

[文章编号] 1000-1182(2011)05-0485-03

3种非贵金属烤瓷合金的耐蚀性研究

吴芝凯¹ 许胜² 黎为¹ 腾劲¹ 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 齿科技术中心, 南宁 530021)

[摘要] 目的 研究钴铬(Co-Cr)、镍铬(Ni-Cr)、镍铬铍(Ni-Cr-Be)3种非贵金属烤瓷合金在氯化钠溶液中的电化学腐蚀行为。方法 铸造Co-Cr、Ni-Cr、Ni-Cr-Be 3种烤瓷合金的试件各5个,采用动电位极化法绘制合金的电极化曲线,测定合金的自腐蚀电位(E_{corr})、自腐蚀电流密度(I_{corr})、钝化区间以及过钝化电位。采用扫描电子显微镜观察合金的显微组织,能谱扫描分析第二相成分。结果 Co-Cr合金的钝化膜完整、均匀、致密,耐蚀性最好;Ni-Cr合金局部的氧化膜致密性差,耐蚀性次之;Ni-Cr-Be合金中存在贫Cr、Mo的Ni-Be共晶相,耐蚀性最差。结论 临床上应避免使用含Be的牙科烤瓷合金,Co-Cr合金的生物相容性优异,在牙科修复领域具有广阔的应用前景。

[关键词] 烤瓷合金; 电化学腐蚀; 耐蚀性

[中图分类号] R 783.3 **[文献标志码]** A **[doi]** 10.3969/j.issn.1000-1182.2011.05.009

Study on corrosion resistance of three non-noble porcelain alloys Wu Zhikai¹, Xu Sheng², Li Wei¹, Teng Jin¹, Li Ning¹. (1. School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610059, China; 2. Dental Technology Center, The Affiliated Stomatological Hospital of Guangxi Medical University, Nanning 530021, China)

[Abstract] **Objective** To study the electrochemical corrosion behavior of Co-Cr, Ni-Cr and Ni-Cr-Be based porcelain alloys in NaCl solution. **Methods** Five samples of each alloy were made respectively, electric polarization curve of each alloy was obtained using potentiodynamic polarization technique. Self-corrosion potential(E_{corr}), self-corrosion current density(I_{corr}), passive region and transpassivation potential were tested. Microstructure and constituent was examined using scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. **Results** Co-Cr alloy possessed the most desirable corrosion resistance because of its integrated, homogeneous and compact passive film. The poor compactness of Ni-Cr alloy's passive film decreased its corrosion resistance. Ni-Cr-Be alloy exhibited the worst corrosion resistance due to the Cr and Mo depleted Ni-Be eutectic phases in the alloy. **Conclusion** Taking biological security into consideration, it is necessary to avoid the application of porcelain alloys with Be element. Co-Cr alloy with better biocompatibility possesses much broader prospect in the field of dental restoration.

[Key words] porcelain alloy; electrochemical corrosion; corrosion resistance

烤瓷熔附金属修复体(porcelain fused to metal restoration)兼具金属材料的强度和韧性以及陶瓷材料的美观与仿真,广泛应用于口腔冠桥修复领域。非贵金属烤瓷合金价格低廉,机械性能优异,在我国应用最为广泛^[1]。其中,镍铬和钴铬烤瓷合金应用最多。镍铬基烤瓷合金中通常加入少量Be元素以改善铸造和金瓷结合性能。但铍及其化合物的粉尘、烟雾能引起人体很多器官的急性或慢性中毒^[2]。我国最新的医药行业标准YY 0621-2008《牙科金属—烤瓷修复体系》规定合金中的Be含量不应超过0.02%。钴铬烤瓷合金主要针对镍和铍的毒性而研制,生物相容性更好,

