

● 临床研究 ●

氯离子对两种钴铬合金修复体离子析出行为的影响

李莉¹ 连文伟^{2#}

(1 江西省萍乡市第四人民医院口腔科 萍乡 337000; 2 南昌大学附属口腔医院 江西南昌 330006)

摘要:目的:研究激光快速成形技术钴铬合金及铸造钴铬合金试件在不同氯离子浓度人工唾液中的离子析出行为。方法:采用激光快速成形技术制备钴铬合金试件 24 块,并以同种成分的铸造钴铬合金试件作对比,每种试件分为三组,分别浸泡于 0.9%、2.0%及 3.0%氯化钠浓度的人工唾液中,于第 7、14、21、28、35、42、49、56 天时检测人工唾液中试件的钴、铬离子析出浓度。结果:同种方法成形的试件,随着氯离子浓度升高,样本中的钴、铬离子析出量也增高,3.0%NaCl 浓度组离子析出量高于 2.0%和 0.9%NaCl 组,差异有统计学意义($P<0.05$);氯离子浓度相同的人工唾液中,各时间点的激光快速成形技术钴铬合金离子析出量均低于铸造钴铬合金,在 2.0%和 3.0%NaCl 浓度时差异有统计学意义($P<0.05$);随着时间的延长(前 4 周),2 种钴铬合金的离子析出量逐渐增加,差异有统计学意义($P<0.05$)。结论:激光快速成形技术钴铬合金的抗腐蚀性能优于铸造钴铬合金。

关键词:激光快速成形;钴铬合金;离子析出;腐蚀

Effects of Chloride Ion on the Ion Release of Two Kinds Co-Cr Alloy

LI Li¹, LIAN Wen-wei²

(1 Department of Stomatology, the Fourth People's Hospital of Pingxiang, Jiangxi 337000;

2 Department of Prosthodontics, Stomatological Hospital of Nanchang University, Nanchang 330006)

Abstract: Objective: To investigate the ion release from Co-Cr alloys fabricated by laser rapid forming (LRF) and Co-Cr alloys formed by casting method in artificial saliva with different concentration of Cl⁻ ion. Methods: Twenty-four LRF alloy specimens and twenty-four casting alloys were made, immersed in the artificial saliva with 0.9%, 2.0%, 3.0% NaCl respectively. The concentration of Co-ion and Cr-ion in the artificial saliva was measured on the day of 7th, 14th, 21st, 28th, 35th, 42nd, 49th and 56th respectively. Results: When the NaCl concentration increased, the release of Co-ion and Cr-ion in the artificial saliva also increased in both kinds of Co-Cr alloys. The ion release in the chloride concentration of 3.0% were higher than that in 0.9% and 2.0% NaCl ($P<0.05$). In artificial saliva with the same concentration of NaCl, release of Co-ion and Cr-ion in the LRF Co-Cr alloys were lower than that in the casting alloys at each time point, there was statistical difference between 2.0% and 3.0% NaCl concentration ($P<0.05$). The release of Co-ion and Cr-ion increased gradually at the first four weeks, there was statistical difference between alloys ($P<0.05$). Conclusions: The LRF Co-Cr alloy has better corrosive resistance ability than the casting one.

Key words: Laser rapid forming; Co-Cr alloy; Ion release; Corrosive resistance

中图分类号: R783.2

文献标识码: B

doi:10.13638/j.issn.1671-4040.2015.10.003

口腔是一个复杂的微生态环境,唾液是一种良好的电解质溶液,合金修复体长期在口腔中与唾液接触会发生电化学反应而析出金属离子,而金属离子的析出与合金的腐蚀密切相关。由于个体饮食习惯的差别,口腔唾液中氯离子的浓度也有差异,尤其在一些有高盐饮食习惯地区的人们口腔中氯化钠浓度水平较高。氯离子浓度增高时可对金属材料的腐蚀造成很大影响^[1]。激光快速成形技术(laser rapid forming technology, LRF)是一种发展快速的新型金属加工技术,避免了传统铸造技术步骤繁琐、加工周期长、易吸入杂质元素等缺点,可显著提高口腔金属修复体制作的效率和材料的性能^[2]。钴铬合金生物相容性较镍铬合金更好,且机械性能优良、价格适中,在临床上得到了广泛的应用。目前主要有两种加工方式:即使用激光快速成形技术制备的钴铬合金和使用铸造技术制作的钴铬合金。本实验主要研究在不同氯离子浓度的人工唾液中,对铸造Co-Cr合

