

Porównanie odporności na korozję wybranych stopów metali stosowanych w protetyce stomatologicznej

Differences in the corrosion resistance of selected metal alloys used in dental prosthetics

Aleksandra Narowska-Sobieraj¹, Kamila Wróbel-Bednarz¹, Dawid Myszka², Anna Kapuścińska³, Lech Kwiatkowski³

¹ Katedra Protetyki Stomatologicznej, Warszawski Uniwersytet Medyczny
Kierownik: prof. dr hab. E. Mierzwińska-Nastalska

² Zakład Obróbki Plastycznej i Odlewnictwa, Instytut Technik Wytwarzania, Politechnika Warszawska
Kierownik: prof. dr hab. inż. M. Perzyk

³ Zakład Korozji i Technologii Antykorozyjnych, Instytut Mechaniki Precyzyjnej
Kierownik: dr L. Kwiatkowski

HASŁA INDEKSOWE:

korozja, stopy dentystyczne, stopy Co-Cr

KEY WORDS:

corrosion, dental alloys, cobalt-based alloys

Streszczenie

Wstęp. Stopy metali stanowią podstawowy materiał służący do wykonywania uzupełnień protetycznych. Muszą one spełniać określone wymagania fizyko-chemiczne. Badania przeprowadzane przez producentów nie są wykonywane w warunkach zbliżonych do warunków panujących w jamie ustnej, w której później umieszczane są uzupełnienia protetyczne. Nie bez znaczenia pozostaje też wpływ różnych środków chemicznych na powierzchnię odlanego stopu. Specyfikacje stopów metali nie uwzględniają parametrów określających zjawisko korozji, która ma negatywny wpływ zarówno na tkanki jamy ustnej, jak i cały organizm pacjenta.

Cel pracy. Celem pracy jest porównanie odporności korozyjnej wybranych stopów metali po ich odlaniu oraz ocena wpływu środka do dezynfekcji protez na odporność korozyjną.

Materiał i metoda. W badaniach wykorzystano cztery stopy metali nieszlachetnych (chromo-kobaltowych): Biosil F (DeguDent), Remanium GM 800+ (Dentaurum), Remanium Star

Summary

Introduction. Alloys are the basic materials used in producing prosthetic replacements. All of them must meet specific physicochemical requirements. Examinations performed by manufacturers do not include an analysis of oral cavity conditions. The effect of various chemicals on the casted alloy surface plays a significant role as well. Dental alloy specifications do not contain parameters of the corrosion process that exerts its negative impact on the patient's oral cavity and the entire body.

Aim of the study. To compare the corrosion resistance of various metal alloys after their casting and to assess the effects of prosthetic disinfectants on corrosion.

Materials and methods. Four non-precious metal alloys (cobalt-based) were used in the study: Biosil F (DeguDent), Remanium GM 800+ (Dentaurum), Remanium Star (Dentaurum), Wironit Extrahart (BEGO). Before the examination the alloys were casted once. One sample of each alloy was reserved for metallographic and micro-

(Dentaurum), Wironit Extrahart (BEGO). Przed przystąpieniem do badań próbki zostały odlane jednokrotnie. Do badań metalograficznych mikroskopowych przeznaczono po jednej próbce z każdego stopu. Elektrochemiczne badania korozji realizowano uwzględniając wytyczne normy PN-EN ISO 17475. Zostały one przeprowadzone w roztworze symulującym środowisko jamy ustnej człowieka. Grupa próbek została dodatkowo poddana ekspozycji w płynie do dezynfekcji protez.

Wyniki i wnioski. Skład chemiczny, mikrostruktura odlewu stopów metali, technika i parametry odlewania oraz metody obróbki powierzchniowej odlewu mają znaczący wpływ na ich odporność na korozję. Biokompatybilność stopów metali jest uzależniona od tej właściwości. Zaobserwowano korzystne działanie płynu do dezynfekcji protez.

Wstęp

Stopy metali stosowane w wykonawstwie uzupełnień protetycznych muszą spełniać określone wymagania fizyko-chemiczne. Odporność na korozję jest cechą niezwykle istotną w ocenie stopu w czasie jego użytkowania oraz oddziaływania na organizm pacjenta.¹⁻³ W przypadku występowania w jamie ustnej jednego stopu metali, korozja elektrochemiczna może być wynikiem niejednorodności w strukturze powierzchni stopu, składzie chemicznym warstwy wierzchniej, chropowatości powierzchni i wielu innych czynników. Ryzyko wystąpienia korozji jest znacznie podwyższone z uwagi na środowisko biologiczne w jamie ustnej, zwłaszcza w przypadku zagłębień, porów, tj. tych wszystkich miejsc, w których mogą się osadzać substancje biologiczne, co prowadzi do rozwoju bakterii i innych mikroorganizmów. Szybkość korozji w tym przypadku jest w znaczącym stopniu zależna od składu chemicznego produktów metabolizmu bakterii i ich przemian w czasie przebiegu

scopic examinations. Electrochemical examinations of corrosion were performed in the solution simulating the oral cavity conditions according to the PN-EN ISO 17475 standard. In addition, a group of samples was exposed to the solution used for prosthetic disinfection.

Results and conclusions. Chemical composition, cast microstructure, technique and parameters of the casting process, as well as the methods of surface treatment exert a significant impact on corrosion resistance. The latter determines the biocompatibility of alloys. An advantageous impact of the disinfectant was observed.

procesów elektrochemicznych i chemicznych, które składają się na całkowity proces korozyjny. Z tego względu proces korozyjny przebiegający w takich warunkach nazywa się często korozją mikrobiologiczną. W przypadku połączenia dwóch lub większej liczby rodzajów stopów może mieć miejsce korozja galwaniczna (bimetaliczna),⁴ za którą odpowiedzialna jest różnica potencjałów elektrodowych poszczególnych składników stopu.^{5,6} Kolejnym czynnikiem mogącym mieć wpływ na proces korozji są uszkodzenia wynikające z użytkowania protez (żucie, tarcie podczas wkładania i zdejmowania protez). Mogą one osłabić strukturę stopu przez uszkodzenie warstwy tlenków tworzących się na powierzchni odlewu. Najbardziej podatne na proces korozji ogólnej są stopy metali nieszlachetnych, natomiast korozja lokalna jest najczęściej występującym typem korozji metali ulegających pasywacji, na przykład stali nierdzewnych (stali odpornych na korozję).