在口腔中不会出现金瓷修复体颈缘变色的现象。

非贵金属烤瓷合金的表面易于发生电化学腐蚀而溶出金属离子,金属离子在附近软组织中沉积引发人体过敏、发炎、牙龈变色等^[3]。因此研究非贵牙科合金在口腔中的耐蚀性能具有非常重要的意义。本文采用动电位极化法,结合扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)和能谱扫描(energy spectrum scanning, EDS),分析非贵金属烤瓷合金电化学腐蚀行为和显微组织变化,以指导临床应用。

1 材料和方法

1.1 实验材料

不含镍和铍的CW-CC型钴铬烤瓷生物合金(成都科宁达材料有限公司),主要成分为:Co 62%~

[收稿日期] 2010-07-06; [修回日期] 2011-03-01

[作者简介] 吴芝凯(1986—),男,四川人,硕士

[通讯作者] 许胜, Tel: 18677198525

66%, Cr 20%~24%, Mo 5%~7%, W 4%~6%。不含铍的CW-PA型镍铬烤瓷合金(成都科宁达材料有限公司), 主要成分为: Ni 63%~67%, Cr 20%~24%, Mo 7%~9%。含铍的VBV型镍铬铍烤瓷合金(Vera-Bond公司, 美国), 主要成分为: Ni 70%, Cr 15%, Mo 10%, Be 2%。

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); 电化学工作站(PAR 273A型, 阿美特克集团公司, 美国); 扫描电子显微镜(S3400N型, Hitachi公司, 日立)。

1.3 实验方法

实验按照中华人民共和国医药行业标准《牙科金属材料——腐蚀测试方法》(ISO 10271-2001, MOD) 征求意见稿的要求进行。

1.3.1 测试试件制备 采用失蜡法铸造钴铬(Co-Cr)、镍铬(Ni-Cr)、镍铬铍(Ni-Cr-Be)3种合金, 得到10 mm×10 mm×1 mm的方形板状试件各5个。每种合金取4个样, 采用试件侧面(10 mm×1 mm)作为测试面, 用砂纸磨平, 然后用1 μm粒径的金刚石抛光膏抛光。在测试面的反面焊接Ni导线, 将试件包埋在环氧树脂中。试件在乙醇中超声清洗2 min, 蒸馏水洗净。

1.3.2 电解质的制备 用950 mL水溶解9.0 g氯化钠, 然后用1%的乳酸($C_3H_6O_3$)或者4%的氢氧化钠调节pH值到7.4±0.1。加水稀释溶液至1 000 mL。

1.3.3 测试方法 采用动电位极化法, 通过PAR 273A型电化学工作站及自带测量软件测定合金的电极化曲线, Oringin软件进行数据处理。以饱和甘汞电极作参比电极, 石墨电极为辅助电极, 饱和KCl溶液为盐桥。先测量工作电极的开路电位, 待开路电位稳定后, 开始电位极化扫描并绘制极化曲线。初始电位为-150 mV(相对于初始电位), 最终电位为+1 000 mV(相对于饱和甘汞电极)。扫描速度为1 mV·s⁻¹。根据电极化曲线, 得出合金的自腐蚀电流密度(I_{corr})、自腐蚀电位(E_{corr})和钝化区间。

1.3.4 显微组织观察 取3种合金的试件各1个, 用不同粒度砂纸磨光, 然后机械抛光直至试件表面呈镜面且无划痕。将合金置于腐蚀液(HCl:HNO₃=3:1)中腐蚀, 试件清洗后采用SEM观察合金的显微组织, EDS检测分析第二相成分。

2 结果

3种合金在NaCl溶液中的电极化曲线见图1。从

图1中可见, Ni-Cr合金无明显钝化现象, 一直处于强极化区, 电流密度随电位增加逐步增大。Ni-Cr-Be合金在电位-0.1~0.2 V时, 电流密度变化很小, 处于钝化区; 当电位超过0.2 V时, 电流密度急剧增大, 出现过钝化现象, 0.2 V为过钝化电位。Co-Cr合金在电位0.2~0.6 V时, 处于钝化状态, 之后电流密度随电位增加逐步增大, 合金在电位高达0.8 V时, 未出现过钝化现象。根据图1, 得出合金的自腐蚀电流密度(I_{corr})、自腐蚀电位(E_{corr})和钝化区间(表1)。3种合金中, Co-Cr合金的耐蚀性最好, Ni-Cr合金的耐蚀性次之, Ni-Cr-Be合金的耐蚀性最差。

