

[文章编号] 1000-1182(2010)03-0261-04

# 氟离子对2种牙科用钛合金耐腐蚀性的影响

曹博玮<sup>1</sup> 陈蕾<sup>2</sup>

(1.中南大学口腔医学院 口腔修复学教研室; 2.中南大学湘雅医院 口腔科, 湖南 长沙 410008)

**[摘要]** 目的 在模拟口腔环境下,探讨氟离子对Ti-12Zr合金和Ti-6Al-4V合金耐腐蚀性的影响。方法 2种钛合金在含有不同浓度NaF(0%、0.05%、0.1%、0.2%)的酸性人工唾液(pH=4.0)电解池中测得极化曲线;然后将试件浸泡于恒温的实验溶液中,扫描电镜(SEM)下观察各组试件的表面形貌。结果 2种钛合金在酸性人工唾液中的自腐蚀电位、极化电阻随着NaF浓度的升高而减小,自腐蚀电流密度随着NaF浓度的升高而增大;且当NaF浓度高于0.1%时2种钛合金的自腐蚀电位、极化电阻以及自腐蚀电流密度的变化明显( $P<0.05$ );同时,扫描电镜结果显示当NaF浓度高于0.1%时2种钛合金表面开始发生严重的腐蚀;Ti-12Zr合金在NaF浓度为0.2%酸性人工唾液中的极化电阻明显高于Ti-6Al-4V合金( $P<0.05$ )。结论 氟离子可降低Ti-12Zr合金及Ti-6Al-4V合金的耐腐蚀性,且在NaF浓度高于0.1%时更为明显。

**[关键词]** 钛合金; 氟离子; 腐蚀; 电化学

**[中图分类号]** R 783.1 **[文献标志码]** A **[doi]** 10.3969/j.issn.1000-1182.2010.03.009

**Effect of fluoride ion on corrosion of two dental titanium alloys** CAO Bo-wei<sup>1</sup>, CHEN Lei<sup>2</sup>. (1. Dept. of Prosthodontics, Stomatology School of Central South University, Changsha 410008, China; 2. Dept. of Stomatology, Xiangya Hospital of Central South University, Changsha 410008, China)

**[Abstract]** **Objective** To investigate the effect of fluoride concentration on the corrosion behavior of Ti-12Zr alloy and Ti-6Al-4V alloy in a simulated oral environment. **Methods** Each specimen was put into the acidic artificial saliva (pH=4.0) with different NaF concentration (0%, 0.05%, 0.1%, 0.2%) and electrochemical experiment was carried out. Then the surface microstructure and compositions of specimen were analyzed by scanning electron microscope (SEM) after immersed in the test solution with constant temperature. **Results** The corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) and polarization resistance ( $R_p$ ) values of titanium alloy decreased with the increasing of NaF concentration, while the corrosion current density ( $I_{\text{corr}}$ ) values increased with the increasing of NaF concentration in acidic artificial saliva. The  $E_{\text{corr}}$ ,  $R_p$  and  $I_{\text{corr}}$  values of titanium alloy changed significantly when the NaF concentration was over 0.1% ( $P<0.05$ ). The  $R_p$  between Ti-12Zr alloy and Ti-6Al-4V alloy had a statistically significant difference, and the  $R_p$  of Ti-12Zr alloy was higher than that of Ti-6Al-4V alloy when the NaF concentration was 0.2% ( $P<0.05$ ). **Conclusion** The fluoride ions have a negative influence on the corrosion resistance of Ti-12Zr alloy and Ti-6Al-4V alloy, especially in the acidic artificial saliva which contained over 0.1% NaF.

