

JCS 11.680.10

C 33

备案号

YY

中华人民共和国医药行业标准

YY/T 0528—××××/ISO 10271:2020

代替YY/T 0528—2018

牙科学 金属材料腐蚀试验方法

Dentistry — Corrosion test methods for metallic materials

(ISO 10271:2020, IDT)

(征求意见稿)

(本稿完成日期：2023 年 5 月)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

国家药品监督管理局发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 YY/T 0528—2018《牙科学 金属材料腐蚀试验方法》，与 YY/T 0528—2018 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 在“范围”中，删除有关本文件不适用于“正畸矫治器具”及“牙科汞合金”的声明（见1，2018年版的1）；
- b) 在4.1.6.3中，静态浸泡测试方法增加了一个说明，承认“正畸矫治器具的总表面积较难测量”，因此，如果在适当的标准中有要求，“对于指定数量的正畸托槽，一组正畸托槽中每个元素的离子释放量在7天内以 μg 为单位报告是可以接受的”（见4.1.6.3）；
- c) 由于并非每个国家都有硫化钠（约35% Na_2S ）的分析级别，因此在对应的测试方法中添加了说明，表明 $\leq 98\%$ 的九水硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)亦可以使用（见4.3.3.1、4.4.3.1，2018年版的4.3.3.1、4.4.3.1）；
- d) 本文件通过对各种测试方法的样品预备部分进行了修改，以与ISO 22674:2022一致，这些修改反映了ISO 22674:2022中为应用于金属陶瓷修复体的金属基体预备所做的更改（见4.1.6.4、4.2.6.4、4.3.6.4、4.4.6.4、4.5.6.4，见2018年版的4.1.6.4、4.2.6.4、4.3.6.4、4.4.6.4、4.5.6.4）；
- e) 增加了“牙科汞合金”，要求在测试牙科汞合金的腐蚀行为时参照ISO/TS 17988（见4.6）；
- f) 增加了“缝隙腐蚀”，提供了一种评估牙科金属材料对缝隙腐蚀的敏感性的测试方法（见4.7）；
- g) 删除了附录B（资料性附录）名词术语的补充说明（见2018年版的附录B）。

本文件等同采用ISO 10271:2020《Dentistry — Corrosion test methods for metallic materials》，文件类型由ISO的技术规范调整为我国的行业标准。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由国家药品监督管理局提出。

本文件由全国口腔材料和器械设备标准化技术委员会（SAC/TC 99）归口。

本文件起草单位：四川大学华西口腔医院、北京大学口腔医学院口腔医疗器械检验中心、四川医疗器械生物材料和制品检验中心有限公司。

本文件主要起草人：于海洋、岳莉、张呐、董博、韩建民、白伟、李媛、李家林、王亚宁。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- YY/T 0528—2009，首次制定；
- YY/T 0528—2018，第一次修订；
- 本次为第二次修订。

牙科学 金属材料腐蚀试验方法

1 范围

本文件适用于检测口腔中使用的金属材料的腐蚀行为的试验方法和规程,以便本文件中的试验方法和规程被此类金属材料的标准引用。

本文件不适用于器械设备。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 9258.1 涂附磨具用磨料 粒度分析 第1部分:粒度组成(GB/T 9258.1—2000, ISO 6344-1:1998, IDT)

GB/T 9937 牙科学 名词术语(GB/T 9937—2020, ISO 1942:2009, MOD)

GB/T 10893.2 压缩空气干燥器——第二部分:性能评价(GB/T 10893.2—2006, ISO 7183.2:1996, MOD)

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶(GB/T 12806—2011, ISO 1042:1998, NEQ)

GB/T 34843.3 硼硅玻璃 性能(GB/T 34843—2017, ISO 3585:1998, MOD)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008, ISO 3696:1987, MOD)

ISO/TS 17988 牙科 牙科汞合金的腐蚀试验方法(Dentistry — Corrosion test methods for dental amalgam)

3 术语和定义

GB/T 9937 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

击穿电位 **breakdown potential** (E_p)
引发并扩展点蚀和/或缝隙腐蚀的最小电位。

3.2

腐蚀 **corrosion**

金属或合金与其所处环境之间的物理化学作用。这种作用可导致材料局部或全部发生破坏或性能改变。

3.3

腐蚀产物 **corrosion product**
由腐蚀形成的物质。

3.4

缝隙腐蚀 **crevice corrosion**

与窄缝或缝隙有关,发生在窄缝或缝隙处或其附近的腐蚀。

3.5

电流密度 **current density**
通过导体单位面积的电流。

3.6

动态浸泡试验 **dynamic immersion test**

将试样暴露在腐蚀溶液中,在试样与溶液间存在相对运动时进行的试验。

3.7

电极电位 **electrode potential**
试样与参比电极之间的电位差。

3.8

电解液 **electrolyte**
通过离子传输电流的溶液或液体。

3.9

开路电位 **open-circuit potential** (E_{ocp})
相对参比电极或另一电极在没有电流时测得的电极电位。

3.10

点蚀 **pitting corrosion**
产生点蚀坑的局部腐蚀。

3.11 动电位试验 **potentiodynamic test**

电极电位以预设定的速度进行变化，记录电流密度与电极电位间的相互关系的试验。

3.12

恒电位试验 **potentiostatic test**
电极保持恒定时进行的试验。

3.13

样品 **sample**
某种类型的被试验材料的总和，所有相同试样的总和。

3.14

组 **set**
样品试样的分组。

3.15

试样 **specimen/test piece**
独立的单个待测物。

3.16

静态浸泡试验 **static immersion test**
将试样暴露在腐蚀溶液中，使试样与溶液有效地处于无相对运动条件下的试验。

3.17

应力腐蚀 **stress corrosion**
由静态拉应力和电解液共同作用发生的腐蚀。

3.18

人造唾液 **synthetic saliva**
模拟天然唾液化学组成的试验介质。

3.19

失泽 **tarnish**
由于金属与所处环境发生的反应，使表面变色。

3.20

零电流电位 **zero-current potential** (E_z)
阴极电流与阳极电流相等时的电位。

4 测试方法

4.1 静态浸泡试验

4.1.1 必要的信息

根据相关标准规定的组成成分，包括有害元素。

4.1.2 应用范围

在与预期的口腔环境相应的体外试验条件下，用于提供金属材料中析出金属离子的数据资料的加速试验。

4.1.3 试剂

4.1.3.1 乳酸 ($C_3H_6O_3$)， $\geq 85\%$ ，分析纯。

4.1.3.2 氯化钠 ($NaCl$)，分析纯。

4.1.3.3 水，符合 GB/T 6682 中 2 级。

4.1.3.4 乙醇或甲醇 (C_2H_5OH 或 CH_3OH)，分析纯。

4.1.3.5 压缩空气，无油、无水，符合 GB/T 10893.2。

4.1.4 器具

4.1.4.1 硼硅酸盐玻璃容器，符合 GB/T 34843 3.3，且内径约为 16mm，高度 160mm。

4.1.4.2 pH 计，灵敏度至少±0.05pH 单位。

4.1.4.3 化学分析仪器，能够测量 $\mu\text{g/mL}$ 的离子浓度，例如电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES)、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 或原子吸收光谱 (AAS)。

4.1.4.4 千分尺螺纹规，读数精确至 0.01mm。

4.1.4.5 碳化硅砂纸，符合 GB/T 9258.1。

4.1.4.6 硼硅酸盐玻璃容量瓶，容积为 1000mL、A 级，符合 GB/T 12806。

4.1.5 溶液的制备

每次试验前数小时内，新制备由 0.1mol/L 乳酸和 0.1mol/L 氯化钠组成的溶液。例如，将 $(10.0\pm 0.1) \text{ g} \geq 85\%$ 乳酸 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) (4.1.3.1) 和 $(5.85\pm 0.005) \text{ g}$ 氯化钠 (NaCl) (4.1.3.2) 溶解于约 300mL 的水 (4.1.3.3) 中。转移到 1000mL 容量瓶 (4.1.4.6) 中并加水至刻度线，pH 值应为 2.3 ± 0.1 。否则弃之，并检查试剂。

4.1.6 样品

4.1.6.1 制备

4.1.6.1.1 铸造

试样按生产商的说明书进行铸造。

4.1.6.1.2 预成品

预成部件或制品应在供货状态下使用。

4.1.6.1.3 其它

用其它方法制备的试样，例如：机加工、烧结、腐蚀成形等方法制备的试样，在适当清洗后，应在制造状态下进行试验。

4.1.6.2 取样

试样数量应足以至少满足两组平行试验的需求。每组试样数量可以不同。

4.1.6.3 样品表面积

制备后的试样总表面积应至少为 10 cm^2 。

注：测量正畸矫治器具的总表面积比较困难。因此，对于正畸托槽等预成器具，可以接受以每个样品的离子释放量来报告其腐蚀速率。其中，单个样品由代表临床使用中的器具的一系列部件组成。例如对于指定数量的正畸托槽，按照适当的正畸托槽标准的要求，一组正畸托槽中每个元素的离子释放量在 7 天内以 μg 为单位报告是可以接受的。

4.1.6.4 预备

4.1.6.4.1 铸造试样

从试样表面去掉浇铸口、飞边和其它突出部分。表面用粒径 $110\mu\text{m}$ 至 $250\mu\text{m}$ 的纯氧化铝粉进行喷砂处理，除去包埋材料。

对于贵金属，建议用 $110\mu\text{m}$ 纯氧化铝粉对所有表面进行喷砂处理。对于非贵金属，建议用 $250\mu\text{m}$ 纯氧化铝粉末进行喷砂处理。

