

氮化钛涂层对牙科铸造合金腐蚀性能的影响

周雅彬,米乃元,滕 伟,张新春

(中山大学光华口腔医学院·附属口腔医院,广东 广州 510055)

摘 要:【目的】研究氮化钛涂层对牙科铸造合金腐蚀性能的影响。【方法】两种义齿常用的 Ni-Cr 合金、Co-Cr 合金经常规包埋铸造造成 Ni-Cr、Co-Cr 合金铸件,模拟临床打磨抛光形成 20 mm × 20 mm × 1 mm 规格的试件。随机选择 Ni-Cr、Co-Cr 合金试件各 6 个,采用多弧离子镀膜法分别在其表面上沉积一层厚为 2.5 μm 的氮化钛涂层(TiN)形成 TiN/Ni-Cr、TiN/Co-Cr 复合体。将 Ni-Cr、Co-Cr 合金、TiN/Ni-Cr、TiN/Co-Cr 4 组各 6 个样品分别置于人工唾液 24 h 后,采用电化学方法测定每个样品在人工唾液中的腐蚀电位。【结果】Ni-Cr 合金的腐蚀电位为(-0.245 3 ± 0.006 7) V, 涂层后为(-0.140 0 ± 0.002 9) V; Co-Cr 合金的腐蚀电位为(-0.174 4 ± 0.003 6) V, 涂层后为(-0.133 3 ± 0.003 3) V。经氮化钛涂层后 Ni-Cr 合金、Co-Cr 合金的腐蚀电位有明显升高,差异均有显著性($P < 0.001$)。【结论】氮化钛涂层可降低牙科铸造合金,尤其是贱金属合金的腐蚀倾向,提高其耐蚀性。

关键词:氮化钛涂层;牙科合金;电化学方法;腐蚀

中图分类号:R78

文献标识码:A

文章编号:1672-3554(2004)02-0174-03

The Effect of Titanium Nitride Coating on Corrosion Resistance of Dental Casting Alloys

ZHOU Ya-bin, MI Nai-yuan, TENG Wei, ZHANG Xin-chun

(Guanghua Stomatological College, SUN Yat-sen University, Guangzhou 510055, China)

Abstract: 【Objective】To investigate the effect of titanium nitride coating on corrosion resistance of dental casting alloys. 【Methods】Two commonly used metal alloys, the Ni-Cr alloy and the Co-Cr alloy, were presented for this study. Alloys were casted by the manufacture with specimen size of 20 mm × 20 mm × 1 mm. All specimens were ground and polished to simulate clinical conditions. Then six specimens of each alloy were selected randomly and coated with a thickness of 2.5 μm titanium nitride coating (TiN) on the surfaces by multi-arc technique. Natural corrosion potential(E_{corr}) in artificial saliva with pH = 6.8 were measured by electrochemical method in six specimens of each group (Ni-Cr group, Co-Cr group, TiN/Ni-Cr group and TiN/Co-Cr group). 【Results】TiN/Ni-Cr group obtained higher natural corrosion potentials [(-0.140 0 ± 0.002 9) V] than Ni-Cr group [(-0.245 3 ± 0.006 7) V]. TiN/Co-Cr group obtained higher natural corrosion potentials [(-0.133 3 ± 0.003 3) V] than Co-Cr group [(-0.174 4 ± 0.003 6) V]. The differences between them were significant ($P < 0.001$). 【Conclusion】Titanium nitride coating can decrease corrosion tendency and improve corrosion resistance of dental casting alloys, especially of non-precious alloys.

Key words: titanium nitride coating; dental alloys; electrochemical method; corrosion

[J SUN Yat-sen Univ (Med Sci) 2004 25(2):174-176]

收稿日期 2003-04-18

作者简介:周雅彬(1966-),女,湖南永州人,硕士,讲师。E-mail: arbinzhou@21cn.com

牙科铸造 Ni 基合金、Co 基合金是重要的口腔修复材料。近年来一些研究表明, Ni 基合金、Co 基合金长期在口腔环境应用会发生腐蚀, 使修复体强度减弱, 并析出有害的金属离子, 导致机体发生不良生物反应^[1-3]。因此, 如何减少或预防 Ni 基合金、Co 基合金的腐蚀成为广大学者关注的问题。在工业上, 一种氮化钛涂层常用来提高合金的耐腐蚀性^[4], 但其在义齿应用方面未见报道。本研究采用多弧离子镀法在义齿常用的 Ni-Cr 合金、Co-Cr 合金表面沉积一层厚为 $2.5 \mu\text{m}$ 均匀致密的氮化钛涂层, 测定和比较涂层前后合金的腐蚀电位, 旨在探讨氮化钛涂层对改善 Ni-Cr 合金、Co-Cr 合金的耐腐蚀性的作用。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