**[Key words]** titanium alloy; fluoride ion; corrosion; electrochemical

除常见的防龋凝胶、漱口水、含氟牙膏外,在牙体粘接及牙齿脱敏等方面同样用到了含氟制品,其氟离子浓度为0.1%~2%<sup>[1]</sup>。外源性氟离子的摄入必然引起口腔电解质环境的变化,进而造成对修复体材料的影响。新型钛材Ti-12Zr合金的物理力学性能接近于Ti-6Al-4V合金<sup>[2]</sup>,但由于其不含V、Al等具有细胞毒性的元素<sup>[3-5]</sup>,被认为是一种理想的医用材料。本实验通过与Ti-6Al-4V合金的对比,研究

Ti-12Zr合金在不同氟离子浓度下的腐蚀行为。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

Ti-12Zr合金为纯度99.6%的海绵钛和海绵锆在真空电弧炉中合成的合金铸锭(湖南省稀土金属研究所),将合金加工成10 mm×10 mm×2 mm的试件12个。另外选择相同尺寸Ti-6Al-4V合金试件12个(陕西省宝鸡市庆源有色金属加工厂)。用SiC耐水砂纸依次抛光至2 000目,绒布机抛至镜面;分别在蒸馏水、丙酮、无水乙醇中依次超声清洗,干燥备用。

[收稿日期] 2009-12-01; [修回日期] 2010-02-08

[作者简介] 曹博玮(1984—),男,上海人,住院医师,硕士

[通讯作者] 陈蕾, Tel: 0731-84327494

1.2 电化学实验

电化学实验使用CHI604B型电化学工作站，以饱和甘汞电极和铂片(表面积为10 mm×5 mm)分别作为参比电极和对电极。实验溶液为ISO/TR10271标准人工唾液，成分为：NaCl 0.4 g、KCl 0.4 g、CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.795 g、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.78 g、Na<sub>2</sub>S·2H<sub>2</sub>O 0.005 g、尿素1 g、蒸馏水1 000 mL。用乳酸滴定pH值至4.0，实验温度为(37.0±1.0)℃。根据NaF浓度不同分为4个实验组(浓度分别为0%、0.05%、0.1%、0.2%)，将每种合金试样各3个随机分配至4个实验组。动电位极化曲线实验的初始电位为-2 000 mV，最终电位为+3 000 mV，扫描速度为10 mV·s<sup>-1</sup>。运用Tafel外推法原理测得极化曲线中的自腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )、自腐蚀电流密度( $I_{\text{corr}}$ )和极化电阻( $R_p$ )。

1.3 浸泡实验

在恒温(37.0±1.0)℃下，试件在各组溶液中浸泡2周，取出后用去离子水冲洗试件表面，自然干燥。在扫描电镜(FEI公司，荷兰)下观察实验前和浸泡2周后试件表面的腐蚀情况。

1.4 数据处理

$E_{\text{corr}}$ 、 $I_{\text{corr}}$ 和 $R_p$ 值均以 $\bar{x}\pm s$ 表示。采用SPSS 13.0统计软件对电化学腐蚀实验的结果进行统计学处理，采用单因素方差分析中的SNK法对数据进行两两比较，分析不同NaF浓度对钛合金耐腐蚀性的影响以及2种钛合金耐腐蚀性之间的差异。

2 结果

2.1 电化学实验结果

Ti-12Zr合金和Ti-6Al-4V合金各实验组极化曲

线见图1、2。从图中可见每组试件的极化曲线都表现出了一个明显的活化-钝化的转换。各组试件 $E_{\text{corr}}$ 、 $I_{\text{corr}}$ 和 $R_p$ 的结果见表1。

