

pH 值与 F⁻ 对纯钛及含钛镍铬合金在人工唾液中电化学腐蚀的影响

梁伯贵¹, 沈晓艇², 刘丽², 吕银祥¹, 俞子东¹, 杨成鑫³, 章燕珍⁴

(1. 浙江省新昌县人民医院, 浙江 新昌 312500;

2. 浙江大学医学院附属口腔医院, 浙江 杭州 310006; 3. 浙江大学材料系, 浙江 杭州 310027;

4. 浙江大学医学院附属第二医院修复科, 浙江 杭州 310009)

[摘要] **目的:**研究不同 pH 值与 F⁻ 对纯钛及含钛镍铬合金在人工唾液中电化学腐蚀的影响。**方法:**使用电化学工作站测量纯钛及含钛镍铬合金在不同人工唾液中的极化曲线, 测得纯钛及含钛镍铬合金的自腐蚀电位 (E_{corr})、自腐蚀电流密度 (I_{corr}) 和极化电阻 (R_p), 以评价 pH 值与 F⁻ 对纯钛及含钛镍铬合金电化学腐蚀的影响。应用场发射扫描电子显微镜 (FSEM) 观察试件腐蚀前后形貌变化。**结果:**随着 pH 值的降低, 纯钛及含钛镍铬合金的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度增大, 极化电阻减小, 两者有显著性差异 ($P < 0.05$)。在 pH=4 人工唾液中加入 0.2% NaF 后, 纯钛自腐蚀电位和自腐蚀电流密度明显增大, 极化电阻明显减小, 两者有显著性差异 ($P < 0.01$)。场发射扫描电子显微镜显示, 纯钛及含钛镍铬合金表面发生腐蚀, 纯钛在含 0.2% NaF 人工唾液中的腐蚀最为严重。**结论:**纯钛及含钛镍铬合金的耐腐蚀性随 pH 值降低有所下降, F⁻ 降低纯钛的耐腐蚀性能。

[关键词] 铬合金; 镍; 钛; 氟; 电化学腐蚀; 人工唾液; 极化曲线; 纯钛

[中图分类号] R 783.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1008-9292(2010)04-0399-05

Effect of pH value and fluoride ions on corrosion resistance of pure Ti and Ni-Cr-Ti alloy in artificial saliva

LIANG Bo-gui¹, SHEN Xiao-ting², LIU Li², LÜ Yin-xiang¹, YU Zi-dong¹, YANG Cheng-xin³, ZHANG Yan-zhen⁴ (1. Department of Stomatology, Xinchang People's Hospital, Xinchang 312500, China; 2. Department of Stomatology, The Affiliated Stomatology Hospital, College of Medicine, Zhejiang University, Hangzhou 310006, China; 3. Department of Material Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 4. Department of Stomatology, The Second Affiliated Hospital, College of Medicine, Zhejiang University, Hangzhou 310009, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the effect of pH value and fluoride ions on the corrosion resistance of pure Ti and Ni-Cr-Ti alloy in the artificial saliva. **Methods:** Electrochemical technique was used to measure the electric potential of corrosion (E_{corr}), current density of corrosion (I_{corr}) and polarization resistance (R_p) of pure titanium and Ti-Ni-Cr alloy in the artificial saliva with different pH

收稿日期:2009-07-13 修回日期:2009-09-25

基金项目:浙江省科技厅科技计划基金(2007C33016).

作者简介:梁伯贵(1964-),男,副主任医师,从事口腔科临床工作.

通讯作者:章燕珍(1965-),女,主任医师,从事口腔科工作;E-mail:zyz85@hotmail.com.

value and fluoride concentrations. After electrochemical analysis, microstructure and phase diffraction were examined by FSEM. **Results:** With the lower pH value, the E_{corr} and I_{corr} of pure titanium and Ti-Ni-Cr alloy increased, the R_p decreased, there was a significant difference ($P < 0.05$). The E_{corr} and I_{corr} increased markedly, the R_p significantly reduced in the artificial saliva containing 0.2% NaF ($P < 0.01$). FSEM showed that pure titanium and Ti-Ni-Cr alloy surface corrosion, pure titanium in the artificial saliva containing 0.2% NaF was most serious. **Conclusion:** Lower pH value decreases the corrosion resistance of pure titanium and Ti-Ni-Cr alloy and the artificial saliva containing fluoride ions decreases the corrosion resistance of pure titanium.

