维普资讯 http://www.cqvip.com

文章编号:0253-3626(2006)03-0395-03

银汞合金与牙科常用合金间电偶腐蚀的研究

刘 博[1],王 璐[1],杨文静[2],王 妍[3]

(1. 重庆医科大学附属口腔医院修复科,重庆 400015;2. 重庆大学化学化工学院,重庆 400015;
3. 济宁医学院,山东 272100)

【摘 要】目的:评价银汞合金与 3 种牙科常用合金在人工唾液中的电偶腐蚀性能。方法:运用电化学方法测量 4 种合金的自然腐蚀电位(Ecorr)、极化电阻(Rp)、腐蚀电流密度(Icorr)及 3 组电偶对的电偶电流密度,分析银汞合金与不同合金耦合后的腐蚀性能。结果:4 种合金材料的 Ecorr、Rp、Icorr 均差异显著($P<0.01$);电偶电流密度组间有显著差异($P<0.01$)。结论:4 种合金中纯钛的耐腐蚀性最好;与 Ag-Hg 合金配合使用的最佳合金材料是纯钛,其次是 Co-Cr 合金,Ni-Cr 合金较差。

【关键词】银汞合金;牙科合金;电偶腐蚀
【中国图书分类法分类号】R783.1 【文献标识码】A 【收稿日期】2005-12-21

Galvanic corrosion behavior of dental amalgam coupled to three types of dental alloys in common use

LIU Bo, et al

(*Department of Prosthetics, the Affiliated Hospital of Stomatology, Chongqing Medical University*)

【Abstract】*Objective*: The galvanic corrosion behavior of dental amalgam coupled to three types of dental alloys in common use(pure Ti、Ni-Cr alloy and Co-Cr alloy), was investigated in artificial saliva. *Methods*: An electrochemical method was used in the measurement of corrosion potential(Ecorr)、polarization resistance (Rp) and corrosion current density (Icorr) of four types of alloys, and current density of three galvanic couples. These electrochemical parameters were analyzed statistically. *Results*: The corrosion potential, polarization resistance and corrosion current density, respectively, were statistically different among the different alloys ($P<0.01$), and the current density of three couples was different respectively ($P<0.01$). *Conclusion*: The pure titanium exhibits the best corrosion resistant. Coupling to dental amalgam, pure titanium is the best choice, and Ni-Cr alloys is the worse.

【Key words】Dental amalgam; Dental alloys; Galvanic corrosion

银汞合金是一种历史悠久的牙科充填材料,尽管其中汞对人体的危害性受到越来越多的关注,但是尚没有明确证据证明,银汞合金充填后会造成人体损害[1]。在国内银汞合金仍然是后牙充填的常用材料。口腔内的唾液是一种稀的电解质溶液,异种金属同时存在于此介质中,可能发生电偶腐蚀,影响合金材料的寿命和美观,导致机体的过敏和细胞毒性反应[2]。目前国内关于银汞合金与牙科常用合金间电偶腐蚀的研究未见报道。本实验在模拟口腔环境中,应用电化学方法,对银汞合金与 3 种常用合金间的电偶腐蚀进行了研究,为临床合理选择合金提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 材料与设备

Ag-Hg 合金(安泰科技股份有限公司);Ni-Cr 合金与 Co-Cr 合金(贺利氏古莎齿科有限公司生产);铸造用纯钛(陕西宝钛新金属有限责任公司)。电化学分析仪(上海辰华仪器公司);多功能电子恒温水浴器(上海凯乐电子设备厂)。

1.2 方法

1.2.1 试样制备 Ag-Hg 合金加压充填入聚四氟乙烯空心圆柱体(内径为 5mm,外径 10mm,高 10mm);Ni-Cr 合金,Co-Cr 合金和纯钛按照各自铸造性能要求包埋铸造,制备成 ϕ5mm × 10mm 圆柱试样,楔入聚四氟乙烯空心圆柱体内

