

文章编号:1004-7220(2011)03-0247-05

## 采用一种新型动态殆力加载装置研究殆力对 镍铬烤瓷合金中镍离子释放的影响

刘 贤, 孙 皎

(上海交通大学医学院附属第九人民医院 上海生物材料研究测试中心,上海市口腔医学重点实验室 上海 200011)

**摘要:**目的 设计一种新型动态殆力加载装置,研究殆力对镍铬烤瓷合金中镍离子释放的影响。方法 依据人咀嚼的平均殆力(45 N)和频率(80次/min)设计一种动态殆力加载装置。运用该装置研究3种常用镍铬烤瓷合金(上齿牌、Stellite、BEGO)分别在pH 2.3和pH 7.0的人工唾液中镍离子的释放量。结果 新型动态殆力加载装置能够模拟咀嚼频率进行人体平均殆力的加载。当pH 2.3时,上齿牌、Stellite和BEGO 3种镍铬烤瓷合金镍离子释放量分别为6.9(2.07)  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、3.7(0.662)  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和5.88(1.57)  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ;当pH 7.0时,分别为0.272(0.059)  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、0.144(0.014)  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和0.435(0.053)  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。同种镍铬烤瓷合金材料在pH 2.3的人工唾液中镍离子的释放量均远大于在pH 7.0环境下的释放量,两者具有显著的统计学差异( $P < 0.01$ )。结论 动态殆力加载装置可有效地被用于体外研究殆力对镍离子释放的影响。酸性环境可明显加快镍铬烤瓷合金中镍离子释放。本研究中Stellite镍铬烤瓷合金释放的镍离子量相对最少。

**关键词:** 殆力; 动态加载; 合金; 镍离子释放

中图分类号: R 318.01 文献标志码: A

## Influence of occlusal force on Ni release from Ni-Cr PFM alloys by designing a novel device with dynamic occlusal loads

LIU Xian, SUN Jiao (Shanghai Biomaterials Research and Test Center, Shanghai Key Laboratory of Stomatology, Shanghai Ninth People's Hospital, Shanghai Jiaotong University School of Medicine, Shanghai 200011, China)

**Abstract: Objective** To design a novel device with dynamic occlusal loads so as to investigate the influence of occlusal force on Ni release from Ni-Cr PFM alloys. **Methods** Based on the average force (45 N) and rate (80 cycles/min) of human mastication, a novel device with dynamic occlusal loads was designed to study the Ni release from three commonly used Ni-Cr PFM alloys (Shangchi, Stellite, BEGO) in the artificial saliva with pH 2.3 and pH 7.4, respectively. **Results** This novel device with dynamic occlusal loads worked well to simulate the average force and chewing cycle. In the artificial saliva with pH 2.3, the amount of Ni release in Shangchi, Stellite and BEGO was 6.9(2.07)  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , 3.7(0.662)  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  and 5.88(1.57)  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , respectively; while in the artificial saliva with pH 7.0, the amount of Ni release in Shangchi, Stellite and BEGO was 0.272(0.059)  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , 0.144(0.014)  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  and 0.435(0.053)  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , respectively. For the same Ni-Cr PFM alloys, the amount of Ni release in the artificial saliva with pH 2.3 was much higher than that with pH 7.0 ( $P < 0.01$ ), showing statistical differences. **Conclusions** The device with dynamic occlusal loads could be used effectively to evaluate the influence of occlusal force on Ni release from Ni-Cr PFM alloys *in vitro*. The acid environment could obviously accelerate the Ni release from Ni-Cr PFM alloys. This study showed the amount of Ni release in Stellite was relatively lower than that in the other two alloys.

