

## · 专栏论著 ·

# pH值对磁性固位体耐蚀性能的影响

胡 滨 张富强 郑元俐

**【摘要】** 目的 研究人工唾液的酸碱度在偏酸性的条件下,3种磁性固位体外包裹容器的耐腐蚀能力的改变。方法 将3种磁性固位体浸泡于人工唾液中,介质pH值分为5.6和7.0两组,实验温度36.5,时间6个月。采用恒电位法测定极化曲线实验、浸泡实验及扫描电镜方法,分析材料的耐腐蚀能力。结果 pH值下降,磁性固位体外包裹容器——不锈钢中铁离子的溶出量提高近10倍。表明在偏酸性的环境中,3种材料的腐蚀速度都加快。结论 磁性固位体的耐酸性能力相对较差,这将影响他们的使用寿命。

**【关键词】** 磁性固位体; 耐蚀性能; 人工唾液

## The Effects of pH in Artificial Saliva on the Corrosion Resistance of Magnetic Retainers

HU Bin, ZHANG Fuqiang, ZHENG Yuanli. (Department of Prosthodontics, School of Stomatology, Shanghai Second Medical University, Shanghai 200011, China)

**【Abstract】 Objective** The aim of this article was to discover the corrosion resistance of magnetic attachments, which were encapsulated in stainless steel, when pH value of artificial saliva was lower than normal. **Methods** Three kinds of magnetic retainers were exposed for 6 months to artificial saliva with pH ranging from 5.6 to 7.0, thermostated at 36.5. This study included electrochemical test as polarization curves, chemical test as immersion test and SEM to analyze the corrosion behavior of the materials. **Results**  $Fe^{3+}$  ions in stainless steel released more than ten times in an environment pH 5.6 than pH 7.0. The higher concentration of  $H^+$ , the more elemental release. That pH value of artificial saliva reduced may affect the corrosion speed. The magnetic retainers were not resistant to acidic environments during exposure. **Conclusion** Transient exposure of stainless steel to an acidic oral environment can increase elemental release significantly. So acid resistance of magnetic retainers was relatively weak, and it would affect the life span of magnets.

**【Key words】** magnetic retainer; corrosion resistance; artificial saliva

不锈钢材料具有良好的耐蚀性能和较好的生物相容性,在口腔医学领域广为应用,磁性固位体的外壳即采用该类材料。由于口腔是一个较为特殊的生态环境,随个人饮食喜好的不同,唾液pH值有所变化。在偏酸性情况下,不锈钢不能很快钝化,缝隙腐蚀将加剧;唾液中氯离子的存在,会对不锈钢产生点状腐蚀,因而对金属材料提出了更高的要求。金属的腐蚀无论是对材料的机械性能,还是人体生理环境都有一定影响。因此,本实验依据生理范围内唾液pH值的变化,对磁性固位体外包裹不锈钢材料的耐腐蚀能力作一对比研究。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

选用3种磁性固位体,即国产磁性附着体2对,命名为样

品1;两种进口的同类产品各2对,分别命名为样品2(Dyna公司,荷兰)和样品3(Achi公司,日本)。其中衔铁为不导磁材料,磁体为导磁材料。国产磁性固位体核心为钕铁硼磁铁,外包装容器为以Fe、C为主的不锈钢。材料外形:圆形薄片。材料横截面积:0.07~0.16 cm<sup>2</sup>。

### 1.2 实验介质

介质采用人工唾液,组份如下(g/L):KCl 1.3;NaCl 0.1;MgCl<sub>2</sub> 0.05;CaCl<sub>2</sub> 0.1;NaF 2.5 × 10<sup>-5</sup>;KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.035;ZnSO<sub>4</sub> 0.162;蛋白胨 0.5。

