DOI:10.16016/j.1000-5404.2001.02.050
第23卷第2期 第三军医大学学报 Vol. 23, No. 2
2001年2月 ACTA ACADEMIAE MEDICINAE MILITARIS TERTIAE Feb. 2001

文章编号:1000-5404(2001)02-0227-03

论著

动电位极化技术在口腔修复材料腐蚀测定中的应用

裘松波[1],曹凤华[2],孙占波[3] ([1]第三军医大学附属新桥医院口腔科,重庆 400037;[2]西北有色金属研究院,西安 710016;[3]西安理工大学材料工程系,西安 710048)

提 要:目的 探讨动电位极化技术在体外测定口腔修复金属材料腐蚀中的应用、可重复性、可比性和可信性。方法 将5种具有代表性的口腔修复金属材料分别置于人工唾液,从-250 mV(相对于自腐蚀电位)至1 200 mV(相对于参比电极)的电位对样本进行阳极极化扫描,并对经极化处理的样本表面进行金相显微镜观察。结果 同种材料间的极化曲线具有较好的可重复性,而在某些不同材料间有明显差别。特征性参数:自腐蚀电位、初始稳态钝化电位、维钝电流密度和过钝化电位便于统计学分析,再参照极化曲线的叠加图可以综合评价修复材料的表面稳定性、钝态范围和孔蚀的敏感性,并且在总体上与金相显微镜所观察一致。结论 此方法对在体外评价修复金属的腐蚀性是合适的。

关键词:腐蚀;动电位极化;口腔修复;合金
中图法分类号:R783.1 文献标识码:A

Applications of potentiodynamic polarization technique in corrosion behavior measurements of prosthodontic alloys

QIU Song-bo, CAO Feng-hua, SUN Zhan-bo (Department of stomatology, Xinqiao Hospital, Third Military Medical University, Chongqing 400037, China)

Abstract: Objective To study the application of the potentiodynamic polarization technique, and its reproducibility, comparability and reliability in testing the corrosion behavior of prosthodontic alloys *in vitro*. Methods A total of 5 different alloys were subjected to anodic polarization scan within the potential range from -250 mV (Ecorr) to 1 200 mV (SCE) in the artificial saliva and the surfaces of the specimens were examined with metallurgical microscopy. Results The polarization curves showed fair reproducibility in the same alloy, but great differences among different alloys. The parameters such as corrosion potential, passive potential, passive current density and transpassive potential were obtained and subjected to statistical analysis. All this parameters and superposition curves of different alloys were used to evaluate the surface stability, passive range and sensitivity to pitting corrosion, which were identical with the results from metallurgical microscopy. Conclusion The potentiodynamic polarization technique can be applied as an *in vitro* corrosion measurment for prosthodontic alloys.

Key words: corrosion; potentiodynamic polarization; prosthodontic; alloy

随着口腔医学的发展,作为口腔修复材料的合金种类亦不断增加,这些合金在口内与上皮、结缔组织和骨紧密接触数年甚至数10年,其生物相容性如何,是否有金属离子或腐蚀产物扩散到组织,已引起人们高度重视。因此,选择低离子析出即低腐蚀性的合金是目前牙医对材料生物相容性的基本要求[1,2]。

检测金属材料腐蚀性的方法较多,它们各具特色,难以一种方法完全替代其它方法,没有形成一套常规的测试方法;但有些方法已被普遍接受。动电位极化法是电化学方法的一种,目前已被应用于研究牙科材料的腐蚀性[2~4],本实验探讨其在口腔修复材料腐蚀性测试中的应用及其可比性和可重复性。

1 材料和方法

1.1 试样材料

Ti-75合金,TA2(纯钛),TC4(Ti-6Al-4V),Ni-Cr(镍铬烤瓷合金),Co-Cr(市售硬质钴铬铸造合金)。3种钛材料和镍铬合金均由西北有色金属研究院提供。

1.2 试样制备

Ti-75和TC4试样自板材截取,TA2试样自棒材截取,Co-Cr、Ni-Cr合金试样按齿科常规包埋铸造。钛试样均经退火处理。所有试样为直径16 mm、厚1.5 mm的圆片,每个试样的测试面经水砂纸和金相砂纸逐级磨光。实验前24 h试样经无水乙醇棉球擦拭清洁,浸入人工唾液中,室温浸泡24 h,使表面趋于稳定。