作者介绍:刘 博(1979-),男,硕士生,
主要研究方向:牙科合金腐蚀的研究。

维普资讯 http://www.cqvip.com

（内径 4.5mm，外径 10mm，高 10mm）。每个合金试样一面暴露，表面积为 0.20cm²，另一面焊接导线引出，其余部分用环氧树脂密封。试样表面用 400#、600#、700#、1000# 水砂纸顺序磨光，丙酮、无水乙醇棉球擦拭清洁，蒸馏水冲洗后，浸入人工唾液中 24h 备用。每次扫描结束后取出试样，表面均匀磨除一层，重复前述的表面处理步骤。

1.2.2 腐蚀介质制备 将盛有人工唾液的电解池放入 37℃恒温水浴箱中，人工唾液的成分[3]如表 1，pH = 7.2，电解质未除气。

1.2.3 测试方法 采用经典三电极体系，以铂片为辅助电极，饱和甘汞电极（SCE）作参比电极，待测试样为工作电极，将各电极按要求浸入人工唾液中，调整盐桥尖端毛细管与试样保持 1mm 的距离，将各电极固定后与电化学腐蚀测试系统连接。每 1 次试样更换 1 次人工唾液。

三电极浸入人工唾液 5min 后，开启电化学测试软件，选择开路电压－时间曲线，设定时间为 400s，屏幕上显示开路电压值变化很小，此时的电压值即自然腐蚀电位（Ecorr）。扫描结束后测定线性极化曲线，选用的极化电位范围是在自然腐蚀电位上下 20mV，扫描速度为 10 mV/s，取曲线上直线部分求斜率，此值即为材料的极化电阻（Rp），极化电阻值的线性拟合相关系数均在 0.99 以上。描绘塔菲尔（Tafel）曲线的电压范围为 －1.2V ～ －100mV，扫描速度为 10mV/s，找出阳极和阴极极化曲线的线性部分，分别作塔菲尔直线延长相交，交点对应的电流值即腐蚀电流，腐蚀电流除以试样暴露面表面积，即得腐蚀电流密度（Icorr）。此后，用 Ag-Hg 合金替换辅助电极，分别与其它 3 种合金组成电偶对，描绘电流时间曲线，扫描时间为 400s。每个试样测 5 次，所有数据用 SAS 统计软件，进行方差分析。

2 结 果

2.1 4 种合金的自然腐蚀电位、极化电阻及腐蚀电流密度见表 2

表 2 4 种合金的自然腐蚀电位、极化电阻和腐蚀电流密度值（$\bar{x} \pm s$）

Alloys	Ecorr(mV)	Rp($10^4\Omega$)	Icorr(μ A/cm²)
Ni-Cr	−253.05 ± 6.37	6.67 ± 0.40	17.88 ± 0.29
Co-Cr	−223.82 ± 4.79	7.97 ± 0.49	16.44 ± 0.11
Ag-Hg	−167.57 ± 9.91	18.49 ± 0.66	90.58 ± 0.69
Ti	−180.63 ± 5.79	69.67 ± 0.52	0.73 ± 0.11

方差分析结果显示 4 种合金的 Ecorr、Rp、Icorr 差别显著（$P<0.01$），两两比较亦有显著性差异（$P<0.01$）。

2.2 4 种合金的 Tafel 曲线叠加图见图 1

2.3 3 组电偶对的电流密度，电流时间曲线叠加图见表 3，图 3

3 组电偶对的电偶电流密度值差异显著（$P<0.01$）。

表 1 人工唾液成分（g/L）

KCl	NaCl	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	蛋白胨	NaF	KH_2PO_4	K_2HPO_4
1.3	0.1	0.005	0.1	0.5	2.5×10^{-5}	0.027	0.035