**Key words:** Occlusal force; Dynamic loads; Alloys; Ni release

收稿日期:2011-02-12; 修回日期:2011-03-24

基金项目:上海市重点学科建设项目(S30206)。

通讯作者:孙皎,教授,博士研究生导师,E-mail:jiaosun59@yahoo.com。

镍铬烤瓷合金应用于口腔修复治疗已有很长时间。迄今为止,镍铬烤瓷合金由于其良好的机械性能和与烤瓷结合的能力,相对经济的价格,在口腔修复治疗中常作为烤瓷基底冠而被广泛应用<sup>[1-2]</sup>。然而,有关镍铬烤瓷合金释放镍离子的问题也一直是人们关注的热点<sup>[3-4]</sup>,目前已有报道镍具有高致敏性和潜在的致癌性<sup>[5]</sup>,这种生物学危害是与镍离子在机体内的含量密切相关<sup>[6]</sup>。虽然已有很多文献关注镍铬烤瓷合金在口腔唾液环境中的释放情况,但是其研究影响镍离子释放量的因素尚不够全面,还没有考虑到镍铬烤瓷合金在口腔应用过程中可能发生的一些变化,而恰恰这些变化有可能会影响镍铬烤瓷合金的镍离子释放量。

近20年来,人们通过体外模拟体内不同的应用状况,例如:不同的pH溶液<sup>[7]</sup>、刷牙摩擦<sup>[8]</sup>、口腔细菌<sup>[9]</sup>、口腔内蛋白<sup>[10]</sup>、唾液的流动<sup>[11]</sup>等,研究了镍铬烤瓷合金中镍离子的释放规律,结果发现:低pH值、刷牙运动、细菌、蛋白质、唾液的流动都会促进镍离子的释放。而作为口腔应用的镍铬烤瓷合金,经常会发生金属熔附烤瓷的崩瓷现象,崩瓷后导致镍铬烤瓷合金直接暴露于口腔中,且与对颌牙接触的可能性并不少见。殆力是否对镍铬烤瓷合金中镍离子的释放产生影响,以及是否会增加镍铬烤瓷合金的应用风险,这一点至今未见报道。鉴于镍离子释放量与生物安全性密切相关,本研究试图通过设计一种新型动态殆力加载装置,研究殆力对3种口腔常用镍铬烤瓷合金中镍离子释放量的影响,为进一步评估镍铬烤瓷合金的生物安全性提供理论依据。

## 2 材料和方法

### 2.1 实验材料及样本制备

选用目前临床上常用的3种镍铬烤瓷合金材料,其来源和组成详见表1。实验样本按照生产商提供的说明加工成14 mm × 14 mm × 1 mm试样,经50 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 喷砂去除包埋材料,打磨后依次用100#、200#、400#、600# SiC砂纸抛光,无水乙醇超声清洗10 min,蒸馏水清洗2次,每次10 min,即刻装进玻璃容器中备用。每种镍铬烤瓷合金材料制作样本12个,每种实验采用6个样本。

### 2.2 人工唾液配制

参照ISO/10271<sup>[12]</sup>标准,配制人工唾液,成分详

表1 3种镍铬烤瓷合金的来源及基本组成(单位:wt%)

Tab. 1 Composition of three Ni-Cr PFM alloys

商品名	制造商	元素组成				
		Ni	Cr	Mo	Fe	其他
上齿牌	上海医疗器械股份有限公司齿科材料厂	59~64	20~24	10~14	3~7	
Stellite N9	上海司太立有限公司	60~64	19~23	9~11		
BEGO	Wiron 99 Bremer Goldschlagerei	65	22.5	9.5	0.5	0.52

注:数据取自产品说明书。

见表2,用于配置人工唾液的化学试剂均为国产分析纯试剂(国药集团化学试剂有限公司)。实验前按上述比例配置新鲜的人工唾液,用HCl和NaOH调其pH值,分别为2.3和7.0,配置后高温高压消毒。

表2 人工唾液的组成

Tab. 2 Composition of the artificial saliva

NaCl/g	KCl/g	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O/g	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O/g	Na <sub>2</sub> S · 2H <sub>2</sub> O/g	Urea/g	蒸馏水/mL
0.400	0.700	0.795	0.780	0.005	1.000	1000

