DOI:10. 13228/j. boyuan issn1005-8192. 2019047

# 3D 打印钴铬合金在口腔修复领域的研究进展

蔡海娇<sup>1</sup>,廖 赞<sup>1</sup>,张艾芳<sup>2</sup>,张宝祥<sup>1</sup>,王振国<sup>3</sup>,陈 桂<sup>1</sup>,袁志山<sup>1</sup>,李君涛<sup>1</sup>

(1. 有研医疗器械(北京)有限公司,北京 102200;2. 山西省阳泉市口腔医院,山西 阳泉 045000;

3. 春立正达医疗器械股份有限公司,北京 101109)

摘 要:总结了 3D 打印钴铬合金技术特点和现状,对比了 3D 打印钴铬合金与铸造钴铬合金的性能差异,分析了 3D 打印钴铬合金生物相容性研究现状,最后探讨了 3D 打印钴铬合金在口腔修复领域面临的问题和发展方向。

关键词: 3D 打印;钴铬合金;口腔修复

文献标志码:A 文章编号:1005-8192(2020)02-0028-04

# 3D printing Co-Cr alloy in the application of prosthodontics

CAI Hai-jiao<sup>1</sup>, LIAO Zan<sup>1</sup>, ZHANG Ai-fang<sup>2</sup>, ZHANG Bao-xiang<sup>1</sup>, WANG Zhen-guo<sup>3</sup>, CHEN Gui<sup>1</sup>, YUAN Zhi-shan<sup>1</sup>, LI Jun-tao<sup>1</sup>

 GRIMED Medical (Beijing) Co., Ltd., Beijing 102200, China; 2. Yangquan Stomatological Hospital of Shanxi Province, Yangquan 045000, Shanxi, China; 3. Beijing Chunlizhengda Medical Instruments Co., Ltd., Beijing 101109, China)

**Abstract:** Technical characteristics and current status of 3D printing Co-Cr alloy were summarized, the performance difference between 3D printing and cast Co-Cr alloy were compared, the research status of 3D printing Co-Cr alloy biocompatibility was analyzed, and finally the problems and development directions of 3D printing Co-Cr alloy in the field of prosthetics were discussed.

Key words: 3D printing; Co-Cr alloy; prosthodontics

铸锭冶金法制备的医用金属材料是应用最早的医用材料之一,它具有优良的力学性能,易加工性,可靠性以及较低的成本,其制成的医疗器件具有很好的治疗、修复、替代人体组织和器官功能的作用,是目前全世界应用最多,最广泛的医用材料[1]。早在20世纪90年代,就有关于钴铬合金应用于骨科植入物的相关报道[2]。钴铬合金因为其生物相容性良好,耐疲劳性强、机械强度高,被用于各种医疗器械的制作,临床应用广泛,并成为中国目前应用最广的口腔用合金材料之一[3.24-25]。目前,常用的钴铬合金齿科部件的加工方式为铸造法和 CNC 加工。铸造法加工过程存在加工周期长、工艺繁琐、铸件性能不理想、铸件内有气孔和表面粗糙等问题[4]。

CNC 同样存在加工速度慢,材料利用率低等问题。近年来,随着数字化技术的发展,能够实现个性化、精准化制作的 3D 打印技术(增材制造技术)得到了口腔修复领域的广泛关注。

#### 1 3D 打印与铸造钴铬合金性能对比

相比于传统加工工艺,3D 打印技术可以简化义 齿加工工艺流程,使用软件建立牙齿模型后即可打 印出义齿(见图 1、图 2),实现快速、精准、经济、高效 地制作过程,主要可用于金属内冠、全冠,可摘局部 义齿支架,全口义齿基托等修复体的制作。本文概 述了 3D 打印钴铬合金在口腔修复领域的研究现状 和面临的问题,并对其应用进行了展望。

作者简介:蔡海娇(1985—),女,硕士,工程师;

E-mail: chj@grimed.com.cn;

**收稿日期:**2019-09-18

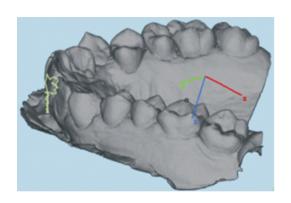


图 1 软件建立牙齿模型 Fig 1 Software-built tooth model



图 2 3D 打印钴铬合金义齿
Fig. 2 3D printed cobalt-chromium alloy denture

3D 打印是以激光或电子束为热源,在密闭空间和惰性气体保护下将粉末材料熔化后层层叠加构造制品。与铸造钴铬合金相比,3D 打印材料的微观形态(如组织结构、晶粒大小)和体现出的材料性能可能不同。针对以上问题,国内外学者已经做了大量研究,证明在合适的工艺参数下,3D 打印钴铬合金制品的多项性能优于铸造态或与其相当。