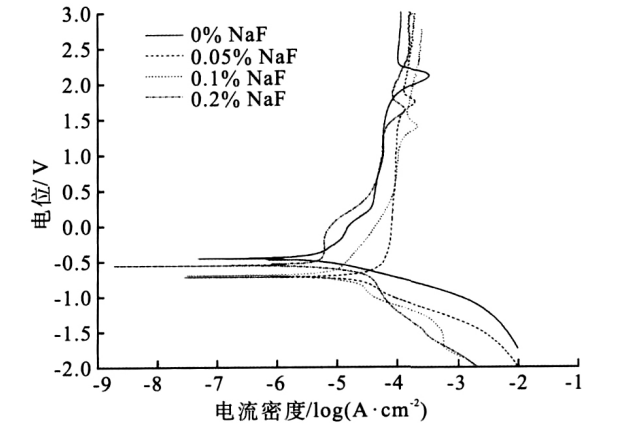


图 1 Ti-12Zr合金在实验溶液中的极化曲线

Fig 1 Polarization curve of Ti-12Zr alloy in the experimental solution

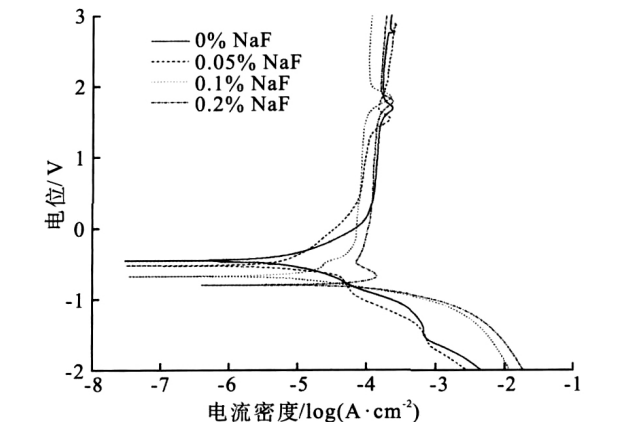


图 2 Ti-6Al-4V合金在实验溶液中的极化曲线

Fig 2 Polarization curve of Ti-6Al-4V alloy in the experimental solution

表 1 Ti-12Zr和Ti-6Al-4V合金的极化曲线参数(n=3)

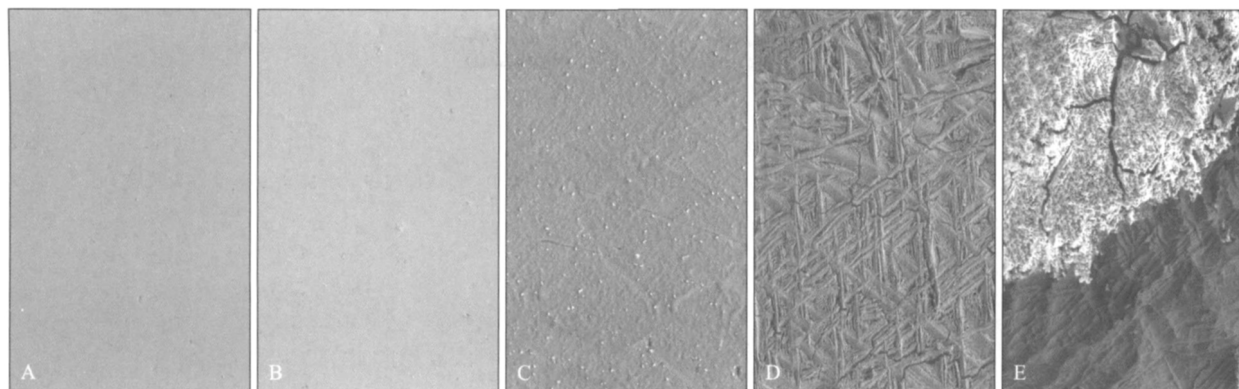
Tab 1 Polarization curve parameter of Ti-12Zr and Ti-6Al-4V alloy(n=3)

NaF/%	Ti-12Zr合金			Ti-6Al-4V合金		
	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$
0	-0.458±0.022	3.771±0.174	10 662.970±627.470	-0.472±0.021	3.783±0.244	10 396.330±600.365
0.05	-0.540±0.016	4.937±0.431	9 436.600±860.647	-0.511±0.013	4.942±0.404	9 265.033±700.030
0.1	-0.656±0.044	10.441±1.865	6 192.767±519.935	-0.674±0.018	16.551±7.427	5 490.533±638.685
0.2	-0.797±0.078	29.130±2.894	2 831.367±573.613	-0.836±0.031	90.807±7.517	1 108.167±524.936

2.2 浸泡实验结果

2种钛合金试件在实验前后的扫描电镜观察结果见图3、4。Ti-12Zr合金试件在不含NaF的酸性人工唾液中浸泡2周后，试件表面比较平整、光滑，与浸泡实验前的表面情况相似；在0.05%NaF中浸泡后，试件表面开始变得粗糙；当NaF浓度达到0.1%时，试件发生进一步腐蚀，以孔状腐蚀为主；当NaF浓度达到0.2%时，试件发生严重腐蚀，表面可