### 2.3 动态殆力加载装置设计

动态殆力加载装置由殆力加载部分(见图1)和控制计数两部分组成。殆力加载部分用于模拟牙齿咀嚼时对材料产生的冲击力,控制计数部分用于控制殆力作用的时间和频率,并显示作用次数。其中殆力加载部分包括电磁阀用于产生电磁力,触发头用于输出电磁感应力,冲击头(以人第3磨牙为顶端)用于产生冲击力,玻璃容器用于放置样本和人工唾液,弹簧用于产生冲击力和回复力,还包括有用于固定、稳定、缓冲作用的螺杆、底座、缓冲垫等。本装置已申请国家专利,专利申请号:(1)发明专利号201010257577.2;(2)实用新型专利号201020297993.0。

### 2.4 动态殆力加载实验

镍铬烤瓷合金样本放入玻璃容器并分别加入pH 2.3和pH 7.0的人工唾液,每瓶4 mL。将装有样本和人工唾液的玻璃容器安装到动态殆力加载装置并固定,置入(37 ± 1) °C的水浴箱中,其液面需超过容器内人工唾液的液面,但不接近容器口。调整

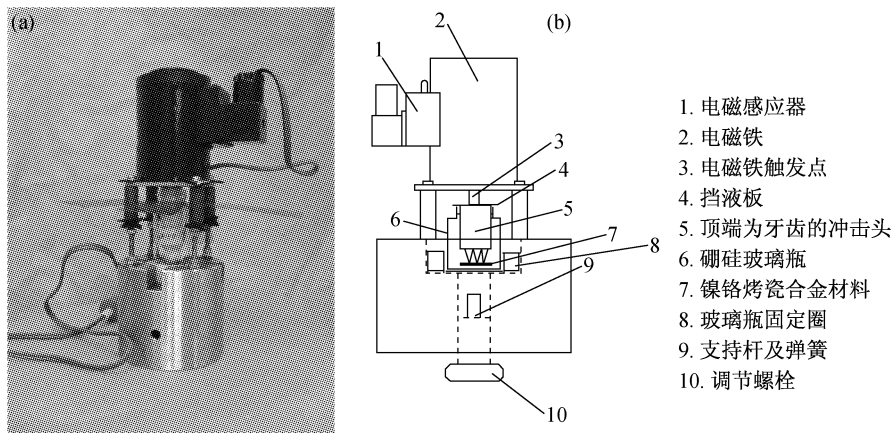


图1 殆力加载装置 (a)实物图,(b)原理图

Fig.1 The device with occlusal force loads (a) Picture of the device, (b) Schematic diagram

装置设置为平均冲击力 45 N、冲击殆力频率 80 次/min。启动装置,模拟牙齿殆力冲击镍铬烤瓷合金样本 10 200 次。每种镍铬烤瓷合金试样在两种人工唾液中需重复上述实验各 6 次。空白组采用不放入合金试样的 4 mL 人工唾液,在相同条件下进行实验。

### 2.5 镍离子释放量的测定

将动态殆力加载实验完成后的溶液取出,采用电感偶和等离子质谱法(ICP-MS),测定溶液中镍离子的含量,对低于仪器检测下限(0.02  $\mu\text{g/L}$ )的数据视为 0 值。由于实验中采用的样本面积是恒定的,镍离子含量的单位是  $\text{g/cm}^2$ 。数据采用 SAS 8.0 软件进行统计学上的方差分析。

## 3 结果与讨论

尽管已有文献报道通过运用体外模拟殆力加载装置可以研究殆力对材料的影响,但是其装置尚不完备,主要不足是接触试验材料的液体无法回收用于分析,或者所施加的殆力无法处于动态变化之中。鉴于此原因,本研究根据人体平均殆力及咬殆频率,设计了一种体外模拟殆力加载的装置,该装置具有以下两个特点:(1)实现了试验用液体的回收;(2)动态加载的殆力在试验过程中始终处于可变状态,并可形成平均为 45 N 的殆力加载。装置的具体结构详见图 1。