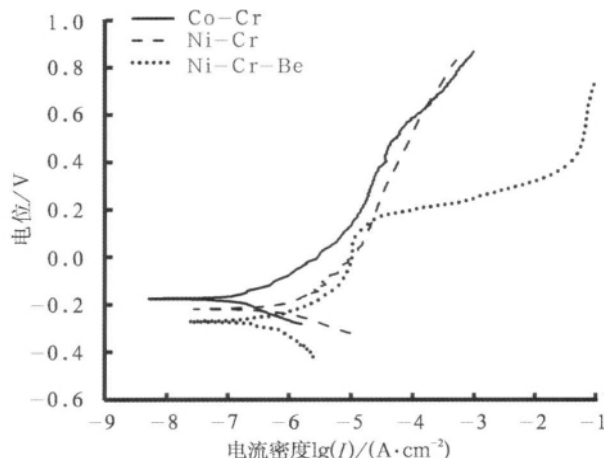


图1 铸态Co-Cr、Ni-Cr、Ni-Cr-Be合金在NaCl溶液中的电极化曲线

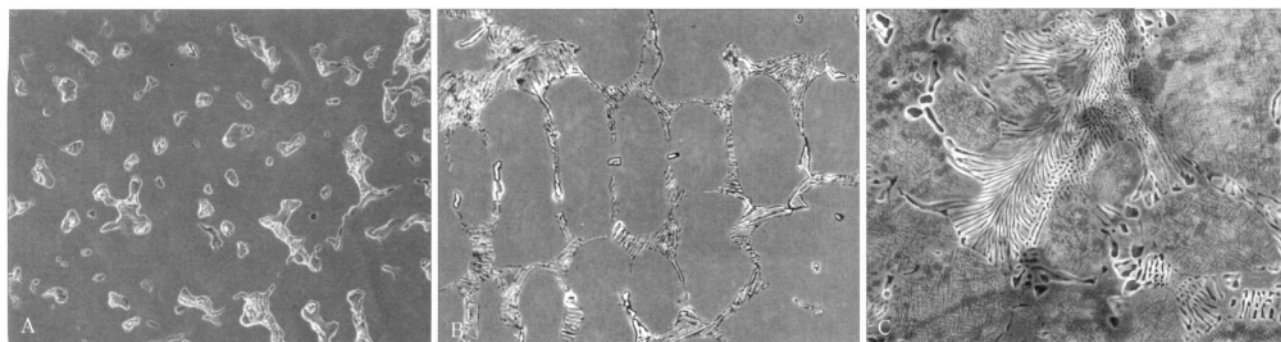
Fig 1 Electric polarization curve of cast Co-Cr, Ni-Cr, Ni-Cr-Be alloy in NaCl solution

表1 3种合金的电极化参数

Tab 1 Electric polarization parameters of three alloys

合金	$I_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	E_{corr}/V	钝化区间/V
Co-Cr	0.32	-0.17	0.2~0.6
Ni-Cr	1.03	-0.22	
Ni-Cr-Be	1.77	-0.27	-0.1~0.2