建议在冷态（即在流水下）移除浇铸口、流道和其他突出部分，以防止变形。

如果需要，按生产商的说明书进行热处理。

对于用于金属陶瓷修复体的金属材料，应在应用以下模拟陶瓷烧制程序后进行测试。

——按生产商的说明书模拟氧化过程，并在推荐的最高温度下进行四次陶瓷烧制，以将陶瓷熔附到金属材料上。经过氧化和陶瓷烧制模拟后，取下试样放在陶瓷板上(陶瓷板为室温)冷却至室温。

——采用标准的金相工艺对试样的暴露面进行打磨，磨除量应至少为 0.1 mm，并用测量器具[例如千分尺螺纹规(4.1.4.4)]测量厚度，这包括以供货状态提供（预成品）的试样。每个合金试样都使用新的砂纸，最后用 P1200 湿碳化硅砂纸(4.1.4.5)进行抛光。若以上方法不适用，则应按照生产商的临床使用说明书对表面进行处理。

——测量每个试样的表面积，精确到测量值的 1%（4.1.6.3 注）。

——在乙醇或甲醇（4.1.3.4）中超声清洗表面 2min。用水(4.1.3.3)冲洗。用无油、无水压缩空气(4.1.3.5)吹干。

——如果试样表面存在任何可能会暴露在溶液中的肉眼可见的小孔，应当将此

试样舍弃，并重新制备一个符合要求的试样。

4.1.6.4.2 机械加工成形、烧结成形、腐蚀成形或电沉积成形的样品

如果生产商推荐，则对试样进行热处理。

采用标准的金相工艺方法从试样的所有表面去除至少 0.1mm，用测量器具（例如千分尺螺纹规（4.1.4.4））进行测量，这包括以供货状态提供（预成品）的试样。每个合金试样都使用新的砂纸，最后用 P1200 湿碳化硅砂纸（4.1.4.5）抛光。

测量每个试样的面积，精确到 $\pm 0.1\text{cm}^2$ （4.1.6.3 注）。

在乙醇或甲醇（4.1.3.4）中超声清洗表面 2min。用水（4.1.3.3）冲洗。用无油、无水压缩空气吹干。

4.1.6.4.3 预成品

按照生产商的临床使用说明书处理表面，测量每一试样的表面积，精确到 $\pm 0.1\text{cm}^2$ 以内（4.1.6.3 注）。在乙醇或甲醇（4.1.3.4）中超声清洗表面 2min。用水（4.1.3.3）冲洗。用无油、无水压缩空气（4.1.3.5）吹干。

4.1.7 试验步骤

平行试样组应以相同方式处理。如果一组中仅有一个试样，应将其置于容器（4.1.4.1）中，除最少的支承线或点外，试样不得接触容器表面。如果一组中含 2 个或更多试样，可将试样放于同一个或单独的多个容器中，若多个试样放于同一容器中，试样之间相互不得接触。

记录溶液的 pH 值。按照每 1cm^2 试样表面积加入 1mL 溶液的比例，向每一个容器内加入足量溶液，以覆盖全部试样。记录溶液的体积，精确至 0.1mL。封闭容器，避免溶液蒸发，保存在 $(37\pm 1)^\circ\text{C}$ 环境下 $7\text{d}\pm 1\text{h}$ 。取出试样，记录残余溶液的 pH 值。

用另外的容器（4.1.4.1）盛放参比溶液，以与含试样的溶液保持平行。参比溶液用于建立溶液中每个被测元素的杂质浓度。加入与含试样溶液大约相同体积的溶液，记录溶液体积，精确至 0.1mL。封闭容器防止溶液挥发，并在 $(37\pm 1)^\circ\text{C}$ 下保存时间与含试样溶液相同。

4.1.8 元素分析

使用足够灵敏度的化学分析仪器（4.1.4.3），定性和定量地分析溶液，重点针对 4.1.1 列出的元素。但如果在原始金属中发现浓度超过 0.1% 的杂质（按质量计），也应记录。对每个被测元素，由试样溶液测得值减去参比溶液测得值。硼、碳和氮元素应忽略。

4.1.9 试验报告

试验报告应含以下信息：

- a) 报告分析方法和所有被分析元素的检出限。
- b) 报告和说明所有涉及试样制备（4.1.6.4）或试验步骤（4.1.7）的偏差。
- c) 报告构成每组试样的试样数和试样组数（见 4.1.6.2）。
- d) 根据腐蚀溶液元素分析（4.1.8）（4.1.6.3 注），分别计算和报告每组（4.1.6.2）试样的每个元素析出的离子量，以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot 7\text{d}$ 为单位。记录 4.1.1 列出的每种元素，以及其他任何被发现的元素。根据该信息，牙科材料总金属离子析出量等于每组试样的所有元素的离子析出量之和。用析出总量除以试验组数，得到牙科材料平均总离子析出总量，以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot 7\text{d}$ 为单位报出。
- e) 报告未溶解的腐蚀产物，例如试样表面的沉淀物或变色。
- f) 报告所使用的国际标准（包括其出版年份）。
- g) 报告所使用的方法（在本例中为“静态浸泡试验”）。
- h) 报告测试的日期。

4.2 电化学试验

4.2.1 必要的信息

根据相关国际标准规定的组成成分，包括有害元素。

4.2.2 应用

本试验采用动电位极化法，评价在口腔中使用的金属材料的腐蚀敏感性。

4.2.3 试剂

4.2.3.1 乳酸 ($C_3H_6O_3$), $\geq 85\%$, 化学纯。

4.2.3.2 氯化钠 ($NaCl$), 分析纯。

4.2.3.3 氢氧化钠 ($NaOH$), 分析纯。

4.2.3.4 水, 符合 GB/T 6682 中的 2 级水。

4.2.3.5 氩气或氮气, 最低纯度 99.99%。

4.2.3.6 乙醇 (C_2H_5OH), 分析纯。

4.2.3.7 丙酮($(CH_3)CO$), 分析纯。

4.2.4 器具

4.2.4.1 有温度控制的硼硅酸盐玻璃试验电解池, 符合 GB/T 34843 3.3 (如果试验温度为 $23^\circ C \pm 2^\circ C$, 则不需双壁电解池)。

4.2.4.2 扫描恒电位仪, 电位范围 $\pm 1600mV$, 电流输出范围 $10^{-9}A \sim 10^{-1}A$ 。

4.2.4.3 电位测量仪, 输入阻抗 $> 10^{11}$ 欧姆, 灵敏度/精确度为: 在电位满刻度值为 $\pm 1600mV$ 时, 能检测出 $1mV$ 电位。

4.2.4.4 电流测量仪, 在 $10^{-9}A \sim 10^{-1}A$ 的电流范围内, 能测量电流绝对值的 1% 。

4.2.4.5 工作电极 (试样夹具)。

4.2.4.6 辅助电极, 用高纯度的玻璃碳或铂制成。

4.2.4.7 参比电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 或 $Ag/AgCl$ 电极 (饱和氯化银电极[SSE])。如果使用非 SCE 的参考电极, 所有报告的电位值都应通过参考标准氢电极的标准值转换为毫伏 (SCE)。例如, $E(SCE) = E(SSE) - 44mV$ 。

4.2.4.8 pH 计, 灵敏度为 ± 0.05 pH 单位。

4.2.4.9 碳化硅砂纸, 符合 GB/T 9258.1。

4.2.4.10 金刚石研磨膏, $1\mu m$ 。

4.2.4.11 千分尺螺纹规, 读数精确至 $0.01mm$ 。

4.2.4.12 光学显微镜, 最小放大倍率 50X。

4.2.5 溶液的制备

用约 $950mL$ 水(4.2.3.4)溶解 $9.0g$ 氯化钠($NaCl$)(4.2.3.2)。用 1% 的乳酸($C_3H_6O_3$) (4.2.3.1) 或者 4% 的氢氧化钠 ($NaOH$) (4.2.3.3) 调节 pH 值到 7.4 ± 0.1 。用水稀释至 $1000mL$ 。

4.2.6 样品

4.2.6.1 制备

4.2.6.1.1 铸造

试样按生产商的说明书进行铸造。

4.2.6.1.2 预成品

预成部件或制品应在供货状态下使用。

4.2.6.1.3 其它

用其它方法制备的试样, 例如: 机加工、烧结、腐蚀成形等方法制备的试样, 在适当清洗后, 应在制造状态下进行试验。

4.2.6.2 试样数量

至少取 4 个试样进行试验。

4.2.6.3 样品表面积

制备后每个样品的表面积应至少为 $0.1cm^2$ 。

4.2.6.4 预备

从试样表面去掉浇铸口、飞边和其它突出部分。表面用粒径 $110\mu m$ 至 $250\mu m$ 的纯氧化铝粉进行喷砂处理, 除去包埋材料。

对于贵金属, 建议用 $110\mu m$ 纯氧化铝粉对所有表面进行喷砂处理。对于非贵金属, 建议用 $250\mu m$ 纯氧化铝粉末进行喷砂处理。

建议在冷态 (即在流水下) 移除浇铸口、流道和其他突出部分, 以防止变形。

如果需要, 按生产商的说明书进行热处理。

对于用于金属陶瓷修复体的金属材料, 应在应用以下模拟陶瓷烧制程序后进行测试。

——按生产商的说明书模拟氧化过程，并在推荐的最高温度下进行四次陶瓷烧制，以将陶瓷熔附到金属材料上。经过氧化和陶瓷烧制模拟后，取下试样放在陶瓷板上(陶瓷板为室温)冷却至室温。