动态殆力加载工作时,打开电源开关,电流先到中间继电器然后到达时间继电器再通过晶体板模

块,最后由控制变压器输出要求电流。输出的电流进入电磁感应器,对电磁铁芯发出动作信号,使电磁铁触发点触发带牙齿的冲击头按照固定频率冲击放置在硼硅玻璃容器内的试件。通过电子控制面板激发电磁式殆力加载机构输出一定频率和所需的冲击载荷。计数控制器可记录电流的断续从而发挥控制计数功能。调节螺栓改变弹簧的长度可控制冲击殆力的大小。由于加载的殆力对硼硅玻璃瓶形成的冲击会导致玻璃瓶的倾斜移动甚至破裂,因此需加装用于固定玻璃瓶的固定圈,并且在玻璃容器和支持杆之间加放一些橡胶缓冲垫。同时为防止动态殆力加载装置工作时水浴锅中液体的飞溅进入玻璃容器中造成对试验的污染,加装挡液板可防止水浴锅中飞溅的液体进入玻璃瓶中。

目前,已有文献报道有两种类型的模拟口腔殆装置,一种是程控多功能人工口腔机可以模拟模拟正中殆的垂直运动和近远中殆的水平运动并且进行冷热水循环。该装置主要目的在于模拟口腔咬殆和温度变化后,观察材料各种性能的变化,尤其是表面的磨损等<sup>[13]</sup>。然而,此程控多功能人工口腔机不能回收试验用液体,进而对其进行分析来明确在实验过程中材料所释放的物质性质及其质量,并研究咬殆对镍铬烤瓷合金材料中镍离子释放的影响。另一种是专门设计用来模拟咀嚼过程的磨损实验机,其主要特点是可在牙齿和材料之间以固定频率和恒力前后来回摩擦<sup>[14]</sup>。该磨损试验机虽然可以回收实验用液体进行分析,但是其不足之处在于只能恒定

于40 N的殆力。由于人体咀嚼过程中殆力并不是恒定不变的,而是处于动态变化之中。常用的殆负载力从4.9~90 N不等,人平均殆力为40~50 N,磨牙最大平均殆力可达200~540 N<sup>[15-17]</sup>。本实验设计的动态殆力加载装置通过电磁阀产生的电磁冲击力和底座弹簧形成的回复力,弹簧的弹性系数为9 kN/m。殆力加载启动后,电磁铁触发点冲出后压缩弹簧,幅度约10 mm,产生90 N的力,平均力即为45 N,通过调节螺栓使弹簧处于预压缩约2 mm状态,起始力为20 N,冲击压缩后为110 N,平均为65 N。调节螺栓的位置改变弹簧预压缩的长度则可产生45~65 N的人平均殆力,通过牙齿为顶端的冲击头将殆力作用于镍铬烤瓷合金材料,因此,更好模拟了人体口腔行使功能时的状态。

本装置控制计数部分的时间继电器可精确控制电磁式殆力加载机构的工作频率,范围为60~300次/min。在本试验中采取的殆力加载频率为80次/min,该频率有效地模拟了人在咀嚼过程中平均60~80/min的咀嚼循环率<sup>[18]</sup>,且80次/min的殆力加载频率也能更好的反映镍铬烤瓷合金在口腔中的极端状况。

正常人口腔在进食后,由于口腔中细菌对食物的分解代谢作用口腔中唾液的pH值会逐渐降低而呈酸性,使镍铬烤瓷合金在口腔中极易发生腐蚀<sup>[19]</sup>。ISO 10271指出金属腐蚀实验的液体pH值为2.3<sup>[12]</sup>,而正常人新鲜唾液的pH范围是5.7~7.0<sup>[6]</sup>。因此,本实验设计pH 2.3和pH 7.0的两种人工唾液来模拟镍铬烤瓷合金在使用过程中可能出现的极端酸性和正常两种试验环境。表3结果显示:经动态殆力加载后,3种镍铬烤瓷合金材料在不同pH值的人工唾液中镍离子释放量均有明显统计学差异 $P < 0.01$ (见表3)。这一现象说明在酸性环境中镍铬烤瓷合金材料表面的钝化膜更易于遭到腐蚀进而释放出更多的镍离子。该推测与以往Wataha和Elshahawy等<sup>[6-7]</sup>在进行静态浸泡研究中的观点相一致。本研究发现即使是在动态殆力加载下,酸性环境同样会促进镍铬烤瓷合金的镍离子释放。