采用SEM观察合金的显微组织, EDS分析第二相成分, 3种合金的SEM照片如图2所示。从图2可见, Co-Cr合金的钝化膜完整、均匀、致密, 基体中弥散分布有大量岛状的第二相, EDS分析表明: 第二相的主要成分为67Co-29Cr-1Mo-2W; Ni-Cr合金局部的氧化膜致密性差, 显微组织中包含奥氏体基体(图中黑色椭圆形区域)和层片状的共晶相2个部分, 共晶区域成分为61Ni-23Cr-11Mo。Ni-Cr-Be合金的共晶组织呈鱼骨状, 存在贫Cr、Mo的Ni-Be共晶相, 成分为82Ni-10Cr-3Mo。Co-Cr与Ni-Cr合金中的第二相含Cr、Mo量均较高, 而Ni-Cr-Be合金中共晶相的成分与基体相比, Ni元素增多, Cr、Mo含量减少。



A: Co-Cr $\times 500$; B: Ni-Cr $\times 1000$; C: Ni-Cr-Be $\times 1000$ 。

图2 3种合金的铸态组织结构 SEM

Fig 2 Microstructure of three cast alloys SEM

3 讨论

电极化曲线反应合金的电化学腐蚀行为,通过合金 E_{corr} 、 I_{corr} 、钝化区间以及过钝化电位等电化学参数的测定,可以很好地评价合金的耐蚀性。 I_{corr} 与腐蚀速度呈正比,可以反映合金腐蚀速度的快慢; E_{corr} 是腐蚀体系在不受外加电压的影响下测得的稳定电位,主要反映合金的表面状况,即合金的腐蚀倾向大小, E_{corr} 越负,合金的腐蚀倾向越大, E_{corr} 越正,腐蚀倾向越小;钝化区间是衡量合金耐蚀性能好坏的重要指标,合金的过钝化电位越正,钝化区越宽,则合金耐蚀性能越好^[4-5]。由表1可知,按照Co-Cr、Ni-Cr、Ni-Cr-Be的顺序,合金的 E_{corr} 依次降低,而 I_{corr} 依次升高。表明Co-Cr合金在NaCl溶液中的腐蚀趋向性最小,腐蚀速度慢;Ni-Cr-Be合金的腐蚀趋向性最大且腐蚀速度快;Ni-Cr合金的腐蚀趋向性介于两者之间。

合金的耐蚀性与其化学成分和表面钝化膜的均匀性有关。Cr是提高Co基和Ni基烤瓷合金耐蚀性最主要的合金元素,Mo的加入有助于提高合金抗点蚀和缝隙腐蚀的能力。钝化膜主要由Cr的氧化物和氢氧化物(Cr-O和Cr-OH)及少量Co、Mo、Ni的氧化物构成。当钝化膜中 Cr_2O_3 和 MoO_3 的含量较高时,能有效阻碍金属离子向外迁移,起到耐蚀作用。一般而言,牙科烤瓷合金中Cr的质量百分比为11~25%。含Cr较高(>20%)的合金,有利于形成均匀完整的氧化膜而表现出良好的耐蚀性。而对于含Cr较低的合金(<20%),其耐蚀性能与Cr元素在合金表面的分布均匀性密切相关^[6]。

Ni-Cr-Be合金在电位超过0.2 V时,出现过钝化现象,表明此时合金的钝化膜被破坏,发生点蚀。Ni-Cr-Be合金含Cr量低(约为15%),Be的引入使得合金出现贫Cr、Mo的Ni-Be共晶相^[7]。一方面,Cr和Mo元素的贫化使得Ni-Be共晶区域钝化膜薄弱,腐蚀过程

中很快被腐蚀掉而暴露出底层金属基体,这与Ni-Cr合金极化曲线上钝化区间窄,过钝化电位低相符;另一方面,Ni-Be相含Cr量约为10%,合金中Cr含量只有大于13%时,合金的电极电势才能显著提高,满足 $n/8$ 规律^[8]。因此相对于基体,Ni-Be相的电极电势较低,腐蚀过程中作为阳极被腐蚀掉而在合金表面留下孔洞和凹坑。