Ni-Cr 合金, 成分(质量百分比): Ni 74.8、Cr 12.7、Co 0.45、Be 1.95、Mo 9、其他 1.1; Co-Cr 合金, 成分: Co 62.5、Cr 27、Mo 5.5、其他 5。以上材料均由 Densply 公司提供。按 ISO/TR10271 标准制备人工唾液, $\text{pH} = 6.8$ 。准备 Bulat-6 型离子增强多弧离子镀膜机(爱沙尼亚)和 HDV-7C 晶体管恒电位仪(北京电分析仪器厂)。

1.2 试样制备

用铸造蜡形成 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 大小的蜡模, 按牙科要求常规包埋、离心铸造, 形成 Ni-Cr、Co-Cr 合金铸件若干。模拟临床打磨、抛光铸件后用肥皂水反复清洗, 去离子蒸馏水超声清洗备用。随机选择 Ni-Cr、Co-Cr 合金试件, 采用多弧离子镀法在其表面沉积厚为 $2.5 \mu\text{m}$ 、均匀致密的氮化钛涂层, 形成 TiN/Ni-Cr、TiN/Co-Cr 合金复合体。

1.3 自然腐蚀电位的测定

随机选择 Ni-Cr 合金、Co-Cr 合金、TiN/Ni-Cr、TiN/Co-Cr 4 组试件各 6 个。将每个试件置于人工唾液室温浸泡 24 h 后取出, 除一个面暴露外, 其余 5 个面用环氧树脂封闭完好并用导线引出。采用电化学方法, 检测系统选择 HDV-7C 晶体管恒电位仪, 检测示意图见图 1。将试样浸入盛有人工唾液的电解池中, 使暴露部分全部浸入人工唾液, 50 min 后记录试件的腐蚀电位, 每片测试 3 次, 取平均值。参比电极采用饱和甘汞电极。

1.4 统计分析

所有数据采用两组随机化设计样品均数的 t 检验。

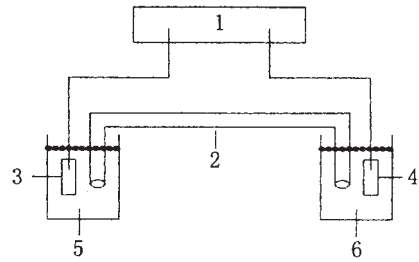


图 1 腐蚀电位检测示意图

Fig. 1 Corrosion potential test system

1: HDV-7C Potentiostat; 2: Saline bridge; 3: Saturated calomel electrode; 4: Testing electrode; 5: Saturated KCl solution; 6: Artificial saliva

2 结果

Ni-Cr 合金的腐蚀电位为 $(-0.2453 \pm 0.0067) \text{ V}$, 涂层后为 $(-0.1400 \pm 0.0029) \text{ V}$; Co-Cr 合金的腐蚀电位为 $(-0.1744 \pm 0.0036) \text{ V}$, 涂层后为 $(-0.1333 \pm 0.0033) \text{ V}$ 。经氮化钛涂层后的 Ni-Cr 合金、Co-Cr 合金的腐蚀电位较涂层前有显著性升高 ($P < 0.001$)。

3 讨论

3.1 牙科铸造合金的应用及防腐

牙科铸造 Ni-Cr、Co-Cr 合金因具有良好的机械性能、可铸造性能、价格适中等优点, 在临床上应用广泛。然而有研究表明, Ni-Cr 合金, 尤其是含 Be 的 Ni-Cr 合金、Co-Cr 合金在口腔环境中表现出潜在的腐蚀现象。腐蚀不仅降低合金的强度, 更重要的是腐蚀产物(从合金析出的有害金属离子)对机体产生不良生物反应, 如过敏反应、毒性作用等^[1-3]。作为广泛应用于人体的生物材料, Ni-Cr、Co-Cr 合金防腐至关重要。

目前, 用于合金的防腐措施有许多, 如使合金组织结构均匀、合金内加入某些抗蚀元素、避免不同金属接触、使合金表面光洁无缺陷、合金表面涂层等^[5]。在工业上, 一种表面改性技术, 即在合金表面沉积一层涂层如氮化钛涂层、炭化钛涂层等被用来改善合金表面性状, 达到提高合金抗蚀性的目的。其中氮化钛涂层应用最广泛, 但其在义齿方面

