

Otpornost zubnih slitina na koroziju

Renata Poljak-Guberina¹
Dubravka Knezović-Zlatarić²
Marina Katunarić³

¹Privatna stomatološka ordinacija, Zagreb
²Zavod za stomatološku protetiku Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
³Zavod za dentalnu patologiju Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Sažetak

Metali i njihove slitine neizostavni su materijali u svakodnevnoj stomatološkoj uporabi za izradbu ispuna, nadogradnji, samostalnih krunica, mostova, suprastruktura implantata, proteza, i ortodontskih uređaja. Ugrađeni materijali u usnoj šupljini dugotrajno su izloženi funkcionalnim, biokemijskim i mikrobnim utjecajima specifičnog usnog miljea koji mogu negativno djelovati na terapijski rad ili okolno tkivo. Otpornost na koroziju preduvjet je za biokompatibilitet. Zbog ekonomskih razloga sve se rjeđe ugrađuju plemenite slitine, otporne na koroziju, a tržište nudi neplemenite slitine. Budući da je stomatolog odgovoran za izbor ugrađene slitine, prije ugradnje potrebno je predvidjeti kako će slina, kao agresivni medij, utjecati na slitinu. Na temelju pregleda literature, u ovom se je radu željelo dati pregled postojećih zubnih slitina s obzirom na njihova antikorozivna svojstva i time pomoći stomatologu prigodom njihova izbora.

Ključne riječi: zubne slitine, korozija.

Acta Stomat Croat
2002; 441-445

PREGLEDNI RAD
Primljeno: 30. siječnja 2002.

Adresa za dopisivanje:

Dr. sc. Renata Poljak-Guberina
Zavod za stomatološku protetiku
Stomatološki fakultet
Gundulićeva 5, 10000 Zagreb

Uvod

Danas se u stomatologiji upotrebljava mnogo različitih slitina za ispune, fiksne i mobilne protetske radove, ortodontske aparate, te zubne implantate.

Uporabljene slitine u usnoj šupljini izložene su kemijskim, biološkim, mehaničkim, toplinskim i električnim utjecajima. Te sile negativno djeluju na funkcijska i estetska svojstva stomatoloških radova, i znatno im smanjuju trajnost. Najvažnijim čimbenikom oštećenja stomatoloških radova smatra se elektrokemijska korozija (1). Korozija je nenamjerno tro-

šenje metalnih površina, te oštećenje njihovih površinskih i dubinskih slojeva kemijskim ili elektrokemijskim djelovanjem okoline (2). Za elektrokemijsko djelovanje potreban je elektrolit. U usnoj šupljini ulogu elektrolita ima slina, meko i koštano tkivo. Slina je medij jakoga korozivnog djelovanja. Korozivnost sline raste smanjenjem pH sline i porastom koncentracije klorida (3). U većini sustava slitina-elektrolit korozija se zaustavlja na samoj površini nastankom površinskog oksidnog sloja koji je dobra zaštita od daljnje korozije. U usnoj šupljini stvaraju se dva različita zaštitna sloja: oksidni sloj i biofilm.

Oksidni sloj i biofilm

Stavimo li u usnu šupljinu jedan ili više metala, svaki će metal pod utjecajem sline težiti prijeći u ionsko stanje. Zbog razlike potencijala raznih slitina, ioni slitine nastoje prijeći u elektrolit, pri čemu se kovina otapa. Absorpcijom kisika stvara se na površini slitine oksidni film koji ograničava daljnje otapanje ostalih sastojaka slitine.

Biofilm je površinski sloj koji prekriva sve površine u usnoj šupljini, a nastaje precipitacijom proteina i glikoproteina iz sline. Zato korozivna postojanost zubnih slitina ovisi o kemijskom sastavu sline, i o njezinim organskim sastavnica (4). Biofilm djeluje na prijenos iona između površine slitine i okoline (5). Najčešći je sulfidni biofilm, koji nastaje kao posljedica stvaranja srebrnog ili bakrenog sulfida, te reakcijom slitine i sumpora iz hrane i pića, a izaziva diskoloraciju slitine i usporava njezinu daljnju korozivnu aktivnost. No unatoč stvaranju oksidnog sloja i biofilma, korozija se u ustima nastavlja. Zbog stalne cirkulacije sline otopljeni ioni se odnose, a u doticaju s novom slinom slitina otpušta nove ione, što provocira daljnju koroziju.