[**Key words**] Chromium alloys; Nickel; Titanium; Fluorine; Electrochemical corrosion; Artificial saliva; Polarization curve; Pure titanium

[J Zhejiang Univ (Medical Sci), 2010, 39(4):399-403.]

牙科用合金在口腔内产生腐蚀可引起牙龈炎症、变色、过敏等症状,其耐腐蚀性能可能影响修复的最终效果,因此,牙科用合金的耐腐蚀性能一直受到国内外学者的关注。钛及其合金由于良好的生物相容性已在临床上广泛使用,但近年来,已有国外学者报道, F^- 能破坏钛及其合金的表面氧化膜,进而降低其耐腐蚀性^[1-2],但国内报道尚少见。随着含氟牙膏、漱口水和预防性的凝胶等使用的日益广泛,口腔内修复体接触 F^- 的机会不断增加,对钛及其合金的耐腐蚀性能提出了更高的要求。研究牙科用钛及其合金的耐腐蚀性研究仍有必要,本研究运用电化学技术结合场发射扫描电子显微镜,评价不同 pH 值和 F^- 对纯钛及含钛镍铬合金耐腐蚀性的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器 纯钛(日本日进牙齿器材有限公司);含钛镍铬合金(美国 NEODONTICS 公司);CHI1140A 型电化学工作站(上海辰华仪器公司);SIRION 型场发射扫描电子显微镜(荷兰 FEI 公司);DKS224 型不锈钢新型电热恒温水浴锅(杭州蓝天化验仪器厂)。

1.2 实验介质 人工唾液配方采用 ISO/TR10271 标准,成分为:NaCl 0.4 g/L;KCl 0.4 g/L; $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 0.78 g/L; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.795 g/L; $Na_2S \cdot 2H_2O$ 0.005 g/L;Urea 1 g/L;蒸馏水 1 L。用 NaOH 和 H_2SO_4 调整 pH 值

至 6.8 或 4,电解质未除气。

1.3 试件制备 试件常规包埋铸造,制备成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 板片,纯钛、含钛镍铬合金试件各 12 片。在每个试件反面焊接导线、用环氧树脂包裹,只暴露 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的测试面,使用金相砂纸 400#、600#、800# 依次抛光,无水乙醇和去离子水超声清洗 10 min。两种材料的试件随机分为 pH=6.8 人工唾液组、pH=4 人工唾液组和含 0.2% NaF 的 pH=4 人工唾液组,每组 4 片。所有试件分别在各组实验介质中浸泡 24 h。

1.4 测试方法 使用 CHI1140A 型电化学工作站及自带测量软件测量极化曲线并进行数据分析。以饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极,饱和 KCl 溶液为盐桥。将每种合金试样分别完全浸入人工唾液电解池中,稳定 30 min 待开路电位稳定后,打开电化学测试软件,测量并记录极化曲线,初始电位为 -0.5 V (相对于开路电位),最终电位为 $+1.2\text{ V}$ (相对于开路电位),扫描速度为 1 mV/s 。使用场发射扫描电子显微镜(FSEM)观察腐蚀前后试件表面形态。

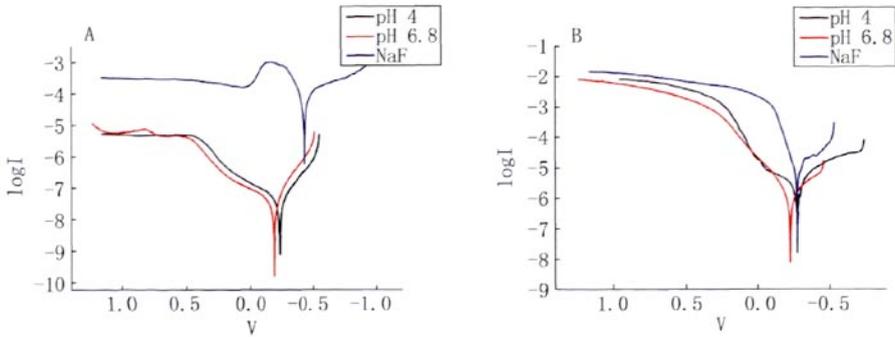
1.5 统计学处理 应用 SPSS 11.0 软件包进行统计学处理,对各组间的数据进行 t 检验, $P < 0.05$ 表示有差异性显著。