1.3 实验设备

351型电化学腐蚀测试系统(美国EG&G Princeton Applied Research公司),主要包括:①272/273型恒电位、恒电流仪;②1000型微机控制系统;③量电器;④K47玻璃电解池。

1.4 测试环境

将盛有800 ml人工唾液的电解池放入37 ℃恒温水箱中。人工唾液采用Fusayama和Meyer型[5],其组成成分为:NaCl 0.4 g,KCl 0.4 g,$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.795 g,NaH_2PO_4 0.69 g,$CO(NH_2)_2$ 4.0 g,蒸馏水1 000 ml,并用NaOH调正pH值至5。电解质未经除气。

1.5 实验方法

工作电极:取试样装入夹具,使暴露的测试面积为1 cm^2。

作者简介:裘松波(1962-),男,浙江省宁波市人,硕士,主治医师,讲师,主要从事口腔材料的生物学性能方面的研究。电话:(023)68755114-74645

收稿日期:2000-09-25;修回日期:2000-12-20

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极，碳棒为辅助电极，将各电极按要求放入电解池，见图 1，并与量电器连接。

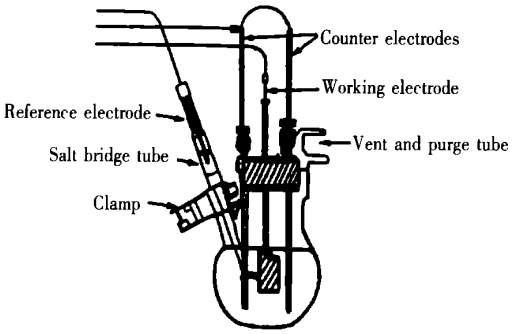


图 1 K47 腐蚀装置

Fig 1 K47 corrosion cell

从 1000 型微机控制系统输入动电位扫描缺席调整参数，其中初始电位为－250 mV(相对于自腐蚀电位)，最终电位为＋1.2 V(相对于参比电极)，扫描速度为 1 mV/s。起动电解单元并与软件建立联系。此后，首先在显示屏上显示整个初始延迟期内的开路电位数值，此值变化很小，并围绕一相对固定值上下波动，这表明被测试样表面状态已经稳定。初始延迟结束后进行动电位极化扫描，并自动记录结果。最后绘制动电位扫描的阳极极化曲线，并给出自腐蚀电位。

用金相显微镜观察经阳极极化试验的每个试样测试面。

1.6 统计学方法

完全随机设计资料的方差分析和 t 检验。

2 结果

每种合金进行 3～5 次动电位扫描，结果显示不同材料间的曲线有明显的差异，见图 2，而同种合金间具有较好可重复性。特征性参数：自腐蚀电位(Ecorr)、初始稳态电位(Ep)、维钝电流密度(Ip)、和过钝化电位(Etp)，它们的平均值见表 1，TC4 与 Ti-75 的 Ecorr 值相差不显著，其它各组间 Ecorr 值均相差显著($P<0.01$)；3 种钛材的 Ep、Ip 组间均相差不显著；3 种钛材的 Etp 大于 1.2 V，且明显大于 Co-Cr 合金、Ni-Cr 合金；而后两组间的 Etp 值相差显著($P<0.05$)。

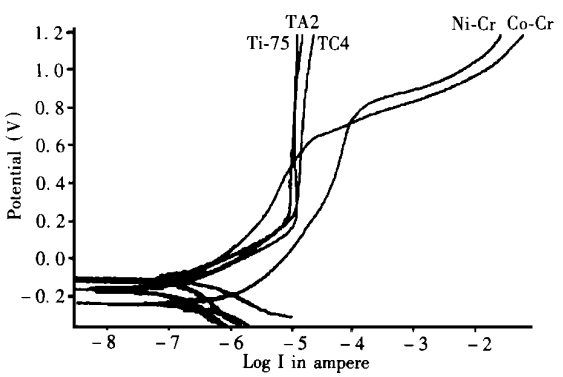


图 2 5 种合金极化曲线叠加图

Fig 2 Polarization curves of five alloys

表 1 5 种合金材料的 Ecorr、Ep、Ip、Etp($\bar{x}\pm s$)

Tab 1 Ecorr, Ep, Ip and Etp of five alloys($\bar{x}\pm s$)

