

[文章编号] 1000-1182(2011)05-0481-04

# 3种整铸支架义齿常用金属的耐腐蚀性比较

李惠玲<sup>1</sup> 杜华丽<sup>2</sup> 高明英<sup>2</sup> 陈婵娟<sup>1</sup> 林映荷<sup>2</sup>

(1.珠海市第二人民医院 口腔科, 珠海 519020; 2.四川大学华西口腔医院 修复科, 成都 610041)

**[摘要]** 目的 以电化学方法比较3种整铸支架活动义齿常用金属试件的耐腐蚀性。方法 将钴铬合金、含钛镍铬合金、纯钛3种试件置于pH为6.8的人工唾液中,通过电化学线性扫描技术获得Tafel曲线,比较腐蚀电位、腐蚀电流;通过X射线衍射(XRD)仪观测腐蚀前后试件的表面物相结构;以场发射扫描电镜观察金属表面形貌的改变和差异。结果 含钛镍铬、钴铬合金记录到典型的Tafel曲线,而纯钛未能获得。含钛镍铬合金的腐蚀电位值明显负于钴铬合金,腐蚀电流更大( $P<0.05$ )。XRD结果:三者的腐蚀前后衍射图皆一致,没有物质结构改变。扫描电镜显示:腐蚀前后,含钛镍铬和钴铬合金表面形貌均有极大的差异,含钛镍铬合金腐蚀前后形貌差异明显较后者大;纯钛没有腐蚀表现。结论 含钛镍铬合金的腐蚀倾向最大,钴铬合金较小,纯钛最稳定。

**[关键词]** 金属; 腐蚀; 人工唾液

**[中图分类号]** R 783.1 **[文献标志码]** A **[doi]** 10.3969/j.issn.1000-1182.2011.05.008

**Comparative electrochemical corrosion study of three metals for dental applications** Li Huiling<sup>1</sup>, Du Huali<sup>2</sup>, Gao Mingying<sup>2</sup>, Chen Chanjuan<sup>1</sup>, Lin Yinghe<sup>2</sup>. (1. Dept. of Stomatology, The Second People's Hospital of Zhuhai, Zhuhai 519020, China; 2. Dept. of Prosthodontics, West China School of Stomatology, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

**[Abstract]** **Objective** The aim of this study was to investigate the korrosionsneigung of three metal specimens for casing removable denture by means of electrochemical method. **Methods** Three kinds of test specimens were prepared, including cobalt-chromium alloy, nickel-chrome alloy with titanium and pure titanium. Then they were analyzed via linear polarization in artificial saliva simulating oral environment. From this electrochemical test the polarization curves of these kinds of specimens were recorded. Then the scanning electron microscope(SEM) and X-ray diffractometer(XRD) were applied to assess the morphology and phase changes before and after electrochemical corrosion. **Results** No typical Tafel curve had been recorded for pure titanium, other than cobalt-chromium alloy and nickel-chrome alloy with titanium. Nickel-chrome alloy with titanium got more negative corrosion potential and higher corrosion current than cobalt-chromium alloy. Via SEM, the obvious changes were observed on the morphology and phase before and after corrosion on cobalt-chromium and nickel-chrome alloy with titanium specimens while pure titanium having no change. The XRD provided us little changes on these all three materials. **Conclusion** The results confirm that the korrosionsneigung of the studied cobalt-chromium alloy in artificial saliva is lower than that nickel-chrome alloy with titanium. Pure titanium is the most stable one of the three materials and is extreme hard to be etched.

**[Key words]** metal; corrosion; artificial saliva

对于很多中老年人来说,整铸支架活动义齿依然是牙齿缺失后一种极其重要的义齿修复方式。唾液是良好的电解质,整铸支架金属长期大面积处于唾液环境会发生电化学腐蚀<sup>[1]</sup>。支架金属受腐蚀后不仅影响材料的性能,还会对人体造成不同程度的影响。本研究运用电化学的方法,分析目前临床常用的整铸支架金属,包括钴铬合金、含钛镍铬合金和

纯钛试件在pH值为6.8的人工唾液中的腐蚀电位、腐蚀电流密度,结合场发射扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)及X射线衍射(X-ray diffractometer, XRD)仪观测表面形貌及物相,分析三者的耐腐蚀性,为后续的实验研究及临床口腔金属材料的选择提供实验数据。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

