

USPOREDBA KOROZIJSKIH SVOJSTAVA NEKIH ZUBNIH SLITINA

Received - Primljeno: 2003-03-05
Accepted - Prihvaćeno: 2003-05-20
Professional Paper - Strukovni rad

U ovom radu ispitana je korozijska otpornost eksperimentalnih zubnih Co-Cr-X (X = Mo, Ni) slitina, titana i Ag-amalgama u Ringerovoj otopini. Na osnovi elektrokemijskih mjerenja određen je relevantni pokazatelj opće korozijske j_{kor} , koji se koristi za rangiranje materijala. Pokazalo se, da je korozijski najstabilnija komercijalna slitina Wironit[®], koju slijede čisti titan, te Co-Cr-Mo i Co-Cr-Ni slitine, dok se amalgam pokazao najmanje otpornim u ispitnim uvjetima koji simuliraju medij usne šupljine.

Ključne riječi: zubne slitine, korozijska svojstva, Ringerova otopina

Comparison of corrosion characteristics of some dental alloys. In this paper corrosion resistance of experimental dental Co-Cr-X (X = Mo, Ni) alloys, high purity titanium and Ag-amalgam was studied in Ringer's solution. On the basis of electrochemical measurements, the relevant indicator of general corrosion j_{corr} , which is used for ranking of materials, was determined. It was found that commercial alloy Wironit[®] is the most stable material followed by pure titanium, Co-Cr-Mo and Co-Cr-Ni alloys, while amalgam showed the lowest resistance in the experimental conditions of model oral cavity medium.

Key words: dental alloys, corrosion properties, Ringer's solution

UVOD

Suvremena medicina danas često koristi razne metalne implantate kako bi sanirala nezacjeljiva oštećenja kostiju ili nadomjestila dio tijela, koji je nepovratno izgubljen (zubne proteze). Takvi zahvati moraju zadovoljiti biomehaničke principe kako bi se izbjeglo neželjeno oštećenje ili degradacija mehaničkih i bioloških svojstava implantata [1]. Od mehaničkih svojstava veoma su važni tvrdoća, čvrstoća i elastičnost. Stomatološke slitine moraju biti tvrde, ali ni prevelika tvrdoća nije uvijek potrebna ni poželjna. Na primjer, slitina željeza i ugljika, tj. čelik, nepodesna je za izradu fiksnih protetskih radova, jer zbog svoje prevelike tvrdoće abradira prirodne zube u suprotnoj vilici [2].

Korozijska otpornost je jedno od najvažnijih svojstava biomedicinskih materijala, budući da ona obuhvaća ne samo vrijeme uporabe ugrađene proteze, nego također i štetnost u živom organizmu. Stoga je nužno procijeniti stupanj korozivnosti kao dio sveobuhvatnog istraživanja novih zubnih materijala. Otpuštanje korozijskih produkata iz ugrađenih metalnih implantata (uglavnom kroma, kobalta, nikla i titana), popraćeno je s kliničkim komplikacijama kao

što su negativne reakcije tkiva, razvoj infekcija i osjetljivost na metale. Lokalne reakcije produkata korozijske metala iskazuju se ili kao inhibicija uraštanja ili kao osteoliza (otapanje koštanog tkiva oko implantata).

Biološka procjena bitna je kad se materijali testiraju za humanu uporabu. *In vitro* i *in vivo* testovi mogu ukazati na biokompatibilnost ugrađenih materijala. Premda *in vitro* testovi ne mogu zamijeniti *in vivo* ispitivanja, oni su prihvaćeni kao prvenstvena metoda za ispitivanja toksičnosti. Poznato je da metalni uzorci u *in vitro* eksperimentima pokazuju značajnu toksičnost [3]. Ustanovljeno je da visoke koncentracije kroma (poznato je da su Cr(III)-spojevi biološki značajni, dok se Cr(VI)-spojevi smatraju toksičnima), kobalta i nikla mogu izazvati odumiranje stanica i upalnu reakciju okolnog tkiva, dok pri niskim koncentracijama prevladava pojava apoptoze [4].