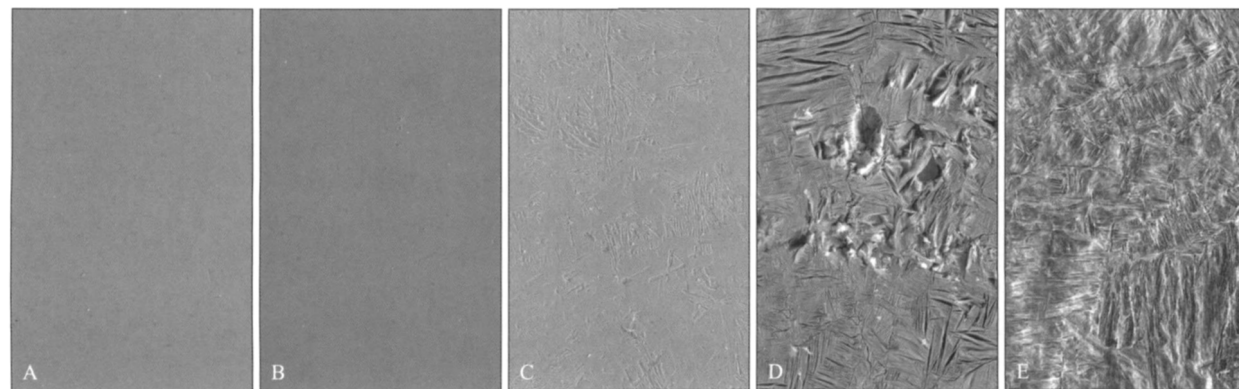
以观察到较厚的腐蚀产物覆盖于试件表面以及明显的腐蚀物溶解、脱落后残留面(图3)。Ti-6Al-4V合金试件在不含NaF的溶液中浸泡之后，试件的表面同样比较平整、光滑；在0.05%NaF浓度中浸泡后试件表面开始出现轻度腐蚀；当NaF浓度达到0.1%时，试件发生进一步腐蚀，表面出现较为深大的孔状腐蚀；当NaF浓度达到0.2%时，试件发生严重的腐蚀(图4)。



A: 实验前; B-E: 分别为含NaF浓度0%、0.05%、0.1%、0.2%的实验组。

图3 实验前后Ti-12Zr合金试件的观察结果 SEM ×500

Fig 3 Observation of Ti-12Zr alloy specimens before and after experiment SEM ×500



A: 实验前; B-E: 分别为含NaF浓度0%、0.05%、0.1%、0.2%的实验组。

图4 实验前后Ti-6Al-4V合金试件的观察结果 SEM ×500

Fig 4 Observation of Ti-6Al-4V alloy specimens before and after experiment SEM ×500

### 2.3 数据处理结果

根据单因素方差分析的SNK法结果显示,在NaF浓度为0%和0.05%的酸性人工唾液中,Ti-12Zr合金的 $E_{\text{corr}}$ 、 $I_{\text{corr}}$ 差异无统计学意义( $P>0.05$ ),而这2组数值与NaF浓度高于0.05%时Ti-12Zr合金的 $E_{\text{corr}}$ 和 $I_{\text{corr}}$ 值之间差异有统计学意义( $P<0.05$ );NaF浓度高于0.05%时Ti-12Zr合金的 $E_{\text{corr}}$ 值向更负的方向移动,且 $I_{\text{corr}}$ 值逐渐增大。Ti-6Al-4V合金在不同NaF浓度中 $E_{\text{corr}}$ 和 $I_{\text{corr}}$ 值的变化规律与Ti-12Zr合金相似。比较同一NaF浓度下2种钛合金之间的 $R_p$ 值,发现当NaF浓度低于0.2%时两者之间的 $R_p$ 值差异无统计学意义( $P>0.05$ ),而当NaF浓度为0.2%时两者之间的 $R_p$ 值差异有统计学意义( $P<0.05$ )。