——在试样上制备出一个暴露的平整表面。应选取适当的触点与电化学测量仪器连接。

——制备工作电极，并确保不存在缝隙。推荐的方法是用环氧树脂包埋，并保证在浸泡期间的绝缘性能。如果在试验后通过检查试样，确认不存在缝隙，可以采用一个试样夹具(4.2.4.5)替代包埋的方法。

——采用标准的金相工艺对试样的暴露面进行打磨，并用测量器具[例如千分尺螺纹规(4.2.4.11)]测量，磨除厚度应至少为0.1mm，这不包括以供货状态提供(预成品)的试样。每个合金试样都使用新的砂纸，然后用P1200湿碳化硅砂纸(4.2.4.9)最后用1 μm粒径的金刚石抛光膏(4.2.4.10)进行抛光。若以上方法不适用，则应按照生产商的临床使用说明书对表面进行处理。

——在50X光学显微镜(4.2.4.12)下检查试样/树脂界面上的裂纹或裂隙。如果发现裂纹或裂隙,则更换试样。

——确定每个试样在溶液中的暴露面积，精确至0.01 cm²以内。用丙酮(4.2.3.7)擦拭清洁表面。然后按下列顺序超声清洗试样表面：乙醇(4.2.3.6)和水(4.2.3.4)各清洗2min。直到移到试验电池前，试样均应保存在水(4.2.3.4)中。

4.2.7 试验程序

4.2.7.1 试验组装

图1给出了一个电化学测量回路的示例。

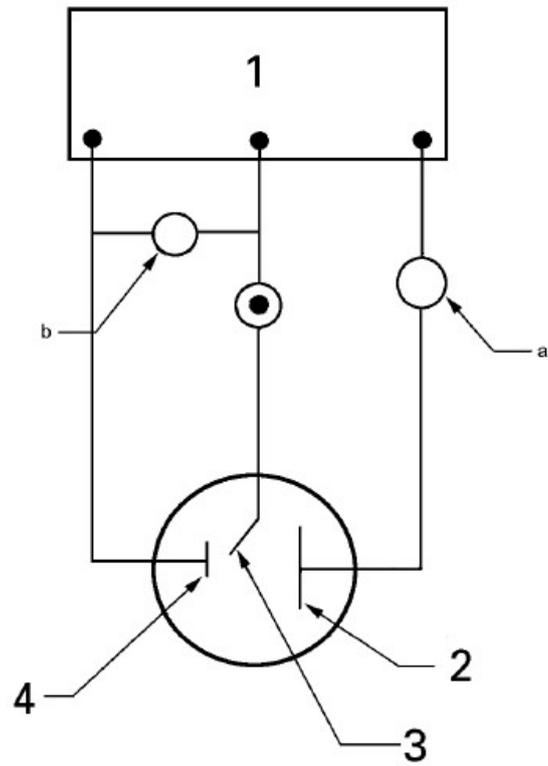
图2给出了一个电解池的示例。

将电解液充满试验电池。

在室温(23±2)℃下试验。如果在室温到37℃之间有相变发生，则试验温度采用(37±1)℃。

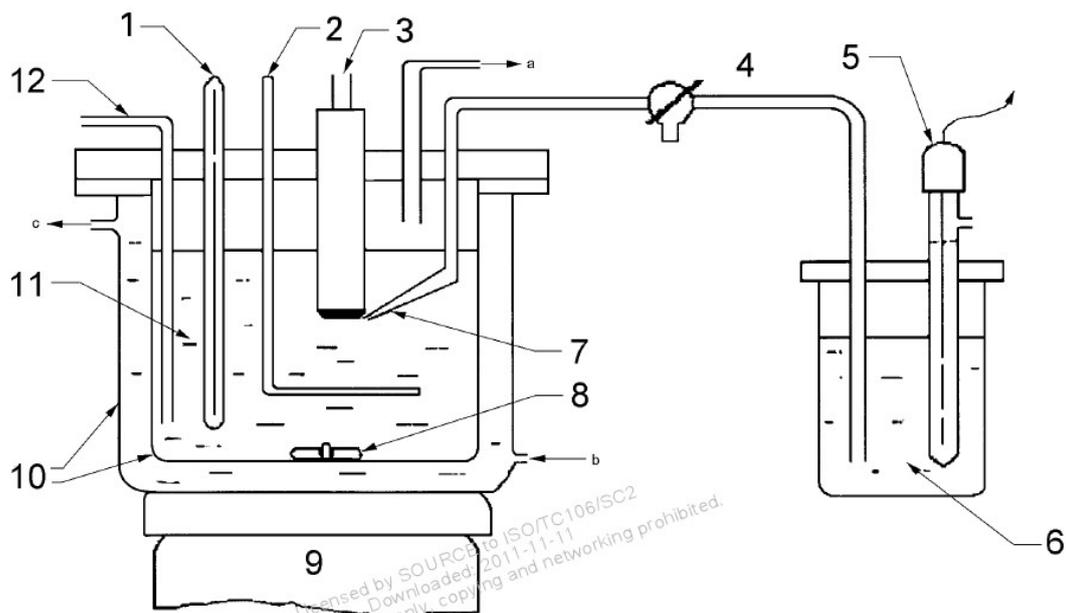
将辅助电极放入试验电池中，再放入参比电极。然后把工作电极放入试验电池中，但不浸没。启动磁力搅拌。将无氧氮气或氩气以大约100cm³/min的速度鼓入电解液至少30min。把工作电极浸入电解液中。调节参比电极。调节气体流量，使其提供轻微的气泡。开始测量程序。

I



- 标引序号说明：
 1——恒电位仪；
 2——辅助电极；
 3——参比电极；
 4——工作电极。
^a 电流计。
^b 电位计。

图 1 测量电路示意图



标引序号说明:

- 1——温度计;
- 2——辅助电极;
- 3——工作电极;
- 4——电解质桥;
- 5——参比电极[饱和甘汞电极 (SCE)];
- 6——KCl饱和溶液;
- 7——鲁金毛细管;
- 8——磁力搅拌棒 (涂覆有PTFE);
- 9——磁力搅拌机 (动力部分);
- 10——双壁容器;
- 11——电解液;
- 12——鼓泡器 (使用氮)。

^a 出气口。

^b 进水口。

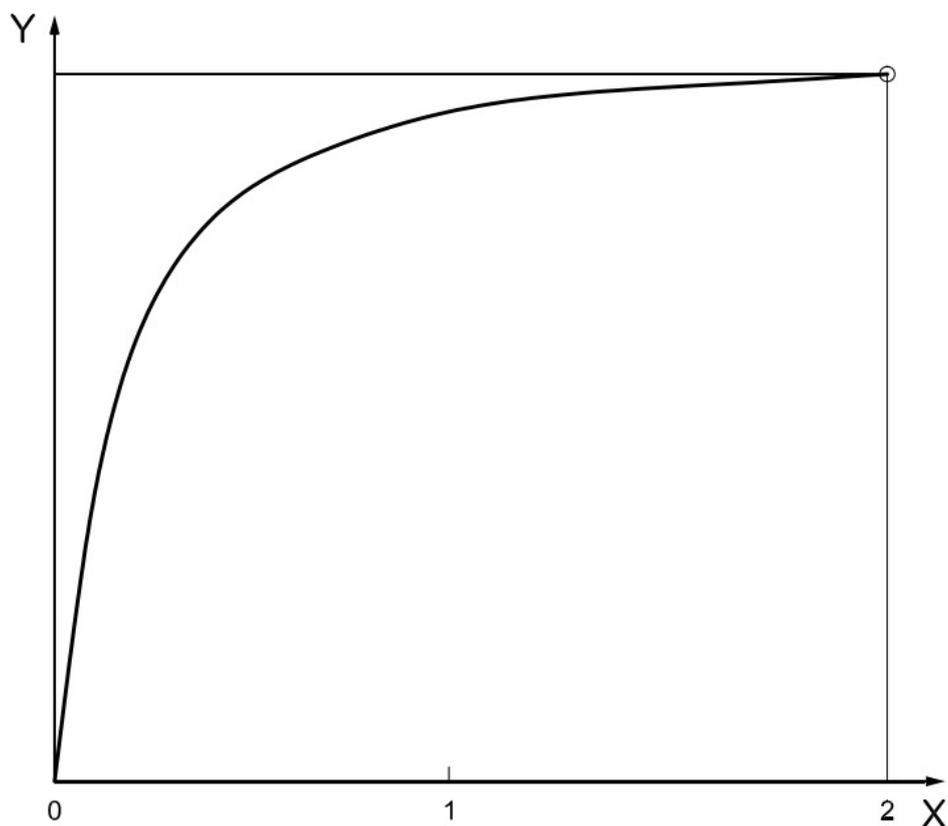
^c 出水口。

图 2 电解池示意图

4.2.7.2 开路电位的测量

记录开路电位与时间的曲线,持续 2h。在工作电极浸入 $2h \pm 6min$ 后,利用饱和甘汞电极测量开路电位 (E_{ocp}) (单位: mV)。图 3 给出了电位与时间曲线的例子。

如果使用非 SCE 的参考电极,所有报告的电位值都应通过参考标准氢电极的标准值转换为毫伏 (SCE)。例如, $E(SCE) = E(SSE) - 44mV$ 。



标引说明:

X——时间, h;