Korozijski otporne kovine i slitine se s više ili manje uspjeha rabe čitav niz godina kao ortopedski ili zubni materijali. Najviše se upotrebljavaju slitine srebra, zlata, titana, žive (amalgami), željeza (nehrđajući čelici) te kobalt-krom i nikal-krom slitine.

Zbog prostornih ograničenja u ljudskom tijelu, veličina implantata nastoji se svesti na minimalnu. U praksi korišteni nehrđajući čelik 316L [5] posjeduje prihvatljivu korozijsku otpornost, a njegovo područje primjene ograničeno je grani-

A. Begić, J. Malina, T. Matković, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, Hrvatska

com razvlačenja. Vitallium (komercijalna Co-Cr-Mo slitina) ima bolja korozivna svojstva, no ima nižu čvrstoću i duktilnost [6]. Zbog svega toga nastoje se dobiti slitine, koje mogu objediniti potrebu za što višom duktilnošću i čvrstoćom, a istovremeno postići potrebnu korozivnu otpornost.

EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci

Od pet ispitanih slitina, Co-Cr-Mo i Co-Cr-Ni predstavljaju eksperimentalne uzorke, a čisti titan, Wironit® i Ag-amalgam su komercijalni uzorci. Wironit® je proizvod firme Bego - Njemačka, dok je Ag-amalgam proizvod firme Southern Dent. Industries Ltd - Australija, poznat pod nazivom Permite®. Kemijski sastav i stanje ispitanih uzoraka navedeni su u tablici 1.

Tablica 1. Kemijski sastav (%) ispitanih zubnih slitina
Table 1. Chemical composition (%) of examined dental alloys

Uzorak	Titan	Wironit®	Permite®	CoCrMo	CoCrNi
Stanje	lijevan	lijevan	lijevan	lijevan i toplinski obrađen	lijevan
Co		64	-	60	55
Cr		28	-	30	40
Mo		5	-	10	-
Ni		-	-	-	5
Ti	99.99	-	-	-	-
Hg		-	47.6	-	-
Ag		-	29.3	-	-
Sn		-	14.6	-	-
Cu		-	8.1	-	-
C		0.35	-	-	-
In		-	0.3	-	-
Zn		-	0.1	-	-
Si, Mn		1.35	-	-	-

Eksperimentalni Co-Cr-Mo i Co-Cr-Ni uzorci dobiveni su taljenjem sastojaka u elektrolučnoj laboratorijskoj peći uz zaštitnu atmosferu argona i lijevanjem u bakrenu kokilu. Uzorak Co-Cr-Mo naknadno se toplinski obrađivao zagrijavanjem dva sata u ampuli s argonom pri 950 °C, nakon čega je hlađen na zraku do sobne temperature. Toplinska obrada provedena je da bi se postiglo uklanjanje rezidualnih naprezanja.

Od metalnih valjkastih uzoraka, koji su uloženi u staklene cjevčice i učvršćeni pomoću dvokomponentne epoksidne smole (EPOCON VEZA SN KGG, Karlovac) napravljene su elektrode za elektrokemijska ispitivanja. Baza valjkastog uzorka činila je radnu površinu elektrode. Kontakt s mjernim instrumentima ostvaren je preko

bakrenog vodiča zalemljenog s gornje strane elektrode.