## 3 讨论

### 3.1 实验环境

正常口腔唾液pH值介于5.6~7.6,但在菌斑的微环境中,由于细菌的作用,pH值可以降至4.5以下。菌斑中无机成分的含量不仅取决于菌斑的部位和成熟度,还和摄入的外源性物质有密切联系<sup>[6]</sup>。临床使用的防龋凝胶pH值在3.5~7.4,含氟量为0.1%~

2%,而日常使用的含氟牙膏的含氟浓度则为0.1%~0.2%<sup>[17]</sup>。Persson等<sup>[8]</sup>研究表明含0.2%NaF的凝胶对菌斑含氟量的影响为含0.15%NaF凝胶的5倍。所以在高浓度氟的作用下,菌斑的含氟量也会有大幅度的增加。临床上金属修复体龈向边缘很容易产生菌斑附着,综合考虑菌斑及防龋凝胶等的作用,本实验选用pH值为4.0的酸性人工唾液作为实验溶液,并在其中添加0%~0.2%的NaF,同时在整个电化学实验及浸泡实验过程中保持 $(37.0\pm1.0)$ ℃的恒温条件,以便能更准确地模拟口腔环境。

### 3.2 氟离子对钛合金电化学性质的影响

$E_{\text{corr}}$ 是腐蚀体系在不受外加电压影响下测得的稳定电位,是反映金属腐蚀倾向的重要指标。根据电化学理论, $E_{\text{corr}}$ 负值越大,合金的腐蚀倾向越大。实验中Ti-12Zr合金和Ti-6Al-4V合金在不同NaF浓度下的 $E_{\text{corr}}$ 随着加入NaF浓度升高而向更负的方向移动,表现出腐蚀倾向逐渐增大,可以认为氟离子浓度的升高使这2种钛合金的耐腐蚀性降低。Kumar等<sup>[9]</sup>报道了相似的现象,Ti-10Mo合金在酸性NaCl溶液中随着氟离子浓度的升高其 $E_{\text{corr}}$ 从-275 mV下降到-457 mV。Li等<sup>[10]</sup>在研究Ni-Ti材料时同样也发现其



$E_{\text{corr}}$ 随着NaF浓度的升高而减小。统计学结果显示,当NaF浓度高于0.05%时2种钛合金的 $E_{\text{corr}}$ 值都明显地向更负的方向移动( $P<0.05$ ),提示2种钛合金在NaF浓度高于0.05%时有明显的腐蚀倾向,耐腐蚀性下降明显。

$I_{\text{corr}}$ 是另一个反应电极腐蚀速度的动力学参数。根据法拉第定律可知腐蚀速度与 $I_{\text{corr}}$ 成正比。曹楚南<sup>[11]</sup>推导出 $R_p$ 与 $I_{\text{corr}}$ 成反比关系,故可以认为 $R_p$ 值越大,腐蚀速度越小。实验中2种钛合金在酸性人工唾液中随着NaF浓度升高,两者的 $I_{\text{corr}}$ 值增大, $R_p$ 值减小,说明氟离子浓度的升高使2种钛合金在酸性人工唾液中的腐蚀速度加快。统计学结果显示NaF浓度高于0.1%时2种钛合金的 $I_{\text{corr}}$ 明显增大( $P<0.05$ )。因此,在NaF浓度高于0.1%酸性人工唾液时2种钛合金的腐蚀速度明显加快。

同时比较同一NaF浓度下2种钛合金之间的 $R_p$ 值,发现当NaF浓度为0.2%时两者之间的 $R_p$ 值差异有统计学意义( $P<0.05$ ),此时Ti-12Zr合金的 $R_p$ 值较大,可以认为Ti-12Zr合金与Ti-6Al-4V合金相比有较好的耐腐蚀性能。