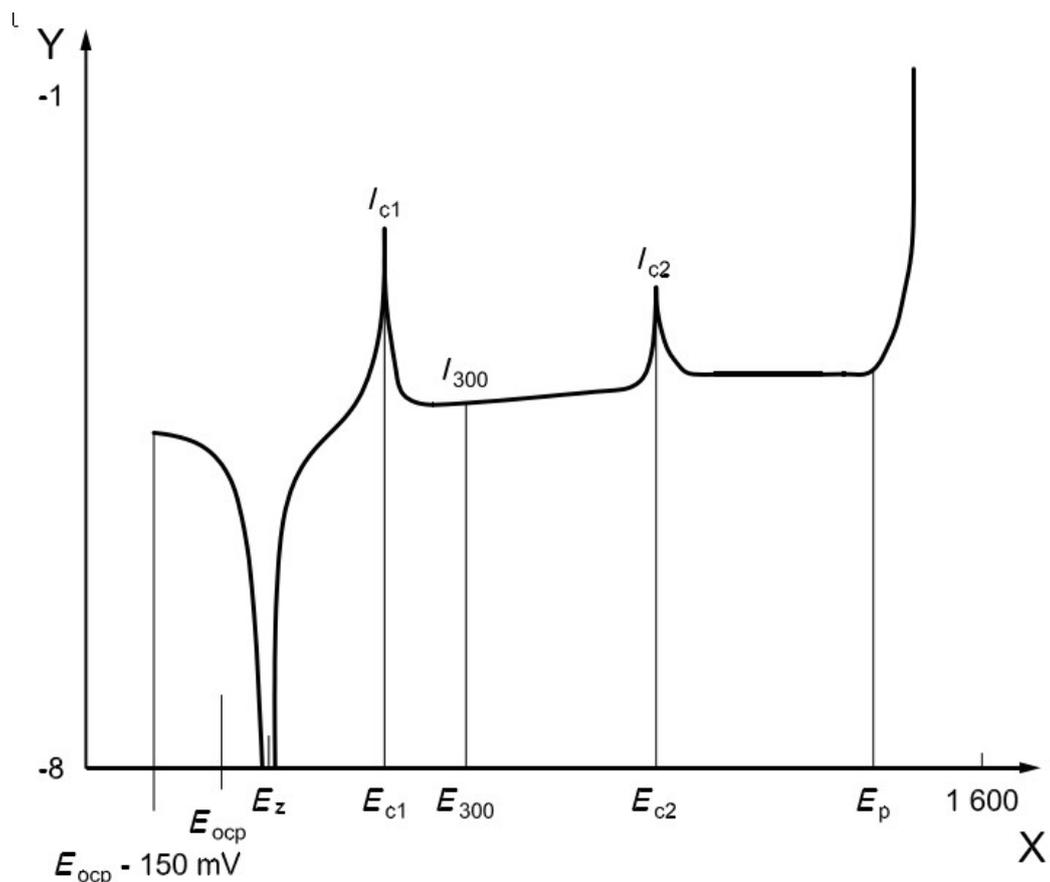
Y——电位, E_{ocp} , mV(SCE)。

图 3 开路电位与时间的曲线

4.2.7.3 电位测量 (阳极极化)

在完成开路电位 (E_{ocp}) 测量 5min 后, 在开路电位减去 150mV 处, 开始动电位扫描。

动电位扫描速率应不超过 1mV/s, 直到达到比记录的击穿电流密度大 2 个数量级的电流密度阈值或相对饱和甘汞电极电位为 +1500mV [或击穿电位 (E_p) + 300mV]。记录电位与电流密度对数的曲线。反向扫描回到原始电位以便获得点蚀信息。图 4 给出了电流密度对数与电位曲线的例子。



标引说明:

X——电位, mV(SCE);

Y——电流对数, A/cm^2 ;

SCE——饱和甘汞电极

E_{ocp} ——开路电位, mV(SCE);

$E_{ocp-150mv}$ ——开路电位减 150mV 的电位, mV(SCE);

E_z ——零电流电位, mV(SCE);

E_{c1} ——第一活化峰值电位, mV(SCE);

E_{300} ——开路电位加 300mV 的电位, mV(SCE);

E_{c2} ——第二活化峰值电位, mV(SCE);

E_p ——击穿电位, mV(SCE);

I_{c1} —— E_{c1} 对应的电流密度, A/cm^2 ;

I_{300} —— E_{300} 对应的电流密度, A/cm^2 ;

I_{c2} —— E_{c2} 对应的电流密度, A/cm^2 。

图 4 电流密度对数与电位的曲线

4.2.8 试验报告

试验报告应含以下信息:

- 受试金属材料的名称。
- 热处理的详细资料, 如适用。
- 试验温度; 如果采用 37°C, 说明选择的原因。
- 对试样制备或试验程序中所有偏离的说明。
- 相对饱和甘汞电极的开路电位 (E_{ocp}), 单位: mV (SCE)。
- 电位与电流密度对数的曲线或电位与电流密度的曲线。
- 相对饱和甘汞电极的零电流电位 E_z , 单位: mV (SCE)。
- 相对饱和甘汞电极的击穿电位 E_p , 单位: mV (SCE); 相应的电流密度 I_p , 单位: A/cm^2 。

- i) 在 E_z 和 E_p 之间, 相对饱和甘汞电极的活化峰值电位 E_c , 单位: mV (SCE); 相应的电流密度 I_c , 单位: A/cm²。
- j) 在相对饱和甘汞电极电位为 (E_z+300) mV (SCE) 时的电流密度 I_{300} , 单位: A/cm²。
- k) 对电解液或金属材料表面所有重要变化的描述。
- l) 所使用的国际标准 (包括其出版年份)。
- m) 所使用的方法 (在本例中为“电化学试验”)
- n) 测试的日期。

如果使用非 SCE 的参考电极, 所有报告的电位值都应通过参考标准氢电极的标准值转换为毫伏 (SCE)。例如, $E(\text{SCE})=E(\text{SSE})-44\text{mV}$ 。

4.3 硫化物失泽试验 (周期浸泡)

4.3.1 必要的信息

根据相关材料标准规定的组成成分, 包括有害元素。

4.3.2 应用

本试验方法适用于对硫化物有敏感失泽反应的牙科金属材料, 例如含银的金属材料。

4.3.3 试剂

4.3.3.1 硫化钠的水合物 (Na_2S 含量约为 35%), 分析纯。或九水硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), $\geq 98\%$ 。

注: 适宜的硫化钠以各种水合形式存在。如果提供了适当的化学分析, 则可以接受替代硫化钠 (见 4.3.5)。

4.3.3.2 水, 符合 GB/T 6682 中的 2 级水。

4.3.3.3 乙醇或甲醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 或 CH_3OH), 分析纯。

4.3.3.4 丙酮 ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), 分析纯。

4.3.3.5 压缩空气, 无油、无水, 符合 GB/T 10893.2。

4.3.4 器具

4.3.4.1 浸渍装置, 将试样在温度为 $23^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ 的试验溶液中每 1min 浸泡 10s~15s。

4.3.4.2 碳化硅砂纸, 符合 GB/T 9258.1。

4.3.4.3 千分尺螺纹规, 读数精确至 0.01mm。

4.3.5 溶液的制备

将 22.3g 硫化钠水合物 (4.3.3.1) 溶解到水 (4.3.3.2) 中, 获得 Na_2S 浓度为 $0.100\pm 0.005\text{mol/L}$ 的溶液 1000mL。每次试验均应制备新的溶液, 且在 24h 内开始试验。

注: 使用九水硫化钠时, 将 24g 九水硫化钠溶解至 1000mL 水中 (4.3.3.2)。

4.3.6 样品

4.3.6.1 制备

根据生产商的说明书制备试样。

4.3.6.2 试样的数量

应至少对 2 个试样进行试验。

4.3.6.3 样品表面积

每个样品的表面积约为 1cm^2

4.3.6.4 预备

从试样表面去掉浇铸口、飞边和其它突出部分。表面用粒径 $110\mu\text{m}$ 至 $250\mu\text{m}$ 的纯氧化铝粉进行喷砂处理, 除去包埋材料。

对于贵金属, 建议用 $110\mu\text{m}$ 纯氧化铝粉对所有表面进行喷砂处理。对于非贵金属, 建议用 $250\mu\text{m}$ 纯氧化铝粉末进行喷砂处理。

建议在冷态 (即在流水下) 移除浇铸口、流道和其他突出部分, 以防止变形。

如果需要, 按生产商的说明书进行热处理。

对于用于金属陶瓷修复体的金属材料, 应在应用以下模拟陶瓷烧制程序后进行测试。

——按生产商的说明书模拟氧化过程，并在推荐的最高温度下进行四次陶瓷烧制，以将陶瓷熔附到金属材料上。经过氧化和陶瓷烧制模拟后，取下试样放在陶瓷板上(陶瓷板为室温)冷却至室温。

——冷包埋每一试样。推荐的方法是用环氧树脂包埋。

——采用标准的金相工艺对试样的暴露面进行打磨，并用测量器具[例如千分尺螺纹规(4.3.4.3)]测量，磨除量应至少 0.1mm，这包括以供货状态提供(预成品)的试样。每个合金试样都使用新的砂纸，最后用 P800 湿碳化硅砂纸(4.3.4.2)进行抛光。若以上方法不适用，则应按照生产商临床使用说明书对表面进行处理。

——用丙酮(4.3.3.4)擦拭试样表面。然后按下列顺序超声清洗试样表面：乙醇(4.3.3.3)和水(4.3.3.2)各清洗 2min。用无油、无水的压缩空气(4.3.3.5)吹干。

4.3.7 试验程序

试验应该在合适的带有排气装置的操作罩中进行。把一个已经安装好的试样浸入到浸渍装置(4.3.4.1)的新鲜试验液中。试验液应每 24h±1h 更换一次。72h±1h 后取出试样，用水(4.3.3.2)冲洗。在乙醇或甲醇(4.3.3.3)中浸蘸。用无油、无水的压缩空气(4.3.3.5)吹干。

