

# 牙科合金腐蚀行为的研究进展

赵耀 刘嘉俊综述 孟玉坤审校

(四川大学华西口腔医院修复科 成都 610041)

**[摘要]** 牙科合金正成为口腔科学研究和临床应用中的热点。随着对牙科合金与口腔组织相互作用的深入了解,对合金材料的物理性能和生物相容性等提出了更高的要求,目前正力求研发选择更加适应口腔多变环境的材料。牙科合金在严苛的口腔环境中会发生腐蚀,并引起美学性能、力学性能和生物相容性的下降。因此,了解牙科合金的腐蚀行为并据此进行材料的研究和选择尤为重要。本文探讨的范围包括牙科修复合金、牙科银汞合金和牙科正畸用合金,就近年来学者关于上述牙科合金腐蚀行为的研究现状作一综述。

**[关键词]** 牙科合金; 腐蚀行为; 生物相容性; 金属离子释放

**[中图分类号]** R 783.1 **[文献标志码]** A **[doi]** 10.3969/j.issn.1673-5749.2011.03.026

**Research progress on corrosion behavior of dental alloys** ZHAO Yao, LIU Jia-jun, MENG Yu-kun. (Dept. of Prosthodontics, West China College of Stomatology, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

**[Abstract]** Development and application of dental alloys is currently a focus in dentistry. Increasing knowledge about interaction of dental alloys with oral tissues has resulted in evolution of high performance dental materials to meet the various requirements of the ever-changing oral environment. The dental alloys are generally placed in the mouths of patients where they need to resist mechanical load and corrosive environment. Corrosion can lead to poor esthetics, compromise of physical properties, or deteriorated biocompatibility. Therefore, it is important to know the corrosion resistance. The main interest of the present article is to review the corrosion behavior of those dental alloys including alloys for prosthetic purposes, dental amalgam, and alloys for orthodontic applications, as reported by various research workers.

**[Key words]** dental alloy; corrosion behavior; biocompatibility; metallic ions released

牙科合金在口腔诊疗中应用广泛。合金是指由2种或2种以上的金属元素或者1种或1种以上的金属元素和非金属元素联合的金属材料。在牙科合金发展的过程中,价格、物理性能(如弹性模量和硬度等)、腐蚀行为和生物相容性等因素影响其临床应用。随着科学的发展和社会的进步,其中的腐蚀行为和生物相容性愈发受到重视,并成为制约牙科合金应用的关键要素<sup>[1]</sup>。

## 1 牙科合金腐蚀的定义和分类

金属腐蚀是指金属和环境之间的物理化学作用,这种作用引起金属性能的变化,常导致金属、环境或其构成的技术体系发生功能损害。牙科合金暴露在易变的口腔物理环境(温度)、化学环境

(唾液、盐类、液体和药物等)和生物环境(菌斑)中,所有已知的牙科合金都会在口内发生不同程度的腐蚀,但各种合金的腐蚀程度和对人体的危害差异颇大。

按照合金腐蚀过程和腐蚀作用的性质可将其分为化学、物理和电化学腐蚀3类。化学腐蚀是指合金与非电解质直接发生化学作用而引起的破坏,其特点为一定条件下,非电解质中的氧化剂直接与合金表面的原子相互作用而形成腐蚀产物,没有电流产生。在实际条件下,单纯的化学腐蚀并不存在。物理腐蚀是指合金由于单纯的物理溶解作用所引起的破坏,基本不会出现在口腔环境中。电化学腐蚀是指合金在电解质溶液中因发生电化学反应而产生的破坏,腐蚀过程通过金属暴露,表面上形成腐蚀电池来进行。与化学腐蚀不同,电化学腐蚀反应必须在电极上进行并且同时发生电子的转移。电化学腐蚀在唾液和其他环境中最为普遍。