人工唾液的配制采用无菌操作的方法。

### 1.3 实验条件

介质pH值:7.0及5.6。实验温度:(36.5 ± 0.5)。实验时间:浸泡6个月。

### 1.4 恒电位法测定极化曲线实验

原理:采用经典三电极,即研究电极、辅助电极和参比电极。由研究电极和辅助电极组成电流回路,由研究电极和参比电极组成极化电位的回路。控制电位,测量电流,采用恒电位法测试极化曲线,并将电极过电位转化为电流密度的半对数函数。找出阳极、阴极极化曲线的线性部分,分别作塔菲尔直线延长相交,交点对应的电流密度值就是腐蚀电流。

本课题为上海市科委资助项目(编号964419041)

作者单位:200011 上海第二医科大学附属第九人民医院口腔修复科

实验仪器:ZF-3恒电位仪(上海电子元件二厂)。

1.5 浸泡实验

原理:金属材料浸于介质中,发生腐蚀反应。阳极反应: $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ ;阴极反应: $nH^+ + ne^- \rightarrow n/2 H_2$ 。

在阳极上金属失去电子而溶解,随腐蚀反应的进行溶液中的金属离子浓度不断增加。

由于本项目测定材料的表面积小重量轻,因而实验采用单位面积金属损失的重量表示腐蚀速度,即测定溶液中铁离子浓度的变化,计算金属的腐蚀速度。公式如下:

$$v = (c_0 - c_1) / st, \text{其中, } v \text{ 为金属的腐蚀速度, } mg/cm^2 \cdot h; c_0$$

为腐蚀前介质中铁离子浓度,  $mg/L$ ;  $c_1$  为腐蚀后介质中铁离子浓度,  $mg/L$ ;  $s$  为试件暴露在介质中的表面积,  $cm^2$ ;  $t$  为试件腐蚀实验时间,  $h$ 。

1.6 金属离子分析方法

总铁离子测定采用邻菲罗啉分光光度法,总铬离子测定采用原子吸收分光光度法。

2 结 果

恒电位法测定极化曲线,用塔菲尔外推法得到金属材料的腐蚀速度见表1。

表1 3种磁性固位体自腐蚀电流密度对比表

Tab 1 Compare with current density of magnetic retainers

pH 值	自腐蚀电流密度( $\mu A/cm^2$ )					
	样品1 衔铁	1磁体	样品2 衔铁	2磁体	样品3 衔铁	3磁体
5.6	50.446	1.859	34.854	18.588	1.371	3.511
7.0	7.015	0.119	3.981	2.142	1.122	3.228

表1数据表明在酸性介质中,3种磁性固位体的自腐蚀电流密度都明显大于中性介质的,说明酸性介质中的金属离子浓度高,根据法拉第定律,腐蚀速度加快,提示酸性环境使材料的抗腐蚀能力下降。

极化曲线实验结束后,将试件进行表面处理,然后分别浸泡于人工唾液中,每周测定介质中总铁离子的质量,时间为26周。用每小时每平方米溶解的铁离子量表示金属平均腐蚀速度,见表2。

表2 3种磁性固位体腐蚀速度对比表

Tab 2 Compare with corrosion rate of magnetic retainers in immersion test

pH 值	腐蚀速度( $\times 10^{-5} mg/cm^2 \cdot h$ )					
	样品1 衔铁	1磁体	样品2 衔铁	2磁体	样品3 衔铁	3磁体
5.6	4.98	4.47	5.34	4.54	7.57	6.46
7.0	3.67	1.77	4.27	2.36	4.75	3.76

从表2发现,浸泡实验结果与极化曲线法的基本相似,在酸性介质中,3种固位体的腐蚀速度均加快,

说明酸使固位体的耐蚀性能降低。同时,3种金属的腐蚀速度处于同一数量级,可见三者 in 模拟口腔环境中的耐蚀能力基本一致。

浸泡实验过程,测试者都采用了无菌操作的原则,以去除细菌腐蚀的干扰因素。然而,在第9周可能由于操作失误,介质中出现细菌的繁殖,此时的试件腐蚀速度明显加快,见表3。在结果统计时,这批数据删除。