4.3.8 检验

在无放大的情况下，目视比较经处理和未经处理试样表面的损坏情况(参照 A.7.3.1)。

4.3.9 试验报告

试验报告应含以下信息：

- 报告和说明在试样的制备和/或整个试验过程中的偏离。
- 如果适用，详细报告热处理过程。
- 报告所有与未处理试样在颜色和反射率方面的目视观察到的差异。
- 所使用的国际标准(包括其出版年份)。
- 所使用的方法(在本例中为“硫化物失泽试验(周期浸泡)”)。
- 测试的日期。

4.4 硫化物失泽试验(静态浸泡)

4.4.1 必要的信息

根据相关国际标准规定的组成成分，包括有害元素。

4.4.2 应用

本试验方法适用于对硫化物有敏感失泽反应的牙科金属材料，例如含银的金属材料。

4.4.3 试剂

4.4.3.1 硫化钠的水合物(Na_2S 含量约为 35%)，分析纯。或九水硫化钠($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)， $\geq 98\%$ 。

注：适宜的硫化钠以各种水合形式存在。如果提供了适当的化学分析，则可以接受替代硫化钠(见 4.3.5)。

4.4.3.2 水，符合 GB/T 6682 中的 2 级水。

4.4.3.3 乙醇或甲醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 或 CH_3OH)，分析纯。

4.4.3.4 压缩空气，无油、无水，符合 GB/T 10893.2。

4.4.4 器具

4.4.4.1 静态浸泡装置，由符合 GB/T 34843 3.3 的硼硅酸盐玻璃容器(4.1.4.1 或 4.5.4.1)和一根末端带钩的细玻璃棒(或一根耐腐蚀绳)组成。

4.4.4.2 碳化硅砂纸，符合 GB/T 9258.1。

4.4.4.3 千分尺螺纹规，读数精确至 0.01mm。

4.4.5 溶液的制备

将足够的硫化钠水合物(4.4.3.1)溶解到水(4.4.3.2)中，获得 Na_2S 浓度为 $0.0129\pm 0.0002\text{mol/L}$ 的溶液 1000mL。每次试验均应制备新的溶液，且在 24h 内完成试验。

注：使用九水硫化钠时，将 $3.10\pm 0.05\text{g}$ 九水硫化钠溶解至 1000mL 水中(4.4.3.2)。

4.4.6 样品

4.4.6.1 制备

根据生产商的说明书制备试样。

4.4.6.2 试样的数量

应至少对 2 个试样进行试验, 并应至少再准备一个参考试样用于比较(见 4.4.8)。

4.4.6.3 样品尺寸

每个试样的尺寸应为宽 (15.0 ± 0.5) mm×长 (20.0 ± 0.5) mm×厚 (1.0 ± 0.5) mm。

4.4.6.4 预备

从试样表面去掉浇铸口、飞边和其它突出部分。表面用粒径 110 μ m 至 250 μ m 的纯氧化铝粉进行喷砂处理, 除去包埋材料。

对于贵金属, 建议用 110 μ m 纯氧化铝粉对所有表面进行喷砂处理。对于非贵金属, 建议用 250 μ m 纯氧化铝粉末进行喷砂处理。

建议在冷态(即在流水下)移除浇铸口、流道和其他突出部分, 以防止变形。

如果需要, 按生产商的说明书进行热处理。

对于用于金属陶瓷修复体的金属材料, 应在应用以下模拟陶瓷烧制程序后进行测试。

——按生产商的说明书模拟氧化过程, 并在推荐的最高温度下进行四次陶瓷烧制, 以将陶瓷熔附到金属材料上。经过氧化和陶瓷烧制模拟后, 取下试样放在陶瓷板上(陶瓷板为室温)冷却至室温。

——采用标准的金相工艺对试样的暴露面进行打磨, 并用测量器具[例如千分尺螺纹规(4.4.4.3)]测量, 磨除量应至少 0.1mm, 这不包括以供货状态提供(预成品)的试样。每个合金试样都使用新的砂纸, 最后用 P800 湿碳化硅砂纸(4.4.4.2)进行抛光。若以上方法不适用, 则应按照生产商临床使用说明书对表面进行处理。

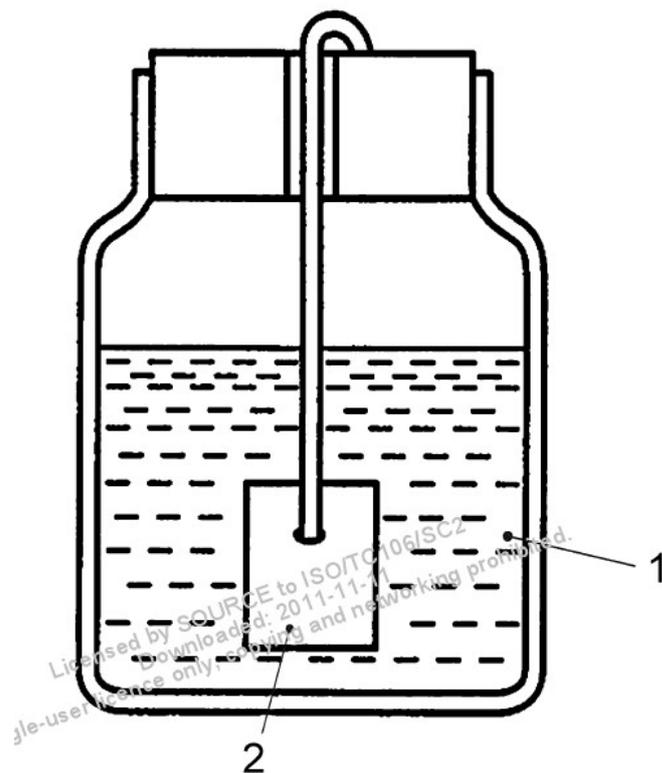
——按下列顺序超声清洗试样表面: 乙醇(4.4.3.3)和水(4.4.3.2)各清洗 2min。用无油、无水的压缩空气(4.4.3.4)吹干。

——参考试样应在 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 环境温度下被保存在空气中的干燥剂上。

4.4.7 试验程序

将 50mL 新鲜配置的试验液盛入静态浸泡装置中, 然后将一片试样浸入试验液内, 在 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 保存 (72 ± 1) h。然后取出试样并用水(4.4.3.2)冲洗。在乙醇或甲醇(4.4.3.3)中浸蘸。用无油、无水的压缩空气(4.4.3.4)吹干。

图 5 给出了一个静态试验装置中试样浸入试验液的示例。



标引序号说明:

1——试验液;

2——试样。

图 5 静态试验装置示意图

4.4.8 检验

在无放大的情况下，目视比较经处理和未经处理试样表面的损坏和/或变色情况。见 A.7.3.1 的第 1 段和第 2 段。

4.4.9 试验报告

试验报告应含以下信息：

- 报告和说明在试样的制备和/或整个试验过程中的偏离。
- 如果适用，详细报告热处理过程。
- 报告所有与未处理试样在颜色和反射率方面的目视观察到的差异。
- 所使用的国际标准（包括其出版年份）。
- 所使用的方法（在本例中为“硫化物失泽试验（静态浸泡）”）。
- 测试的日期。

4.5 静态浸泡周期分析试验

4.5.1 必要的信息

根据相关材料标准规定的组成成分，包括有害元素。

4.5.2 应用

为了评价随时间的腐蚀速率，在一长段时间内进行不同时间点的腐蚀信息分析是十分必要的。

按照 4.1 的静态浸泡试验进行了测试，静态浸泡周期分析试验可以为提供试验期间的任何腐蚀速率变化的信息。结合静态浸泡试验所给出的腐蚀等级，可以对牙科用金属材料腐蚀行为进行更加完整的评价。

4.5.3 试剂

4.5.3.1 乳酸($C_3H_6O_3$), $\geq 85\%$, 分析纯。

4.5.3.2 氯化钠($NaCl$), 分析纯。

4.5.3.3 水, 符合 GB/T 6682 的 2 级水。

4.5.3.4 乙醇或甲醇 (C_2H_5OH 或 CH_3OH), 分析纯。

4.5.3.5 压缩空气, 无油、无水, 符合 GB/T 10893.2。

4.5.4 器具

4.5.4.1 硼硅酸盐玻璃容器, 符合 GB/T 34843 3.3, 且内径约为 16mm, 高度约为 160mm。

4.5.4.2 pH 计, 灵敏度至少 ± 0.05 pH 单位。

4.5.4.3 化学分析仪器, 能够测量 $\mu g/mL$ 的离子浓度 (例如 ICP 和 AAS)。

4.5.4.4 千分尺螺纹规, 读数精确至 0.01mm。

4.5.4.5 碳化硅砂纸, 符合 GB/T 9258.1。

4.5.4.6 硼硅酸盐玻璃容量瓶, 容积为 1000mL、A 级, 符合 GB/T 12806。

4.5.5 溶液的制备

每次试验前数小时内制备由 0.1mol/L 乳酸和 0.1mol/L 氯化钠组成的溶液。例如, 将 $(10.0 \pm 0.1) g \geq 85\%$ 乳酸 ($C_3H_6O_3$) (4.5.3.1) 和 $(5.85 \pm 0.005) g$ 氯化钠 ($NaCl$) (4.5.3.2) 溶解于约 300mL 的水(4.5.3.3)中。转移到 1000mL 容量瓶(4.5.4.6)中并加水至刻度线, pH 值应为 2.3 ± 0.1 。否则弃之, 并检查试剂。