Elektrolit

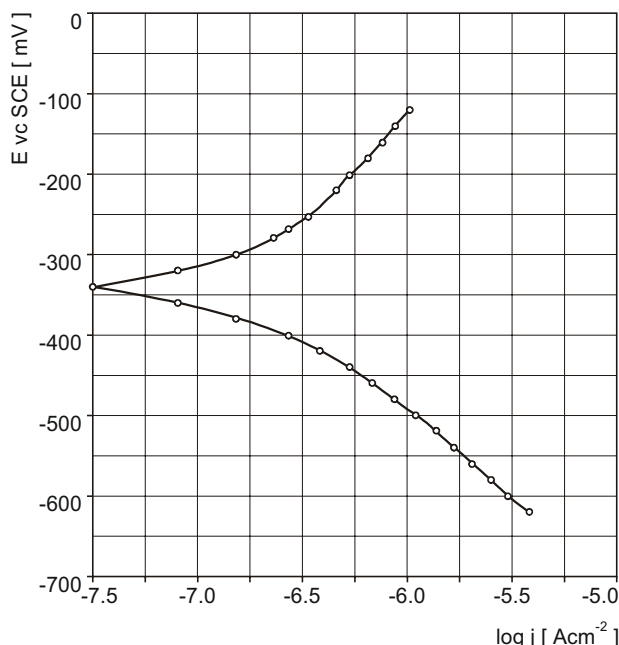
Mjerenja su izvedena *in vitro*, u radnom mediju Ringerove otopine, koja se nalazila pri konstantnoj temperaturi od 37 °C. Odabir ove otopine, koja svojim sastavom odgovara fluidima u ljudskom organizmu (tablica 2.), bio je uvjetovan time, što se ispituju slitine namijenjene mogućoj uporabi u mediju usne šupljine. Otopina je bila za vrijeme mjerenja aerirana (protok zraka 30 L/h), a pH je iznosio 8,0 pri 37 °C.

Otopina se pripremala nadopunjavanjem pomoću redistirane vode do 1000 ml.

Metode ispitivanja

Linearna polarizacija

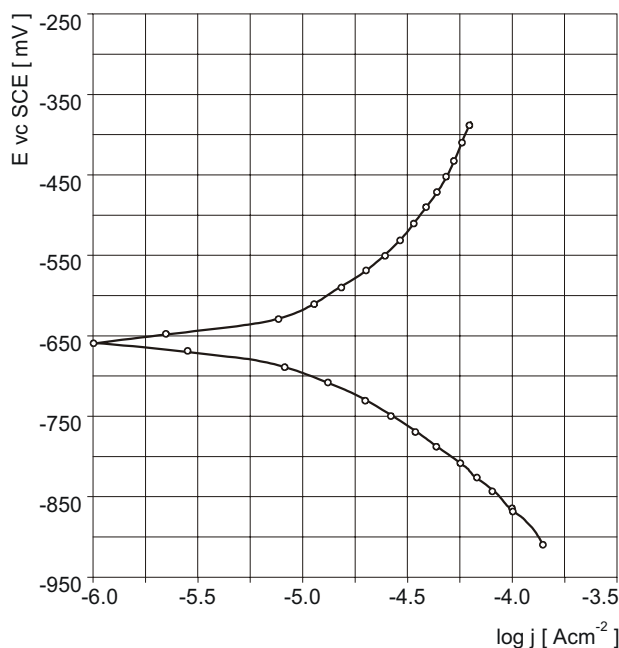
U ovom su radu ispitivanja korozivne otpornosti provedena metodom potenciodinamičke polarizacije u užem području potencijala (od -300 mV do +200 mV vs E_{mir}), uz brzinu promjene potencijala $dE/dt = 1$ mV/s na potenciostatskom uređaju tipa Wenking - 68 FR 0.5 (Gerhard Bank Elektronik). E-i krivulje snimane su na dvokoor-



Slika 1. E-log j dijagram za titan u aeriranoj Ringerovoj otopini pri 37 °C

Figure 1. E-log j diagram for titanium in aerated Ringer's solution at 37 °C

dinatnom pisalu GOERZ ELECTRO, tip SERVOGOR XY RE 551. Iz takovih eksperimentalnih krivulja preračunavanjem su dobiveni podatci za crtanje E-log j dijagrama.