Proces korozji rozpoczyna się wraz z uszkodzeniem warstwy pasywnej na powierzchni

odlew, a następnie przemieszcza się w głąb materiału, niszcząc jego strukturę.⁷ Następuje stopniowe uwalnianie jonów metali do środowiska jamy ustnej, które mogą być przyczyną nie tylko niepożądanych reakcji miejscowych w obrębie uzupełnienia protetycznego (odbarwienia, ściemnienia, plamy), ale także zmian w obrębie jamy ustnej (stany zapalne błony śluzowej podłoża protetycznego, owrzodzenia, zapalenia dziąseł, leukoplakia, liszaj, zanik kości wyrostka zębodołowego). Korozja wkładów koronowo-korzeniowych może prowadzić do złamań korzenia na skutek powstania naprężeń tkanek w konsekwencji odkładania się w kanałach produktów korozji.⁵ Z procesem tym związany jest także syndrom opisywany jako galwanoza. Charakterystycznymi objawami zgłaszanymi przez pacjentów są: ból, pieczenie, metaliczny smak, złe samopoczucie.^{8,9} Produkty korozji są szkodliwe nie tylko dla tkanek jamy ustnej, ale mogą być one wchłaniane przez błonę śluzową przewodu pokarmowego i oddechowego oraz przedostawać się do układu krwionośnego.^{10,11} Związki takie jak siarczki niklu, tlenek niklu, sole chromu są trujące i karcenogenne. Sole metali mogą być również przyczyną reakcji alergicznych.¹²

Zjawisko korozji metali jest bardzo obszernym i interdyscyplinarnym zagadnieniem, a rozwój i wprowadzanie do zastosowań praktycznych nowych materiałów stwarza nowe wyzwania badawcze. Proces ten zależy od wielu czynników, między innymi od rodzaju stopu i jego składu chemicznego oraz od warunków w jakich przebiega proces.¹³ W środowisku jamy ustnej na własności korozyjne ma wpływ skład śliny, rodzaj przyjmowanych pokarmów oraz obecność bakterii.¹²

Przed zakwalifikowaniem stopu metali do użytku przeprowadzanych jest szereg badań fizycznych i mechanicznych. Jednak badania wykonywane przez producentów nie są prowadzone w warunkach zbliżonych do panujących w jamie ustnej, w której później umieszczane

są uzupełnienia protetyczne. W informacjach podawanych przez producentów stopów metali nie uwzględniane są parametry określające zjawisko korozji, która ma negatywny wpływ zarówno na tkanki jamy ustnej, jak i cały organizm pacjenta.¹⁴⁻¹⁶ Warunki istniejące w jamie ustnej (woda, zmiany temperatury i pH) sprzyjają powstawaniu korozji, a obecność w ślinie soli różnych metali nadaje jej właściwości roztworu elektrolitu.¹²

Powyższe informacje świadczą o celowości badania zjawiska korozji stopów metali stosowanych w warunkach zbliżonych do występujących w jamie ustnej i docelowo opracowania i zakwalifikowania odpowiedniego testu do standardowych wymagań związanych z wprowadzeniem metalu do użytku w omawianym obszarze zastosowań.

Cel pracy

Celem pracy jest porównanie odporności korozyjnej wybranych stopów metali po ich odlaniu oraz ocena wpływu środka do dezynfekcji protez na odporność korozyjną.

Material i metoda

W badaniach wykorzystano cztery stopy Co-Cr stosowane w wykonawstwie protez szkieletowych, tj.: Biosil F (DeguDent, Niemcy), Remanium GM 800+ (Dentaurum, Niemcy), Remanium Star (Dentaurum, Niemcy), Wironit Extrahart (BEGO, Niemcy). Właściwości oraz skład chemiczny, podawane przez producenta, zestawiono w tabeli I.

Do badań metalograficznych mikroskopowych przeznaczono po jednej próbce z każdego stopu, które odlano w formie płytek o wymiarach: wysokość 15 mm, szerokość 15 mm i grubość 2 mm. Wykonano zglądy metalograficzne, które zostały wypolerowane i wytrawione celem eliminacji mikro- i makronaprężeń przy badaniu. Próbkę inkludowano na

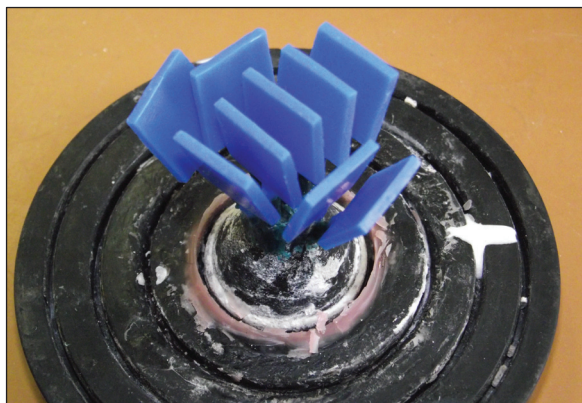
T a b e l a I. Właściwości oraz skład chemiczny badanych stopów (dane producentów)

	BIOSIL F	WIRONIT EXTRAHART	REMANIUM GM 800+	REMANIUM STAR
Skład chemiczny	Co - 64,8%	Co - 63,0%	Co - 58,3%	Co - 60,5%
	Cr - 28,5%	Cr - 30,0%	Cr - 32,0%	Cr - 28,0%
	Mo - 5,3%	Mo - 5,0%	Mo - 6,5%	-
	Si - 0,5%	Si - 1.1%	Si - 1,0%	Si - 1,5%
	Mn - 0,5%	Mn, C <1,0%	Mn, C, N <1,0%	N, Mn, Nb<1,0%
	C - 0,3%			
	-	-	W - 1,5%	W - 9,0%
Zakres topienia	1320-1380°C	1260-1305°C	1240-1410°C	1320-1410°C
Temperatura wy- grzewania formy	1000°C	950-1050°C	950°C	950°C
Twardość wg Vickersa	400 HV10	375 HV10	370 HV10	280 HV10
Wytrzymałość na rozciąganie	900 N/mm ²	910 N/mm ²	960 N/mm ²	845 N/mm ²
Wydłużenie przy zerwaniu	5%	4,10%	6,0%	10,2%
Gęstość	8,4 g/cm ³	8,2g/cm ³	8,2 g/cm ³	8,6 g/cm ³
Granica plastyczności	700 N/mm ²	625 N/mm ²	720 N/mm ²	620 N/mm ²
Temperatura odlewania	1500°C	1420°C	brak informacji	brak informacji
Moduł sprężystości	220 GPa	225 GPa	230 Gpa	190 Gpa