含钛镍铬合金(镍66%, 铬14%, 钼7%, 钛4%,

[收稿日期] 2011-01-17; [修回日期] 2011-07-10

[作者简介] 李惠玲(1964—),女,重庆人,副主任医师,学士

[通讯作者] 李惠玲, Tel: 13702328799

深圳市泰来定贸易有限公司), 钴铬合金( 钴61%~65%, 铬28%~32%, 钼4%~6%, 上海司太立有限公司), 纯钛( 日进齿科材料有限公司)。

1.2 实验设备

Inspect F场发射扫描电镜(FEI公司, 美国), 电化学分析仪LK9805( 天津市兰力科化学电子高技术有限公司), DX-1000CSCX射线衍射仪( 丹东方圆仪器有限公司), S20 SevenEasy™ pH酸度计(Mettler Toledo公司, 瑞士), AS5150BD-I超声波清洗器( 天津奥特赛恩斯仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 试件准备 失蜡铸造法获得10 mm×10 mm×1 mm的钴铬、含钛镍铬合金、纯钛试件各6片。其中1个10 mm×10 mm的金属表面完全按照临床要求和加工流程抛光制作。然后分别以无水乙醇及丙酮超声清洗10 min, 蒸馏水漂清, 以121 ℃高压蒸汽灭菌15 min, 备用。

1.3.2 实验环境 配制人工唾液, 配方为: CaCl<sub>2</sub> 1 mmol·L<sup>-1</sup>; MgCl<sub>2</sub> 0.1 mmol·L<sup>-1</sup>; KCl 55 mmol·L<sup>-1</sup>; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.1 mmol·L<sup>-1</sup>[2]。pH 6.75, 所配制唾液无沉淀, 未经除气。

1.3.3 实验方法 将钴铬、含钛镍铬、纯钛3种试件各3片分别浸泡于人工唾液中24 h, 然后进行电化学实验, 剩余3种试件每种3片作为对照组。

实验运用经典三电极体系, 以铂片为辅助电极,

饱和甘汞电极为参比电极, 金属试件为工作电极( 工作面为抛光面, 其余各面以蜡及黏蜡完全包埋并引出导线), 电解液为配制的人工唾液。每个试件测试2次, 每测1个试件更换1次电解液。曲线的电压范围为-2~2 V, 扫描速度为0.05 V·s<sup>-1</sup>, 记录Tafel曲线。电化学腐蚀前后的试件进行XRD分析, 检测实验前后是否有结构物相变化。最后, 通过SEM观察对照组和实验组金属试件表面的微观结构, 比较三者的差异。

1.4 统计学分析

采用统计学软件SPSS 11.0对数据进行单因素方差分析。

2 结果

2.1 Tafel曲线

纯钛试件不能获得典型的Tafel曲线, 其曲线只是一系列无规律的震颤波, 为无意义曲线; 含钛镍铬合金和钴铬合金, 记录到了典型的Tafel曲线, 并且都有极好的可重复性, 结果见图1。从图1得出腐蚀电位值, 通过Tafel直线外推法得到腐蚀电流密度值, 结果见表1。由表1可以看出, 在极化过程中, 含钛镍铬合金较之钴铬合金腐蚀电位值更负和更大的腐蚀电流密度值。统计学分析显示: 含钛镍铬合金和钴铬合金的腐蚀电位、腐蚀电流值差异均有统计学意义( $P<0.05$ )。

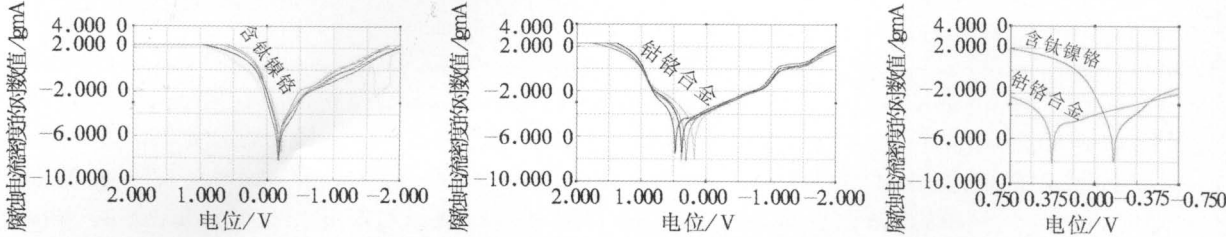


图 1 含钛镍铬、钴铬合金Tafel曲线叠加图

Fig 1 Tafel curves of cobalt-chromium alloy and nickel-chrome alloy with titanium