Slika 2. E-log j dijagram za Co-Cr-Ni slitinu u aeriranoj Ringerovoj otopini pri 37°C
Figure 2. E-log j diagram for Co-Cr-Ni alloy in aerated Ringer's solution at 37°C

Eksperiment se izvodio u troelektrodnoj staklenoj ćeliji dvostrukih stijenki, predviđenoj za elektrokemijska mjerenja pri konstantnoj temperaturi. Kao protuelektroda služila je Pt-mrežica, a kao referentna elektroda koristila se zasićena kalomel elektroda, SCE. Prije svakog korozivnog ispitivanja, radna površina elektrode brusila se abrazivnim papirima No. 400, 500, 600, ispirala destiliranom vodom i odmaščivala u alkoholu. Da bi se smanjile pogreške pri mjerenju potencijala nastale zbog omskog pada napona u elektrolitu, na elektrolitičkom ključu referentne elektrode primijenjen je kapilarni nastavak, koji je bio 2-3 mm udaljen od površine radne elektrode (Lugginova kapilara). Uzorak se uranjao u radnu otopinu i stabilizirao u vremenu od 30 minuta. Nakon uspostavljanja stacionarnog stanja, polarizacijska mjerenja započinjala su očitavanjem mirujućeg potencijala E_{mir} (kod otvorenog strujnog kruga) na potenciostatu.

Metalografija

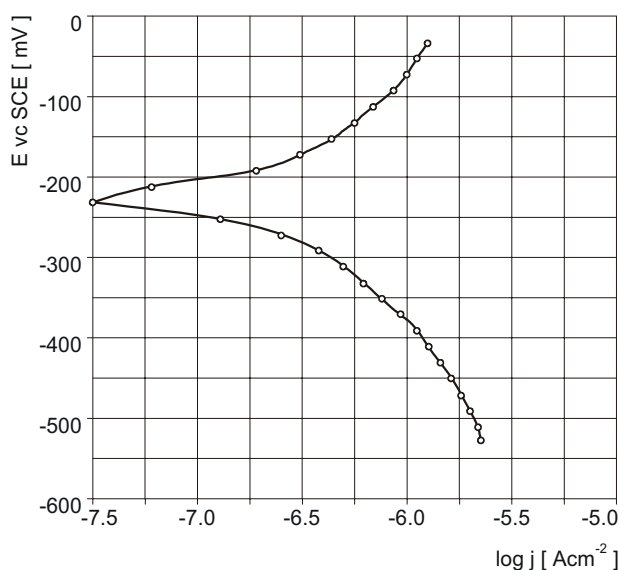
Za analizu mikrostrukture upotrebljena su metalografska ispitivanja.

Nakon uobičajene metalografske pripreme uzoraka (brušenja, poliranja i nagrizanja površine) njihova mikrostruktura ispitivala se pomoću optičkog mikroskopa Leitz uz povećanje 500 x, te snimala digitalnom kamerom Olympus DP 11.

REZULTATI I RASPRAVA

Potenciodinamička polarizacija izvedena je sa svrhom da se iz polarizacijskih krivulja odrede pokazatelji opće korozije j_{kor} , b_a i b_c . Za njihovo određivanje postoji niz metoda koje se dijele na grafičke i numeričke. Jedna od najčešće korištenih metoda je grafička metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca na polulogaritamskom $E = f(\log j)$ prikazu, gdje sjecište pravaca ima apscisu $\log j_{kor}$ i ordinatu E_{kor} , dok se b_a i b_c određuju kao pripadajući nagibi [8]. Pri tome se anodne struje smatraju pozitivnima, a katodne struje negativnima.