Alloy	Ecorr(mV)	Ep(mV)	Ip(μA/cm^2)	Etp(mV)
Ti-75	－101±5.84	233±23.57	8.18±0.92	＞1 200
TA2	－142±24.76	252±29.47	10.63±1.29	＞1 200
TC4	－87±15.51	273±28.67	8.83±0.85	＞1 200
Co-Cr	－168±9.30	－	－	633±48
Ni-Cr	－214±8.87	－	－	770±42
F-value	36.24	1.10	3.47	
P	＜0.01	＞0.05	＞0.05	

金相显微镜观察，3 种钛材基本看不到腐蚀现象，加工痕迹尚可见。钴铬合金和镍铬合金表面可见全面腐蚀和点蚀坑。全面腐蚀表面呈现凹凸不平，并显示金相组织结构。全面腐蚀中尚有散在的点蚀坑，数量少，有一定深度，有的可通过改变焦距看到坑底部，有的坑内有腐蚀产物。个别点蚀坑的直径约达 0.03 mm。

3 讨论

口腔修复合金发生腐蚀后，不仅影响修复体的美观(颜色)和功能(改变材料强度)，更主要的是可产生不良的生物学作用。因为合金的腐蚀即意味着金属元素的析出，并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。因此，对口腔修复合金腐蚀性测量的重要性已形成共识[1,2]。

在体内测量合金的腐蚀性极困难，结果亦难以归纳，所以一般均采用体外法。测量方法主要分两大类：一类为浸泡试验，可直接测析出的离子量，但试验周期长。另一类为电化学测量法，具有快速、灵敏、准确的优点；据报道，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[3,5]。

本研究采用的 5 种材料，除 Ti-75 合金外其余 4 种均为临床常用，具有一定的代表性，且合金腐蚀率低。同一种合金的不同试样的两次扫描曲线形状类似，有较好的可重复性，说明这种实验方法的稳定性较好、误差小。

自腐蚀电位(Ecorr)是腐蚀体系不受外加极化条件的稳定电位，Ecorr 负值越大，腐蚀倾向越大；Ecorr 正值越大，腐蚀倾向越小，即越表现得象贵金属，耐腐蚀好。实验表明，除 TC4、Ti-75 的 Ecorr 值相差不显著外，其它各组间差异均有显著性。确定金属的自腐蚀电位，对临床选用修复材料有一定的指导意义，因为在临床中，同一患者的口腔内常常需要两种或两种以上的金属修复体，一般而言，应尽量选择同种材料或 Ecorr 值较接近的两种材料，以避免因存在电位差而产生电偶腐蚀。因为电偶腐蚀时，Ecorr 值较负的金属会被加速腐蚀。

自腐蚀电位这一参数主要反映金属的表面状况，而金属的耐腐蚀性如何，主要还看它们的极化性能如何，即阳极极化曲线及其特征性参数(Ep、Ip、Etp)，它们能反映金属的钝化性和孔蚀倾向。

从动电位极化曲线看，5 种材料均没有活化区，表

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

明5 种材料经 24 h 的人工唾液浸泡后表面已形成钝化膜,处于良好的钝化状态。3 种钛材的极化曲线形状类似,位置紧邻,可能与它们 3 种材料的耐蚀性类似有关。但极化曲线形状在 3 种钛材、Co-Cr 合金、Ni-Cr 合金之间却有较大的区别。

随着电位的增加,电流也增加;当电位升至 0.25 V 时,3 种钛材的电流基本不再增加,几乎直线向上,表明进入稳态钝化状态,直到本次实验的最高电位(1.2 V)也未出现腐蚀现象。据认为钛材具有优异耐蚀能力是由于表面生成致密稳定而对机械损伤有极强自愈能力的 TiO_2 钝化膜,且 TiO_2 钝化膜有较高的氧化电位[5]。但是,Co-Cr 合金、Ni-Cr 合金的曲线分别在约 0.66 V 和 0.77 V 前一直缓慢上升,即电位增加,电流也增大,说明金属表面虽有钝化膜形成,但不如钛材稳定;当电位升至约 0.66 V 和 0.77 V 后,曲线突然变平坦,即电流急剧放大,这是钝化膜破裂、出现腐蚀的表现。因此,通过比较极化曲线的形状,便于在整体上比较和分析材料的耐蚀性,主要是钝化膜的稳定性和耐孔蚀性。

根据电化学理论,合金的 Ep、Ip 愈小,使稳定钝化范围增宽,从而提高了耐蚀性[6]。Co-Cr、Ni-Cr 合金几乎没有稳态钝化区,故未能测出 Ep、Ip。3 种钛材 Ep、Ip 差别均不显著。