金和 LRF Co-Cr 合金试件中的钴、铬离子析出行为进行研究和对比,进而评价这两种 Co-Cr 合金的抗腐蚀性能。现报道如下:

1 材料和方法

1.1 材料与仪器 钴铬合金:两种钴铬合金试件均使用德国 BEGO 公司生产的钴铬合金配比,成分如下:Co: 61%, Cr: 26%, Mo: 6%, W: 5%, Si: 1%, Fe: 0.5%, Ce: 小于 1%;激光快速成形系统(广东鹏鹏义齿加工厂提供);电感耦合等离子质谱仪(珀金埃尔默 Optima 5300 DV, 美国珀金埃尔默股份有限公司);电热恒温水浴箱(HWS12 型,上海一恒科技有限公司);人工唾液。

1.2 试件的制备和处理 委托广东鹏鹏义齿加工厂,使用激光快速成形技术并参照德国 BEGO 公司生产的钴铬合金组成成分及配比,制造 10 mm× 10 mm× 2 mm 的钴铬合金试件 24 块。再使用铸造的方法制备同种成分及组成的钴铬合金试件 24 块,规

格为 10 mm× 10 mm× 2 mm。单个试件表面积为 2.8 cm²。将所有试件依次用 180、320、400、800、1 000 目的耐水砂纸打磨后再用金相砂纸打磨并抛光,将试件用丙酮和乙醇进行脱脂、消毒,蒸馏水超声清洗 5 min 后放入恒温培养箱中干燥,自然冷却后备用。

1.3 配制人工唾液 腐蚀介质为人工唾液,配方采用 ISO/TR10271 标准,成分如下:NaCl 0.4 g/L、KCl 0.4 g/L、CaCl₂·2H₂O 0.795 g/L、NaH₂PO₄·2H₂O 0.78 g/L、Na₂S·2H₂O 0.005 g/L、尿素 1 g/L,加蒸馏水定容至 1 L。用 NaCl 将人工唾液分别调整为 0.9%、2.0% 和 3.0% 三种不同氯浓度的腐蚀溶液,pH 值均为 6.8。所用试剂均为国产分析纯试剂(天津市风船化学试剂科技有限公司)。将配制好的腐蚀溶液高压消毒后保存。

1.4 离子析出实验 使用医用尼龙缝线将准备好的试件悬挂后放入带盖的无菌容量小瓶中,每瓶 1 件,试件不与容量瓶接触,每瓶中分别加入 0.9%、2.0% 及 3.0% 氯化钠浓度的人工唾液各 5 ml,使试件完全浸泡在腐蚀溶液中,进行静态浸泡。合金试件表面积与浸提液体积比为 0.56 cm²/ml(国际标准化组织相关实验的试件表面积与析出实验所在介质之比规定为 0.5~6 cm²/ml)。再准备 8 个无菌容量小

瓶,每瓶各加入 0.9% 氯离子浓度的人工唾液 5 ml 作为阴性对照组。将容量瓶编号并密封后放于 37 ℃ 恒温箱内,进行各种设定条件下的钴、铬离子析出实验。

1.5 合金浸提液的检测 于试件浸泡后第 7、14、21、28、35、42、49、56 天时分别取出瓶内合金试件,将浸提液密封后待测。所有合金浸提液样品及对照组样品均采用电感耦合等离子质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 检测其中的钴、铬离子析出浓度,每个样品测量 3 次,取平均值。将样品中的离子浓度减去阴性对照组中相应的钴、铬离子浓度,所得的差值即为样品中该金属离子实际析出的量,检测标准液来自国家标准物质中心。

1.6 统计学分析 将样品中的离子析出浓度除以浸泡比例(0.56 cm²/ml)即得到每平方厘米表面积的钴铬合金表面的钴、铬离子析出量。对 2 种合金在不同氯浓度人工唾液中的离子析出量应用 SPSS15.0 软件进行单因素方差分析。