表3 3种磁性固位体第9周的腐蚀速度比较

Tab 3 Compare with corrosion rate of magnetic retainers in immersion test in the 9th week

pH 值	腐蚀速度( $\times 10^{-4} mg/cm^2 \cdot h$ )					
	样品1 衔铁	1磁体	样品2 衔铁	2磁体	样品3 衔铁	3磁体
5.6	6.32	2.25	7.56	5.03	1.30	4.13
7.0	2.40	4.13	3.54	3.28	1.13	2.65

对照发现,细菌使3种磁性固位体的腐蚀速度增加了近10倍。

用原子吸收光谱法测定介质中铬离子浓度变化,结果均小于0.1  $mg/L$ 。

3 讨 论

影响金属材料耐腐蚀性能的因素有许多。由于口腔环境的特殊性,随各人饮食喜好的不同,有的人嗜酸,有的人嗜碱,有的人不注意口腔卫生,造成微环境的细微改变,直接影响了材质的耐蚀性<sup>1</sup>。而在口腔特定环境中,温度、唾液的流速、口腔常驻菌群等条件因人而异,故本实验排除了这些因素的干扰<sup>2</sup>。

实验结果说明:3种口腔磁性附着体在中性和酸性人工唾液中的腐蚀速度都很慢,有钝化现象产生。电化学测试过程中,材料发生因阳极极化而引起的电化学钝化。在浸泡实验中,初始阶段金属表面铁离子溶解入人工唾液的速度较快,即腐蚀速度较大,表明磁性附着体容易发生腐蚀;随着浸泡实验的继续进行,其溶解速度逐渐下降,即腐蚀速度逐渐降低,直至介质中铁离子浓度变化接近于零,提示附着体在人工唾液中处于稳定的钝化状态,此时金属的溶解速度很低。钝化是指在不锈钢表面形成一层氧化层,该氧化层能保护材料免受环境的腐蚀。

当人工唾液的pH值下降至5.6时,磁性附着体的腐蚀速度加快,这是因为酸性介质中的 $H^+$ 使金属材质的氧化膜不易形成,钝化速度减慢;即使生成了氧化物也易被溶解,成为溶解度很大的金属盐,反应式如下: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-; 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ 。

而且金属的腐蚀速度随  $H^+$  离子增加而上升,这主要是因为  $H^+$  离子浓度增加,  $H$  的平衡电位往正的方向移动,在腐蚀电位不变的情况下,腐蚀动力增大了,因而腐蚀加剧。本实验结果与 Kitsugi 等<sup>3</sup> 的报道相仿。

在材料测试过程中,由于培养基的污染,实验者偶然发现磁性附着体的腐蚀速度与人工唾液中细菌的存在有很大关系。浸泡实验初始阶段腐蚀速度在  $(1.20 \sim 5.66) \times 10^{-5} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$  之间,当第 4~8 周时,金属材料都已钝化,腐蚀速度很小;但到了第 9 周,人工唾液内有细菌大量繁殖,这时溶液的铁离子浓度明显提高,腐蚀速度成倍加快。实验说明人工唾液中细菌的大量存在,对金属材料有很大的侵蚀作用。细菌生长所产生的代谢产物,恶化金属周围的环境,破坏金属表面的钝化层。细菌腐蚀的特点为腐蚀部位带有点蚀,这是由于细菌代谢产物覆盖金属表面,造成局部表面成为贫氧区,引起氧浓度差电位<sup>4</sup>。Wilson 等<sup>5</sup> 也曾得到类似结论,他们将磁性附着体浸泡于人工唾液中,在介质内加入血链球菌菌丛,37℃ 培养 6 个月,附着体的重量增加 3.2%,与无菌条件比较,有显著性差异。

口腔中细菌腐蚀的关键是细菌和金属表面之间的相互作用。细菌的生长繁衍,往往会在金属表面粘附一层薄膜,这层膜被称为生物膜(biofilm)。这既是细菌赖以生存的环境,也是金属发生局部腐蚀的始发地。该膜的主要成分为超细胞聚糖,由天然糖、胺糖、尿酸等聚合而成,因而局部的电解质成分、浓度、pH 值、溶解氧的浓度等不同,易引起氧化反应。