4.5.6 样品

4.5.6.1 制备

4.5.6.1.1 铸造

试样按生产商的说明书进行铸造。

4.5.6.1.2 预成品

预成部件或制品应在供货状态下使用。

4.5.6.1.3 其它

用其它方法制备的试样, 例如: 机加工、烧结、腐蚀成形等方法制备的试样, 应适当清洗后, 在制造状态下进行试验。

4.5.6.2 取样

试样数量应足够至少满足两组平行试验的需求。每组试样数量可能不同。如果要求结果进行统计学分析, 则最少测试 5 组平行样。

4.5.6.3 样品表面积

制备后样品的总表面积应至少 $10cm^2$ 。

4.5.6.4 预备

4.5.6.4.1 铸造样品

从试样表面去掉浇铸口、飞边和其它突出部分。表面用粒径 $110\mu m$ 至 $250\mu m$ 的纯氧化铝粉进行喷砂处理, 除去包埋材料。

对于贵金属, 建议用 $110\mu m$ 纯氧化铝粉对所有表面进行喷砂处理。对于非贵金属, 建议用 $250\mu m$ 纯氧化铝粉末进行喷砂处理。

建议在冷态 (即在流水下) 移除浇铸口、流道和其他突出部分, 以防止变形。

如果生产商推荐了热处理, 应按照生产商推荐的方法进行。

对于用于金属陶瓷修复体的金属材料, 应在应用以下模拟陶瓷烧制程序后进行测试。

——按生产商的说明书模拟氧化过程, 并在推荐的最高温度下进行四次陶瓷烧制, 以将陶瓷熔附到金属材料上。经过氧化和陶瓷烧制模拟后, 取下试样放在陶瓷板上(陶瓷板为室温)冷却至室温。

——采用标准的金相工艺对试样的每个面进行打磨, 并用测量器具[例如千分尺螺纹规(4.5.4.4)]测量, 磨除量应至少 $0.1mm$, 这包括以供货状态提供 (预成品) 的试样。每个合金试样都使用新的砂纸, 最后用 P1200 湿碳化硅砂纸(4.5.4.5)抛光。若以上程序不适用, 则应按照生产商临床使用说明书对表面进行处理。

——测量每个样品的表面积, 精确到测量值的 1%。

——在乙醇或甲醇(4.5.3.4)中超声清洗表面 2min。用水(4.5.3.3)冲洗。用无油、无水压缩空气(4.5.3.5)吹干。

——如果试样表面存在任何可能会暴露在溶液中的肉眼可见的小孔，应当将此试样舍弃，并重新制备一个符合要求的试样。

4.5.6.4.2 机械加工成形、烧结成形、腐蚀成形或电沉积成形的样品

如果生产商推荐，则按生产商的说明书对试样进行热处理。

采用标准的金相工艺方法从试样的所有表面去除至少 0.1mm，用测量器具[例如千分尺螺纹规(4.5.4.4)]进行测量，这包括以供货状态提供（预成品）的试样。每个合金试样都使用新的砂纸，最后用 P1200 湿碳化硅砂纸(4.5.4.5)抛光。

测量每个样品的面积，精确到 $\pm 0.1\text{cm}^2$ 以内。

在乙醇或甲醇(4.5.3.4)中超声清洗表面 2min。

用水(4.5.3.3)冲洗。用无油、无水压缩空气(4.5.3.5)吹干。

4.5.6.4.3 预成品

按生产商临床使用说明书处理表面。测量每一样品的表面积，精确到 $\pm 0.1\text{cm}^2$ 以内。在乙醇或甲醇(4.5.3.4)中超声清洗表面 2min。再用水(4.5.3.3)冲洗。用无油、无水压缩空气(4.5.3.5)吹干。

4.5.7 试验步骤

平行试样组应以相同方式处理。如果一组中仅有一个试样，应将其置于容器(4.5.4.1)中，除最少的支承线或点外，试样不得接触容器表面。如果一组中含 2 个或更多试样，可将试样放于同一个或单独的多个容器中，若多个试样放于同一容器中，试样之间相互不得接触。

记录溶液的 pH 值。按照每 1cm^2 试样表面积加入 1mL 溶液的比例，向每一个容器内加入足量溶液，以覆盖全部试样。记录溶液的体积，精确至 0.1mL。封闭容器，避免溶液蒸发。保存在 $(37\pm 1)^\circ\text{C}$ ，保存时间按照表 1 的时间规定进行。

在每个时间段后，用非金属的工具将每个试样从其浸泡容器中取出，蒸馏水冲洗后，放入盛有上述新鲜制备的溶液的新容器内。

按表 1 标有“强制性”的时间点，按 4.5.1 对溶液中释放的离子进行分析。如果已经完成了静态浸泡试验，其试验结果可作为表 1 中七天腐蚀试验的估计值。按表 1 “推荐性”的时间点，对溶液进行分析可以得到更多的试验信息。

用另外的容器(4.5.4.1)盛放参比溶液，并与含试样溶液的保存条件保持平行。参比溶液用于建立溶液中每个被测元素的杂质水平。加入与含试样溶液大约相同体积的溶液，记录溶液体积，精确至 0.1mL。封闭容器防止溶液挥发，并保存在 $(37\pm 1)^\circ\text{C}$ 下，保存时间 42d。

表 1 腐蚀速率的测定时间表

时间段	腐蚀完成时间(d)	分析
1 d \pm 1 h	1	强制性
3 d \pm 1 h	4	强制性
3 d \pm 1 h	7	如果没有做过静态浸泡试验，则为强制性要求。否则作为推荐性要求。
7 d \pm 1 h	14	推荐性
7 d \pm 1 h	21	推荐性
7 d \pm 1 h	28	推荐性
7 d \pm 1 h	35	推荐性
7 d \pm 1 h	42	强制性

4.5.8 元素分析

使用合适灵敏度的化学分析仪器(4.5.4.3)。定性和定量地分析溶液。重点放在 4.5.1 列出的元素。但如果发现浓度超过 0.1% 的杂质，也应报告。对每个被测元素，由试样溶液测得值减去参比溶液测得值。硼、碳和氮元素应忽略。

4.5.9 试验报告

试验报告应含以下信息：

- a) 报告分析方法和所有被分析元素的检出限。
- b) 报告和说明所有来自试样制备(见 4.5.6.4)或试验步骤(见 4.5.7)的偏差。
- c) 报告构成每组试样的试样数和试样组数(见 4.5.6.2)。
- d) 根据腐蚀溶液元素分析(见 4.5.8), 分别计算和报告每组(见 4.5.6.2)试样的每个元素析出的离子量, 以微克每平方厘米每个时间段表示, 时间段为表 1 中标示“强制性”的时间位置。报告 4.5.1 列出的每种元素, 也应报告其他任何被发现的元素。分别计算和报告总时间段内每组试样每个元素的总离子析出量。每组样品中每一单一元素总量的计算如下, 将表 1 标示“强制性”各时间段的离子释放量相加, 得到该元素在整个试验周期内总离子释放量, 以微克每平方厘米表示。据此, 分别计算和报告每组试样的每个元素的离子析出率, 以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{d}$ 为单位。每组中的每一个单一元素的计算如下, 将按上面计算的总时间段中, 总离子析出量除以腐蚀完成试验的总天数, 得到该元素的释放率, 以微克每平方厘米每天为单位。应据此信息, 将每组试样的所有元素的离子析出率相加得到该牙科材料的总离子析出率, 用该结果除以试验组数, 得到牙科材料析出总离子析出率的平均值, 以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{d}$ 为单位报出。
注: 若按表 1 规定的“推荐性”时间段, 对溶液进行分析, 可以从该试验中获得更多信息, 也可以包含在 d) 的计算中。
- e) 报告未溶解的腐蚀产物, 例如试样表面的沉淀物或变色。
- f) 所使用的国际标准(包括其出版年份)。
- g) 使用的方法(在本例中为“静态浸泡周期分析试验”)。
- h) 测试的日期。

4.6 牙科汞合金

见 ISO/TS 17988。

本标准中测试方法 4.1 至 4.5 不适用于牙科汞合金。当测试牙科汞合金的腐蚀行为时, 应参考 ISO/TS 17988。

4.7 缝隙腐蚀

4.7.1 原理

当氧气扩散到空间最深处的速度小于其还原速率时, 许多金属都会发生自发的缝隙腐蚀, 从而导致 pH 值的局部降低。这样的缝隙被称为阳极活化, 由此产生的极化倾向于保护自由表面的阴极, 且缝隙中金属的损失率可能是自由表面的许多倍。

4.7.2 应用

本试验方法适用于所有牙科金属材料, 因为所有应用都涉及与第二体的接口, 不论是否打算由第三体(水泥或粘接剂)保留在适当的位置。第二个物体可以是金属的, 也可以是其他的, 如果是金属的话, 也可以是相似的, 或者是其他的, 但这里不关心电偶腐蚀, 而仅仅是裂缝对第一个(试验)体的影响。

该测试方法适用于所有牙科金属材料, 因为所有应用都涉及与第二主体的界面, 无论是否打算由第三主体(水门汀或粘接材料)保持原位。第二主体可以是金属的或其他的, 如果是金属的, 则是类似的或其他的。然而, 电化学腐蚀并不重要, 只是裂缝对第一个(测试体)的影响。

4.7.3 测试介质

(37 ± 1) °C 的人工唾液(见 A.5.2)是所有拟暴露于口腔内环境的材料的首选介质。人工斑块液(见 A.5.3)适用于斑块易积聚部位的材料, 而人工体液适用于植入材料。

4.7.4 材料

4.7.4.1 水, 符合 GB/T 6682 中的 2 级水。

4.7.4.2 乙醇或甲醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 或 CH_3OH), 分析纯。

