

Roztwarzanie powłok metalicznych stopów Cr-Co (na podstawie piśmiennictwa)

Dissolution of metallic coatings of Cr-Co alloys: A literature review

Małgorzata Ponto-Wolska, Leopold Wagner

Zakład Propedeutyki i Profilaktyki Stomatologicznej, Warszawski Uniwersytet Medyczny
Kierownik: dr hab. L. Wagner, prof. nadzw. WUM

HASŁA INDEKSOWE:

stopy metali, roztwarzanie elektrolityczne, chropowatość powierzchni

KEY WORDS:

metal alloys, electrolytic dissolution, surface roughness

Streszczenie

W celu uzyskania optymalnej gładkości protezy szkieletowej stosowane są różne metody, w tym elektropolerowanie. Proces roztwarzania powłok metalicznych dodatkowo zapewnia zwiększenie wytrzymałości i zmniejsza podatność stopu na korozję. Celem niniejszej publikacji jest przedstawienie rysu historycznego, stanu obecnego oraz możliwości rozwoju technologicznego poprawiającego jakość procesu elektropolerowania.

Summary

Various methods, including electropolishing, are used to obtain the optimal smoothness of removable partial denture framework. The dissolution of metallic coatings also increases the durability of alloys and decreases their susceptibility to corrosion. The aim of this paper is to present the historical background, current developments and possible advancements in the electropolishing technologies.

Uzupełnienia protetyczne wykonywane są z różnych materiałów, w tym stopów metali (1). W przypadku protez szkieletowych najczęściej używany jest wprowadzony w 1928 roku, stop zawierający chrom, kobalt, molibden oraz śladowe ilości krzemu i manganu (1, 2). Do jego zalet należy wysoka jakość odlewu oraz zachowanie kształtu, ponieważ tylko w niewielkim stopniu zmienia objętość pod wpływem działania wysokiej temperatury. Wykazuje też dużą odporność na korozję oraz mniejszą gęstość (8-9 g/cm³) od stopów szlachetnych (16 g/cm³) (2-5).

Technologia odlewnicza ma istotny wpływ na chropowatość powierzchni R_a (roughness average) stopu (6). Powstałe porowatości mogą być na tyle głębokie, że nawet po właściwym wypolerowaniu odlewu będą sprzyjały nadmiernemu odkładaniu biofilmu na jego elementach. Dodatkowo zaburzona struktura metalu może prowadzić do pęknięć protezy, a zwłaszcza jej klamer oraz do zwiększonej korozji i mikroporowatości (7).

Chropowatość określa gładkość powierzchni metalu i jest istotnym czynnikiem wpływającym na zasięg odkładania biofilmu na protezach (8).

W zagłębienia i nierówności jej powierzchni dostają się drobnoustroje, które często nie są usuwane podczas zabiegów higienicznych (9, 10). Na protezie dochodzi do odkładania płytki, w wyniku czego wzrasta podatność zębów na próchnicę, zapalenia dziąseł i przyzębia. Mogą powstawać stomatopatie protetyczne (11, 12).

Według przeprowadzonych badań wartość R_a , która będzie zadowalająca klinicznie ze względu na niewielką ilość odkładanej płytki powinna być $200 \leq \text{nm}$ (13, 14). Niektórzy autorzy (np.: *Bollen* i wsp.) $R_a=200$ nm określają wartością „progową”, ponieważ poniżej tej wartości obserwuje się wyraźnie zmniejszoną ilość odkładanego biofilmu (15).

Aby zmniejszyć wartość R_a stosuje się wszystkie dostępne metody polerowania. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że najlepsze efekty otrzymuje się po zastosowaniu metody elektrochemicznej, która podnosi wytrzymałość odlewu, ogranicza zjawisko korozji, uwalnianie jonów metali, a przez to wpływa na odkładanie biofilmu (16-19).