Iz takovih krivulja preračunavanjem su dobiveni podatci za crtanje E-log j dijagrama. Dobiveni E-log j dijagrami za ispitane zubne materijale prikazani su na



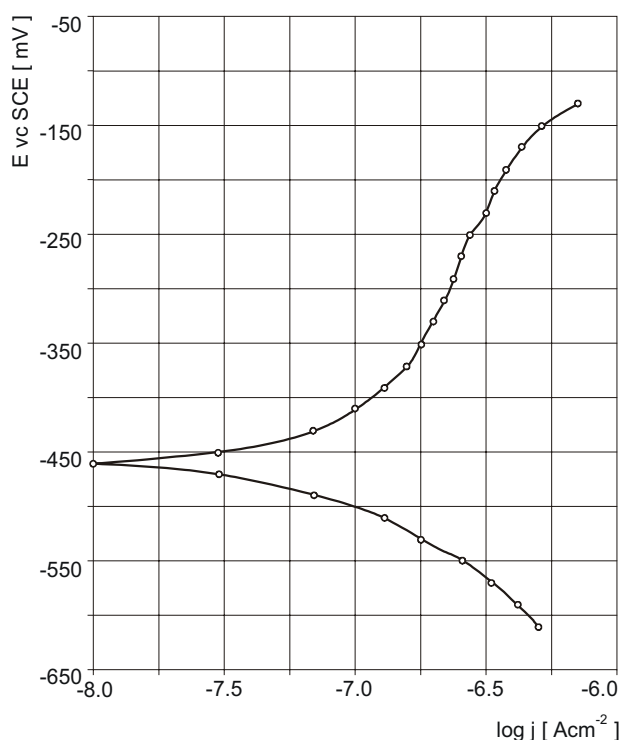
Slika 3. E-log j dijagram za Co-Cr-Mo slitinu u aeriranoj Ringerovoj otopini pri 37°C
Figure 3. E-log j diagram for Co-Cr-Mo alloy in aerated Ringer's solution at 37°C

slikama 1-5. Iz prikazanih ovisnosti $E = f(\log j)$ za sisteme zubna slitina / Ringerova otopina određeni su relevantni korozivni parametri, koji su prikazani u tablici 3.

Tablica 3. Komparativni pregled elektrokemijskih parametara zubnih slitina
Table 3. Comparative survey of electrochemical parameters of dental alloys

Uzorak	E_{kor} [mV]	b_a [mV]	b_c [mV]	j_{kor} [Acm ⁻²]
Wironit®	- 460	330	250	$1.0 \cdot 10^{-7}$
Titan	- 340	286	182	$1.3 \cdot 10^{-7}$
Co-Cr-Mo	- 230	222	200	$2.0 \cdot 10^{-7}$
Co-Cr-Ni	- 660	286	222	$1.3 \cdot 10^{-5}$
Permite®	- 560	182	143	$1.7 \cdot 10^{-5}$

Uspoređujući izmjerene podatke za E_{kor} , vidljivo je da čisti titan i Co-Cr-Mo slitina imaju plemenitiji karakter od ostalih ispitanih materijala, jer su iznosi korozijskog potencijala pomaknuti ka pozitivnijim vrijednostima, ako se usporede s Co-Cr-Ni slitinom i Ag-amalgamom Permite®. Gustoće struja korozije također potvrđuju to zapažanje. Naime, vrijednosti j_{kor} za titan, Wironit® i Co-Cr-Mo slitinu izrazito su male i kreću se u rasponu od 1 do 2×10^{-7} Acm⁻², dok su gustoće struje korozije za Co-Cr-Ni slitinu i Permite® veće za dva reda veličine. Vrijednosti anodnih i katodnih nagiba najviše su za slitinu Wironit®, što se moglo i očekivati s obzirom da od svih ispitanih