过钝化电位又称破裂电位,通常是由于形成了可溶性的高价金属离子,引起钝化膜的破坏,发生孔蚀,此时可发现电流急骤增加,即金属开始腐蚀了。在相同试验条件下,合金的 Etp 值越大,说明耐孔蚀性愈好,或对孔蚀的敏感性愈低;反之则耐孔蚀性愈差,或敏感性高。本实验的 3 种钛材,当电位升至大于 1.2 V 时仍未出现破裂电位,而钴铬、镍铬合金的破裂电位则分别约为 0.66 V 和 0.77 V,并且差异显著。

金相显微镜观察表明,经阳极极化后 Co-Cr、Ni-Cr 合金发生了明显的腐蚀,而 3 种钛材无异常改变,这与动电位极化技术中,3 种钛材未出现破裂电位,而 Co-Cr、Ni-Cr 合金均可测得破裂电位是一致的。证明了特征性参数的可靠性和实用价值。

总之,动电位极化技术可在短期内获得极化曲线和定量参数,是一种快速、低价、准确以及便于对多种合金筛选的方法,可以作为口腔修复合金腐蚀性检测的一种常规手段。但是其缺点也正是由于实验时间短,对金属长时间的腐蚀性尚不能客观评价。

参考文献:

[1] Wataha J C. Biocompatibility of dental casting alloys: A review[J]. J Prosthet Dent, 2000, 83(2): 223—234.
[2] Cai Z, Vermilyea S G, Brantley W A. *In vitro* corrosion resistance of high-palladium dental casting alloys[J]. Dent Mater, 1999, 15(3): 202—210.
[3] Geis-Gerstorfer J. *In vitro* corrosion measurements of dental alloys[J]. J Dent, 1994, 22(4): 247—251.
[4] Canay S, Hersek N, Culha A, *et al*. Evaluation of titanium in oral condition and its electrochemical corrosion behaviour[J]. J Oral Rehabil, 1998, 25(10): 759—764.
[5] Reclaru L, Meyer J M. Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys[J]. J Dent, 1994, 22(3): 159—168.
[6] 刘永辉, 张佩芬. 金属腐蚀学原理[M]. 北京: 航空工业出版社, 1993. 88—89, 230.

(编辑　谢义霞)

文章编号: 1000-5404(2001)02-0229-01

经验与短篇

睡眠呼吸暂停综合症 216 例临床分析

Clinical analysis of 216 cases of sleep apnea syndrome

刘　平, 陈永锋, 沈寒放, 张蔚东, 沈渝菊, 周沪明　(第三军医大学附属西南医院呼吸内科, 重庆 400038)

睡眠呼吸暂停综合症(Sleep apnea syndrome, SAS)是常见的并具有一定潜在危险的疾病,国外报道患病率为 3% ~ 5%[1],国内报道鼾症患病率为 3.1%。本研究临床疑有睡眠呼吸障碍的患者 256 例,确诊 216 例,现将临床分析结果报告如下。

1　材料及方法

疑有睡眠呼吸障碍的患者 256 例,男 246 例,女 10 例,平均年龄(56.3±15.8)岁。采用香港伟康公司 HK-5300 型多导睡眠呼吸检测仪(PSG),记录患者全夜睡眠时口鼻气流、胸腹运动、眼动、心滤及血氧饱和度等变化情况。诊断标准参照文献[2]。

统计学处理:检测值用 $\bar{x} \pm s$ 表示,采用方差分析。

2　结果

1997 年 5 月至 1999 年 8 月,共作 PSG 256 例,确诊 SAS 216 例,轻度 68 例,平均年龄(50.7±15.7)岁,体块指数 28.4±2.9;中度 54 例,平均年龄(61.4±10.3)岁,体块指数 31.6±4.5;重度 94 例,平均年龄(59.7±13.5)岁,体块指数 32.6±5.2。中、重度患者与轻度患者之间平均年龄及体块指数之间差异显著,说明随着年龄增长,病情有逐渐加重的趋势,9 例同时有阻塞性及中枢性 SAS 的患者均为重度 SAS 者。99 例(45.83%)有伴随疾病,其中高血压 63 例(29.17%),冠心病 21 例(9.72%),肺心

(下转 232 页)

作者简介: 刘　平(1956—),男,重庆市人,硕士,副主任医师,副教授 主要从事睡眠呼吸暂停、COPD 方面的研究,发表论文 12 篇。电话: (023)68775412 1

收稿日期: 2000-03-15; 修回日期: 2000-12-23

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net