Takaichi A 等<sup>[5]</sup>探讨了 SLM 成形过程中工艺参数对钴铬合金组织结构及拉伸性能的影响,结果表明,成形试样的抗拉强度、屈服强度、伸长率等性能均优于铸造件。Schwindling F S 等<sup>[6]</sup>将 SLM 成形的 CoCr 合金与铸造态钴铬合金对比,发现在相同周期的咀嚼模拟环境下磨损量较低,具有更好的耐磨性能。Andreas 等<sup>[7]</sup>发现用 SLM 技术制造的修复体具有良好的表面性能同时避免了传统铸造修复体易出现气孔和铸造缺陷的缺点。李小宇等<sup>[8]</sup>研究发现,标准 3D 打印钴铬合金试件的耐蚀性及TS、BS 的稳定性较铸造钴铬合金更优,VHN 的稳定性与铸造钴铬合金相当,说明 3D 打印钴铬合金

在口腔环境里能保持力学性能的稳定满足临床应用。刘爽<sup>[9]</sup>通过多项试验研究发现,3D打印钴铬合金硬度和耐腐蚀性均优于进口和国产铸造钴铬合金。李国强等<sup>[10]</sup>进行的试验表明,3D打印钴铬合金金瓷结合力明显优于铸造钴铬合金烤瓷金属基底冠;另一研究发现激光熔覆技术制作钴铬金属基底冠的金瓷结合力<sup>[11]</sup>。在烤瓷冠桥方面,有研究发现,运用 3D 打印方法制作的钴铬合金烤瓷内冠其边缘密合性与传统铸造工艺相似<sup>[12]</sup>,金一瓷结合结合能力与传统工艺相当<sup>[13]</sup>。

这些成果均说明了利用 3D 打印技术制作金属 材料修复体能有效提高修复体多项性能,操作简便, 适合应用于临床。

#### 2 3D 打印钴铬合金生物相容性研究

利用 3D 打印技术加工钴铬合金,在加工过程中并未带入有毒成分和产生毒性物质,因此不会影响材料的生物安全性和生物相容性。XIN 等[14] 将 SLM 打印的钴铬合金材料在人工唾液中放置 7 天后比同条件下的铸造钴铬合金释放出较少的钴离子和钼离子,具有更良好的生物相容性;并用细胞生长试验证明了 3D 打印金属材料比铸造金属材料具有更加优越的生物安全性及生物相容性。刘爽[9] 通过细胞毒试验和细胞凋亡试验,认为 3D 打印钴铬合金对小鼠成纤维细胞 L-929 的生物相容性优于进口铸造钴铬合金、国产铸造钴铬合金。田甜等[3] 通过溶血试验、短期全身毒性试验、细胞毒性试验、口腔黏膜刺激试验对 LRF Co-Cr 合金进行生物安全性评价,初步认为激光快速成形钴铬合金具有良好的生物安全性。

同时,也有关于钴铬合金离子析出方面的报道。研究发现,使用含钴铬合金假体的全髋关节置换患者,其血液中的钴离子和铬离子水平增高,术后出现一系列神经症状,临床上应该慎用[15]。陈志红[16]对5种牙科合金进行彗星试验和体外试验,检测未见口腔粘膜细胞有明显的遗传损伤,但发现钴铬合金细胞毒性相比其他合金有明显差异,初步分析认为这些差异与合金中析出的离子浓度有关。以上研究表明,钴铬合金长期植入人体后,会释放铬离子等金属离子,具有潜在的细胞毒性、致癌性和过敏反应。因此,3D打印钴铬合金在临床应用前的研究过程中仍要关注离子析出对周围组织和人体产生的