### 3.3 氟离子对钛合金表面形貌的影响

扫描电镜结果显示,2种钛合金在含氟的酸性人工唾液中均发生了不同程度的腐蚀,而且随着氟离子浓度的升高,腐蚀现象就越严重。与Ti-12Zr合金相比较,Ti-6Al-4V合金在较低NaF浓度时就出现明显腐蚀。Schiff等<sup>[12]</sup>和Nakagawa等<sup>[7]</sup>均报道氟离子可破坏钛及钛合金的表面氧化膜,进而引起孔状腐蚀。认为钛的氟化物和氧化物中 $\text{TiF}_4$ 是一种可溶性复合物,随着可溶性复合物的溶解,钛表面的腐蚀进一步加重。

氟离子可降低Ti-12Zr合金和Ti-6Al-4V合金的耐腐蚀性,而且在NaF浓度高于0.1%时的酸性人工唾液中,2种钛合金的腐蚀倾向明显增大,腐蚀速度明显加快。氟离子在酸性人工唾液中对Ti-12Zr合金耐腐蚀性的影响小于Ti-6Al-4V合金。

目前应用的含氟制品形式多样,漱口水及含氟牙膏虽然含氟量较高,但与修复体接触时间较短,多为一过性作用。而常用粘接剂中的含氟量虽然不高,但氟离子可较长时间作用于钛合金材料,对其耐腐蚀性造成较大影响。故正确应用含氟制品,控

制其浓度及使用方式,避免修复材料的腐蚀显得尤为重要。

### [参考文献]

- [1] 卞金有. 预防口腔医学[M]. 4版. 北京:人民卫生出版社, 2006: 91-121.  
BIAN Jin-you. Preventive dentistry[M]. 4th ed. Beijing: People's Medical Publishing House, 2006: 91-121.
- [2] 张玉梅, 郭天文, 李佐臣. 牙科用Ti-Zr合金的研制及性能特点[J]. 华西口腔医学杂志, 1999, 17(4): 329-330.  
ZHANG Yu-mei, GUO Tian-wen, LI Zuo-chen. New high strength titanium alloy Ti-Zr for dental use[J]. West China J Stomatol, 1999, 17(4): 329-330.
- [3] Jones DL, Kochian LV. Aluminum interaction with plasma membrane lipids and enzyme metal binding sites and its potential role in Al cytotoxicity[J]. FEBS Lett, 1997, 400(1): 51-57.
- [4] Ichinose S, Muneta T, Sekiya I, et al. The study of metal ion release and cytotoxicity in Co-Cr-Mo and Ti-Al-V alloy in total knee prosthesis-scanning electron microscopic observation[J]. J Mater Sci Mater Med, 2003, 14(1): 79-86.
- [5] Yang XG, Yang XD, Yuan L, et al. The permeability and cytotoxicity of insulin-mimetic vanadium compounds[J]. Pharm Res, 2004, 21(6): 1026-1033.
- [6] 樊明文. 牙体牙髓病学[M]. 2版. 北京:人民卫生出版社, 2006: 13-31.  
FAN Ming-wen. Operative dentistry and endodontics[M]. 2nd ed. Beijing: People's Medical Publishing House, 2006: 13-31.
- [7] Nakagawa M, Matsuya S, Shiraishi T, et al. Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use[J]. J Dent Res, 1999, 78(9): 1568-1572.
- [8] Persson A, Lingström P, Bergdahl M, et al. Buffering effect of a prophylactic gel on dental plaque[J]. Clin Oral Investig, 2006, 10(4): 289-295.
- [9] Kumar S, Narayanan TS. Corrosion behaviour of Ti-15Mo alloy for dental implant applications[J]. J Dent, 2008, 36(7): 500-507.
- [10] Li X, Wang J, Han EH, et al. Influence of fluoride and chloride on corrosion behavior of NiTi orthodontic wires[J]. Acta Biomater, 2007, 3(5): 807-815.
- [11] 曹楚南. 混合电位下的电极过程研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10(1): 1-5.  
CAO Chu-nan. Study on the electrode processes at mixed potentials[J]. Corrosion Science Technology Protection, 1998, 10(1): 1-5.
- [12] Schiff N, Grosgeat B, Lissac M, et al. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys[J]. Biomaterials, 2002, 23(9): 1995-2002.

(本文编辑 王晴)