gorąco (ciśnienie 15kN, temp. 180°C – przez 4 min, chłodzenie wodne – 4 min), następnie przecięto poprzecznie za pomocą tarczy szlifierskiej. Przeprowadzono polerowanie na maszynie Struers LaboPol-21 na grubościach papieru ściernego: 300, 600, 800, 1200, 1500, 2000, 2500 i na suknie z pastą diamentową o ziarnistości 1 µm, w wodzie destylowanej. Przepłukano wodą destylowaną oraz osuszono strumieniem zimnego powietrza. W celu przygotowania powierzchni próbek do analizy mikroskopowej zastosowano odpowiednie

związki chemiczne w stosownym stężeniu. Wytrawiono powierzchnie próbek roztworami 50% HCl, 25% HNO₃, 25% H₂O, co umożliwiło określenie ich mikrostruktury. Inkludowane próbki po trawieniu poddano badaniu z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu skaningowego HITACHI TM – 3500N.

W celu zbadania odporności korozyjnej, przed przystąpieniem do badań próbki zostały odlane w formie płytek o wymiarach: wysokość 15 mm, szerokość 15 mm i grubość 2 mm. Z każdego rodzaju stopu metali wykonano po 6



Ryc. 1. Układ modeli woskowych osadzonych na stożku odlewniczym.



Ryc. 2. Zalewanie formy masą osłaniającą.



Ryc. 3. Zalewanie formy ciekłym metalem.



Ryc. 4. Struers LaboPol-2.

próbek, wykorzystując metodę traconego wosku (ryc. 1, 2, 3). Wszystkie próbki zostały poddane polerowaniu z wykorzystaniem maszyny Struers LaboPol-2 (ryc. 4) z różnymi grubościami papieru ściernego: 120, 220, 500, 800, 1200, 2400 i sukna z zawiesziną tlenku glinu Al_2O_3 o ziarnistości $1\ \mu\text{m}$, w wodzie destylowanej. Próbki podzielono na dwie grupy. Pierwszą grupę poddano ekspozycji tylko w sztucznej ślinie natomiast drugą poddano ekspozycji w sztucznej ślinie i płynie do dezynfekcji protez MD 530 (Dürr Dental, Niemcy). Badania korozyjne przeprowadzono w roztworze symulującym środowisko jamy ustnej człowieka – sztucznej ślinie o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli II.

Ekspozycja w sztucznej ślinie pierwszej

grupy próbek trwała 21 dni. Każda płytka w osobnym pojemniku zalewana była 100 ml roztworu sztucznej śliny, który wymieniano na świeży 5 razy w tygodniu. Wszystkie próbki zamknięte w pojemnikach umieszczono w łaźni wodnej w temperaturze 37°C w celu jak największego przybliżenia warunków ekspozycji do warunków panujących w jamie ustnej (ryc. 5). Ekspozycja w sztucznej ślinie drugiej grupy stopów również trwała 21 dni i przebiegała w takich samych warunkach, przy czym płytki dodatkowo poddawano codziennemu zanurzeniu w 40 ml płynu do dezynfekcji protez (Dürr Dental MD 530) przez 10 minut.

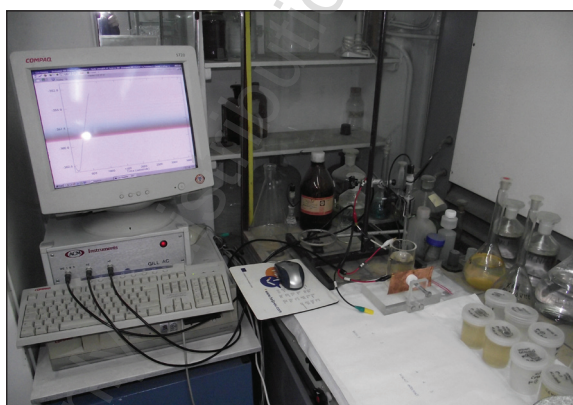
Badania realizowano uwzględniając wytyczne normy PN-EN ISO 17475.¹⁴ W celu określenia różnic i zmian na powierzchni próbek

T a b e l a II. Skład chemiczny roztworu sztucznej śliny (26)

Związek chemiczny	Ilość, g/l
NaCl	0,5
NaHCO ₃	4,2
K ₂ CO ₃	0,2
Na ₂ NO ₂	0,03



Ryc. 5. Próbkami zamkniętymi w pojemnikach umieszczonych w łaźni wodnej w temperaturze 37°C.



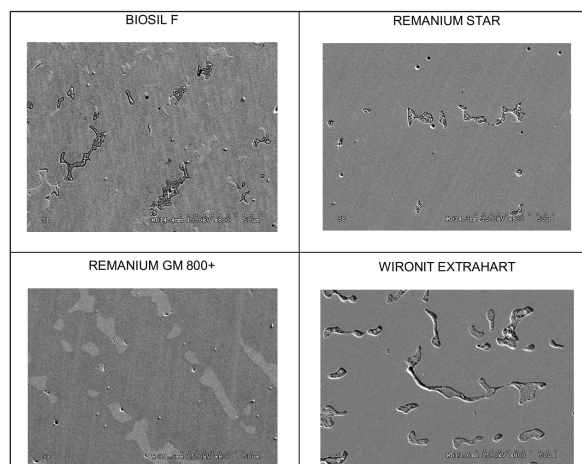
Ryc. 6. Zestaw pomiarowy do elektrochemicznych badań korozyjnych.

obu grup, przeprowadzono badania elektrochemiczne polegające na rejestracji zmian potencjału elektrodowego w obwodzie otwartym, tj. bez zewnętrznej polaryzacji w czasie 60 minut, a następnie rejestracji krzywych potencjodynamicznych. Pomiary wykonano w układzie trójelektrodowym z zastosowaniem kalomelowej elektrody odniesienia (NEK) oraz platynowej elektrody pomocniczej. Krzywe polaryzacji rejestrowano z szybkością 1mV/s w zakresie potencjałów od -250mV względem potencjału stacjonarnego (ustalonego po 60 min.) do 1500mV względem elektrody odniesienia (NEK). Roztwór elektrolitu stanowił roztwór sztucznej śliny o pH=7,3 i temperaturze pokojowej. Do kontroli potencjału i rejestracji prądu wykorzystano potencjostat GILL AC firmy ACM Instruments wraz z oprogramowaniem tej firmy (ryc. 6).