2 结果

2.1 试件的极化曲线 纯钛、含钛镍铬合金在 pH=6.8、pH=4 人工唾液和含 0.2% NaF 的

pH = 4 人工唾液中的极化曲线见图 1。由图 1A 可见纯钛的极化曲线随着 pH 值降低而右移,在 pH = 4 的人工唾液中加入 0.2% NaF 后

右移明显。图 1B 可见含钛镍铬合金的极化曲线随着 pH 值降低而右移,但在 pH = 4 的人工唾液中加入 0.2% NaF 后无明显右移。



A: 纯钛; B: 含钛镍铬合金.

图 1 纯钛及含钛镍铬合金在人工唾液中的极化曲线

Fig. 1 Polarization curve of pure Ti and Ni-Cr-Ti alloys in the artificial saliva

2.2 试件自腐蚀电位和自腐蚀电流密度及极化电阻 试件在不同 pH 值人工唾液中自腐蚀电位、自腐蚀电流密度、极化电阻的测试结果见表 1。随着 pH 值的降低,纯钛及含钛镍铬合金的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度增大,极化电阻减小,两者有显著性差异 ($P < 0.05$)。在 pH

= 4 人工唾液中加入 0.2% NaF 后,纯钛自腐蚀电位和自腐蚀电流密度明显增大,极化电阻明显减小,两者有显著性差异 ($P < 0.01$); 含钛镍铬合金的自腐蚀电位无明显变化,两者无显著性差异 ($P > 0.05$),自腐蚀电流密度增大,极化电阻减小,两者有显著性差异 ($P < 0.05$)。

表 1 试件自腐蚀电位和自腐蚀电流密度以及极化电阻测试结果

Table 1 The E_{corr} , I_{corr} and R_p of pure Ti and Ni-Cr-Ti alloys ($\bar{x} \pm s, n = 4$)

组别	E_{corr} (mV)		I_{corr} (nA)		R_p (kΩ)	
	纯钛	Ti-Ni-Cr 合金	纯钛	Ti-Ni-Cr 合金	纯钛	Ti-Ni-Cr 合金
pH = 6.8	-186 ± 27	-224 ± 63	34 ± 7	825 ± 451	5537 ± 823	362 ± 224
pH = 4	-228 ± 52*	-276 ± 23*	56 ± 15*	5401 ± 4283*	4163 ± 1125*	91 ± 80*
2% NaF	-954 ± 77*	-271 ± 56	117844 ± 25020*	12816 ± 6955*	8.5 ± 2.3*	34 ± 33*

* 与 pH = 6.8 组相比, $P < 0.05$; # 与 pH = 4 组相比, $P < 0.05$ 。

2.3 扫描电镜 (FSEM) 结果 FSEM 示纯钛、含钛镍铬合金腐蚀前及在 pH = 6.8、pH = 4 人工唾液和含 0.2% NaF 的 pH = 4 人工唾液中电化学腐蚀后表面形貌 (放大 5 000 倍), 见图 2 ~ 5。由图 3 可见: 含钛镍铬合金在 pH = 4 人工唾液中表面发现明显腐蚀, 存在密集的腐蚀孔, 而纯钛只有散在的腐蚀孔。图 5 显示: 纯钛在含 0.2% NaF 的 pH = 4 人工唾液中表面发现明

显腐蚀, 表面凹凸不平, 而钛合金表面形态与在 pH = 4 人工唾液中的相似。

3 讨论

钛及其合金由于表面存在一层致密的氧化膜, 使其具有良好的耐腐蚀性能。但已有学者研究表明, 钛及其合金的耐腐蚀性在含 F⁻ 的溶液中显著下降。Mabilleau 等^[4] 研究表明, 将纯钛

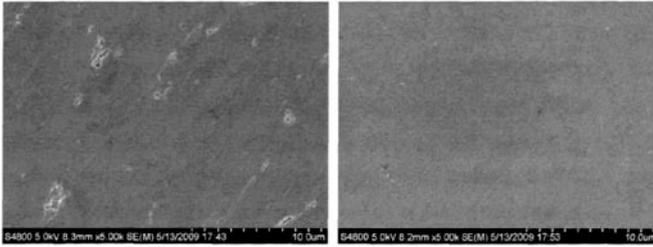


图 2 纯钛、含钛镍铬合金腐蚀前(左为纯钛)
Fig. 2 Comparison of FSEM morphology on the surface of pure Ti and Ni-Cr-Ti alloys before polarization