2 结果

2.1 钴离子析出量 见表 1。

2.2 铬离子析出量 见表 2。

表 1 不同氯浓度人工唾液中的钴离子析出量(μg/cm², $\bar{x} \pm s$)

时间	LRF+0.9%氯离子	LRF+2.0%氯离子	LRF+3.0%氯离子	铸造+0.9%氯离子	铸造+2.0%氯离子	铸造+3.0%氯离子
7 d	0.038 0± 0.000 6	0.040 2± 0.000 6	0.072 5± 0.001 2 ^{##}	0.042 0± 0.000 7	0.057 3± 0.000 8 [△]	0.129 3± 0.001 8 ^{**}
14 d	0.054 3± 0.001 2	0.057 7± 0.001 1	0.107 5± 0.001 6 ^{##}	0.061 4± 0.001 2	0.084 5± 0.001 1 [△]	0.184 3± 0.002 6 ^{**}
21 d	0.077 1± 0.001 1	0.082 3± 0.001 6	0.152 1± 0.002 2 ^{##}	0.087 0± 0.001 2	0.120 7± 0.002 3 [△]	0.256 4± 0.004 3 ^{**}
28 d	0.108 9± 0.001 9 [▼]	0.115 9± 0.002 5 [▼]	0.215 7± 0.003 1 ^{##▼}	0.123 6± 0.002 5 [▼]	0.167 9± 0.002 8 ^{△▼}	0.337 9± 0.004 3 ^{**▼}
35 d	0.107 5± 0.001 6	0.114 6± 0.002 6	0.214 5± 0.003 5 ^{##}	0.122 9± 0.001 9	0.166 8± 0.002 4 [△]	0.337 3± 0.004 1 ^{**}
42 d	0.106 1± 0.002 1	0.113 9± 0.001 8	0.213 4± 0.003 2 ^{##}	0.121 8± 0.001 8	0.166 1± 0.002 4 [△]	0.337 5± 0.005 0 ^{**}
49 d	0.105 5± 0.001 8	0.113 2± 0.002 0	0.212 9± 0.003 0 ^{##}	0.120 7± 0.001 8	0.164 8± 0.002 5 [△]	0.336 1± 0.004 1 ^{**}
56 d	0.104 5± 0.001 6	0.112 3± 0.001 9	0.211 3± 0.003 0 ^{##}	0.119 8± 0.002 0	0.165 2± 0.002 6 [△]	0.334 1± 0.004 2 ^{**}

注:与 0.9%NaCl 组相比,[#]*P*<0.05;与 2.0%NaCl 组相比,^{##}*P*<0.05;与 LRF 钴铬合金+2.0%NaCl 组相比,[△]*P*<0.05;与 LRF 钴铬合金+3.0%NaCl 组相比,^{*}*P*<0.05;与第 7 天钴离子析出量相比,[▼]*P*<0.05。

表 2 不同氯浓度人工唾液中的铬离子析出量(μg/cm², $\bar{x} \pm s$)

时间	LRF+0.9%氯离子	LRF+2.0%氯离子	LRF+3.0%氯离子	铸造+0.9%氯离子	铸造+2.0%氯离子	铸造+3.0%氯离子
7 d	0.002 3± 0.000 1	0.002 5± 0.000 1	0.004 6± 0.000 2 ^{##}	0.002 7± 0.000 1	0.003 6± 0.000 1 [△]	0.007 5± 0.000 4 ^{**}
14 d	0.003 2± 0.000 1	0.003 6± 0.000 1	0.006 8± 0.000 2 ^{##}	0.003 9± 0.000 1	0.005 2± 0.000 2 [△]	0.011 6± 0.000 3 ^{**}
21 d	0.004 6± 0.000 2	0.005 0± 0.000 3	0.009 6± 0.000 4 ^{##}	0.005 7± 0.000 2	0.007 3± 0.000 2 [△]	0.015 9± 0.000 7 ^{**}
28 d	0.006 4± 0.000 2 [▼]	0.007 0± 0.000 2 [▼]	0.013 8± 0.000 6 ^{##▼}	0.008 0± 0.000 3 [▼]	0.010 2± 0.000 3 ^{△▼}	0.022 7± 0.001 2 ^{**▼}
35 d	0.006 3± 0.000 2	0.006 6± 0.000 3	0.013 4± 0.000 4 ^{##}	0.007 5± 0.000 2	0.009 8± 0.000 3 [△]	0.022 3± 0.000 8 ^{**}
42 d	0.005 9± 0.000 2	0.006 4± 0.000 2	0.013 0± 0.000 4 ^{##}	0.007 3± 0.000 3	0.009 5± 0.000 3 [△]	0.022 1± 0.000 6 ^{**}
49 d	0.005 5± 0.000 1	0.006 3± 0.000 2	0.012 7± 0.000 5 ^{##}	0.007 1± 0.000 2	0.009 1± 0.000 4 [△]	0.021 8± 0.000 7 ^{**}
56 d	0.005 4± 0.000 2	0.005 9± 0.000 3	0.012 3± 0.000 5 ^{##}	0.007 0± 0.000 2	0.008 9± 0.000 3 [△]	0.022 0± 0.000 7 ^{**}