Przed przystąpieniem do elektropolerowania stop należy opracować mechanicznie poprzez szlifowanie i piaskowanie. W pierwszej fazie przy użyciu frezów i kamieni korundowych usuwane są nadlewy, co pozwala uzyskać odpowiedni kształt konstrukcji metalowej. Następnym etapem jest piaskowanie, gdzie przy pomocy proszku karborundowego o wielkości cząsteczki $180 \mu\text{m}$ oraz mieszaniny szkła sodowego o wielkości cząsteczki $75 \mu\text{m}$ z tlenkiem glinu o wielkości cząsteczki $250 \mu\text{m}$ zostają usunięte resztki masy ogniotrwałej (20, 21). W trakcie tego procesu może dojść do uszkodzenia powierzchni stopu i zwiększenia jego chropowatości. Dlatego w końcowej fazie obróbki mechanicznej należy używać do polerowania miękkich substancji ściernych (22).

Pierwsze badania dotyczące polerowania elektrochemicznego stopów przeprowadzono w latach 30-tych XX wieku. Stwierdzono, że podczas przepływu prądu przez elektrolit, na powierzchni anody powstaje warstwa o podwyższonej lepkości i oporności elektrycznej. Nierówności anody różnicują grubość tej warstwy – na wypukłościach jest ona cieńsza niż w zagłębieniach. Nierównomierny rozkład grubości powoduje nierówny rozkład gęstości

prądu, który jest wyższy w częściach wystających powodując ich szybsze roztwarzanie (23-25).

Inna opracowana w tym okresie koncepcja zakładała, że głównym czynnikiem warunkującym proces elektropolerowania jest dyfuzja produktów roztwarzania anodowego od powierzchni anody w głąb roztworu. Wyższy gradient stężenia produktów rozpuszczania na wypukłościach powoduje szybsze ich rozpuszczanie (24, 26).

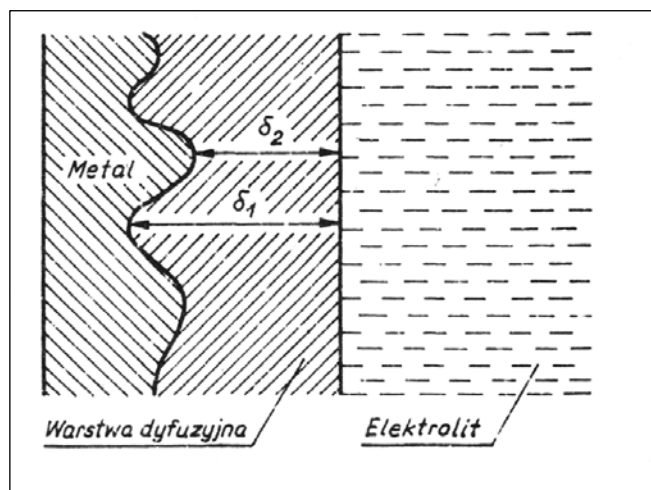
W latach czterdziestych XX wieku powstała teoria, zakładająca że czynnikiem kontrolującym roztwarzanie jest dyfuzja akceptorów z głębi roztworu do powierzchni anody. Proces elektropolerowania zachodzi więc po ustaleniu się ich krytycznego stężenia na powierzchni anody, limitowanego dopływem na drodze dyfuzji i konwekcji. Na wypukłościach ustala się wyższy gradient stężeń powodujący lokalny wzrost gęstości prądu, co doprowadza do powstania różnicy w szybkości rozpuszczania się części wystających i obszarów zagłębionych (24).

Na podstawie innych badań przeprowadzonych w tym samym okresie zauważono, że proces elektropolerowania powiązany jest z zagęszczeniem linii pola elektrycznego na wypukłościach. Dochodzi do zmian napięcia powierzchniowego warstwy przylegającej do powierzchni anody, w wyniku czego następuje przerwanie i częściowe jej zniszczenie, co doprowadza do szybszego roztwarzania części wystających (23).

