int J Prosthodont*, 1991,4(3):265-275.
- [20] 武斌, 杜新雅, 朱志高, 等. 牙科用银钯合金时效处理后的晶相结构变化与显微硬度的关系研究[J]. *四川医学*, 2013, 34(5):577-579.
- [21] 赵耀, 童徐, 刘嘉俊, 等. 不同热处理对牙科银钯铸造合金显微硬度的影响[J]. *华西口腔医学杂志*, 2013, 31(3):235-236.
- [22] WATAHA JC, CRAIG RG, HANKS CT. Element release and cytotoxicity of Pd-Cu binary alloys[J]. *Int J Prosthodont*, 1995,8(3):228-232.
- [23] BERZINS DW, KAWASHIMA I, GRAVES R, et al. Heat treatment effects on electrochemical corrosion parameters of high-Pd alloys[J]. *J Mater Sci Mater Med*, 2008,19(1):335-341.
- [24] WATAHA J C, CRAIG R G, HANKS C T. The release of elements of dental casting alloys into cell-culture medium[J]. *J Dent Res*, 1991, 70(6):1014-1018.
- [25] 孟贺, 丁洁, 李任, 等. 4种牙科金属材料对成纤维细胞 L929 凋亡相关基因及蛋白表达的影响[J]. *华西口腔医学杂志*, 2013, 31(3):242-246.
- [26] SCHMALZ G, SCHWEIKL H, HILLER K A. Release of prostaglandin E₂, IL-6 and IL-8 from human oral epithelial culture models after exposure to compounds of dental materials[J]. *Eur J Oral Sci.*, 2000, 108(5):442.
- [27] 于思荣. 金属系牙科材料的应用现状及部分元素的毒副作用[J]. *金属功能材料*, 2000, 7(1):1-6.
- [28] 张庆福, 汪大林, 周中华. 牙科铸造合金的生物相容性及影响因素[J]. *国际生物医学工程杂志*, 2002, 25(5):234-238.
- [29] 赵西成, 兰新哲, 尚再燕, 等. 2种牙科贵金属铸造合金的细胞毒性研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32(10):822-824.
- [30] 丁弘仁, 马轩祥. 低贵金属合金体外生物相容性评价[J]. *牙体牙髓牙周病学杂志*, 2001, 11(6):392-395.
- [31] 吴丽霞, 张丽丽, 王远勤, 等. 4种修复金属材料对炎症牙周组织炎症因子表达的影响[J]. *广东牙病防治*, 2016, 24(8):449-453.
- [32] NAMIKOSHI T, YOSHIMATSU T, SUGA K, et al. The prevalence of sensitivity to constituents of dental alloys[J]. *J Oral Rehabil*, 1990, 17(4):377-381.
- [33] GARAU V, MASALA MG, CORTIS MC, et al. Contact stomatitis due to palladium in dental alloys: a clinical report[J]. *J Prosthet Dent*, 2005,93(4):318-320.
- [34] MIZOGUCHI S, SETOYAMA M, KANZAKI T. Linear lichen planus in the region of the mandibular nerve caused by an allergy to palladium in dental metals[J]. *Dermatology*, 1998,196(2):268-270.
- [35] KATOH N, HIRANO S, KISHIMOTO S, et al. Dermal contact dermatitis caused by allergy to palladium[J]. *Contact Dermatitis*, 1999,40(4):226-227.
- [36] MURIS J, FEILZER AJ, RUSTEMEYER T, et al. Palladium allergy prevalence is underestimated because of an inadequate test allergen[J]. *Contact Dermatitis*, 2011,65(1):62; author reply 63.
- [37] PIGATTO PD, FEILZER AJ, VALENTINE-THON E, et al. Burning mouth syndrome associated with palladium allergy?[J]. *Eur J Dermatol*, 2008,18(3):356-357.