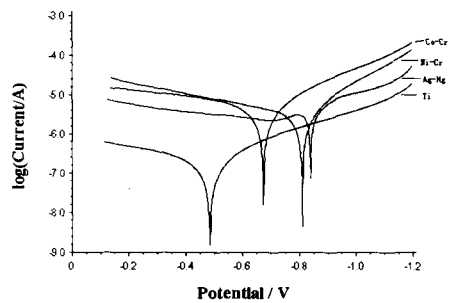


图 1 Tafel 曲线叠加图

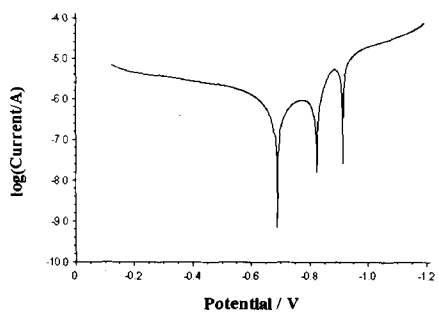


图 2 Ag-Hg 合金 Tafel 曲线图

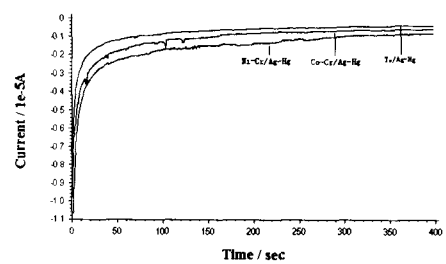


图 3 电偶电流曲线叠加图

表 3 3 组电偶对的电流密度值（$\bar{x} \pm s$）

Galvanic couple	Current density (μ A/cm²)
Ni-Cr/ Ag-Hg	4.22 ± 0.26
Co-Cr/ Ag-Hg	3.06 ± 0.48
Ti/ Ag-Hg	2.10 ± 0.42

维普资讯 http://www.cqvip.com

3 讨 论

自然腐蚀电位（Ecorr）是在腐蚀体系中无外加电压时测得的不可逆电极的开路电位（稳定电位）。Ecorr 值越负，其失电子的倾向越大，腐蚀倾向越大；反之，腐蚀倾向越小。这一参数主要反映金属或合金的表面状况和热力学稳定性。本实验中 4 种合金的 Ecorr 值排列顺序为 Ag-Hg > Ti > Co-Cr > Ni-Cr，即 Ag-Hg 合金的腐蚀倾向最小，Ni-Cr 合金的腐蚀倾向最大。利用 Ecorr 值可以定性比较合金腐蚀的倾向，对于从热力学上判断电偶对中合金的极性和腐蚀倾向有参考价值。但是 Ecorr 值不能反映合金的实际腐蚀速度，因为在电偶腐蚀过程中，偶对中的合金极性甚至可以发生反转[4]。为了更科学和全面的评价电偶腐蚀的实际情况，获得可靠的结论，有必要在具体的介质中进行电偶实验。

线性极化法测定金属腐蚀速度是基于在小幅度极化下（一般过电位 $\eta < 20mV$），过电位与极化电流成线性关系这一原理，由 Stern 推导的关系式可知，合金的极化电阻（Rp）与腐蚀速度（Icorr，即腐蚀电流密度）成反比。Rp 越大，Icorr 越小，腐蚀速度越慢；反之腐蚀速度越快。本实验中 4 种合金 Rp 值排列为 Ti > Ag-Hg > Co-Cr > Ni-Cr，即纯 Ti 的腐蚀速度最慢，Ni-Cr 合金最快。而由 Tafel 直线外推法求得的实际腐蚀速度为 Ti < Co-Cr < Ni-Cr < Ag-Hg。Ag-Hg 合金在强极化时，Tafel 曲线不规则，有时甚至出现多峰（见图 2），说明在强极化时合金稳定性差，此时测得的腐蚀电流密度误差较大，而线性极化法或弱极化区三点法可以避免这些缺点。对于 Ag-Hg 合金在小幅度极化和强极化条件下腐蚀速度的变异，可能是因为处理好的 Ag-Hg 合金钝化后表面形成保护性氧化膜，小幅度极化时氧化膜未破坏，而强极化时氧化膜破裂，出现孔蚀，电流急剧增大。Ag-Hg 合金固化后为多相合金，腐蚀性比单相合金要大。低铜 Ag-Hg 合金中的 γ_2 相抗腐蚀性差，成为其边缘发生折断的原因之一。而本实验采用的高铜 Ag-Hg 合金不含 γ_2 相，主要发生腐蚀的是 η 相（Cu_6Sn_5）。腐蚀过程中产生的腐蚀产物主要是锡的氧化物和氯氧化物及 $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$。最先发生腐蚀的 η 相不是合金中的连接相，因此不会影响合金的边缘强度，η 相的腐蚀也不会导致汞的释放。但是高铜 Ag-Hg 合金腐蚀后产生的含铜产物影响了合金的生物相容性[5]。4 种合金中 Ti 的极化电阻最小，腐蚀速度最慢，这是因为钝化后的纯钛表面形成致密的保护性氧化膜，主要是 TiO_2，这层膜有自愈性，在纯水或含有一定浓度的卤素元素的溶液中钛合金的氧化膜依然可以起到保护作用。同时这层致密的氧化膜属于半导体，具有较大的电阻，使得在一定电压下电流密度随电压变化而变化很小[6]。