W latach pięćdziesiątych XX wieku przedstawiono kolejną koncepcję wyjaśnienia zjawiska polerowania powłok metalicznych przy pomocy elektrolitu i prądu elektrycznego. Powiązано szybkość roztwarzania z defektami struktury stopu. Stwierdzono, że zdecydowanie więcej miejsc aktywnych znajduje się na wypukłościach, które są bardziej narażone na zmiany struktury wewnętrznej podczas obróbki mechanicznej, poprzedzającej proces elektrochemiczny, zatem roztwarzają się one szybciej, co prowadzi do zmniejszenia wartości R_a (24, 27).

Według *Grilichiesa* procesowi roztwarzania anodowego towarzyszy tworzenie się i rozkład warstwy tlenkowej. Polerowanie zachodzi więc wtedy, gdy szybkość obu procesów ma podobną wartość (27).

Obecnie przebieg procesu roztwarzania powłok metalicznych tłumaczy się wytworzeniem na polerowanym elemencie warstwy dyfuzyjnej (28).



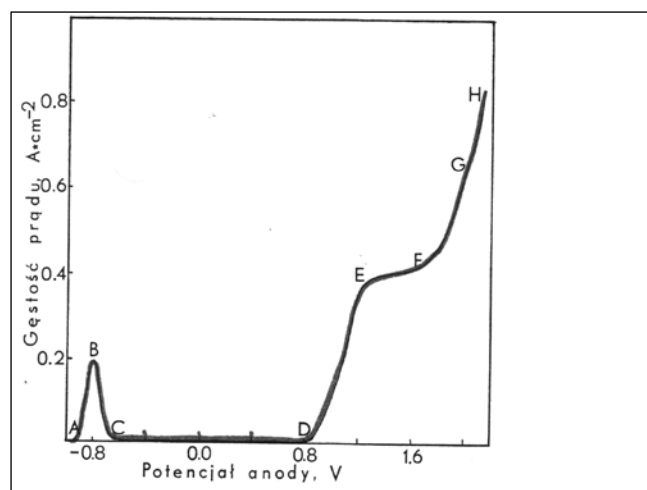
Ryc. 1. Rozwarstwienie warstwy dyfuzyjnej przy powierzchni elektrody (anodowe rozwarstwienie metalu) (29).

Ponieważ powierzchnia metalu, będąca anodą, ma chropowatą powierzchnię, a jej nierówności są mniejsze w porównaniu z grubością warstwy dyfuzyjnej to można zaobserwować, że grubość tej warstwy jest mniejsza przy wypukłościach, a większa we wgłębieniach (ryc. 1). Konsekwencją tego jest większa wartość prądu granicznego na wypukłościach, co powoduje ich szybsze roztrawianie. Mając na uwadze tę teorię oraz charakterystyczny przebieg anodowych krzywych polaryzacji metali w warunkach elektropolerowania można określić najkorzystniejszą gęstość prądu dla uzyskania najlepszego efektu polerowania (29).

$$I_{gr} = zFD^{2/3}\Delta C\delta^{-1}$$

I_{gr} – prąd graniczny, z – liczba ładunkowa, F – stała Faradaya, D – współczynnik dyfuzji, ΔC – różnica pomiędzy stężeniem przy powierzchni elektrody a stężeniem w głębi roztworu, δ – grubość warstwy dyfuzyjnej.