微生物对金属材料的腐蚀方式主要有:微生物的代谢产物,如无机酸、有机酸、硫化物、氨等,增强了环境的腐蚀性;它还能改变金属周围环境的氧浓度、含盐度、酸度等,形成局部的氧浓度差电位。Daumas 等<sup>6</sup> 发现,  $H^+$  离子在细菌腐蚀中起重要作用。当 pH 为 6.0 时,口腔呈酸性,细菌的新陈代谢更为旺盛,腐蚀产物增多,表明腐蚀反应加剧。

因此除了  $H^+$  离子之外,细菌的大量繁殖同样会使金属的耐腐蚀能力下降。

### 参考文献

- 1 Darendeliler MA, Darendeliler A, Mandurino M. Clinical application of magnets in orthodontics and biological implications: A review. *Eur J Orthodont*, 1997, 19(6): 431-442
- 2 Angelini E, Pezzoli M, Zucchi F. Corrosion under static and dynamic condition of alloys for magnetic retention in dentistry. *J Prosthet Dent*, 1991, 65(6): 848-853
- 3 Kitsugi A, Okuno O, Nakano T, et al. The corrosion behavior of  $\text{Ne}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  and  $\text{SmCo}_5$  magnets. *Dent Mat J*, 1992, 11(12): 119-129
- 4 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用. 第 4 版, 北京: 化学工业出版社, 1991: 115-127
- 5 Wilson M, Kpendema H, Noar JH, et al. Corrosion of intraoral magnets in the presence and absence of biofilms of *Streptococcus sanguis*. *Biomaterials*, 1995, 16(9): 721-725
- 6 Daumas S, Magnet M, Goret JL. Measurement of the net production of acidity by a sulphate-reducing bacterium: Experimental checking of theoretical models of microbially influenced corrosion. *Res Microbiol*, 1993, 144(4): 327-332

(2001-11-21 收稿, 2002-10-24 修回)

(本文编辑 王 晴)

## 《口腔医学信息学》出版

由中华医院管理学会口腔医院管理分会暨中华口腔医学会医院管理专业委员会信息管理组副组长、四川大学华西口腔医学院教授魏世成、重庆医科大学副教授邓锋为主编,中华医院管理学会口腔医院管理分会暨中华口腔医学会医院管理专业委员会信息管理组副组长、北京大学口腔医学院信息中心主任张刚教授等为副主编,四川大学华西口腔医学院教授王翰章、美国 Temple 大学牙医学院牙医学信息学系前主任,现美国 Pittsburgh 大学牙医学院牙医学信息学中心主任、副教授 Titus Schelyer 博士为顾问的《口腔医学信息学》一书于 2003 年 3 月由四川大学出版社出版发行。

本书收集整理国内外资料,编撰出包括口腔医学信息学基础、数字化口腔医学系统与终端、Internet 与口腔医学、口腔医学信息化网络化、口腔医学信息学教育及附录 6 部分共 20 章内容,力求较全面、系统地介绍口腔医学信息学涉及的内容。本书主要适用于口腔医学、计算机科学及信息技术专业的研究生、工程技术人员参考,也可作为口腔医疗机构管理者、口腔医学专业本科生了解计算机信息网络技术在口腔医学领域应用方面知识的辅助资料。

该书约 65 万字,16 开,精装,定价 70.00 元。书号:ISBN 7-5614-2448-5/R 57。欲订购者请与四川大学华西口腔医学院编辑室联系,地址:成都市人民南路三段 14 号,四川大学华西口腔医学院,邮政编码:610041。联系人:魏世成。电话:028-85502414, 13608082307, Email: cdxxl@mail.sc.cninfo.net, 传真:028-85503479。

中华医院管理学会口腔医院管理分会暨中华口腔医学会医院管理专业委员会信息管理组成员有特别优惠。