Lian i Meletis (6) su u svojim istraživanjima dokazali da stomatološki radovi izloženi jakim silama trenja prigodom mastikacije brže korodiraju od onih kod kojih sile trenja nisu toliko jake. Tu pojavu objašnjavaju uklanjanjem pasiviranog oksidnog sloja s površine slitine prigodom mastikacije. Uklanjanjem novog sloja slitina se sve više troši, korozija zahvaća dublje slitinine slojeve i tako postupno slabi cijeli protetski rad.

Zubne slitine i otpornost na koroziju

Iz ekonomskih razloga danas se sve češće rabe neplemenite zubne slitine. Najčešće su to Co-Cr i Ni-Cr slitine koje su znatno jeftinije od zlatnih slitina i veće su čvrstoće i modula elastičnosti i manje gustoće. Njihova negativna svojstva u usporedbi s plemenitim jesu: viša temperatura taljenja, teža obradivost, veći gubitak sjaja i sklonost oksidaciji i koroziji, a Ni slitine često izazivaju i alergijske reakcije. Kod uporabe tih slitina u ustima može nastati diskoloracija, metalan okus i resorpcija štetnih korozivnih produkata kroz probavni trakt. Zbog tih je

razloga važno istražiti korozivnu otpornost slitina koje sadrže nikal. Messer i Lucas (7) istraživali su razne slitine nikla. Pojedine slitine pokazale su veliku sklonost koroziji i citotoksičnost, ali takve rezultate nisu pokazale sve slitine koje sadrže nikal. Özdemir i Arikian (8) istraživali su količinu otpuštenih iona iz Ni-Cr slitina Wiroloy i Wiron 99 urođenih u korozivnu kupku. Obje slitine pokazale su sklonost koroziji, no Wironit je otpustio znatno manje Ni i Cl iona od Wiroloya.

Usprkos dokazanim alergijama na nikal, na tržištu se nude nove Ni-Cr slitine kao npr. Wiron NT (9). Korozivna istraživanja pokazala su da je Wiron NT slitina sa zadovoljavajućom korozivnom otpornošću. Količina dnevno otpuštenih iona Ni i Cr manja je od količine koju čovjek na dan treba unijeti hranom. Nadalje je dokazano da pacijenti s potvrđenom alergijom na nikal (kožni testovi) imaju u ustima protetske radove iz Ni-Cr slitina, a da pri tom nemaju nikakvih simptoma alergije.

Paladij je također alergen. Pd-Cu slitine izazivaju alergijske reakcije, a kod ostalih se Pd slitina takvi simptomi ne nalaze (10). Berzins i sur. (11) potvrdili su kliničke nalaze većom sklonošću koroziji Pd-Cu slitina od ostalih Pd slitina.

Angellini (12) je u istraživanju na paladijevima zubnim slitinama dokazao da istovjetne slitine u istome korozivnom mediju mogu pokazati različitu sklonost koroziji ovisno o tehnologiji izradbe, npr. ovisno o temperaturi i vremenu taljenja, ponovnom zagrijavanju, brzini hlađenja i sl. Florid u slini također može povećati sklonost koroziji. Guglielmino (13) je dokazao da nazočnost NaF u slini ne mijenja korozivnu aktivnost paladijevih slitina, ali povećava korozivnost titanovih.

Hässler (14) je istraživao postojanost na koroziju nadogradnji različita kemijskog sastava. Nakon 1, 3, 7, 42 i 84 dana u umjetnoj slini najveću stabilnost na koroziju pokazale su nadogradnje od plemenitih kovina i titana. Slabiju stabilnost pokazale su Co-Cr slitine. Fe-Cr-Ni slitine prvi su dan pokazale veliku korozivnu nestabilnost, no nakon faze pasivizacije i te su slitine pokazale zadovoljavajuću korozivnu stabilnost.