**[收稿日期]** 2010-07-16; **[修回日期]** 2011-02-22

**[基金项目]** 四川省科技支撑计划基金资助项目(2010FZ0086)

**[作者简介]** 赵耀(1983—),男,四川人,硕士

**[通讯作者]** 孟玉坤, Tel: 028-85501441

根据合金腐蚀破坏形态的基本特征可将其划分为全面腐蚀和局部腐蚀2类。结合其特性和所处环境,可以将牙科合金的腐蚀归纳为以下几类并阐述各自的机制如下。1)全面腐蚀:此种腐蚀为合金暴露面积内发生的进展均一的化学或者电化学反应。这种腐蚀行为释放的离子产物可对人体组织产生不良影响。2)局部腐蚀:集中在局部区域,局部的腐蚀破坏较大部分金属表面严重得多。局部腐蚀又分为如下几类。①异种金属间产生的电流腐蚀:亦称电偶腐蚀。异种金属之间的电势差形成原电池效应,从而产生电流。在这种腐蚀行为中,耐腐蚀性能较差的金属成为阳极而被腐蚀。②缝隙腐蚀:合金材料表面小的裂隙内滞留的溶液会对材料带来腐蚀。③孔蚀:合金表面的小孔内发生的极度局限的向材料深处进展的腐蚀。④晶间腐蚀:晶粒边界具有较为活跃的特性,合金中紧邻金属边界的区域会发生腐蚀,并伴有极少的晶粒腐蚀发生。合金内部结构的不均一性和合金制造工艺的缺陷会导致此类腐蚀的发生。⑤选择性腐蚀:腐蚀过程中,腐蚀介质不是按合金成分等比例腐蚀,而是某一电势低的元素从合金内移出,称为选择性腐蚀。⑥应力腐蚀:合金在内应力或者固定外应力作用下,应力集中区晶格发生畸变,电势降低,在腐蚀中成为阳极,先遭到破坏。牙科合金在咀嚼中承受剪切力和屈应力,此外,磨光面有时存在局限集中的形变,可导致此类腐蚀的发生。⑦微生物腐蚀:指介质中存在着某些微生物,从而使合金的腐蚀过程加速的现象。微生物虽然参与了合金的腐蚀过程,但是微生物并不会改变合金的腐蚀类型,它们仅会改变合金的腐蚀速度,使合金在口腔环境中更容易腐蚀。

## 2 牙科合金腐蚀常用的实验监测方法

### 2.1 极化曲线法

极化曲线(polarization curve)通常以横坐标为电极电位、过电位或极化值,纵坐标为电流密度或电流密度的对数值。极化曲线上某一点的斜率称为该电流密度下的极化率,表示某一电流密度下的电极极化程度变化的趋势。极化曲线可用来判断腐蚀反应的类型,如活化极化、扩散控制、钝化和过钝化等。

目前,极化曲线的测量常以动电位扫描的方式完成。动电位极化曲线法可在短时间内得到定

量参数,如稳态电位( $E_{corr}$ )、自腐蚀电流密度( $I_{corr}$ )、破裂电位( $E_p$ )、钝化区范围和极化电阻( $R_p$ )等,并绘出极化曲线。 $E_{corr}$ 值表示金属电极的热力学状态和表面状态,可反映合金的腐蚀倾向,但并不能代表金属的腐蚀速度。

### 2.2 化学分析法

化学分析法是跟踪影响腐蚀的各种因素和腐蚀产物,辅以各种数据处理方法来间接监测材料的腐蚀状况,并能积累数据找出腐蚀规律,进行预测。在牙科合金中,常应用浸没实验(static immersion test)来测定金属元素和杂质的释放量。

### 2.3 电镜法

随着原位高空间分辨技术的发展,出现了可在不同环境下工作的表面形貌和结构测量技术,如扫描电镜、扫描隧道电镜和原子力显微镜等,不仅能用来观察材料表面腐蚀的部位、范围、形态和腐蚀的类型,还能观察腐蚀的发生过程,使得原位观测电极反应过程中和反应后腐蚀界面的形貌和结构特征成为可能,为牙科合金腐蚀的电化学研究提供了直接的微观结构特征<sup>[2]</sup>。