4.7.4.3 压缩空气, 无油、无水, 符合 GB/T 10893.2。

4.7.5 器具

4.7.5.1 体积约为 25mL 的容器，非金属、无污染、光学透明材料，如医用级聚苯乙烯，最好有 20mm 宽的平坦内底面。应使用非金属封口(如扣盖)。

注：合适的容器是血液稀释瓶（V 130¹⁾。

4.7.5.2 当容器没有平底时，显微镜载玻片盖玻片或等效的光学平面物体（见 4.7.6.2）能够放在容器底部（4.7.5.1）。

4.7.6 样本

4.7.6.1 尺寸

试件的直径应为(10±1)mm，可为方形或圆形。

注：试样的厚度并不重要。

4.7.6.2 预备

一个表面应被预备成光学平坦的（就本文件而言，其定义为在整个表面上具有不超过 $\lambda/2$ 的平坦度偏差，其中 λ 为 632.8 nm 的参考波长），或在金相技术允许的情况下尽可能接近这一点；这是测试面。剩余的（自由）表面可以采用任何方便的形式，但应根据生产商的说明书（如果有）或根据材料应用的常规牙科实践完成。

注：就本文件而言，光学平坦度可以通过使用经过认证的最大峰谷偏差为 $\lambda/2$ 的光学平面，结合单色光源来验证。

对于测试表面的金相预备，应注意使用无绒布作为磨料载体，并进一步注意在没有至少与试样材料同样坚硬的介质支撑时试样边缘的显著圆角。

从试样表面去掉浇铸口、飞边和其它突出部分。表面用粒径 110 至 250 μm 的纯氧化铝粉进行喷砂处理，除去包埋材料。

对于贵金属，建议用 110 μm 纯氧化铝粉对所有表面进行喷砂处理。对于非贵金属，建议用 250 μm 纯氧化铝粉末进行喷砂处理。

建议在冷态（即在流水下）移除浇铸口、流道和其他突出部分，以防止变形。

对于预制件或设备，应使用标准金相技术对尽可能大面积的平坦区域进行研磨。随后，根据生产商的临床使用说明（如果有）处理所有表面。

如果生产商推荐了热处理，应按照生产商推荐的方法进行。

对于用于金属陶瓷修复体的金属材料，应在应用以下模拟陶瓷烧制程序后进行测试。

——按生产商的说明书模拟氧化过程，并在推荐的最高温度下进行四次陶瓷烧制，以将陶瓷熔附到金属材料上。经过氧化和陶瓷烧制模拟后，取下试样放在陶瓷板上(陶瓷板为室温)冷却至室温。

——测试表面应按照与文本相适应的相关要求完成。因此，粘接表面应按照生产商的说明书或传统牙科实践进行处理，类似的用于承载陶瓷涂层的表面应进行常规处理。用于其他情况的试样应按照同样的原则预备。一种给定的材料可能有两种或两种以上可能出现裂缝腐蚀的情况。以上都应该进行测试。

——在乙醇或甲醇(4.7.4.2)中超声清洗表面 2min。用水(4.7.4.1)冲洗。

——用相同的方式预备参考试样后，用无油空气喷射干燥（4.7.4.3）。

——如果试样在任何自由表面上有任何可见的孔隙，则应剔除该试样并用新试样替换。测试表面上的此类缺陷被认为是材料中固有的，因此不属于不合格。参考样品任何表面上的任何缺陷均为不合格。

注：在测试表面对此类缺陷的照片记录利于之后的比较。

4.7.7 试验步骤

在容器（4.7.5.1）中放入（20.0±0.1）mL 的试验介质。如果需要，将显微镜载玻片盖玻片（4.7.5.2）插入容器底部（4.7.5.1），不产生气泡（以避免后续移动的可能）。将试样按要求使用无污染工具放置，将试样表面置于容器底部（4.7.5.1）或盖玻片（4.7.5.2）上，确保两者之间不存在气泡。将容器关闭并置于（37±1）℃ 的培养箱中，在测试期间容器应保持完全不受干扰。不少于一个月为适当的测试暴露。

参考试样应在(37±1)℃下被保存在空气中的干燥剂上。

在试验期结束时，应在不与试验表面接触的情况下取回试样，用水(4.7.4.1)冲洗，

1) V130 是加拿大 Beloil QC Simport 公司的商品名称。本信息仅向使用本文件者提供便利，而不构成 ISO 对本产品的认可。如果可以证明需要相同的结果，则可以使用等效产品。

用无油空气喷射干燥(4.7.4.3)。

4.7.8 检验

在不放大的情况下目视比较测试和参考表面是否有任何腐蚀产物、表面退化、变色或其他外观变化。见 A.7.3.1 第 1 和 2 段。

松散附着的腐蚀产物(如果有),可以用非常柔软的刷毛刷或无污染的聚合物或天然刷毛或织物垫轻轻刷掉测试表面,然后重新检查测试表面。

去除的腐蚀产物可以保留用于后续分析,包括在容器中发现的任何松动。

4.7.9 试验报告

试验报告应含以下信息:

- a) 在测试中用于测试和自由表面的制备方法。
 - b) 试验介质。
 - c) 与要求的试样预备过程或测试程序的任何偏差及其正当性。
 - d) 测试的试样数量。
 - e) 废弃标本的数量及其原因。
 - f) 任何试样的试验表面是否有明显的缺陷。
 - g) 测试表面的所有可见变化,包括但不限于原位未溶解的腐蚀产物及其颜色,以及测试表面的任何点蚀或变色;如果使用了多于一个试样,关于均匀性和一致性或其他方面的任何变化;如果在测试前在测试表面上发现缺陷,与这些缺陷相关的任何变化。
 - h) 完全在自由表面上的所有可见变化,包括但不限于原位未溶解的腐蚀产物,以及任何点蚀或变色;如果使用了多于一个测试样品,关于均匀性和一致性或其他方面的任何变化。
 - I) 使用的国际标准(包括其出版年份)。
 - j) 使用的方法(在这种情况下为“缝隙腐蚀”)。
 - k) 测试日期。
- 注:附件 A 提供了腐蚀测试方法开发的指南。

附录 A

(资料性)

腐蚀试验方法扩展

A.1 方法扩展

A.1.1 原则

按照 A.2 选择试验方法。应满足 A.3 至 A.6 各项条款以确保在安全和有效方面其腐蚀速率是可以接受的。

A.1.2 安全——有害腐蚀产物的产生

腐蚀和失泽均表明了金属化合物的形成，金属化合物可由单纯的氧化反应形成，也可以由金属或金属离子的释放形成。应按照 ISO 7405 和 ISO 10993 的相关部分，评价这些金属或金属化合物（例如氧化物、硫化物、氯化物、金属有机物或其它物质）对软、硬组织和身体其它部分的有害作用，是十分必要的。

A.1.3 有效——物质的损失

如果物质损失得足够多，以致显著地减小了样品的厚度，可以想象，由于损失了如此多的机械强度，会在弯曲时发生失效或破裂。当由于点蚀或其它粗化腐蚀而产生材料损失时，该处即形成腐蚀斑的沉积和生长点。点蚀可能引发疲劳断裂。

A.1.4 美观——外观的改变

腐蚀后，由于反射光的散射，表面将失泽，外观变得暗淡褪色。实际上，由于着色反应产物造成的褪色，这些产物的粘结性很强，它们牢牢地附着在表面上。已知的着色反应产物包括银和铜的硫化物。随着其它一些元素用作牙科金属材料，也有可能产生其它着色化合物。褪色本身可能并不影响安全或有效。

A.2 程序

参照 A.3 至 A.6 选择必要的试验条件，这四个条款给出了选择四个基本部分：试验类型，样品类型，介质和其它条件的途径。

宜从 A.7 中选择评估方法。适合时，可以使用不止一种评估方法。

A.3 试验类型

A.3.1 一般性条件

在所有的情况下，如果某一个条件在本标准中没有被明确规定，应该在材料的（应用）标准中规定合适的要求，以便为了试验条件充分完整。

在整个试验过程和所有的溶液储存及运输中，必须使用带盖的硼硅酸盐玻璃和不含填料的无污染的聚合物，如聚苯乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯或聚四氟乙烯容器。所有试验应至少进行两次，并且建议采用更多的样品和试验方法。

A.3.2 取样

A.3.2.1 包埋的样品

最多每隔 7d 就要补充一次暴露溶液，如果要求分析溶解掉的金属元素或材料损失，应在使用单个容器，并进行单独分析后，储存好这部分溶液。

A.3.2.2 持续时间

若暴露条件按照 A.3.2.1 和 A.5.3 模拟口腔条件，则暴露持续时间应不少于 28d。

其他代表短期的实验条件应不少于 24h 或 20 个完整的处理周期，如果处理程序被另外定义。

A.3.3 暴露

A.3.3.1 口腔模拟

以下适用。

- a) 浸泡：样品必须浸泡在符合 A.5 所列的介质中。
- b) 静态浸泡：这是为了模拟菌斑在牙齿间积累的状态。样品和介质间不允许存在任何相对运动。
- c) 动态浸泡：这是为了模拟一般的口腔条件。样品的运动和/或介质的搅动应予以描述。
- d) 循环浸泡：这是为了模拟口腔的张开与关闭。将样品周期性地暴露于介质，再暴露于周围空气中，应予以描述。