注:与 0.9%NaCl 组相比,[#]*P*<0.05;与 2.0%NaCl 组相比,^{##}*P*<0.05;与 LRF 钴铬合金+2.0%NaCl 组相比,[△]*P*<0.05;与 LRF 钴铬合金+3.0%NaCl 组相比,^{*}*P*<0.05;与第 7 天铬离子析出量相比,[▼]*P*<0.05。

2.3 分析 同种方法成形的试件,随着氯离子浓度升高,样本中的钴、铬离子析出浓度也增高,表 1 和表 2 显示,当氯化钠浓度升高到 3.0% 时,两种合金试件中的钴、铬离子析出量增加,与 0.9% 和 2.0% 氯化钠浓度的离子析出量相比,离子浓度差异有统计

学意义(*P*<0.05)。在氯离子浓度相同的人工唾液中,LRF Co-Cr 合金中的钴、铬离子析出量均低于铸造 Co-Cr 合金,当氯离子浓度为 2.0% 和 3.0% 时的各个时间点上,LRF Co-Cr 合金中的钴、铬离子析出量均低于铸造 Co-Cr 合金,两者的离子浓度差异有统计

学意义 ($P < 0.05$); 当氯离子浓度为 0.9% 时两者的离子浓度差异无统计学意义 ($P > 0.05$)。随着时间的延长 (前 4 周), 钴、铬离子析出量逐渐增加, 差异有统计学意义 ($P < 0.05$)。

3 讨论

口腔是一个动态的环境, 唾液是稀电解质, 合金修复体长期在口腔中与唾液接触会发生腐蚀并析出金属离子, 引起机体产生不良的生物反应, 产生组织细胞损害甚至造成过敏、致癌等严重后果^[3]。口腔内合金修复体释放的金属离子可使牙龈和牙周出现局部组织不良反应, 金属离子析出的量与机体的反应程度呈正相关^[4]。因此, 通过研究合金中的金属元素析出行为可反应合金的抗腐蚀性能。

氯在我们日常饮食中广泛存在, 由于个人饮食喜好的不同, 口腔唾液中的氯离子浓度也有差别。在嗜好咸食的人群中, 其口腔唾液中的氯离子浓度经常会高于常人。有人统计了各种烹饪食品中的含盐量可从 0.8%~7.2% 不等, 其中的菜肴类食品含盐量可达到 1.5%~2.0%^[5]。由于氯离子是一种半径小、活性强的卤素阴离子, 能置换金属表面的氧原子, 与金属离子结合后形成可溶性氯化物, 使金属表面的钝化膜发生局部溶解, 加快金属的腐蚀。在一定范围内氯化钠浓度越高, 金属的腐蚀越严重。

因此本试验选择了在人工唾液中氯化钠的浓度由正常的 0.9% 升高到 2% 和 3% (接近海水的浓度) 的条件下, 采用 ICP-MS 检测铸造 Co-Cr 合金和 LRF Co-Cr 合金在这 3 种不同氯离子浓度人工唾液中的钴、铬离子析出量。从实验的结果分析来看, 两种钴铬合金在 0.9% 氯化钠浓度的人工唾液中都表现出较低水平的溶出; 当氯化钠浓度上升到 2% 时, 2 种钴铬合金的离子析出量都增加, 铸造 Co-Cr 合金离子溶出量约为 LRF Co-Cr 合金的 1.4 倍; 当氯化钠浓度上升到 3% 时, 2 种钴铬合金的离子析出量都显著增加, 特别是铸造 Co-Cr 合金, 其中的钴、铬离子析出量比 0.9% 氯化钠浓度时的金属离子析出量高了约 3 倍。可见, 铸造 Co-Cr 合金在高氯环境中较 LRF Co-Cr 合金更容易发生腐蚀而析出金属离子。