动态殆力加载装置放置在水浴箱中,为防止外部液体飞溅进入玻璃瓶内干扰实验结果而加装了挡液板,设置仅含有4 mL人工唾液的空白对照组以证

表3 动态殆力加载实验中3种镍铬烤瓷合金材料镍离子释放量( $\bar{x} \pm s, \mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

Tab. 3 Ni release from three Ni-Cr PFM alloys in dynamic occlusal force load test( $\bar{x} \pm s, \mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

人工唾液	材料			
	齿牌	Stellite	BEGO	空白组*
pH 2.3	6.9(2.07) <sup>a</sup>	3.7(0.662) <sup>b</sup>	5.88(1.57) <sup>a</sup>	<0.02
pH 7.0	0.272(0.059) <sup>a</sup>	0.144(0.014) <sup>b</sup>	0.435(0.053) <sup>c</sup>	<0.02

注:同pH值的人工唾液中相同字母表示没有统计学差异,不同字母表示有统计学差异(ANOVA, Tukey,  $\alpha = 0.05$ );\*数据单位: $\mu\text{g}/\text{L}$

明在实验过程实验用液体中未遭到污染。表3中空白组结果表明空白对照组的人工唾液中不含有镍离子。

本研究还比较了目前常用的3种镍铬烤瓷合金在动态殆力加载下的镍离子释放情况,结果显示:在pH 2.3的人工唾液中,3种材料的镍离子释放量从高到低依次为上齿牌>BEGO>Stellite,Stellite与其他两种材料相比有明显统计学差异( $P < 0.05$ );而在pH 7.0的人工唾液中,镍离子释放量依次为BEGO>上齿牌>Stellite,且3种材料之间均有显著的统计学差异( $P < 0.01$ )(见表3)。什么原因引起了3种镍铬烤瓷合金材料在相同pH值的人工唾液中镍离子释放量不同呢?有文献表明不同品牌的镍铬烤瓷合金在相同pH值的环境中镍离子释放量不同主要与其合金组成中Cr元素的含量相关<sup>[20]</sup>,然而本实验中3种镍铬烤瓷合金材料中Cr元素的含量上齿牌为20%~24%、Stellite为19%~23%、BEGO为22.5%,3种镍铬烤瓷合金Cr含量相对比较接近,并且其他元素含量也都相近,而只有Fe元素含量则相差较大,上齿牌为3%~7%、Stellite不含Fe、BEGO为0.5%,是否Fe元素含量的不同引起3种镍铬烤瓷合金的镍离子释放量不同?由于影响镍铬烤瓷合金中镍离子释放的因素众多,包括元素组成、合金的金相结构、生产工艺等,因此,Fe元素含量是否会影响镍铬烤瓷合金中镍离子的释放尚需更进一步实验证明。同时在pH 2.3和pH 7.0的人工唾液中3种镍铬烤瓷合金的镍离子释放量排序的变化(见表3)具体相关机制,需更进一步的研究。

#### 4 结语

本实验通过设计一种新型动态殆力加载装置研

究了殆力加载对3种镍铬烤瓷合金中镍离子释放特性的影响,结果提示:(1)该装置可有效地被用于体外研究殆力对口腔材料的影响作用;(2)在动态殆力作用下,酸性环境可明显加快镍铬烤瓷合金中镍离子释放;(3)本试验条件下,Stellite 镍铬烤瓷合金释放的镍离子相对最少,推测其抗腐蚀性较好。