Wyniki

Wyniki badań mikroskopowych

Jakość metalurgiczna stopu po zakrzepnięciu jest często w przypadku stopów Co-Cr zależna od warunków stygnięcia. Analizowane odlewy wykonane były w identycznych procesach, co jest uzasadnieniem porównania ze sobą ich struktury. Mikrostruktura badanych rodzajów stopów Co-Cr jest niejednorodna i oprócz obecności faz międzymetalicznych, wskazujących na segregację chemiczną, widoczne są drobne wady typu porowatości we wszystkich badanych przypadkach. Ujawnione pory są widoczne zarówno na powierzchni odlewów, jak i w objętości stopów. Z przedstawionego porównania mikrografii badanych stopów (ryc. 7) odlew ze stopu Remanium GM 800+ zawiera stosunkowo niewiele porów, ale widoczne są liczne pasma charakterystycznej



Ryc. 7. Obraz mikrostruktury stopów Cr-Co (zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego).

fazy międzymetalicznej. Na przekroju odlewu ze stopu Remanium Star obserwuje się mniejszą liczbę obszarów segregacji chemicznej, natomiast najwięcej wydzielonych faz międzymetalicznych występuje w stopie pod nazwą Wironit. Dla tej próbki na obszarach dość znacznej segregacji chemicznej widoczne są również drobne porowatości, czego nie obserwuje się w pozostałej objętości osnowy. Z szacunkowych wyników elementarnej analizy wykonanej za pomocą spektroskopii EDS w obszarach osnowy i wydzielonych faz otrzymano następujące dane:

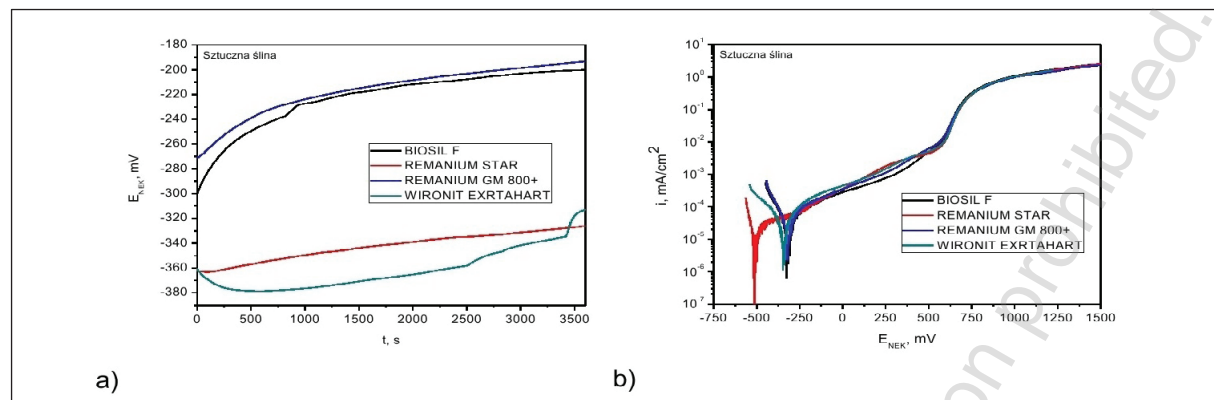
- dla stopu Biosil F, stężenie molibdenu (Mo) w obszarze wydzielonej fazy wynosi do 17% mas., podczas gdy osnowa zawiera ok. 5% mas.;
- na powierzchni stopu Remanium Star zidentyfikowano wolfram (W) o stężeniu ok. 14% mas. w obszarze faz wydzielonych, natomiast nie wykryto tego pierwiastka w osnowie badanych obszarów powierzchni próbki;
- ok. 15% mas. molibdenu (Mo) stwierdzono w fazie wydzielonej w odniesieniu do 4,5 % mas. Mo dla osnowy stopu Remanium GM 800+;

- ok. 11% mas. molibdenu (Mo) stwierdzono w obszarze fazy wydzielonej, względem 3,5% mas. Mo w osnowie stopu Wironit Extrahart.

We wszystkich próbkach stopów, badanych w niniejszej pracy, w największych stężeniach występują Cr i Co, co jest oczywiste, ponieważ pierwiastki te są głównymi składnikami stopu (tab. I).