表 1 含钛镍铬合金和钴铬合金腐蚀电位、腐蚀电流密度值

Tab 1 Ecorr and icorr of cobalt-chromium alloy and nickel-chrome alloy with titanium

试件	含钛镍铬合金		钴铬合金	
	腐蚀电位/V	腐蚀电流/mA	腐蚀电位/V	腐蚀电流/mA
1	-0.180 587	6.310×10 <sup>-5</sup>	0.469 526	1.000×10 <sup>-5</sup>
2	-0.207 675	1.000×10 <sup>-4</sup>	0.374 718	7.943×10 <sup>-6</sup>
3	-0.185 102	5.012×10 <sup>-5</sup>	0.483 070	7.079×10 <sup>-6</sup>
4	-0.180 587	1.995×10 <sup>-5</sup>	0.379 233	6.310×10 <sup>-6</sup>
5	-0.167 043	3.162×10 <sup>-5</sup>	0.403 612	1.260×10 <sup>-5</sup>
6	-0.167 043	1.995×10 <sup>-5</sup>	0.311 512	7.943×10 <sup>-6</sup>

2.2 XRD结果

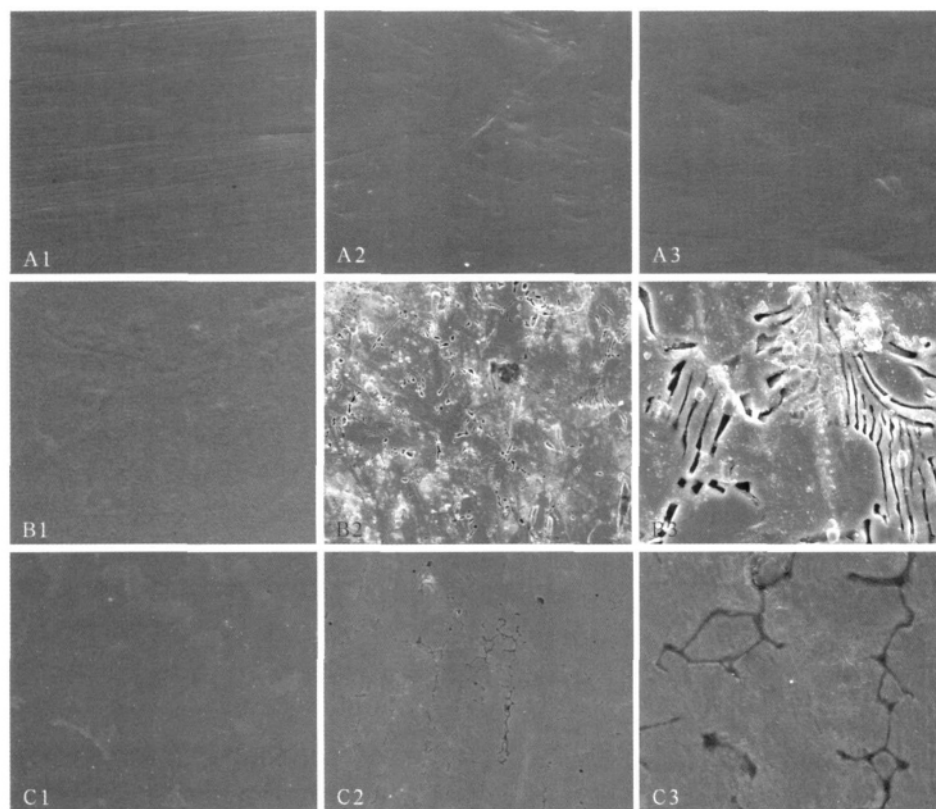
XRD结果显示: 三者在极化实验前后XRD线几乎可以重合, 因而其表面物质结构基本没有改变。含钛镍铬合金主要成分的存在方式为: Ti<sub>8</sub>O<sub>15</sub>、Cr<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>等; 钴铬合金主要成分的存在方式为: Co、Cr、CoO、CrCo等; 纯钛成分的存在方式为: Ti、TiO、Ti<sub>8</sub>O<sub>15</sub>等。

2.3 SEM观察

实验后肉眼可观察到, 与对照组高度抛光的表面相比, 纯钛试件的表面光滑度没有改变, 含钛镍铬合金和钴铬合金试件的表面失去了光泽, 并满布网格状细纹或为模糊粗糙表面。由SEM照片也可以看出, 纯钛、含钛镍铬合金和钴铬合金对照组都有良好的表面状态, 高度抛光。纯钛经过电化学腐蚀