Hermann (15) je istraživao djelovanje sline različita pH na čvrstoću Ni-Cr, Co-Cr i Pd slitina. Zaključio je da nakon 90 dana u korozivnoj kupki

pH vrijednosti 4,2, čvrstoća većine uzoraka se smanjuje, no paladijeve su slitine pokazale nešto bolje rezultate.

Pričvstci (attachment) se često spajaju za osnovni protetski rad lemljenjem. Lemovi su slitine koje ovisno o svojem kemijskom sastavu mogu korodirati i skratiti uporabnu trajnost cijeloga protetskog rada. Zak i Strietzel (16) upozoravaju na važnost upotrebljena lema s obzirom na njegovu otpornost na koroziju, te daju prednost laserskom zavarivanju.

Titan

Zbog svojih elektrokemijskih svojstava titan je kao najbiokompatibilniji metal često u upotrebi u suvremenoj stomatologiji - i u implantologiji i u protetici (17, 18). Marinović (19) i sur. istraživali su korozivnu otpornost titanovih slitina za ortopedске implantate u tjelesnim tekućinama. Spektroelektrokemijska istraživanja titanovih slitina *in vitro* potvrdila su stvaranje zaštitnog oksidacijskog filma na površini slitine (20). Uspoređujući postojanost titana u različitim korozivnim kupkama s rezultatima na ostalim slitinama, autori nedvojbeno zaključuju da je titan korozivno najpostojaniji (21-24). Premda korozivno postojan, titan u kombinaciji s raznim metalima može stvarati jake galvanске članke, pa je potreban oprez prigodom kombinacije titana s ostalim slitinama. Pojedini autori smatraju da plemenite kovine (Au, Ag, Pd) u kombinaciji s titanom gotovo ne stvaraju galvanске struje, a u kombinaciji s Cr-Mo i Ni-Cr slitinama stvaraju slabe galvanске struje. U kombinaciji s Ni-Cr-Be slitinom te su struje znatnije, te takvu kombinaciju slitina treba izbjegavati. Venugoplan (25), za razliku od ostalih autora, smatra da su te struje zanemarive.

Karen (26) je istraživao utjecaj aminokiselina na korozivnost titanovih slitina i zaključio da postojanje triptofana u slini ne djeluje na korozivnu stabilnost titana, za razliku od cisteina koji ju povećava.

Biokompatibilnost i otpornost na koroziju

Biokompatibilnost slitina u uskoj je vezi s korozivnom (kemijskom) stabilnosti (27-29). Štetno djelovanje slitne na organizam počinje otapanjem nje-

zinih sastojaka kao posljedica korozije. Negativno djelovanje korozije na zubne slitine istraživali su mnogi autori. To su uglavnom bila istraživanja *in vitro*, kod kojih nedostaju specifični uvjeti kojima su slitine izložene u usnoj šupljini, što prema ADA-i ne daje potpuno pouzdane podatke (30).

Iako su mnoge zubne slitine korozivno nestabilne u usporedbi s titanom, to ne znači da ih treba olako izbaciti iz stomatološke uporabe. Ako se uspoređi toksična doza nekog elementa s količinom koja se svakoga dana otopi u ustima kao posljedica korozije, često bi trebalo pričekati da se otopi cijela krunica da bi se oslobodila toksična doza. Zato se Strietzel (31) zauzima za temeljitu provjeru korozivnosti konvencionalnih zubnih slitina prije no što ih se izbaciti iz uporabe. Koroziji su podložne i plemenite slitine, premda znatno manje nego neplemenite. Mjerenjem koncentracije Pt i Au u urinu nakon ugradnje protetskih radova izrađenih iz zlatnih i platinskih slitina, utvrđen je znatno veći postotak otopljenih Pt iona od Au iona (32).

Postoje mnoga istraživanja kako korozivski nestabilne neplemenite slitine u kemijski agresivnoj okolini učiniti otpornijim na koroziju (33-36). Tako se dodavanjem paladija i zlata slitini povećava otpornost na koroziju Ag-Mn slitine. Dodavanjem paladija navedenoj slitini korozija se znatno više smanjuje nego dodavanjem zlata (37). Syverud i sur. (38) pokazali su *in vitro* da dodavanjem bakra i paladija slitini njezina korozivnost raste, a i njezina citotoksičnost. To potvrđuju i klinički nalazi gingivitisa oko ugrađene slitine. Wataha i Lockwood (39) su ispitujući otpornost na koroziju Au-, Ag-, Pd- i Ni-slitina dokazali da najveću postojanost na koroziju imaju Au-Pd slitine, a najmanju Au-Ag-Cu slitine.