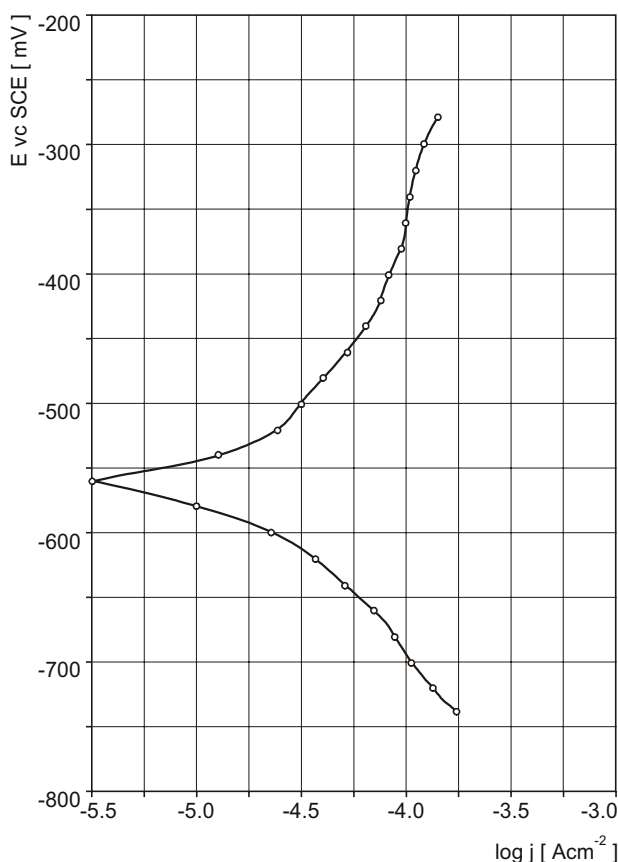
Slika 4. E-log j dijagram za Wironit® u aeriranoj Ringerovoj otopini pri 37°C

Figure 4. E-log j diagram for Wironit® in aerated Ringer's solution at 37°C

materijala jedino ta slitina za sada ima komercijalnu uporabu u stomatologiji. Naime, visoki b_a i b_c ukazuju na postojanje izrazito stabilnog pasivnog sloja koji štiti zubne proteze od medija u usnoj šupljini.

Najniže vrijednosti za b_a i b_c određene su za Ag-amalgam, a može se protumačiti smanjenom otpornošću te slitine prema korozijskom djelovanju Ringerove otopine. S obzirom da se Ag-amalgam još uvijek učestalo upotrebljava za punjenje zuba jer zbog svog oligodinamskog djelovanja sprječava recidiv karijesa [9], rezultati dobiveni u ovom radu pokazuju da takve zahvate svakako treba izbjegavati ako omogućavaju kontakt Permite® slitine s plemenitijim materijalom u usnoj šupljini (npr. zubna proteza ili navlaka), jer će to dovesti do stvaranja galvanskih člana-

ka i pojačane korozije te toksičnih i/ili alergijskih reakcija. Isti zaključak vrijedi i za Co-Cr-Ni slitine koje će se u vodljivom mediju usne šupljine ponašati kao anode.