Wyniki badań elektrochemicznych

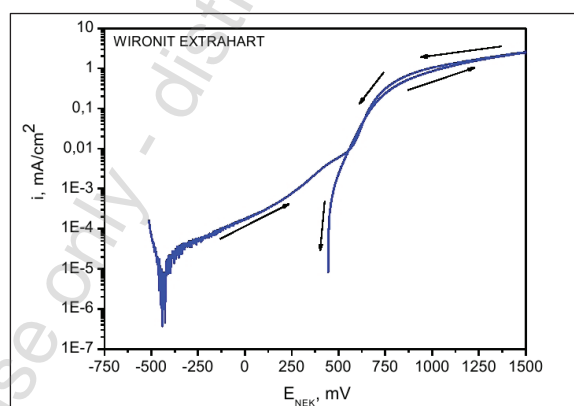
Przebieg potencjału elektrodowego w tzw. obwodzie otwartym czyli bez udziału zewnętrznej polaryzacji, zmierzony w czasie zanurzenia próbek w roztworze sztucznej śliny, przedstawia rycina 8a. Uzyskano dwie grupy wyników: dla stopów Remanium Star i Wironit Extrahart po 1 h zanurzenia uzyskano potencjał ok. -330 mV względem NEK, natomiast dla dwóch pozostałych stopów ok. -200 mV. Krzywe polaryzacji (gęstość prądu – potencjał) zmierzone dla badanych materiałów w środowisku sztucznej śliny przedstawia rycina 8b. Przebieg cząstkowych krzywych polaryzacji anodowej jest zbliżony niezależnie od rodzaju stopu i wykazuje niestabilny stan pasywny powierzchni próbek w zakresie potencjałów -500 mV do ok. +650 mV względem NEK. Warstwa pasywna wykazuje nieuszczelnienie, o czym świadczy łagodny wzrost gęstości prądu o ok. 2 rzędy wielkości przypadający na ponad 1000 mV zmiany potencjału. Przyczyną takiego stanu rzeczy są najprawdopodobniej pory zidentyfikowane na powierzchni stopów oraz niejednorodność spowodowana wydzielonymi fazami. Po przekroczeniu +750 mV następuje intensywny wzrost gęstości prądu związany prawdopodobnie z reakcją utleniania związków Cr. Wprawdzie analogia jest dość odległa, ale wiadomo, że dla czystego chromu w zakresie transpasywnym nie obserwuje się wydzielania tlenu, zachodzi natomiast reakcja utleniania Cr(III) do Cr(VI). Potencjał tej reakcji zależy od pH i w buforze cytrynianowo-boranowym z dodatkami HCl/



Ryc. 8. Przebieg potencjału w czasie (a), oraz krzywe potencjodynamiczne (b), zarejestrowane dla badanych stopów CrCo po 21-dniowej ekspozycji w roztworze sztucznej śliny.

NaOH/NaCl dla pH = 5,4 wynosi ok. +700 mV względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK).¹⁸ W przypadku stopów badanych w niniejszej pracy potencjał intensywnego wzrostu gęstości prądu w zakresie transpasywnym wynosi ok. +680 mV, a więc blisko podanej wyżej wartości. Szczegółowe badania i rozważania dotyczące kinetyki reakcji anodowych wykraczają poza zakres niniejszej pracy. Ze względu na fakt, że niektórzy autorzy, np. Mareci i wsp.¹⁹ opisywany wzrost gęstości prądu interpretują jako przebicie warstwy pasywnej powodujące korozję wżerową wykonano pomiar z uwzględnieniem zmiany kierunku polaryzacji w czasie wzrostu prądu (ryc. 9). Powrót krzywej wzdłuż linii pierwotnej wyklucza przebieg korozji wżerowej.

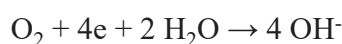
Z porównywanych wyników w warunkach polaryzacji anodowej wyróżnia się przebieg uzyskany dla próbki Remanium Star, którego potencjał korozyjny jest bardziej ujemny od pozostałych, ale gęstość prądu w zakresie pasywnym, zwłaszcza do 250 mV od potencjału korozyjnego E_{kor} w kierunku anodowym jest wyraźnie mniejsza od pozostałych stopów. Wskazuje to na lepsze właściwości ochronne warstwy pasywnej tworzącej się na tym stopie w porównaniu z pozostałymi. Fakt, że trzy pozostałe stopy ulegają utlenieniu przy wyższych potencjałach wynika prawdopodobnie z