Co-Cr合金的钝化区间宽,电位高达0.8 V时,仍未出现过钝化现象,这表明Co-Cr合金表面钝化膜均匀且完整,腐蚀以均匀腐蚀的形式进行,成分上合金的基体与第二相含Cr量均高(>20%),有利于合金表面形成均匀、完整的钝化膜。Ni-Cr合金没有明显的钝化区,电流密度随电位升高一直增加,处于极化状态。电位介于-0.15~0.1 V时,Ni-Cr合金的电流出现震荡,表明此时Ni-Cr合金处于点蚀的诱导期,电位超过0.2 V后,Ni-Cr合金表面局部发生点蚀。这是因为Ni-Cr合金表面氧化膜中存在部分NiO,与 Cr_2O_3 相比,NiO膜的可渗透性较高,金属离子更易穿透,从而引发局部区域的点蚀。

综上,Co-Cr合金的钝化膜完整、均匀、致密,腐蚀形式为均匀腐蚀,耐蚀性能最好;Ni-Cr-Be合金中存在贫Cr、Mo的Ni-Be共晶相,点蚀严重,耐蚀性最差;Ni-Cr合金局部的氧化膜致密性差,腐蚀形式主要为均匀腐蚀,局部区域发生点蚀,耐蚀性较好。不含Be的Ni-Cr合金耐蚀性可满足临床上的要求,Co-Cr合金则从成分上改进了材料本身的缺陷,极大地改善了合金的生物安全性。因此,从医用的角度考虑,建议临床上使用不含Be的Ni-Cr烤瓷合金和Co-Cr烤瓷合金。Co基合金无Ni、Be离子析出,生物相容性优异,并且长期作为骨科植入材料,具有较高的强度和硬度,因此含Co的合金在口腔修复领域具有广阔的应用前景。

- [9] Bertolami CN, Gay T, Clark GT, et al. Use of sodium hyaluronate in treating temporomandibular joint disorders : A randomized, double-blind, placebo-controlled clinical trial[J]. J Oral Maxillofac Surg, 1993, 51(3) 232-242.
- [10] 卜祥斌, 张俊, 崔东生. 透明质酸钠治疗可复性关节盘前移位的临床研究[J]. 滨州医学院学报, 2003, 26(5) 370-371.
Bu Xiangbin, Zhang Jun, Cui Dongsheng. Clinical investigation on sodium hyaluronate in treating anterior disc displacement of temporomandibular joint with reduction[J]. J Binzhou Medical College, 2003, 26(5) 370-371.
- [11] Hepguler S, Akkoc YS, Pehlivan M, et al. The efficacy of intra-articular sodium hyaluronate in patients with reducing displaced disc of the temporomandibular joint[J]. J Oral Rehabil, 2002, 29(1) 80-86.
- [12] 麦志松, 罗莉. 稳定骀垫加透明质酸钠关节腔注射治疗不可复性盘前移位26例[J]. 广西医科大学学报, 2006, 23(2) 292-293.
Mai Zhisong, Luo Li. Steady occlusal splints add sodium hyaluronate intraarticular injection in treating 26 anterior disc replacement without reduction[J]. J Guangxi Medical University, 2006, 23(2) 292-293.
- [13] Morey-Mas MA, Caubet-Biayna J, Varela-Sende L, et al. Sodium hyaluronate improves outcomes after arthroscopic lysis and lavage in patients with Wilkes stage and disease[J]. J Oral Maxillofac Surg, 2010, 68(5) :1069-1074.
- [14] 彭国光, 李嘉朋, 吴俊伟, 等. 关节上腔留注透明质酸钠治疗TMJID的疗效观察[J]. 临床口腔医学杂志, 2002, 18(5) 372-373.
- Peng Guoguang, Li Jiapeng, Wu Junwei, et al. The short-term effect of intra-articular injections of sodium hyaluronate on temporomandibular joint intend derangement[J]. J Clin Stomatol, 2002, 18(5) 372-373.
- [15] 齐东元, 潘巨利, 刘成海. 透明质酸钠关节腔注射治疗颞下颌关节盘不可复性前移位[J]. 现代口腔医学杂志, 2003, 17(1) 91.
Qi Dongyuan, Pan Juli, Liu Chenghai. Intra-articular injections of sodium hyaluronate for temporomandibular joint anterior disc replacement without reduction[J]. J Modern Stomatol, 2003, 17(1) : 91.
- [16] 吴发印, 李华林, 陈琼. 透明质酸钠治疗颞下颌关节不可复性盘前移位的临床观察[J]. 广东牙病防治, 2007, 15(3) :120-122.
Wu Fayin, Li Hualin, Chen Qiong. Clinical study on sodium hyaluronate in treating anterior disc displacement without reduction of temporomandibular joint[J]. J Dent Prevent Treat, 2007, 15(3) : 120-122.
- [17] Balazs EA, Laurent TC, Jeanloz RW. Nomenclature of hyaluronic acid[J]. Biochem J, 1986, 235(3) 903.
- [18] Bellamy N, Campbell J, Robinson V, et al. Viscosupplementation for the treatment of osteoarthritis of the knee[J]. Cochrane Database Syst Rev, 2006(2) :CD005321.
- [19] Long X, Chen G, Cheng AH, et al. A randomized controlled trial of superior and inferior temporomandibular joint space injection with hyaluronic acid in treatment of anterior disc displacement without reduction[J]. J Oral Maxillofac Surg, 2009, 67(2) 357-361.
- (本文编辑 李彩)