### 2.4 电化学阻抗谱法

电化学阻抗谱法即用理想元件(如电阻和电容等)来表示体系的法拉第过程、空间电荷以及电子和离子的传导过程,以说明非均态物质的微观性质分布。电化学阻抗谱优于其他暂态技术的一个特点是:只需对处于稳态的体系施加一个无限小的正弦波扰动;对于研究电极上的薄膜,如修饰电极和电化学沉积膜的现场研究十分重要,因为,这种测量不会导致膜结构发生大的变化。目前,在牙科合金领域应用较少<sup>[3]</sup>。

## 3 牙科合金的腐蚀行为

### 3.1 牙科修复合合金的腐蚀行为

牙科修复合合金的腐蚀可以导致材料的美学性能和物理性能降低,给组织带来生物刺激性,甚至引起公众的恐慌。20世纪90年代,德国钯合金腐蚀后的产物引起了大众的恐慌<sup>[4]</sup>。2009年,中国也发生了因镍铬合金烤瓷牙腐蚀后产物可能引起全身不良反应,从而引发诸多修复患者的质疑。所以,研究并改善牙科修复合合金的腐蚀行为迫在眉睫。伴随合金的腐蚀,材料会产生微电流,引起金属元素的释放,而金属元素的释放更能恶化合金的生物安全性能。现行美国牙科学会铸造合金的分类详见表1<sup>[5]</sup>。

表 1 现行美国牙科学会铸造合金的分类

Tab 1 Current American Dental Association definitions for alloy classification by composition  $\omega, \%$ 

分类	组分
高贵合金	金 $\geq 40$ 贵金属 $\geq 60$
贵合金	贵金属 $\geq 25$
基础合金	贵金属 $< 25$

注：金、铂、钯、铱、铑、钨和钽视为贵金属。

虽然修复合金的腐蚀不能据其组分来进行简单的判定，但大致上，多金相结构和高组分的非贵金属元素会增加腐蚀的风险。Manaranche等<sup>[6]</sup>对市场大部分牙科修复合金的研究发现：含金量高的金合金具有与纯金相似的极化曲线，含钯量高的钯合金具有与纯钯相似的极化曲线；在离子析出实验中，金合金和钯合金释放的均是非贵金属离子，镍铬合金释放最多的非贵金属离子，其次是金铂合金，离子释放最少的是非金铂的其他贵金属合金；在电化学腐蚀中，大致表现为贵金属含量越高，则耐腐蚀性越强。Tuna等<sup>[7]</sup>的研究发现：虽然从微结构上镍铬合金和钴铬合金较钯合金和金合金更为同质，但钯合金和金合金的离子释放较镍铬合金和钴铬合金少。Jones等<sup>[8]</sup>应用离子束法研究市场中的牙科镍铬合金后发现：在人工唾液中的镍离子释放与镍的含量无明显相关性，铬含量的增加却能减少镍离子的释放，但非线性相关。Reclaru等<sup>[9]</sup>对市场掺杂了贵金属的钴铬合金的研究表明：贵金属的掺杂尤其是金的掺杂会形成薄弱的异质微结构，显著降低钴铬合金的耐腐蚀性能。Joska等<sup>[10]</sup>发现：钯银合金的腐蚀行为与非贵金属合金不同，它与口腔中含有的氯化物和硫氢酸根作用形成复合物，在其表面会形成难溶的盐层，释放非贵金属离子极少。Ayad等<sup>[11]</sup>对不同组分的高贵金属合金的研究表明：零电势电位和腐蚀电流密度均值的差异无统计学意义。

### 3.2 牙科银汞合金的腐蚀行为

牙科银汞合金耐腐蚀性被认为是因为其表面表浅、纤薄的类膜状结构，此结构主要由氧化锡、水合锡和氢氧化锌组成。此层薄膜的形成和消失会引起银汞合金腐蚀率的改变。Sutow等<sup>[12-13]</sup>通过测量患者口内银汞修复体腐蚀电位后发现：腐蚀电位在修复 28 d 内变化显著，腐蚀电位值从最小的 85 mV 到最大的 329 mV，且随时间不断增大。