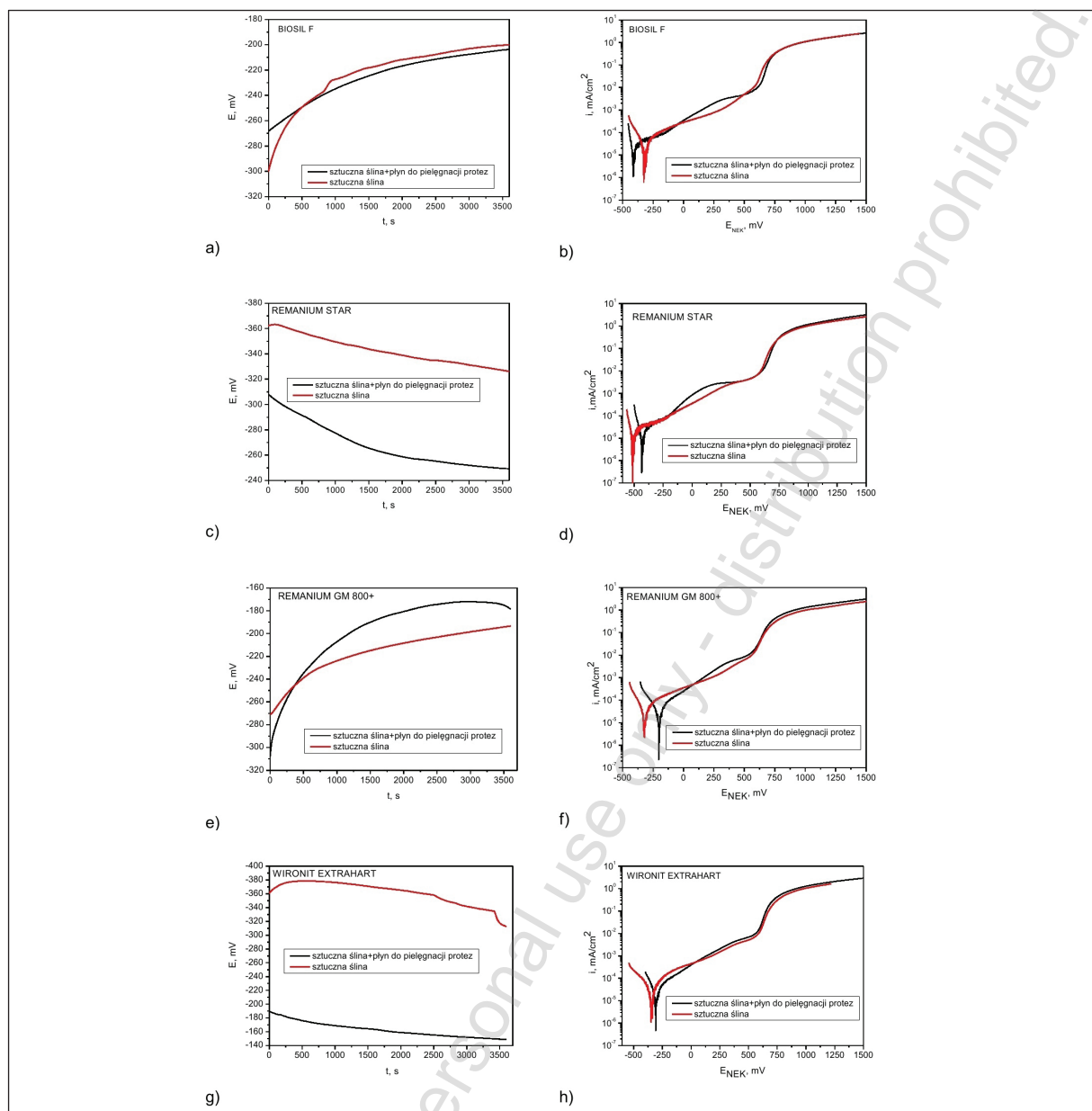


Ryc. 9. Krzywa potencjodynamiczna zarejestrowana z cyklem powrotnym w roztworze sztucznej śliny dla stopu Wironit Extrahart po 21 dniowej ekspozycji w sztucznej ślinie w temperaturze 37°C.

obecności w ich składzie molibdenu. W stalach FeCrMo, molibden podwyższa nadpotencjał anodowego roztwarzania Fe, więc prawdopodobnie efekt ten zaobserwowano również dla stopów badanych w niniejszej pracy.

Istotne różnice były możliwe do zaobserwowania w przebiegu cząstkowych krzywych katodowych. Ze względu na pH roztworu sztucznej śliny, które jest bliskie neutralnemu odczynowi, główną reakcją jest tu redukcja tlenu przebiegająca według równania:





Ryc. 10. Przebieg potencjału w czasie (a), (c), (e), (g) oraz krzywe potencjodynamiczne (b), (d), (f), (h) zarejestrowane w roztworze sztucznej śliny dla badanych stopów CrCo po 21-dniowej ekspozycji w sztucznej ślinie bez oraz z imersją w płynie do protez.

Przebieg reakcji redukcji tlenu zależy od stanu powierzchni elektrody. Zmiana wartości gęstości prądu w części katodowej, jak również widoczna zmiana nachylenia krzywych może świadczyć o wpływie wielkości powierzchni, na której przebiega reakcja katodowa oraz różnym, w zależności od rodzaju stopu, mechanizmie reakcji katodowej. Wskazane zagadnienia

powinny być szczegółowiej zanalizowane i zbadane w oddzielnej pracy.

Dla osiągnięcia założonego w niniejszej pracy celu badań, istotnym jest, czy i w jakim stopniu płyn do pielęgnacji protez może wpłynąć na zmianę właściwości elektrochemicznych powierzchni i w konsekwencji odporności korozyjnej materiałów. Wyniki badań

przedstawiono na ryc. 10 a-f. Z przedstawionych krzywych polaryzacji anodowej wynika, że płyn do pielęgnacji protez nie powoduje obniżenia odporności korozyjnej badanych stopów. Wręcz przeciwnie, ponieważ za wyjątkiem próbki stopu Biosil F, potencjały korozyjne są bardziej dodatnie, a gęstości prądu dla początkowego przebiegu polaryzacji anodowej są równe bądź mniejsze od próbek nie poddanych działaniu płynu. Przemawia to za niewielkim efektem stabilizującym warstwę pasywną.

Dyskusja

Możliwość wykorzystania stopów metali w protetyce stomatologicznej jest uwarunkowana głównie ich funkcjonalnością i biokompatybilnością.²⁰ Wśród właściwości biomateriałów stosowanych w medycynie największe znaczenie ma właśnie biokompatybilność.¹ W przypadku stopów metali jest ona uzależniona w głównej mierze od podatności na korozję oraz wpływu tego procesu na cały organizm.²¹

Udowodniono, że wpływ na podatność korozyjną stopu ma nie tylko struktura stopu i jego skład chemiczny. Wykazano, że środowisko jamy ustnej stwarza bardzo korzystne warunki do wystąpienia procesów korozyjnych.¹² Ślina i płyny tkankowe są doskonałym, ciągle odnawialnym roztworem elektrolitu będącym środowiskiem powstawania i przebiegu korozji elektrochemicznej. Zmiany pH i wahania temperatury środowiska oraz zmiany chemiczne wywołane działaniem mikroorganizmów mogą spowodować wystąpienie korozji niektórych materiałów metalowych stosowanych w tym środowisku. Dodatkowo stosowane w zabiegach higienicznych środki do płukania i pasty do czyszczenia zaburzają stabilność środowiska jamy ustnej.²²

Technika odlewania i obróbki stopu ma bardzo duży wpływ na jego strukturę a co za tym idzie, na właściwości chemiczne, fizyczne i mechaniczne stopu.²³ Z chemicznych właściwości

zależna od struktury stopu jest odporność na korozję; z mechanicznych głównie właściwości, takie jak: twardość, plastyczność, wytrzymałość; a z fizycznych – przewodność cieplna i elektryczna. Dowiedzono, że powierzchnie charakteryzujące się chropowatością (R_a) przekraczającą 0,5 μm mają obniżoną odporność na korozję.⁷ Chropowatość jest natomiast w głównej mierze zależna od techniki wykonania i obróbki powierzchniowej odlewu.