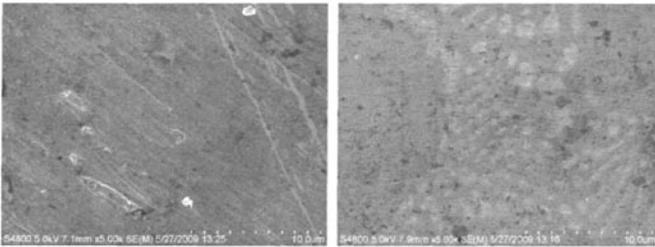


图 3 纯钛、含钛镍铬合金于 pH = 6.8 人工唾液中腐蚀后(左为纯钛)
Fig. 3 Comparison of FSEM morphology on the surface of pure Ti and Ni-Cr-Ti alloys after polarization in the artificial saliva with the pH = 6.8

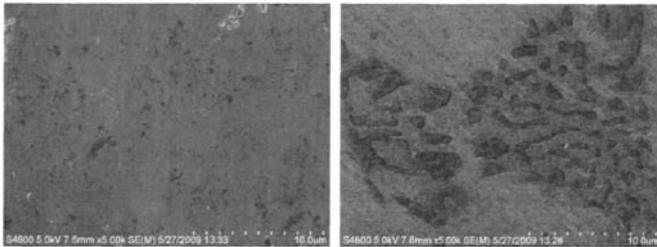


图 4 纯钛、含钛镍铬合金于 pH = 4 人工唾液中腐蚀后(左为纯钛)
Fig. 4 Comparison of FSEM morphology on the surface of pure Ti and Ni-Cr-Ti alloys after polarization in the artificial saliva with the pH = 4

浸泡于含有 F^- 的人工唾液中表面粗糙度将增加。Nakagawa 等^[3]报道,在含 F^- 的酸性唾液中,纯钛、Ti-6Al-4v 合金、Ti-6Al-7Nb 合金的表面因腐蚀而变得粗糙,但在钛中加入了 Pt 和 Pd 后

提高了钛的耐腐蚀性能。由此可见, F^- 降低钛及其合金的耐腐蚀性能,但不同成分的钛合金的耐腐蚀性能有所不同。国内常用的钛及其合金在含 F^- 溶液中的耐腐蚀性的相关研究尚少见。

电化学腐蚀是指金属表面与介质发生电化学反应而引起的破坏,是最普遍、最常见的腐蚀,口腔内的金属腐蚀主要为电化学腐蚀。目前研究金属电化学腐蚀最常用的手段是测量极化曲线(polarization curve),它以腐蚀体系的极化动力学方程式为理论依据,可在短时间内绘出极化曲线并得到定量参数,如自腐蚀电位(E_{corr})、自腐蚀电流密度(I_{corr})、极化电阻(R_p)等。 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,主要反映金属的热力学状态和表面状态。它能反映金属腐蚀倾向大小, E_{corr} 负值越大,金属的腐蚀倾向越大;反之,腐蚀倾向越小。但值得注意的是,腐蚀倾向大小并不能衡量腐蚀速度的快慢^[5]。 I_{corr} 和 R_p 可以反映腐蚀速度的快慢, I_{corr} 与腐蚀速度呈正比,而 I_{corr} 与 $1/R_p$ 成正比,所以, I_{corr} 越小或 R_p 越大,腐蚀的速度越慢,表明金属的耐腐蚀性能越好。

本实验采用电化学工作站测量纯钛及含钛镍铬合金的极化曲线,结果如表 1 所示。纯钛及含钛镍铬合金随着 pH 值的下降, E_{corr} 、 I_{corr} 增大, R_p 减小。这说明两种材料在酸性溶液中腐蚀倾向增大,腐蚀速度增加,耐腐蚀性能下降,与 Wataha 等^[6-7]学者的研究相符。在 pH = 4 的人工唾液中加入 0.2% NaF 后,纯钛的极化曲线明显右移, E_{corr} 和 I_{corr} 显著增大,有显著性差异($P < 0.01$),而含钛镍铬合金则