腐蚀电位变化均值为 74 mV，腐蚀电位经过早期二元次快速增长之后，在 7 个月时逐步稳定，均值为 60 mV，7~24 个月变化不明显。Ciszewski等<sup>[14]</sup>对异种金属间在体外人工唾液中的动电势和腐蚀电流测定后发现：钴铬合金和镍铬合金之间形成的原电池效应中，动电势和腐蚀电流值极低；而银汞合金和镍铬合金之间动电势为 104 mV 且有镍离子的析出，银汞合金和钴铬合金之间动电势为 109 mV 且有铬离子的析出。

### 3.3 牙科正畸用合金的腐蚀行为

现代正畸以托槽、弓丝和其他装置来完成牙齿的移动，这些装置由不同的金属材料组成，并暴露在唾液和加载力之中，必然会产生腐蚀的问题。正畸中使用的不锈钢、钴铬和钛合金都依赖表面氧化膜的形成来增加其耐腐蚀性，但在口腔物理和化学环境中，氧化膜会逐渐溶解<sup>[15]</sup>。Huang等<sup>[16]</sup>的研究证实：在固定正畸过程中，镍和铬离子会释放到唾液中，但释放水平远低于日常的摄入量。Schiff等<sup>[17]</sup>的研究发现：氟离子、氯离子以及酸性环境都会加剧钛合金和其他特定金属的腐蚀。Walker等<sup>[18]</sup>通过体外的研究发现：氟离子不但加剧了镍钛弓丝的腐蚀，还降低了材料的弹性模量和屈服强度。Segal等<sup>[19]</sup>通过三点弯曲法和开放环路电位法测定后发现：应力下会加剧镍钛弓丝和  $\beta$ -钛弓丝的腐蚀率。

## 4 牙科合金腐蚀性能的防控措施

如上所述，非贵金属和多金相结构的牙科合金耐腐蚀性能较差，研究者可以选择和开发贵金属元素和惰性元素含量较高且金相结构较均一的牙科合金。

恰当的表面处理可以改善牙科合金的腐蚀行为。黄丽娟等<sup>[20]</sup>比较了镀氮化钛膜和镀金膜后对钴铬合金电化学腐蚀行为的影响，结果发现：2 种方法均可以改善材料的耐腐蚀性，但氮化钛薄膜的性能更优于金薄膜。李磊等<sup>[21]</sup>用浸没实验法研究了溶胶凝胶法制备的涂层对牙科烤瓷镍铬合金耐腐蚀性能的影响后发现：该方法提高了镍铬合金的耐腐蚀性能，降低了有害金属离子的释放。

铸造加工工艺和处理方式可以影响牙科合金的腐蚀行为。Viennot等<sup>[22]</sup>研究了不同的铸造工艺对钯银合金耐腐蚀性能的影响后发现：重复使用铸道和铸道基底会显著降低材料的耐腐蚀性能。Zupancic等<sup>[23]</sup>研究了铜焊和激光焊接支架用钴铬合

金结合部对材料腐蚀性能的影响后发现：激光焊接有较好的钝化作用，耐腐蚀性能较好。朱智敏等<sup>[24]</sup>发现：深冷处理可以降低牙科 SDA- 型中熔合金的腐蚀电流，但对于耐点蚀性能没有影响。

颇为有趣的是，消毒方法的改进也会对合金的耐腐蚀性能有帮助。Kashiwabara等<sup>[25]</sup>用阳极保护法来降低口腔合金在消毒过程中发生的腐蚀。该实验用铝线和功能性电解液来保护与之连接的钴铬合金和金银钯合金，结果发现：该方法可以明显降低这些牙科合金的腐蚀趋势。

### 5 参考文献

[1] Wataha JC. Alloys for prosthodontic restorations[J]. *J Prosthet Dent*, 2002, 87(4) :351-363.

[2] 褚凤清, 王国平. 牙科金属与合金腐蚀研究方法的进展[J]. *国际口腔医学杂志*, 2010, 37(2) :189-191, 195.

[3] 张伟强, 秦立高, 李飞. 腐蚀监测/检测技术[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2009, 21(5) :477-479.

[4] Aberer W, Holub H, Strohal R, et al. Palladium in dental alloys—the dermatologists’ responsibility to warn[J]. *Contact Dermatitis*, 1993, 28(3) :163-165.