Slika 5. E-log j dijagram za Permite® u aeriranoj Ringerovoj otopini pri 37°C

Figure 5. E-log j diagram for Permite® in aerated Ringer's solution at 37°C

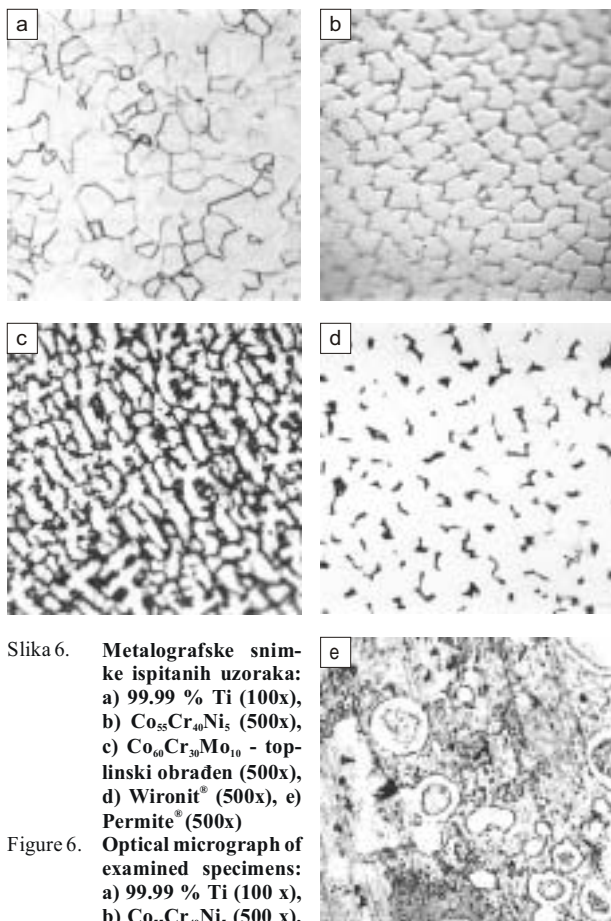
Izuzetno velika korozijska otpornost koju su u ovim istraživanjima pokazali titan, Wironit® i Co-Cr-Mo slitina, dobivena je zahvaljujući pasivnom sloju koji je stabilan u Ringerovoj otopini. Inertnost i termodinamička stabilnost takvog sloja imaju odlučujuću ulogu u procesu otapanja metalnih iona, no poznato je da i mikrostruktura također utječe na korozijske značajke.

Mikrostruktura ispitanih uzoraka može se vidjeti iz rezultata metalografskih ispitivanja (slike 6.a-e).

Slika 6.a prikazuje mikrostrukturu čistog titana [10], poznatog po otpornosti prema koroziji. Iz slika 6.b, c i d uočava se velika sličnost u mikrostrukturama Co-Cr-Ni i Co-Cr-Mo slitina, te Wironita®, uz razliku u veličini zrna. Ova eutektična dendrijska mikrostruktura tipična je za komercijalne zubne Co-Cr slitine, te kao najpovoljnija mikrostruktura pokazuje optimalna mehanička svojstva [11].

To potvrđuju dobre korozijske karakteristike Co-Cr-Mo slitine i Wironita®, dok je za slabiju korozijsku otpornost Co-Cr-Ni slitine odgovoran utjecaj nikla.

Mikrostruktura Ag-amalgama Permite® je znatno složenija (slika 6.e), te sukladno navodima u literaturi [12] matriks i izlučene faze sačinjavaju složeni intermetalni spojevi, koji djeluju kao katodni ili anodni konstituenti te svojim galvanskim učincima povećavaju brzinu korozije.



Slika 6. Metalografske snimke ispitanih uzoraka: a) 99,99 % Ti (100x), b) $\text{Co}_{55}\text{Cr}_{40}\text{Ni}_5$ (500x), c) $\text{Co}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Mo}_{10}$ - toplinski obrađen (500x), d) Wironit® (500x), e) Permite® (500x)

Figure 6. Optical micrograph of examined specimens: a) 99,99 % Ti (100 x), b) $\text{Co}_{55}\text{Cr}_{40}\text{Ni}_5$ (500 x), c) $\text{Co}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Mo}_{10}$ - thermal treated (500 x), d) Wironit® (500 x), e) Permite® (500x)

Činitelji otpornosti na koroziju kod dviju eksperimentalnih Co-Cr-X (X = Mo, Ni) slitina mogu se potražiti u kemijskom sastavu, te u njihovoj mikrostrukturi. Iz literature je poznato [11, 13] da kemijski sastav ima odlučujuću ulogu u mehaničkim i korozijskim svojstvima ovih materijala. Kobalt pridonosi čvrstoći i tvrdoći slitine. Krom, kao glavni dodatak, poboljšava otpornost slitine prema koroziji, zbog svojih pasivacijskih sposobnosti i očvršćava je stvaranjem čvrste otopine. Međutim, ako je sadržaj kroma veći od 30 %, slitina se teže lijeva, a pri određenoj toplinskoj obradbi nastaje nepovoljna krhka σ -faza. Prisustvo 3-6 % molibdena pridonosi povećanju čvrstoće, ali osigurava i kemijsku inertnost. Međutim, i krom i molibden imaju tendenciju snižavanja energije stvaranja grešaka pri slaganju slojeva, što uzrokuje slabiju kovkost i obradivost slitine. Zbog toga, granice udjela kroma i molibdena treba precizno odrediti. Dodatak nikla (5-15 %) povećava energiju stvara-

nja grešaka u slaganju slojeva i time stabilizira traženi tip strukture matriksa, ali je u ovom radu ustanovljeno da ima nepovoljan utjecaj na korozijska svojstva.