Pomiary gęstości prądu, w funkcji potencjału jednej z elektrod wykonuje się zazwyczaj w naczyniu elektrolitycznym w układzie trójelektrodowym. Prąd przepływa pomiędzy elektrodą pracującą, a przeciwelektrodą, która może być wykonana z materiału nie biorącego udziału w procesach elektrodowych (np. grafit lub platyna) oraz nie ulegającego



Ryc. 2. krzywa polaryzacji potencjodynamicznej stali chromowej Fe-13Cr w temperaturze 70°C w roztworze 65% H_3PO_4 , 20% H_2SO_4 , 15% H_2O (29).

zniszczeniu w wyniku procesów elektrodowych zachodzących na katodzie. Potencjał elektrody pracującej mierzony jest pomiędzy nią, a elektrodą referencyjną, która powinna mieć ustalony, niezmienny potencjał np. elektroda kalomelowa, siarczanowa czy chlorosrebrowa. Na wykresie (ryc. 2) odpowiednie części krzywej polaryzacji potencjodynamicznej zostały powiązane z właściwościami i wyglądem próbek przy odpowiednim potencjale. Część krzywej pomiędzy punktami A i B odpowiada trawieniu powierzchni, część B–C niestabilnym warunkom, przy których obserwuje się wahania gęstości prądu. Odcinek C–D odpowiada pasywacji, czyli wytwarzaniu tlenków, zaś D–E to roztrawianie transpasywne. Odcinek E–F odpowiada polerowaniu przy stałej wartości prądu zwanej graniczną gęstością. W tym zakresie potencjałów występuje polerowanie elektrochemiczne, a wraz ze wzrostem potencjału aż do punktu F poprawia się jakość wypolerowanej powierzchni. W warunkach opisanych częścią wykresu F–H zachodzi wydzielanie się tlenu. Od potencjału odpowiadającego punktowi F do G elektropolerowanie nadal zachodzi, ale jakość uzyskanych powierzchni nie jest zadowalająca ze względu na powolne wydzielanie gazu i odpowiadające temu zmiany na powierzchni metalu. Od punktu G jakość zdecydowanie się poprawia, decydują o tym warunki hydrodynamiczne – obficie wydzielający się gaz wywołuje dobre mieszanie

elektrolitu przy wierzchniej warstwie polerowanego elementu (29).

Polerowanie elektrochemiczne prowadzi się najczęściej w roztworach zawierających kwasy nieorganiczne. Aby uzyskać bardziej gładką powierzchnię, niższą temperaturę oraz gęstość prądu do kwasów można dodawać różne substancje nieorganiczne i organiczne.

W połowie lat sześćdziesiątych XX wieku przeprowadzono intensywne badania dotyczące elektropolerowania stopów. Sprawdzono wpływ wybranych substancji organicznych i nieorganicznych na jakość polerowanej powierzchni. Stwierdzono np., że obecność CrO_3 w roztworze elektrolitu ma duży wpływ na tworzenie się warstwy tlenkowej. Dodatek CrO_3 w ilości 3-6% podwyższa rozpuszczalność produktów reakcji poprzez tworzenie rozpuszczalnych związków. Oceniono także wpływ np.: KCl , NaCl , NH_4Cl , glikoli, kwasów i wyższych alkoholi alifatycznych. Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że dodatki organiczne mogą ulegać adsorpcji na powierzchni metalu, oraz że w wyniku ich zastosowania można uzyskać większą gładkość protezy szkieletowej przy niższych gęstościach prądu. Hamują one także skutki wydzielania się tlenu na powierzchni anody (31).

W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono szczegółowych wskazań dotyczących składu elektrolitu, ponieważ powinien on być dobierany w zależności od rodzaju stopu. Wiadomo, że do polerowania stopów zawierających chrom stosuje się elektrolit zawierający kwas siarkowy (27). Elektrolity przygotowane fabrycznie nie mają podanego składu, jedynie czas, temperaturę i wartość natężenia prądu w jakim ma przebiegać proces. Producenci elektrolitów zalecają polerowanie przez 5-15 minut, w temperaturze 20-40°C i przy natężeniu prądu 2-2,5A. Nie uwzględniają jednak wielkości powierzchni polerowanej protezy. Gęstość prądu jest parametrem decydującym o szybkości elektrolizy. Należy więc ocenić wielkość polerowanego obiektu, ponieważ w przypadku dużych różnic powierzchni, przy tych samych natężeniach prądu, elektropolerowanie będzie przebiegało znacznie wolniej dla obiektów o dużej powierzchni. Zbyt duża wartość gęstości prądu może działać destrukcyjnie, prowadzi do