[5] Council on Dental Materials, Instruments, and Equipment. Classification system for cast alloys[J]. *J Am Dent Assoc*, 1984, 109(5) :766.

[6] Manaranche C, Hornberger H. A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion[J]. *Dent Mater*, 2007, 23(11) :1428-1437.

[7] Tuna SH, Pekmez NO, Keyf F, et al. The influence of the pure metal components of four different casting alloys on the electrochemical properties of the alloys[J]. *Dent Mater*, 2009, 25(9) :1096-1103.

[8] Jones SB, Taylor RL, Colligon JS, et al. Effect of element concentration on nickel release from dental alloys using a novel ion beam method[J]. *Dent Mater*, 2010, 26(3) :249-256.

[9] Reclaru L, Lüthy H, Eschler PY, et al. Corrosion behaviour of cobalt-chromium dental alloys doped with precious metals[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(21) :4358-4365.

[10] Joska L, Marek M, Leitner J. The mechanism of corrosion of palladium-silver binary alloys in artificial saliva[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(14) :1605-1611.

[11] Ayad MF, Vermilyea SG, Rosenstiel SF. Corrosion behavior of as-received and previously cast high noble alloy[J]. *J Prosthet Dent*, 2008, 100(1) :34-40.

[12] Sutow EJ, Mailliet WA, Hall GC. Corrosion potential variation of aged dental amalgam restorations over time[J].

*Dent Mater*, 2006, 22(4) :325-329.

[13] Sutow EJ, Mailliet WA, Taylor JC, et al. Time-dependent corrosion potential of newly-placed admixed dental amalgam restorations[J]. *Dent Mater*, 2007, 23(5) :644-647.

[14] Ciszewski A, Baraniak M, Urbanek-Brychczyńska M. Corrosion by galvanic coupling between amalgam and different chromium-based alloys[J]. *Dent Mater*, 2007, 23(10) :1256-1261.

[15] House K, Sernetz F, Dymock D, et al. Corrosion of orthodontic appliances—should we care[J]. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, 2008, 133(4) :584-592.

[16] Huang TH, Yen CC, Kao CT. Comparison of ion release from new and recycled orthodontic brackets[J]. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, 2001, 120(1) :68-75.

[17] Schiff N, Dalard F, Lissac M, et al. Corrosion resistance of three orthodontic brackets : A comparative study of three fluoride mouthwashes[J]. *Eur J Orthod*, 2005, 27(6) :541-549.

[18] Walker MP, White RJ, Kula KS. Effect of fluoride prophylactic agents on the mechanical properties of nickel-titanium-based orthodontic wires[J]. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, 2005, 127(6) :662-669.

[19] Segal N, Hell J, Berzins DW. Influence of stress and phase on corrosion of a superelastic nickel-titanium orthodontic wire[J]. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, 2009, 135(6) :764-770.

[20] 黄丽娟, 李建, 景双林, 等. 两种表面改性方法对钴-铬合金耐腐蚀性能的影响[J]. *实用口腔医学杂志*, 2009, 25(3) :348-351.

[21] 李磊, 朱智敏, 廖运茂. 溶胶凝胶涂层对牙科烤瓷镍铬合金耐腐蚀性能的影响[J]. *华西口腔医学杂志*, 2009, 27(1) :34-36.

[22] Viennot S, Lissac M, Malquarti G, et al. Influence of casting procedures on the corrosion resistance of clinical dental alloys containing palladium [J]. *Acta Biomater*, 2006, 2(3) :321-330.

[23] Zupancic R, Legat A, Funduk N. Tensile strength and corrosion resistance of brazed and laser-welded cobalt-chromium alloy joints[J]. *J Prosthet Dent*, 2006, 96(4) :273-282.

[24] 朱智敏, 赵鹃, 黄旭. 深冷处理技术对口腔中熔铸造合金耐腐蚀性的影响[J]. *华西口腔医学杂志*, 2002, 20(5) :316-319.

[25] Kashiwabara T, Goto T, Sato Y, et al. A new method to prevent the corrosion of dental metals, during disinfection using functional water : Sacrificial protection[J]. *J Prosthodont Res*, 2010, 54(3) :147-149.

(本文编辑 王晴)