异种金属或合金置于同一电解质溶液中，由于腐蚀电位不同而产生电偶电流，使电位较负的金属腐蚀加剧，而电位较正的金属腐蚀反而减小，即阳极性金属腐蚀更强烈，阴极性金属却得到保护，这种腐蚀现象称为接触腐蚀（Galvanic Corrosion，即电偶腐蚀）。从本实验的电偶电流曲线叠加图 3 可见，3 组电偶对的电流均随时间增加而减小，在 0 ~ 50s 时间内电流急剧减小，此后随时间延长，电流增加缓慢，趋于稳定。这是因为电偶对中两个电极的电位差不同，这种差异是电偶腐蚀的原动力，电位差越大，电流越大。当两电极耦合后，回路上有电流通过，就会引起电极电位变化即电极的极化，使得腐蚀原电池两极间的电位差减小，进而导致电流减小[7]。由 4 种合金的 Ecorr 值可知，Ag-Hg 合金最大，所以在 3 组电偶对中是作为阴极被保护，而 Ni-Cr 合金、Co-Cr 合金、Ti 是作为阳极加速腐蚀。3 组电偶对的电流密度值由小到大依次为：Ti、Co-Cr 合金、Ni-Cr 合金，所以在临床上选择与 Ag-Hg 合金配合使用的合金时，3 种合金中应该首选纯钛。

4 结 论

不论是在弱极化还是强极化条件下，4 种合金中纯钛的耐腐蚀性最好。

与 Ag-Hg 合金配合使用的最佳合金材料是纯钛，其次是 Co-Cr 合金，Ni-Cr 合金较差。

（通讯作者：王 璐，男，副教授，主要研究方向：牙科合金改性的研究。）

参 考 文 献

[1] Bratel J, Haraldson T, Ottosson JO. Potential side effects of dental amalgam restorations. (II). No relation between mercury

（下转第 416 页）

维普资讯 http://www.cqvip.com

状况却无明显变化。

本组研究发现术后男性肾移植患者焦虑心理状况平均 BSI-18 评分明显低于女性患者(3.1 ± 2.8 vs 4.6 ± 3.1, $P < 0.05$),自费医疗患者明显高于公费医疗患者(4.4 ± 4.1 vs 3.8 ± 3.7, $P < 0.05$),术后 1w 血清肌酐 ≤400 μmol/L 患者明显低于肌酐 >400 μmol/L 患者,表明术后自费医疗患者及血清肌酐 >400μmol/L 患者的焦虑程度明显高于公费及肌酐 ≤400uμmol/L 患者,年龄及婚姻状况对焦虑程度无影响。Penkower[3]报道,术后抑郁发生率男性和女性相当,而男性焦虑发生率高于女性(45.5% vs 27.3%)。术后患者发生焦虑的原因可能与担心过高的治疗费用,免疫抑制剂的副作用如感染风险高、高血压、高脂血症、肾毒性和失眠,术后并发症如糖尿病(posttransplant diabetes mellitus, PTDM),排斥反应导致肌酐升高有关,与文献报道相近[7]。随着移植存活时间的延长,患者总体焦虑心理程度有虽下降趋势,但仍高于普通人群[3,7,8]。近年来研究[3,8]表明,由于患者术后焦虑的持续存在,已经影响了临床治疗的持续性。我们在调查中也发现个别患者偶尔漏服药物,有 2 例患者停药数月。Muehrer[7]报告约有 50%患者偶尔一次忘记服药,而 13%患者常常忘记服药。