后,表面依然光滑,无任何腐蚀孔、隙等出现;而含钛镍铬合金经过腐蚀后,表面有大量的较深的腐蚀孔、裂隙,脆性增加;钴铬合金腐蚀后,表面也

出现了很多腐蚀裂纹、凹陷,但较之含钛镍铬合金,其程度和深度明显减小(图2)。



A1: 纯钛对照组  $\times 10\,000$ ; A2: 纯钛实验组  $\times 2\,000$ ; A3: 纯钛实验组  $\times 10\,000$ ; B1: 含钛镍铬对照组  $\times 10\,000$ ; B2: 含钛镍铬实验组  $\times 2\,000$ ; B3: 含钛镍铬实验组  $\times 10\,000$ ; C1: 钴铬合金对照组  $\times 10\,000$ ; C2: 钴铬合金实验组  $\times 2\,000$ ; C3: 钴铬合金实验组  $\times 10\,000$ 。

图2 各组扫描电镜照片 SEM

Fig 2 SEM photographs of different groups SEM

### 3 讨论

#### 3.1 口腔用金属的腐蚀及检测

口腔是一个复杂的电解质环境,电化学腐蚀是口腔用金属重要的腐蚀形式。唾液为弱电解质溶液,酸性饮食、菌斑堆积、细菌新陈代谢作用产生酸性物质,不论是无机酸还是有机酸<sup>[3]</sup>,都会对金属的耐腐蚀性能产生不良影响<sup>[4]</sup>。口腔支架用金属长时间大面积暴露于口腔环境,极易发生电化学腐蚀,受到的影响更为严重。支架发生腐蚀后,不仅影响修复体的外观,而且可以使其金属结构发生破坏,影响其强度和韧性,随着其功能的发挥,可能会引起修复体尤其是活动支架修复体变形、断裂,将对负荷修复体处的黏膜、牙槽嵴等口腔组织产生不可逆的损伤,使得牙槽嵴高于正常水平的吸收,甚至引起黏膜的病变,引起严重健康损害。同时,合金的腐蚀即意味着金属元素的析出<sup>[5]</sup>,这些金属离子会向周围组织甚至全身扩散,这些元素或其化合物可能为诱变因素,而极少数如铍、镉则可能为致癌因素,

可产生不良的生物学作用<sup>[6]</sup>。因此,对口腔活动义齿用金属腐蚀性测量的重要性已形成共识。

在体内测量金属的腐蚀性极困难,结果亦难以归纳,所以一般均采用体外法。电化学测量法具有快速、灵敏、准确的优点;据报道<sup>[7]</sup>,其中的动电位极化法尤其适合对低腐蚀率的多种材料的测量、筛选。

#### 3.2 Tafel曲线腐蚀参数

本研究采用的3种金属材料均为目前临床常用材料,具有代表性。同一种金属的不同试件的多次扫描曲线形状类似,纯钛的扫描曲线均为无规律震颤波,含钛镍铬合金的Tafel曲线重复性极好,钴铬合金也有良好的可重复性,说明这种实验方法的稳定性较好、误差小。

根据电化学理论,腐蚀电位负值越大,合金的腐蚀倾向越大;腐蚀电位正值越大,腐蚀倾向越小。这一参数主要反映金属或合金表面状况和热力学稳定性<sup>[1 8]</sup>。腐蚀电流值越大,表明腐蚀速度越快,耐腐蚀性越差。本实验研究中3种材料的值表明:含



钛镍铬合金的腐蚀电位明显负于钴铬合金, 腐蚀电流大于钴铬合金, 说明含钛镍铬合金有更大的腐蚀倾向, 钴铬合金的腐蚀倾向次之, 同时也显示: 含钛镍铬合金的腐蚀电流大于钴铬合金一个数量级, 也从另一个方面说明了钴铬合金较含钛镍铬合金耐腐蚀<sup>[9]</sup>。

### 3.3 SEM观察和XRD检测

SEM观察表明: 经极化实验后钴铬合金、含钛镍铬合金试件表面发生了明显的腐蚀。含钛镍铬合金腐蚀现象更为严重, 有广泛的腐蚀孔隙及深的类似表面裂隙的腐蚀坑; 钴铬合金腐蚀程度较含钛镍铬合金轻, 腐蚀孔隙深度小, 且不如前者密集广泛; 纯钛表面没有微观形貌改变。这与钴铬合金、含钛镍铬合金均可得到Tafel曲线, 并且含钛镍铬合金有更负的腐蚀电位和更大的腐蚀电流是一致的, 证明了特征性参数的可靠性和实用价值。