Istnieją także badania potwierdzające wpływ mikrostruktury stopu na jego podatność na korozję.²³ Wielofazowe stopy są bardziej podatne na korozję niż jednofazowe.¹⁵ Jest to związane z oddziaływaniem galwanicznym między obszarami o zróżnicowanej budowie strukturalnej i chemicznej. A więc ten sam stop może wykazywać różną podatność na korozję w zależności od struktury metalograficznej, zależnej z kolei w dużej mierze od obróbki cieplnej stopu.^{20,24} Uzasadnione wydaje się znalezienie zależności między stopniem nasilenia zjawiska korozji a budową strukturalną i chemiczną oraz własnościami stopów metali zależnymi z kolei w dużym stopniu od techniki odlewania i dalszej obróbki. Nie bez znaczenia pozostaje też wpływ różnych środków chemicznych na powierzchnię odlanego stopu.^{22, 25-27}

W badaniach własnych odporności korozyjnej zaobserwowano brak odtwarzalności pomiaru dla poszczególnych próbek wszystkich stopów. Największe różnice dla badanych próbek zaobserwowano w przypadku stopu Biosil F, najmniejsze dla próbek stopów Remanium Star i Wironit Extrahart, co może wynikać z różnic w budowie strukturalnej i chemicznej materiału, które związane są z techniką odlewania i obróbki powierzchniowej.²⁵ Istotną przyczyną słabej odtwarzalności wyników są pory w odlewie ujawniające się po wstępnej obróbce powierzchniowej. Mniejszy rozrzut wyników i nieco mniejsze od pozostałych próbek gęstości prądu w początkowym przebiegu polaryzacji anodowej w przypadku Remanium Star mogą

Tabela III. Potencjał korozyjny E_{kor} wyznaczony dla stopów po 21 dniowej ekspozycji w roztworze sztucznej śliny bez i z dodatkową immersją w płynie do dezynfekcji protez

	BIOSIL F	REMANIUM STAR	REMANIUM GM 800+	WIRONIT EXTRAHART
	sztuczna ślina			
E_{kor} , mV	-312	-514	-321	-345
	sztuczna ślina + immersja w płynie do protez			
E_{kor} , mV	-411	-433	-200	-308

być spowodowane stosunkowo dużym stężeniem wolframu, jako pierwiastka uzupełniającego skład podstawowy.

W wyniku dodatkowo przeprowadzonych badań próbek po immersji w środku do dezynfekcji protez (Dürr Dental MD 530), zaobserwowano korzystne działanie tego płynu. Powodował on nieznaczłą stabilizację powierzchniową warstwy pasywnej materiału. Zaobserwowany efekt podkreśla znaczenie jakie mogą mieć środki do dezynfekcji protez w odniesieniu do podatności korozyjnej odlewanych elementów konstrukcji uzupełnień, a przez to wskazywać na celowość kontynuacji badań nad wpływem czynników chemicznych pozostających w kontakcie, okresowo lub stale, z powierzchniami odlewanych uzupełnień. Znalezienie odpowiednich tj. bezpiecznych inhibitorów korozji, jakimi mogą być m.in. środki dezynfekujące, wydaje się ważne zarówno ze względu na zapobieganie uszkodzeniom protez, jak i na potencjalne zagrożenie, jakie korozja stanowi dla zdrowia pacjenta. Ponadto wykazany wpływ techniki odlewania, jego parametrów oraz obróbki odlewu na podatność korozyjną, a więc jednocześnie biokompatybilność stopów dentystycznych, wskazuje na konieczność przeprowadzenia dalszych badań mających na celu udoskonalenie stosowanego procesu odlewniczego.

Istotnym wynikiem wyżej opisanych badań

jest brak dowodów eksperymentalnych na przebieg korozji wżerowej badanych stopów, mimo znacznej niejednorodności zarówno składu chemicznego, mikrostruktury, jak i obecności wad metalurgicznych. Z kolei dość duże różnice w potencjałach korozyjnych między poszczególnymi stopami (tab. III) stanowią pewne ostrzeżenie dla połączeń potencjalnie zbliżonych pod względem składu chemicznego elementów metalowych stosowanych w protetyce stomatologicznej. Pomiar potencjału jest eksperymentalnie najprostszym, ale też najbardziej ogólnym badaniem elektrochemicznym. Sygnalizuje stan powierzchni, ale nie odnosi się do szybkości korozji w danym środowisku. Niemniej jednak, do czasu opracowania odpowiedniej metody oceny i prognozowania zachowania korozyjnego protetycznych materiałów metalowych, określenie wartości potencjału może być przydatne w praktyce klinicznej. Dobór odpowiedniego stopu, do danego rodzaju pracy protetycznej, powinien uwzględniać warunki panujące w jamie ustnej pacjenta. Pozwoli to uniknąć zmniejszenia wytrzymałości mechanicznej konstrukcji, jak również powikłań miejscowych, ze strony błony śluzowej jamy ustnej,²⁸ których występowanie, często powoduje zaprzestanie użytkowania uzupełnień protetycznych przez pacjenta, co w konsekwencji może prowadzić do zaburzeń prawidłowych czynności całego narządu żucia.

Zgodnie z zasadą „Primum non nocere” lekarz stomatolog, planujący wykonanie uzupełnień protetycznych, powinien zwrócić uwagę na wartość potencjału korozyjnego, wybranego przez siebie stopu. Jego wartość nie powinna różnić się o więcej niż 50 mV od materiału oryginalnego, z którym łączy się uzupełnienie. Zjawisko korozji mikrobiologicznej oraz jej wpływ na właściwości materiałowe jest zagadnieniem wymagającym dalszych badań. Przeprowadzanie takich badań jest istotne z punktu widzenia wyłonienia stopów najbardziej wytrzymałych oraz kompatybilnych w warunkach jamy ustnej, co w konsekwencji przyczyni się do osiągnięcia sukcesu terapeutycznego.

Wnioski

1. Skład chemiczny oraz mikrostruktura odlewu stopów mają znaczący wpływ na ich odporność na korozję. W przypadku czterech badanych stopów w roztworze sztucznej śliny nie stwierdzono przebiegu korozji wzerowej.
2. Podatność na korozję stopów metali, która warunkuje ich biokompatybilność, jest w dużej mierze zależna od techniki i parametrów odlewania oraz metody obróbki powierzchniowej odlewu. Oznacza to, że ten sam stop może wykazywać różną podatność na korozję w zależności od jego mikrostruktury.
3. Zbadany środek do dezynfekcji protez nie spowodował obniżenia odporności na korozję. Przebieg krzywych polaryzacji anodowej wskazuje na niewielkie działanie stabilizujące warstwę pasywną tworzącą się na powierzchni poszczególnych stopów metali.