未见报道。

氮化钛涂层是一种金黄色薄膜,具有硬度大、抗蚀性好、与金属间结合力大等特点,是工业上常用的耐磨陶瓷涂层材料。氮化钛涂层耐酸、碱、盐,即使在 200 g/L H₂SO₄ 中,其耐蚀性也比基材提高几倍甚至十几倍^[4]。于是有人推测氮化钛涂层可长期应用于口腔内或体内而不被腐蚀。

氮化钛涂层的抗蚀作用与其质量密切相关。涂层越厚、越致密均匀、涂层无微孔或微孔较少,则氮化钛涂层的抗蚀作用有优良,硬度也大。但过厚的氮化钛涂层易发生剥脱影响其功能。研究认为氮化钛涂层的适宜厚度应为 2~4 μm^[6]。本研究选择 2.5 μm 作为氮化钛涂层的实验厚度。

3.2 牙科合金的电化学腐蚀特点

合金的腐蚀包括化学腐蚀和电化学腐蚀。牙科合金在口腔内的腐蚀主要是电化学腐蚀,这是因为口腔内唾液是稀的电解质。因此本研究采用电化学方法测定样品的腐蚀电位。金属或合金的腐蚀电位(E_{corr})是指腐蚀体系不受外加极化条件下所测得的电位。腐蚀电位反映了金属的热力学特性和表面极化状况。腐蚀电位低的合金易失去电子而被腐蚀。电化学原理认为, E_{corr} 值越负,失去电子的趋向越大,腐蚀倾向越大, E_{corr} 值越正,失去电子的趋向越小,腐蚀倾向也越小^[7]。因此根据合金的腐蚀电位的大小,可初步判断合金的抗蚀力的大小。

3.3 氮化钛涂层对牙科合金的抗蚀作用及临床意义

结果显示,经氮化钛涂层后 Ni-Cr 合金的 E_{corr} 均值较涂层前有明显升高,在数值上更靠近正向(-0.14 V, -0.245 3 V);同样,涂层后 Co-Cr 合金的 E_{corr} 均值也较涂层前有显著升高(-0.133 3 V, -0.174 4 V)涂层前后 E_{corr} 的均值相比,差异均有显著性($P < 0.001$)。根据电化学原理,经氮化钛涂层的 Ni-Cr、Co-Cr 合金的腐蚀倾向大大降低,耐蚀性得到提高。这与 Hai 等^[6]的研究得出氮化钛涂层可显著提高牙科不锈钢种植体的耐蚀性,

并可大大降低金属离子的析出量的结果相近。结果表明氮化钛涂层的应用可显著改善贱金属合金的耐蚀性能,为延长金属修复体的使用寿命及提高合金的生物相容性创造了条件。

电偶腐蚀(又称双金属腐蚀)是口腔环境中的普遍现象^[5]。当口腔中同时存在两种不同金属时,可因腐蚀电位不同而使电位低的金属易于腐蚀而遭到破坏。如在进行附着体义齿和种植义齿制作时,可因附着体与固位体材料的不同而发生电偶腐蚀。当在两种材料表面同时沉积一层氮化钛涂层时,这种因异种金属所导致的电偶腐蚀可得到减弱甚至消除。

腐蚀电位可初步反映合金的腐蚀行为,可作为临床判断和筛选牙科合金的第一道程序。下一步研究将通过检测合金的极化曲线、极化电阻、电流密度、点隙电位等参数以进一步阐述氮化钛涂层对改善牙科合金抗蚀作用的程度与特征。

参考文献:

- [1] Gil F G, Sanchez L A, Espias A, *et al.* *In vitro* corrosion behavior and metallic ion releases of different prosthodontic alloys[J]. *Int Dent J*, 1999, 49(6): 361-7.
- [2] Wataha J C. Biocompatibility of dental casting alloys: A review[J]. *J Prosthet Dent*, 2000, 83(2): 223-34.
- [3] 胡滨,张富强. 镍铬合金在人工唾液中的电化学腐蚀性为[J]. *中华口腔医学杂志*, 2003, 38(2): 140-3.
- [4] 蔡卫平,宫秀敏,孙伟,等. 多弧离子镀氮化钛涂层工艺及相结构[J]. *金属热处理*, 1998, 10(1): 5-8.
- [5] 陈治清. *口腔材料学*[M]. 第 2 版. 北京:人民卫生出版社, 2000. 153-5.
- [6] Hai K, Sawase T, Matsumura H, *et al.* Corrosion resistance of a magnetic stainless steel ion-plated with titanium nitride[J]. *J Oral Rehabil*, 2000, 27(4): 361-6.
- [7] 杨德钧. *金属腐蚀学*[M]. 第 2 版. 北京:冶金工业出版社, 1999. 45-53.

(编辑 刘清海)