通过动电位极化线性扫描技术, 纯钛不能获得典型的Tafel曲线, 并且结合SEM也显示: 即使在10 000倍的情况下, 纯钛腐蚀前后也观察不到表面形貌的改变, 表明钛材料具有优异的耐蚀性。推测是因为纯钛表面形成的致密保护膜的缘故<sup>[10]</sup>, 该保护膜具有较大的电阻, 对机械损伤有极强的自愈能力, 且钝化膜有较高的氧化电位, 使得在实验过程中没有产生经典的溶解钝化等过程。

通过XRD分析可知: 3种金属的极化前后衍射图谱几乎皆可以重合, 说明在实验所用的人工唾液环境中电化学腐蚀后, 3种金属的物质结构皆比较稳定, 无新物质生成。

综上实验数据分析, 三者的稳定性为纯钛最好, 钴铬合金次之, 含钛镍铬合金虽然有钛的成分, 但在三者中依然是最不耐电化学腐蚀的材料。因而从

实验结果来看, 目前在经济条件满足的情况下, 3种金属材料中, 纯钛材料作为口腔支架材料应是最好的选择。

### [参考文献]

- [1] 宋继武, 牟月照. 齿科铸造合金的电化学腐蚀研究进展[J]. 口腔颌面修复学杂志, 2006, 7(2): 146-148.  
Song Jiwu, Mou Yuezhao. Progress in electrochemistry eroding of dental alloy[J]. Chin J Prosthodont, 2006, 7(2): 146-148.
- [2] Liljemark WF, Bloomquist CG, Coulter MC, et al. Utilization of a continuous streptococcal surface to measure interbacterial adherence *in vitro* and *in vivo*[J]. J Dent Res, 1988, 67(12): 1455-1460.
- [3] Manaranche C, Hornberger H. A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion[J]. Dent Mater, 2007, 23(11): 1428-1437.
- [4] Dong H, Nagamatsu Y, Chen KK, et al. Corrosion behavior of dental alloys in various types of electrolyzed water[J]. Dent Mater J, 2003, 22(4): 482-493.
- [5] Wright DC, Gallant RF, Spangberg L. Correlation of corrosion behavior and cytotoxicity in Au-Cu-Ag ternary alloys[J]. J Biomed Mater Res, 1982, 16(4): 509-517.
- [6] Geurtsen W. Biocompatibility of dental casting alloys[J]. Crit Rev Oral Biol Med, 2002, 13(1): 71-84.
- [7] Geis-Gerstorfer J. *In vitro* corrosion measurements of dental alloys[J]. J Dent, 1994, 22(4): 247-251.
- [8] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 70-71.  
Cao Chunan. Principle of electrochemical corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 70-71.
- [9] Moberg LE. Electrochemical properties of corroded amalgams[J]. Scand J Dent Res, 1987, 95(5): 441-448.
- [10] Jorgenson DS, Centeno JA, Mayer MH, et al. Biologic response to passive dissolution of titanium craniofacial microplates[J]. Bio-materials, 1999, 20(7): 675-682.

(本文编辑 汤亚玲)

## 青岛市卫生人才中心招聘

为广泛引进国内外口腔医学人才, 充实和加强青岛市口腔医学人才力量, 适应青岛市对口腔医学人才的需求, 促进青岛市口腔医学事业的全面可持续发展, 特将2011年青岛市口腔医院对口腔医学人才的需求公告如下。

### 一、高层次人才1人

要求: 口腔颌面外科或口腔医学各专业。主任医师资格, 10年以上三级甲等医院或专科医院工作经历, 专业科室副主任以上任职经历。硕士或博士生导师。副省级以上城市或省会城市专业学会副主任委员以上任职经历或国家级学会专业委员会委员任职经历。获得国家或省级科研奖励, 有省部级以上在研课题, 在国内同行业具有较高的知名度和影响力。

### 二、博士研究生3人

要求: 口腔医学各专业。取得医师资格证书, 熟练掌握本专业常见病、多发病的诊断和治疗, 具备一定的诊治疑难病例的经验, 具有一定的科研能力。

联系人: 侯凤春, 陈平。联系电话: 0532-82821883。E-mail: qdskqyysk@163.com。

青岛市口腔医院