dużych ubytków masy protezy. Szczególnie narażone na zniszczenie są klamry, elementy ostre i obłe gdyż w tych miejscach gęstość prądu jest wyższa niż w pozostałych. Należy zauważyć, że wartość natężenia prądu nie jest tak istotna jak gęstość prądu. Jednak jej wyznaczenie jest możliwe jedynie doświadczalnie. Parametrem, który powinien znajdować się w opisie użytkownika elektrolitu jest wartość potencjału dla polerowanej protezy. W zależności od wielkości protezy można określić kilka przedziałów wartości potencjału. Dodatkowym wymaganiem jest aparatura do elektropolerowania, która musi być wyposażona w elektrodę odniesienia (np. kalomelowa, siarczanowa, chlorosrebrowa), stabilizator napięcia prądu elektrolizy, termostat umożliwiający utrzymanie stałej temperatury elektrolitu. Zastosowanie elektrody odniesienia i prowadzenie elektrolizy przy stałej wartości potencjału elektrody powoduje, że gęstość prądu w tych samych warunkach jest taka sama, natomiast następuje zmiana natężenia prądu proporcjonalnie do wielkości powierzchni (32). Producenci proponują urządzenia pozwalające na umiejscowienie w możliwie jednakowej odległości od katody każdego punktu polerowanej protezy, zastosowanie elektrody obrotowej – proteza, która stanowi anodę jest wówczas w ruchu i następuje równomierne polerowanie całej powierzchni.

Podsumowanie

Roztworzenie powłok metalicznych jest jednym z zasadniczych etapów obróbki protezy szkieletowej. Proces elektropolerowania jest ciągle udoskonalany poprzez wprowadzanie zmian w składzie elektrolitów oraz modernizację urządzeń służących do elektropolerowania.

Piśmiennictwo

1. *Wataha J. C.*: Alloys for prosthodontic restorations. *J. Prosthet. Dent.*, 2002, 87, 351-363.
2. *Carreiro A. F. P., Ribeiro R. F., de Mattos M. G. C.* et al.: Evaluation of the castability of a Co-Cr-Mo-W alloy varying the investing technique. *J. Braz. Dent.*, 2005, 16, 50-55.
3. *Zupancic R., Legat A., Funduk N.*: Electrochemical