A.3.3.2 伏特计测量

两种类型的伏特计可用于测量暴露。

- a) 恒电位计
- b) 动电位计

A.4 样品类型

A.4.1 包埋的样品

A.4.1.1 总则

试件可以按照生产商提供的说明书及良好实验室标准规定，用直接提供的材料、预制品或通过加工制备（如铸造）进行准备。

被是供货材料或按生产商说明书，以及良好实验室标准规范或制作（如铸造）的。

样品应由同一材料同一批次的一个或多个试件组成，经清洗和脱脂后，包埋于自凝树脂中，（包埋过程中）样品温度不能超过 50℃。若样品由一个以上试件组成，各部件之间互不接触。在树脂尚处于流动状态时，宜减小（嵌入）压力，以便确保材料表面良好的润湿，从而防止在被试材料/树脂界面的缝隙腐蚀。不与选定的暴露处理溶液发生反应的非金属填料，可用来调节嵌入了样品的样块的有效硬度，并有助于样品在研磨和抛光过程中保持平面。样品可以是抛光的或不抛光的，详见 A.4.1.2 和 A.4.1.3：

A.4.1.2 抛光的样品

包埋树脂硬化后，应暴露样品的试验表面，并采用标准的金相程序进行抛光，除非生产商或被推荐的试验程序给出其他特殊的说明。

预备好的表面不宜与任何金属物体接触。能够溶解包埋树脂中组分的任何溶剂都不宜使用。

如果需要，应在×10 倍的光学显微镜下检查样品，以保证材料或包埋树脂中不存在大的缺陷（孔隙、裂纹等）。样品可能要求重新抛光以去除这些缺陷。

A.4.1.3 粗糙的样品

如果样品是在未抛光的条件下进行试验，表面的加工方法宜予以规定，例如用粒径为 50μm 的氧化铝进行喷砂处理。

样品的每 1cm² 暴露的金属表面宜单独浸没于 50mL 的试验溶液中。

对于伏安试验，（单个）样品应配备电气连接和绝缘导线，以便连接到测量电路，但应保证样品不会受到影响其暴露面的结构或组成的处理，并保证导线不会与暴露溶液相接触。

A.4.2 开放式

A.4.2.1 总则

如果使用适合于力学试验的试件，应按照生产商的说明书并参照相关标准制备。在暴露试验期间，样品宜放在用非反应性的聚合物材料或玻璃制成的刀刃或针形架上进行试验，以便使接触点远离关键的试验区域。尽管如此，如果试验的完成后，在接触部位出现诸如变色、点蚀坑等与腐蚀有关的现象，那该试验装置的结构宜被视为是不合适的。样品可以是抛光的或不抛光的，详见 A.4.2.2 和 A.4.2.3：

A.4.2.2 抛光的样品

样品应依照标准的金相学方法抛光。

A4.2.3 粗糙的样品

如果样品需在未抛光的条件下进行试验，表面的加工方法宜予以规定，例如用粒径为 50 μm 的氧化铝进行喷砂处理。

A.4.3 其它

下列类型的腐蚀试验可使用特殊的样品：

- a) 应力腐蚀
 - 1) 静态应力
 - 2) 疲劳应力
- b) 缝隙腐蚀
- c) 摩擦腐蚀

A.5 试验介质

A.5.1 总则

所有的溶液的制备必须使用去离子水及分析纯试剂（如果没有分析纯试剂，可使用最高级别的普通级试剂），并在 23 $^{\circ}\text{C}$ 使用 A 级硼硅酸盐玻璃量器量取。不宜使用含有重金属盐微生物生长抑制剂的试剂。

试验期间除了被试样品外宜避免与金属材料接触。准备好的溶液直到使用前宜储存在冰箱（4 $^{\circ}\text{C}$ ），以便限制微生物的生长。

A.5.2 人造唾液

试验方法宜规定人造唾液的组成成分、制备步骤、储存要求和溶液的使用寿命。一个被作为可接受溶液的例子是由 Leung 和 Darvell 提出的[9]。所有的化学试剂都宜是分析纯的。

工作溶液的准备：首先将每种贮备液的一个等分量混合，再稀释为工作浓度，并在最终体积调整之前，用 1mol/L HCl 和 1 mol/L NaOH（或更稀释的溶液）调整 pH 值。

A.5.3 人工牙菌斑液

试验方法宜规定组成成分、制备步骤、储存要求和溶液的有效期。例如，氯化物或乳酸溶液。

A.5.4 硫化物溶液

试验方法宜规定组成成分、制备步骤、储存要求和溶液的有效期。例如，硫化钠。

A.5.5 氯化物溶液

试验方法宜规定组成成分、制备步骤、储存要求和溶液的有效期。例如，氯化钠等渗盐溶液。

A.5.6 食品

试验方法宜规定组成成分、制备步骤、储存要求和溶液的有效期。

A.6 其它条件

A.6.1 无干扰

不应存在对被试样品表面蓄积的任何腐蚀产物或其他物质的干扰。

A.6.2 干扰

样品和溶液之间宜存在相对的运动，例如，搅拌溶液或鼓入气泡的扰动。任一过程都应该在试验方法中描述清楚。

A.6.3 刷洗

为了限制腐蚀产物堆积（或者微生物，如果允许生长的话）的影响，样品宜用非常软的鬃毛刷或布块（无污染聚合物或天然鬃毛或无污染固定架中的织物构成的）刷洗，以便任何脱落的材料被保留在暴露溶液的等分部分中，如果这种溶液的需要进行溶解金属元素或材料的损失的分析的话。如果试验期超过 24h，刷洗应最少 24h 进行一次，否则，在短期试验中每 1h 或每个周期刷洗一次。

A.7 评估

A.7.1 元素分析

宜使用定量的元素分析测定被溶解元素的性质和数量和由此产生的材料损失的总量。可以使用任何具有适当灵敏度的分析技术。如果通过/未通过相对应的浓度为 c ，则任何元素的检出限至多为 $0.02c$ ，并且技术的精确性在 $\pm 10\%c$ 以内。以便满足上述要求，可能需要采用一种以上的分析技术，以检测出存在于样品中的元素。

报告总含量超过 0.1% 质量分数的元素或其他证据表明存在生物敏感或危险的元素。

报告由于接触溶液而导致的单位表面积损失率。

A.7.2 质量分析

宜使用具有适当灵敏度的分析天平。为了保证不受所带的浸泡溶液的干扰，所有可用的预防措施都宜准备好。样品宜用去离子水冲洗，并用无油的压缩空气吹干。

材料质量损失结果的报告，宜用任何适宜的单位表示被暴露的试验材料每单位表面积的重量损失率。宜用任何适宜的方法测定被暴露的试验材料的面积，总精度在 $\pm 1\%$ 以内。

A.7.3 检验

A.7.3.1 目视检验

宜采用目视检验确定是否符合“没有可见的改变或腐蚀迹象”的要求。宜同时用同批号被试材料，采用同样的方法，制备一个具有与暴露样品相似的暴露试验面积的参比样品进行对比。在进行腐蚀试验期间，参比样品应被保存在干燥器中。

检验人员应有基本正常的三基色视力。可佩戴校正（无放大）无色眼镜，检验应在光照度至少为 1000lx 及距样品不超过 25cm 的距离内进行。

因包埋树脂封闭样品边缘（见 A4.1）失败导致的样品出现缝隙腐蚀时，该样品应丢弃，重新试验另一样品。

在暴露期后 1h 内进行检测，检测之前宜用去离子水清洗样品，然后用无油空气吹干。

A.7.3.2 扫描电子显微镜（SEM）

在检测之前用去离子水冲洗样品，并用无油空气吹干。宜采用扫描电镜检查是否符合“无可观察到的表面变化的要求”。例如，微观结构变化、偏析、晶界腐蚀、点蚀、应力、缝隙或摩擦腐蚀。

A.7.3.3 反射率

应使用反射率测量以确定是否符合“不大于反射率的（比例）变化”的要求。应与与进行腐蚀试验之前读取的数值进行对比。

合适的仪器技术包括显微光度计。该装置的波长响应应为以下两种形式之一：

- a) 在可见光范围基本是平的；或
- b) 对应于人眼的正常波长灵敏度。

宜规定所需的反应类型。

A.7.3.4 颜色

按 A.7.3.1 所述与参比进行对比。

A.7.4 机械性能试验

A.7.4.1 强度

相同的腐蚀和未腐蚀的同批样品，宜进行标准的拉伸和弯曲强度试验，以确定

任何由于腐蚀试验所造成的性能退化。

A.7.4.2 粗糙度

相同的腐蚀和未腐蚀的样品，宜使用标准的粗糙度试验设备进行试验，以确定任何由于腐蚀试验所造成的表面平滑度的变化。

参考文献

- [1] ISO 7405, 牙科学—牙科用医疗器械生物相容性评价
- [2] ISO 9333, 牙科学—钎焊材料
- [3] ISO 9693, 牙科学—金属-陶瓷和陶瓷-陶瓷体系的兼容性测试
- [4] ISO 10993-1, 医疗器械生物学评价 第1部分: 风险管理过程中的评价与试验
- [5] ISO 10993 (所有部分), 医疗器械生物学评价
- [6] ISO 22674:2016 牙科学—固定和活动修复用金属材料
- [7] ISO 28319, 牙科学—激光焊接
- [8] ASTM F2129, 小型植入器械腐蚀敏感性的循环动电位极化标准测试方法
- [9] GEIS-GERSTORFER, J. and WEBER, H. In vitro corrosion behavior of four Ni-Cr dental alloys in lactic acid and sodium chloride solutions, *Dent. Mater.* 1987, 3 (6), pp. 289-95
- [10] LAUB, L. and STANFORD, J. Tarnish and corrosion behaviour of dental gold alloys, *Gold Bulletin* 1981, 14 (1)
- [11] LEUNG, V.W.H. and DARVELL, B.W. Calcium phosphate system in saliva-like media, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, 87 (11), pp. 1759-1764
- [12] TUCCILLO, J. and NIELSEN, J. Observations of onset of sulphide tarnish on gold base alloys, *J. Prosthetic Dent.* 1971, 25 (6), pp. 629-637