(上接第 487 页)

[参考文献]

- [1] 刘丽, 何福明. 牙科合金的应用现状和存在的问题[J]. 口腔材料器械杂志, 2002, 12(1) :10-13.
Liu Li, He Fuming. The application status of alloy and the existing problems[J]. Chin J Dent Materials Devices, 2002, 12(1) :10-13.
- [2] 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]. 国外医学生物医学工程分册, 2002, 25(5) 234-238.
Zhang Qingfu, Wang Dalin, Zhou Zhonghua. Biocompatibility and related effect factors of dental casting alloys[J]. Foreign Medical Sciences Biomedical Engineering, 2002, 25(5) 234-238.
- [3] 沈晴昶, 李国强, 钟群. 镍铬烤瓷合金的生物性能[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2009, 38(13) :7555-7558.
Shen Qingyi, Li Guoqiang, Zhong Qun. Biological performance of Ni-Cr porcelain alloy[J]. J Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2009, 38(13) :7555-7558.
- [4] 刘肃, 周延民, 王晓容, 等. 镍铬合金、钛合金及金铂合金在人工唾液中的耐腐蚀性能[J]. 吉林大学学报: 医学版, 2005, 31(5) : 774-777.
Liu Su, Zhou Yanmin, Wang Xiaorong, et al. Corrosion resistance of Ni-Cr, Ti-6Al-4V, and Au-Pt alloy in artificial saliva[J]. J Jilin University : Medicine Edition, 2005, 31(5) :774-777.
- [5] 孙平, 陆瑛, 陈松. 钴铬、镍铬、含钛镍铬烤瓷合金在人工唾液中耐腐蚀性能的比较[J]. 上海口腔医学, 2007, 16(6) :652-656.
Sun Ping, Lu Ying, Chen Song. Corrosion resistance of Co-Cr, Ni-Cr, Ni-Cr-Ti alloy in artificial saliva[J]. Shanghai J Stomatol, 2007, 16(6) :652-656.
- [6] Hodgson AW, Kurz S, Virtanen S, et al. Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solutions[J]. Electrochim Acta, 2004, 49(13) 2167-2178.
- [7] Wylie CM, Shelton RM, Fleming GJ, et al. Corrosion of nickel-based dental casting alloys[J]. Dent Mater, 2007, 23(6) :714-723.
- [8] 王晓敏. 工程材料学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1999 :142-143.
Wang Xiaomin. Engineering materials[M]. Beijing : China Machine Press, 1999 :142-143.
- (本文编辑 李彩)