有学者报道使用激光快速成形技术制备的镍铬烤瓷合金试件在 pH 值相同 (pH 为 6.8 和 3) 的人工唾液中, 其离子溶出量均比使用同种成分及组成的铸造镍铬合金试件更低^[6]。分析其原因, 可能是由于两种合金的制造工艺不同, 其微观组织结构也不同。

铸造合金在制造过程中容易产生偏析、杂质元素加入、形成气孔和残余应力等多种不易觉察的缺陷; 而激光快速成形技术是一种新型的金属加工技术, 在计算机的控制下通过高功率的激光将金属粉末快速熔融并凝固后可得到全密度和高精度的金属材料, 合金相的结构更均一旦组织性能更优越, 所以利用激光快速成形技术制造的合金具有更高的电学稳定性和抗腐蚀性能。

从表 1 和表 2 中各时间段检测的钴、铬离子浓度来看, 静态浸泡的钴铬合金离子析出量在第 4 周时达到高峰, 然后逐渐下渐, 这与国外学者 Wataha 等^[7]报道的“齿科铸造合金在戴入口腔后的 2~4 周内金属离子析出的速度最快, 4 周后其释放速度明显减慢”的结论相一致。国内学者张荣和等^[8]将镍铬、钴铬和钛铬合金烤瓷冠浸泡于人工唾液中达 54 周, 发现钛铬和钴铬合金烤瓷冠中的铬离子浓度在 1~4 周逐渐增加, 第 4 周后维持较稳定水平, 然后逐渐下降, 也与本实验结论一致。此现象表明合金修复体在口腔中使用 4 周左右时其表面会逐渐形成钝化膜, 减慢合金的腐蚀。

总结以上可见, 通过对不同氯离子浓度人工唾液中两种钴铬合金离子析出浓度的检测和比较, 可有效地分析和评价这 2 种合金材料的腐蚀行为和耐腐蚀性能。本实验中, 在氯化钠浓度逐渐增高的人工唾液环境中, 金属被腐蚀的程度也逐渐增大, 但激光快速成形技术钴铬合金在高浓度氯化钠环境下的离子析出量明显低于铸造钴铬合金, 表明其具有更优异的耐腐蚀性能, 在临床中有更好的应用价值。

参考文献

- [1] 胡滨, 张富强, 郑元俐, 等. 氯离子浓度对磁性固位体耐蚀性能的影响[J]. 上海第二医科大学学报, 2001, 21(2): 125-127
- [2] Williams RJ, Bibb R, Eggbeer D, et al. Use of CAD/CAM technology to fabricate a removable partial denture framework [J]. J Prosthet Dent, 2006, 96(2): 96-99
- [3] Geis-Gerstorfer J. In vitro corrosion measurements of dental alloys[J]. J Dent, 1994, 22(4): 247-251
- [4] Elshahawy W, Watanabe I, Koile M. Elemental ion release from four different fixed prosthodontic[J]. Dental Materials, 2009, 25(8): 976-981
- [5] 刘光诚. 食品工业中的用盐[J]. 食品科学, 1987, 8(3): 62-64
- [6] 党瑞杰, 高勃, 赵晓明, 等. 激光快速成形镍铬烤瓷合金离子溶出体外实验研究[J]. 实用口腔医学杂志, 2009, 25(5): 621-625
- [7] Wataha JC, Lockwood PE, Nelson SK. Initial versus subsequent release of elements from dental casting alloys [J]. J Oral Rehabilitation, 1999, 26(10): 798-803
- [8] 张荣和, 田绪标. 三种烤瓷熔附金属冠铬在唾液中的离子析出量分析[J]. 滨州医学院学报, 2012, 35(4): 269-271