我们在调查中还发现,除外血清肌酐 >400 μmol/L 患者,术后焦虑心理状况平均 BSI-18 评分较高者其生活质量较差。分析原因除患者长期存在较严重的焦虑和抑郁心理状态外,还可能存在其它多种因素[7]如对移植肾的不利事件、患者的工作机会和社会的支持等。患者长期处于这种心理状况可能影响其生活质量和术后恢复。多数作者[5,9,10]主张应当采取适当的心理治疗以有利于术后的早期恢复及提高患者生存质量。

参 考 文 献

[1] Zabor J, BrintzenhofeSzoc K, Jacobsen P, et al. A new psychosocial screening instrument for use with cancer patients [J]. Psychosomatics, 2001;42(3):241-246.

[2] Jacobsen PB, Donovan KA, Trask PC, et al. Screening for psychologic distress in ambulatory cancer patients[J]. Cancer, 2005; 103(7):1494-1502.

[3] Penkower L, Dew MA, Ellis D, et al. Psychological distress and adherence to the medical regimen among adolescent renal transplant recipients[J]. Am J Transplant, 2003;3(11):1418-1425.

[4] Teran-Escandon D, Ruiz-Ornelas J, Estrada-Castillo JG, et al. Anxiety and depression among renal transplantation candidates: impact of donor availability [J]. Actas Esp Psiquiatr, 2001; 29(2):91-94.

[5] Overbeck I, Bartels M, Decker O, et al. Changes in quality of life after renal transplantation [J]. Transplant Proc, 2005;37 (3): 1618-1621.

[6] Flores RV, Thome EG. Feelings of patients on the waiting list for a kidney transplant[J]. Rev Bras Enferm, 2004;57(6): 687-690.

[7] Muehrer RJ, Becker BN. Life after transplantation: new transitions in quality of life and psychological distress[J]. Semin Dial, 2005;18(2):124-131.

[8] Perez-San-Gregorio MA, Martin-Rodriguez A, Galan-Rodriguez A, et al. Psychologic stages in renal transplant[J]. Transplant Proc, 2005;37(3):1449-1452.

[9] Baines LS, Joseph JT, Jindal RM. Emotional issues after kidney transplantation:a prospective psychotherapeutic study [J]. Clin Transplant, 2002;16(6):455-460.

[10] Abbey S, Farrow S. Group therapy and organ transplantation [J]. Int J Group Psychother, 1998;48(2):163-185.

(上接第 397 页)

levels in the body and mental disorders[J]. Eur J Oral Sci, 1997; 105(3): 244-250.

[2] Cortada M, Giner L, Costa S, et al. Galvanic corrosion behavior of titanium implants coupled to dental alloys [J]. J Mater Sci Mater Med, 2000;11(5):287-293.

[3] 胡 滨,张富强. 表面涂层技术对镍铬合金耐蚀性能的影响[J]. 上海口腔医学, 2003;12(2):132-135.

[4] Horasawa N, Takahashi S, Marek M. Galvanic interaction between titanium and gallium alloy or dental amalgam [J]. Dent Mater, 1999;15(5):318-322.

[5] Yap AU, Ng BL, Blackwood DJ. Corrosion behaviour of high copper dental amalgams [J]. J Oral Rehabil, 2004;31(6):595-599.

[6] 张新平,于思荣,何镇明,等. Ti 合金在人工体液中的电化学腐蚀动力学参数 [J]. 特种铸造及有色合金, 2002;6: 5-7.

[7] 潘景光,赵铱民,邵龙泉. 软磁合金与口腔常用合金间电偶腐蚀的研究 [J]. 实用口腔医学杂志, 2003;19(2):110-112.