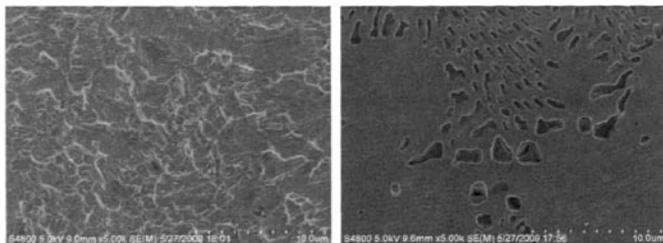


图5 纯钛、含钛镍铬合金于含0.2% NaF的 pH=4人工唾液中腐蚀后(左为纯钛)

Fig.5 Comparison of FSEM morphology on the surface of pure Ti and Ni-Cr-Ti alloys after polarization in the artificial saliva with the pH=4 containing 0.2% NaF

无明显变化。纯钛极化曲线的改变说明, F^- 降低了纯钛的耐腐蚀性能,这与之前众多的研究结果相符。含钛镍铬合金的极化曲线改变较小,可能是由于含钛镍铬合金的含钛量仅为4%~6%,所以受 F^- 影响较小。

本实验 FSEM 结果显示,实验组 pH=6.8 的试件表面较腐蚀前纯钛无明显差异,含钛镍铬合金已出现轻微腐蚀;实验组 pH=4 的试件表面较 pH=6.8 组纯钛出现轻微腐蚀,含钛镍铬合金出现大量较深的腐蚀孔;在 pH=4 人工唾液中加入 0.2% NaF 后,纯钛表面腐蚀严重,而含钛镍铬合金无明显改变,这与极化曲线结果相符。这说明在不含 F^- 的人工唾液中纯钛的耐腐蚀性较含钛镍铬合金好, F^- 对纯钛的影响较含钛镍铬合金大。这与沈晓艇等^[8]所做的微生物腐蚀结果相符。

综上所述,在不含 F^- 的人工唾液中纯钛耐腐蚀性较含钛镍铬合金好;随着 pH 值降低,纯钛及含钛镍铬合金的耐腐蚀性能降低; F^- 降低纯钛的耐腐蚀性能,对含钛镍铬合金无明显影响。

References:

- [1] SCHIFF N, GROSCOGHEAT B, LISSAC M, et al. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys [J]. *Biomaterials*, 2002, 23: 1995-2002.

- [2] AL-MAYOUF A M, AL-SWAYIH A A, AL-MOBARAK N A, et al. Corrosion behavior of a new titanium alloy for dental implant applications in fluoride media [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 86: 320-329.
- [3] NAKAGAWA M, MATONO Y, MATSUYA S, et al. The effect of Pt and Pd alloying additions on the corrosion behavior of titanium in fluoride-containing environments [J]. *Biomaterials*, 2005, 26 (15): 2239-2246.
- [4] MABILILEAU G, BOURDON S, JOLY-GUILLOU M L, et al. Influence of fluoride, hydrogen peroxide and lactic acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium [J]. *Acta Biomater*, 2006, 2(1): 121-129.
- [5] CAO Chu-nan (曹楚南). *Principles of Electrochemistry of Corrosion* (腐蚀电化学原理) [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2004: 69-74. (in Chinese)
- [6] WATAHA J C, LOCKWOOD P E, KHAJOTIA S S, et al. Effect of PH on element release from dental casting alloys [J]. *J Prosthet Dent*, 1998, 80 (6): 691-698.
- [7] LIU Li, MAO Ying-jie, CHEN Zhi-hong (刘丽, 毛英杰, 陈志红). The Effect on the Corrosion Resistance of Ti Alloy in the Artificial Saliva with Different pH Value [J]. *Chinese Journal of Biomedical Engineering* (中国生物医学工程报), 2006, 25(2): 166-169. (in Chinese)
- [8] SHEN Xiao-ting, LIU Li, MO Kang-nan, et al (沈晓艇, 刘丽, 莫康楠, 等). Study of the correlation between *Streptococcus mutans*' adhesion and surface corrosion of casting titanium and Ti alloy [J]. *Shanghai Journal of Stomatology* (上海口腔医学), 2008, 17(6): 633-637. (in Chinese)

[责任编辑 张荣连]