Piśmiennictwo

1. *Craig RG, Powers JM, Wataha JC*: Materiały stomatologiczne. Elsevier Urban & Partner, Wrocław, 2000.
2. *Spiechowicz E*: Współczesne postępowanie

laboratoryjne w protetyce stomatologicznej. PZWL, Warszawa, 1974.

3. *Sosnowska-Tomczyk E*: Stopy metali stosowane w protetyce – zalety i wady. *Twój Prz Stomatol* 2007; 5: 30-34.
4. PN EN ISO 8044: Korozja metali i stopów – Podstawowe terminy i definicje.
5. *Otulakowska J, Włoch S, Józwiak K*: Korozja biologiczna stopu srebro-palladowego Spall w badaniach in vitro. *Protet Stomatol* 1997; XLVII, 3: 150-155.
6. *Sokołowski J*: Zastosowanie azotku tytanu (TiN) do pokrycia powierzchni metalowych części protezy szkieletowej u pacjentki z nadwrażliwością na metale. *Doniesienie wstępne. Mag Stomatol* 1999; 7: 32-35.
7. *Darowicki K, Krakowiak S, Orlikowski J, Arutunow A* i wsp.: Monografia: Procesy korozyjne. Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2007.
8. *Masalski J*: Elektrochemiczne zachowanie wybranych biomateriałów w sztucznej ślinie. *Protet Stomatol* 2000; L, 2: 110-115.
9. *Sokołowski J, Suliborski S*: Przegląd metod uszlachetniania wszczepów i uzupełnień protetycznych wykonywanych ze stopów metali (na podst. piśmiennictwa). *Protet Stomatol* 1998; XLVIII, 4: 221-226.
10. *Lygre H*: Prosthodontic biomaterials and adverse reactions: a critical review of the clinical and research literature. *Acta Odontol Scand* 2002; 60: 1-9.
11. *Tsui-Hsien H, Shinn-Jyh D, Yan M, Chia-Tze K*: Metal ions release from new and recycled stainless steel brackets. *Eur J Orthod* 2004; 26: 171-177.
12. *Otulakowska-Skrzyńska J, Krysiński Z*: Korozja biologiczna metalicznych materiałów dentystycznych w środowisku jamy ustnej. *Implantoprotetyka* 2004; 4: 16-20.
13. *Al-Hiyasat A, Darmani H*: The effect of re-casting on the cytotoxicity of base metal alloy. *J Prosthet Dent* 2005; 93, 2: 158-163.
14. PN-EN ISO 17475: Korozja metali i stopów -

- Elektrochemiczne metody badań – Wytyczne wykonania potencjostatycznych i potencjodynamicznych pomiarów polaryzacyjnych.
15. *Lopez-Alias JF, Martinez-Gomis J, Anglada JM, Peraire M*: Ion release from dental casting alloys as assessed by a continuous flow system: Nutritional and toxicological implications. *Dent Mater* 2006; 22, 9: 832-837.
 16. *Mutlu-Sagesen L, Ergun G, Karabulut E*: Ion release from metal-ceramic alloys in three different media. *Dent Mater J* 2011; 30, 5: 598-610.
 17. *Wataha JC, Nelson SK, Lockwood PE*: Elemental release from dental casting alloys into biological media with and without protein. *Dent Mater* 2001; 17, 5: 409-414.
 18. *Kaesche H*: Corrosion of Metals. Physicochemical Principles and Current Problems. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 2003, str. 230.
 19. *Mareci D, Cailean A, Ciurescu G, Sutiman D*: Electrochemical Determination of the Corrosion Resistance of NiCr Dental Alloys, *The Open Corrosion Journal* 2010; 3: 45-53.
 20. *Denizoğlu S, Duymuş Y*: Evaluation of cobalt, chromium and nickel concentrations in plasma and blood of patients with removable partial dentures. *Dent Mater J* 2006; 25, 2: 365-370.
 21. *Tuna SH, Pekmez NÖ, Keyf F, Canli F*: The influence of the pure metal components of four different casting alloys on the electrochemical properties of the alloys. *Dent Mater* 2009; 25, 9: 1096-1103.
 22. *Papadopoulos T, Polyzois G, Tapanli A, Frangou M*: The effect of disinfecting solutions on bending properties and weight changes of Co-Cr and Ti-6Al-7Nb alloys for dentures. *Odontology* 2011; 99, 1: 77-82.
 23. *Kaiser R, Williamson K, O'Brien C, Ramirez-Garcia S, Browne DJ*: The influence of cooling conditions on grain size, secondary phase precipitates and mechanical properties of biomedical alloy specimens produced by investment casting. *J Mech Behav Biomed Mater* 2013; 24: 53-63.
 24. *Machha S, Kumar MV, Azhagarasan, Rangarajan V*: Microstructure, mechanical performance and corrosion properties of base metal solder joint. *Indian J Dent Res* 2011; 22, 4: 614.
 25. *Salehi SK, Hatton PV, Johnson A, Cox AG, McLeod C*: The effect of hydrogen peroxide concentration on metal ion release from dental casting alloys. *J Oral Rehabil* 2008; 35, 4: 276-282.
 26. *Geckili O, Bilhan H, Bilgin T, Von Fraunhofer JA*: The effect of urea on the corrosion behavior of different dental alloys. *Indian J Dent Res* 2012; 23, 1: 75-79.
 27. *McGinley EL, Coleman DC, Moran GP, Fleming GJP*: Effects of surface finishing conditions on the biocompatibility of a nickel-chromium dental casting alloy. *Dent Mater* 2011; 27, 7: 637-650.
 28. *Wataha JC*: Biocompatibility of dental casting alloys: A review. *J Prosthet Dent* 2000; 83, 2: 223-234.
 29. *Zhuang J, Wang RR*: Biological effects of metal ions released from dental alloy. *J. Clin. Rehabil. Tissue Eng Res* 2008; 12, 10: 1998-2000.
 30. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 15 stycznia 2008r. w sprawie wykazu substancji, których stosowanie jest dozwolone w procesie wytwarzania lub przetwarzania materiałów lub wyrobów z innych tworzyw niż tworzywa sztuczne przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Załącznik nr 5.

Zaakceptowano do druku: 23.05.2016 r.

Adres autorów: 02-006 Warszawa, ul. Nowogrodzka 59.

© Zarząd Główny PTS 2016.