#### 参考文献:

- [1] Wassell RW, Walls AW, Steele JG. Crowns and extra-coronal restorations: Materials selection [J]. *Br Dent J*, 2002, 192(4): 199-211.
- [2] Wataha JC. Alloys for prosthodontic restorations [J]. *J Prosthet Dent*, 2002, 87(4): 351-363.
- [3] Geurtsen W. Biocompatibility of dental casting alloys [J]. *Crit Rev Oral Biol Med*, 2002, 13(1): 71-84.
- [4] Lygre H. Prosthodontic biomaterials and adverse reactions: A critical review of the clinical and research literature [J]. *Acta Odontol Scand*, 2002, 60(1): 1-9.
- [5] Geis-Gerstorfer J. In vitro corrosion measurements of dental alloys [J]. *J Dent*, 1994, 22(4): 247-251.
- [6] Elshahawy W, Watanabe I, Koike M. Elemental ion release from four different fixed prosthodontic materials [J]. *Dent Mater*, 2009, 25(8): 976-981.
- [7] Wataha JC, Lockwood PE, Khajotia SS, *et al.* Effect of pH on element release from dental casting alloys [J]. *J Prosthet Dent*, 1998, 80(6): 691-698.
- [8] Wataha JC, Lockwood PE, Frazier KB, *et al.* Effect of toothbrushing on elemental release from dental casting alloys [J]. *J Prosthodont*, 1999, 8(4): 245-251.
- [9] Laurent F, Grosogoeat B, Reclaru L, *et al.* Comparison of corrosion behaviour in presence of oral bacteria [J]. *Biomaterials*, 2001, 22(16): 2273-2282.
- [10] Wataha JC, Nelson SK, Lockwood PE. Elemental release from dental casting alloys into biological media with and without protein [J]. *Dent Mater*, 2001, 17(5): 409-414.
- [11] Lopez-Alias JF, Martinez-Gomis J, Anglada JM, *et al.* Ni release from dental casting alloys as assessed by a continuous flow system: Nutritional and toxicological implications [J]. *Dent Mater*, 2006, 22(9): 832-837.
- [12] ISO TR 10271, Dentistry-determination of Tarnish and Corrosion of Metals and Alloys [S]. 1993.
- [13] 吕晓迎. 用新型程控多功能人工口腔机对四种牙科修复材料抗磨损性评价[C]//中国生物医学工程学会第五次全国学术大会暨 IEEE/EMBS 第 20 次国际学术年会. 北京:[s. n.], 1998.
- [14] Joshi N, Patil NP, Patil SB. The abrasive effect of a porcelain and a nickel-chromium alloy on the wear of human enamel and the influence of a carbonated beverage on the rate of wear [J]. *J Prosthodont*, 2010, 19(3): 212-217.
- [15] 黄林艳,孙皎. 不同因素对水门汀粘结强度和稳定性的影响[D]. 上海:上海交通大学硕士研究生论文,2009.
- [16] 丁熙,朱彤好,廖胜辉,等. 种植体长度对即刻负载种植体骨界面生物力学分布的影响[J]. *医用生物力学*, 2009, 24(4): 295-299.
- Ding X, Zhu XH, Liao SH, *et al.* Influence of different implant length on stress distribution of implant-bone interface with immediate [J]. *J Med Biomech*, 2009, 24(4): 295-299.
- [17] 刘展,钱英莉,刘丹,等. 不同厚度垫底材料对龋齿充填后应力分布的影响[J]. *医用生物力学*, 2010, 25(4): 296-301.
- Liu Z, Qian YL, Liu D, *et al.* Effects of cement base with different thickness on stress distributions of restored tooth [J]. *J Med Biomech*, 2010, 25(4): 296-301.
- [18] Al-Hiyasat AS, Saunders WP, Smith GM. Three-body wear associated with three ceramics and enamel [J]. *J Prosthet Dent*, 1999, 82(4): 476-481.
- [19] Corso PP, German RM, Simmons HD. Corrosion evaluation of gold-based dental alloys [J]. *J Dent Res*, 1985, 64(5): 854-9.
- [20] Jones SB, Taylor RL, Colligon JS, *et al.* Effect of element concentration on nickel release from dental alloys using a novel ion beam method [J]. *Dent Mater*, 2010, 26(3): 249-256.