- and mechanical properties of cobalt-chromium dental alloy joints. *Mater. Technol.*, 2007, 41, 295-300.
4. *Viennot S., Dalard F., Lissac M.*, et al.: Corrosion resistance of cobalt-chromium and palladium-silver alloys used in fixed prosthetic restorations. *Eur. J. Oral. Sci.*, 2005, 113, 90-95.
 5. *Marciniak J., Kaczmarek M., Ziębowicz A.*: *Biomateriały w Stomatologii*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2008.
 6. *Likeman P. R., Radford D. R., Juszczyk A. S.*: The surface of investments poured against different duplicating media. *Int. J. Prosthodont.*, 1996, 9, 572-579.
 7. *Zych J.*: *Analiza wad odlewu – wybrane zagadnienia, laboratorium*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowe – Dydaktyczne, Kraków 2001.
 8. *Bezzon O., L., Pedrazzi H., Zaniquelli O.* et al.: Effect of casting technique on surface roughness and consequent mass loss after polishing of NiCr and CoCr base metal alloys: a comparative study with titanium. *J. Prosthet. Dent.*, 2004, 92, 274-277.
 9. *Taylor R., Maryan C., Verran J.*: Retention of oral microorganisms on cobalt – chromium alloy and dental acrylic resin with different surface finishes. *J. Prosthet. Dent.*, 1998, 80, 592-597.
 10. *Radford D. R., Sweet S. P., Challacombe S. J.* et al.: Adherence of candida albicans to denture – base materials with different surface finishes. *J. Dent.*, 1998, 26, 577-583.
 11. *Hassan L., Juszczyk A. S., Clark R. K. F.*: Immediate replacement removable partial dentures with cobalt – chromium frameworks: rationale, technology and a case report. *J. Oral. Rehab.*, 2005, 32, 772-775.
 12. *McGinley E. L., Coleman D. C., Moran G. P., Fleming G. J.*: Effects of surface finishing conditions on the biocompatibility of a nickel-chromium dental casting alloy. *Dent. Mater.*, 2011, 27, 637-650.
 13. *Kuhar M., Funduk N.*: Effects of polishing techniques on the surface roughness of acrylic denture base resins. *J. Prosthet. Dent.*, 2005, 93, 76-85.
 14. *Jang K. S., Youn S. J., Kim Y. S.*: Comparison of castability and surface roughness of commercially pure titanium and cobalt – chromium denture frameworks. *J. Prosthet. Dent.*, 2001, 86, 93-98.
 15. *Bollen C. M. L., Papaioanno W., Van Eldere J.* et al.: The influence of abutment surface roughness on plaque accumulation and peri – implant mucositis. *Clin. Oral. Impl. Res.*, 1996, 7, 201-211.
 16. *Surmann H., Huser J.*: Automatic electropolishing of cobalt chromium dental cast alloys with a fuzzy logic controller. *Comp. Chem. Engr.* 1998, 22, 1099-1111.
 17. *Diwan R., Talic Y., Omar N.* et al.: The effect of storage time of removable partial denture wax pattern on the accuracy of fit of the cast framework. *J. Prosthet. Dent.*, 1997, 77, 375-381.
 18. *Kaneko T., Hattori M., Hasegawa K.*, et al.: Influence of finishing on the electrochemical properties of dental alloys. *Bull. Tokyo. Dent. Coll.*, 2000, 41, 49-57.
 19. *Sarantopoulos D. M., Beck K. A., Holsen R., Berzins D. W.*: Corrosion of CoCr and NiCr dental alloys alloyed with palladium. *J. Prosthet. Dent.*, 2011, 105, 35-43.
 20. *Hirata T., Nakamura T., Takashima F.* et al.: Studies on polishing of Ti and Ag-Pd-Cu-Au alloy with five dental abrasives. *J. Oral. Rehabil.*, 2001, 28, 773-777.
 21. *Taga Y., Kawai K., Nokubi T.*: New method for divesting cobalt – chromium alloy castings: sandblasting with a mixed abrasive powder. *J. Prosthet. Dent.*, 2001, 85, 357-362.
 22. *Sinclair G. F., Radford D. R., Sherriff M.* et al.: Effects of electrobrightening on the fit surface of cobalt – chromium RPD frameworks. *Int. J. Prosthodont.*, 2000, 13, 232-237.
 23. *Hojka H. M., Zamin M., Murthy M. K.*: On the validity of Wagner's theory of electropolishing. *Electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technology* 1979, 126, 5, 795-797.
 24. *Palmieri V.*: *Fundamentals of Electrochemistry: The Electrolytic Polishing of metals. Application to Copper and Niobium*. Istituto Nazionale Di Fisica Nucleare-Laboratori Nazionali di Legnaro; Universita Degli Studi Di Padova– Science Faculty – Material Science Depts 2003.
 25. *Eliaz N., Nissan O.*: Innovative processes for electropolishing of medical devices made of stainless steels. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2007, 83A, 546-557.
 26. *Hryniewicz T.*: *Technologia powierzchni i powłok*. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, 1999, Koszalin.
 27. *Grilichies S. J.*: *Elektrochimiczskoje polirowanie*, 1976, Leningrad.
 28. *Janukiewicz T.*: *Elektrolityczne polerowanie pro-*