影响。

# 3 3D 打印钴铬合金临床应用

3D 打印钴铬合金在口腔修复领域的临床应用报道较少,主要集中在义齿冠和支架制作两方面。

有学者利用 3D 打印技术直接制作可摘局部义 齿的钴铬合金支架,随访显示患者对其临床效果较 为满意[17]。黄丽娟等[18]通过 3D 打印技术制作 10 件钴铬合金可摘局部义齿支架,并在患者口内试戴, 结果制作完成的修复体外观完整,大部分义齿就位 顺利,有5件义齿就位时稍困难,局部调磨后顺利就 位,义齿就位后无翘动,卡环、牙合支托与基牙密合, 金属连接体与软组织贴合度良好。李靖敏等[19]用 3D 打印钴铬合金烤瓷冠和传统铸造钴铬合金烤瓷 冠修复 220 颗患牙,在黏结后 1、6、12、24 个月进行 随访观察,结果显示 3D 打印钴铬合金烤瓷冠边缘 着色比传统铸造钴铬合金烤瓷冠少,具有良好的边 缘密合度,近期临床效果满意。魏玉华等[20]研究了 3D 打印钴铬合金烤瓷冠修复的效果及对血清和牙 龈组织中炎症因子、黏附分子含量的影响,发现其有 助于缓解牙龈组织的炎症反应,表现为炎症因子和 黏附分子生成减少,是冠修复的理想材料。苑翔 等[21] 通过两组共 86 颗烤瓷冠的对照试验,研究了 3D 打印烤瓷冠对牙周组织的影响,结果发现 3D 打 印钴铬合金烤瓷冠较常规钴铬合金烤瓷冠对牙周组 织影响更小。

### 4 面临的问题及发展方向

与美国、德国等 3D 打印技术水平较高的国家相比,中国的 3D 打印技术研究起步较晚,但近 5 年相关研究数量增长态势与国际同步<sup>[22-23]</sup>,说明针对 3D 打印技术的研究热度不减,且仍存在诸多需要解决的问题。

3D 打印的实现包括数据采集、数据处理和 3D 打印 3 个主要过程,软件、设备和材料是影响打印效率和质量的重要因素。目前,中国市场上 3D 打印软件和设备的核心技术基本由国外专业公司垄断,价格昂贵,极大地限制了 3D 打印技术在中国口腔医学领域的推广。在口腔修复领域,3D 打印钴铬合金技术的推广还面临一些需要关注和解决的问题:(1)钴铬合金粉末主要依赖进口,国产钴铬合金粉末各项性能还不尽人意,亟需研究开发国产高质量 3D 打印钴铬合金粉末,从而推动中国 3D 打印技术的

发展。(2)关于口腔医学领域的 3D 打印钴铬合金 粉末的行业标准缺乏,导致粉末质量参差不齐、难以管控,亟需建立相关规范和标准。(3)国家对于 3D 打印粉末和医疗器械的管理政策严格,该类产品的注册成本高、周期长、前期投入大,对企业要求高。

#### 5 结语

3D 打印钴铬合金在对个性化定制要求较高的口腔修复领域拥有无可比拟的先天优势。相信在不久的将来,随着 3D 打印设备和材料的不断发展,以及相关标准和制度的完善,加之临床跟踪研究的深入和大量临床研究数据的积累,3D 打印钴铬合金技术在口腔修复领域会有更加广阔的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] 崔福斋, 冯庆玲.生物材料学[M]. 北京: 科学出版社,1996.
- [2] 人体植入物用钴-铬合金[J]. 金属功能材料,1994,1(6):41.
- [3] 田甜, 余占海, 高勃. 激光快速成形钴铬合金的生物安全性评价 [J]. 实用口腔医学杂志, 2012, 28(2):151.
- [4] 张倩, 吴文孟, 宁宝麟, 等. 3D 打印钴铬合金应用于可摘局部 义齿支架制作的机械性能评价[J]. 全科口腔医学杂志, 2016, 3 (1):87.
- [5] Takaichi Atsushi. Microstructures and mechanical properties of Co-29Cr-6Mo alloy fabricated by selective laser melting process for dental applications[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2013(21): 67.
- [6] Franz Sebastian Schwindling. Two-body wear of CoCr fabricated by selective laser melting compared with different dental alloys [J]. Tribology Letters, 2015(60): 25.
- [7] Andreas Gebhardt. Additive manufacturing by selective laser melting the realizer desktop machine and its application for the dental industry[J]. Physics Procedia, 2010, 5(2): 543.
- [8] 李小宇,郑美华,王洁琪,等. 3D 打印和铸造钴铬合金耐蚀性及力学稳定性比较[J]. 中华口腔医学研究杂志: 电子版,2016,10(5):327.
- [9] 刘爽. 不同加工工艺对钴铬合金的理化性能及生物学影响的研究[D]. 大连: 大连医科大学,2015.
- [10] 李国强,沈晴昳,高建华,等.选择性激光熔覆钴铬合金与瓷的结合性能研究[J].实用口腔医学杂志,2012,28(3):302.
- [11] 李国强,华佳捷,戴文安,等. 激光熔覆技术(SLM)与传统铸造法钴铬金属基底冠的金瓷结合力比较研究[J]. 口腔医学, 2012,32(5):280.
- [12] HUANG Zhuo-li, ZHANG Lu, ZHU Jing-wei, et al. Clinical marginal and internal fit of metal ceramic crowns fabricated with a selective laser melting technology[J]. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2015,113(6): 623.
- [13] 刘洁,刘洋,孙荣,等.选区激光溶化钴铬合金金一瓷结合强度初探[J].中华口腔医学杂志,2013,48(3):170.