Za razliku od eksperimentalne Co-Cr-Mo slitine, Wironit® sadrži pored kobalta, kroma i molibdena još ugljik, silicij i mangan, što omogućava stvaranje karbida, koji (osim što povećavaju tvrdoću slitine) mogu utjecati i na korozijsku otpornost. Međutim, u ovom je radu ustanovljeno da nema značajne razlike u sklonosti općoj koroziji između «čiste» Co-Cr-Mo slitine i komercijalne slitine Wironit®.

ZAKLJUČAK

1. U dijelu složenog ispitivanja i prosudbe o ponašanju i primjenjivosti metalnih materijala za zubne proteze, ispitana su korozijska svojstva pet različitih uzoraka u Ringerovoj otopini pri 37 °C.
2. Metodom potenciodinamičke polarizacije određene su korozijske značajke eksperimentalnih Co-Cr-Mo i Co-Cr-Ni slitina te uspoređene s relevantnim vrijednostima komercijalnih uzoraka Wironit®, Permite® i titana.
3. Korozijska otpornost ispitanih uzoraka procijenjena je na osnovi gustoća struje korozije j_{kor} , koja može poslužiti kao pouzdan kriterij za rangiranje ispitivanih uzoraka: što je ona manja, korozijska otpornost je veća.
4. Vrijednosti j_{kor} za Wironit®, titan i Co-Cr-Mo slitinu izrazito su male, dok su gustoće struje korozije za Co-Cr-Ni slitinu i Permite® veće za dva reda veličine.
5. U usnoj šupljini treba izbjegavati kontakt Co-Cr-Ni slitine i amalgama Permite® s plemenitijim materijalom, jer će to uzrokovati stvaranje galvanskih članaka i pojačanu koroziju.

LITERATURA

- [1] E. Kobayashi et al: J. Mater. Sci. Mater. Med. 9 (1998) 567-574
- [2] B. Grković, M. Teodosijević: Zubotehnički materijali, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 1989, str. 139-143
- [3] D. Granchi et al, J. Mater. Sci. Mater. Med. 9 (1998) 31-37
- [4] E. Leitao, M. Barbosa, J. Mater. Sci. Mater. Med. 9 (1998) 543-548
- [5] S. K. Chawla et al, Corrosion, 46 (1990) 147-151
- [6] J. Carls, D. Kohn, S. Rössig, Arch.Orthop.Trauma Surg. 119 (1999) 67-72
- [7] Medicinska farmakologija (M. Bulat, J. Geber, Z. Lacković, ured.), Medicinska naklada, Zagreb, 1999, str. 286
- [8] ASTM G3-74
- [9] Tehnička enciklopedija (D. Štefanović, ured.), sv. 13, Leksikografski zavod «Miroslav Krleža», Zagreb, 1997, str. 690
- [10] J. J. Polmear: Light Alloys, Arnold, London, 1995
- [11] P. Matković, T. Matković, J. Malina, Metalurgija 37 (1998) 1, 15-19
- [12] A. Friedman, A. Kaufman, J. Mater. Sci. Mater. Med. 9 (1998) 347-354
- [13] J. Malina, T. Matković, P. Matković u Zbornik, 38. livarsko posvetovanje s sodelovanjem držav heksagonale, M. Trbižan (Ured.): Društvo livarjev Slovenije, Portorož, 1998, str. 196