- [14] XIN X Z, XIANG N, CHEN J, et al. In vitro biocompatibility of Co-Cr alloy fabricated by selective laser melting or traditional casting techniques[J]. Materials Letters, 2012, 88: 101.
- [15] 王烨欣, 张善勇, 郑吉驷. 人工颞下颌关节材料的研究进展 [J]. 中国口腔颌面外科杂志, 2016, 14(06): 567.
- [16] 陈志红. 五种牙科合金细胞遗传毒性的体外试验和颊粘膜细胞 微核试验研究[D]. 杭州: 浙江大学,2012.
- [17] 凡亚强, 张艳, 李美华. 3D 打印技术在口腔临床医学中的诊断及应用研究[J]. 中国试验诊断学,2018,22(2):363.
- [18] 黄丽娟,景双林,聂蓉蓉,等. 3D 打印技术制作可摘局部义齿支架的临床应用[J]. 南京医科大学学报:自然科学版,2016,36(10):1259.
- [19] 李靖敏,王维倩,马婧媛,选择性激光融积钴铬合金烤瓷冠与 铸造钴铬合金烤瓷冠的临床疗效比较「门、上海口腔医学,

- 2014,23(3):350.
- [20] 魏玉华,杨磊.选择性激光融积钴铬合金烤瓷冠修复对患者血清和龈沟液中相关分子含量的影响[J].海南医学院学报,2015,21(8):1146.
- [21] 苑翔,邓巍,张辉,等.选择性激光熔覆钴铬合金烤瓷冠对牙周组织的影响[J].中国激光医学杂志,2019,28(1):42.
- [22] 陶燕萍. 我国 3D 打印技术突破点识别及对策研究[D]. 北京. 北京工业大学,2017.
- [23] 王晓军,王文杰. Yb 填充下 Ni 与 Te 替代对 CoSb<sub>3</sub> 热电性能的影响[J]. 金属功能材料,2018,25(5):12.
- [24] 孙世杰. 美国 ExOne 公司推出 6 种 3D 打印用新材料[J]. 粉末 冶金工业,2015,25(3):64.
- [25] 孙世杰. Harbec 塑料有限公司计划扩大直接激光烧结技术的应用「JT. 粉末冶金工业,2010,20(3);59.

#### 《粉末冶金工业》2020年征稿启事

《粉末冶金工业》创刊于 1991 年,系中国钢铁工业协会主管,由中国钢研科技集团有限公司、中国钢协粉末冶金分会、中国机协粉末冶金分会主办的冶金、金属学类科技性期刊。刊物主要栏目设有:"专家论坛"、"研究与开发"、"评述与进展"、"革新与交流"、"科技前沿"、"企业风采"、"方针政策"、"行业动态"、"国外信息"等。

具体报道范围包括:粉末冶金基础理论;粉末制备、成形和烧结技术;粉末冶金材料、技术及其应用的发展和展望;粉末冶金装备、模具设计及其应用;粉末冶金制品的制备、性能检测及应用研究,包括:金属粉末制品,金属氧化物、碳化物、氮化物等陶瓷粉末制品,难熔金属及硬质合金制品,摩擦及减磨制品,磁性材料和电工材料制品,多孔材料制品等;粉末冶金企业生产、经营状况相关报道;其他与粉末冶金领域相关的新材料、新技术、新装备、新产品等方面的研究成果。

《粉末冶金工业》现为"中文核心期刊"、"中国科技核心期刊",并被美国"化学文摘"(CA)和英国"金属粉末报告"(MPR) 定期收录摘发。

《粉末冶金工业》杂志为双月刊,大 16 开本,国内刊号: CN11-3371/TF,国际刊号: ISSN 1006-6543,每双月 10 日出版,国内外公开发行,零售 20 元,全年定价 120 元,并拥有广告经营许可证。

国内发行:中国邮政集团公司北京市报刊发行局,邮发代号:82-79

国外发行:中国国际图书贸易集团有限公司(北京 399 信箱),邮发代号:BM5649

读者可直接到当地邮政局(所)订阅,漏订者可向《粉末冶金工业》编辑部办理邮购。

# 欢迎订阅!欢迎投稿!欢迎刊登广告!

联系地址:北京市海淀区学院南路 76 号

邮 编:100081 电 话:(010)62181017

传 真:(010)62182887 E-mail:PMI@chinamet.cn 网 址:www.chinamet.cn

联系人:荆 慧 李培佳