Neplemenite slitine mogle bi postati otpornije na koroziju presvlačenjem zaštitnim slojevima (40-43).

Antikorozivni zaštitni filmovi i zubne slitine

Co-Cr slitine presvučene tankim filmom ZrO_2 pokazale su veću otpornost na koroziju i dobru kakovu vezne čvrstoće između slitine i filma, pa ih autori Hsu i Yen (44) preporučuju za širu uporabu. Na tržištu su se pojavile nove korozivski otporne amorfnе slitine koje bi također mogle imati uporabu u korozivskoj zaštiti zubnih slitina (45-47).

Pojavom korozijski otpornih amorfnih Fe-Cr-P-C slitina 1974. na tržištu su se pojavile različite amorfne korozijski otporne slitine (48, 49, 50). Istraživanja provedena na amorfnim Al-W slitinama pokazala su da te slitine imaju dobra električna i kemijska svojstva, te visoku otpornost prema kristalizaciji i promjeni temperature. Ispitivanjima u klorovodičnoj otopini i umjetnoj slini utvrđena je visoka otpornost na koroziju tih slitina koja je u korelaciji s kemijskim sastavom slitine, to jest postokom Al i W u samoj slitini. Smatra se da bi Al-W zaštitnim filmovima korozijski neoporne neplemenite zubne slitine mogle zadovoljavajuće nadomjestiti skupe plemenite slitine (51, 52).

Zaključci

Otpornost na koroziju važno je svojstvo metala prilikom njegove ugradnje u usnu šupljinu. Iz tih razloga plemenite su slitine najprikladnije za stomatološku uporabu. Iz ekonomskih razloga često se treba odlučiti za ugradnju neplemenitih slitina. Titan je zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava materijal izbora prigodom ugradnje neplemenitih slitina. Presvlačenjem neplemenitih slitina korozijski otpornim slitinama izbor neplemenite slitine mogao bi se proširiti i na druge ekonomske slitine. Istražuju se različite prevlake koje će osim antikorozivskih imati i druga odgovajuća svojstva i tako steći mogućnost za širu kliničku uporabu.

Literatura

1. PATSURAKOS A, MOBERG EL. Marginal microhardness of corrode amalgams: a comparative *in vitro* study. *Scand J Dent Res* 1990; 98: 326-35.
2. MARCUS P, OUDAR J. Corrosion mechanism in theory and practice. Hong Kong, Basel, New York: Marcel Dekker INC 1995.
3. GALIĆ N, PRSKALO K, PRPIĆ-MEHIČIĆ G, ŠUTALO J, ANIĆ I, PRESTER Lj. Toksičnost dentalnog amalgama. *Acta Stomatol Croat* 1997; 100: 243-51.
4. ORLOB I, MELLE B, LENZ E, LIEFEITH K, SHADE R. Influence of organic electrolyte components on corrosion behavior of dental alloys. The programme and abstract book of 25th annual conference of the European Prosthodontic Association Prag, 2001. Abs No 96.
5. MORENO EC, MARGOLIS HC. Composition of human plaque fluid. *J Dent Res* 1988; 67: 1181-9.
6. LIAN K, MELETIS EI. Corrosion of amalgams under sliding wear. *Dent Mater* 1996; 12: 146-53.
7. MESSER RLW, LUCAS LC. Cytotoxicity of nickel-chromium alloys: bulk alloys compared to multiple ion salt solutions. *Dent Mat* 2000; 16: 207-12.
8. ÖZDEMİR S, ARIKAN A. Effects of recasting on the amount of corrosion products released from two Ni-Cr base metal alloys. *Eur J Prosthodont Rest Dent* 1998; 16: 149-53.
9. STRIETZEL R. Eine neue Technologie zur Produktion von Dentallegierungen. *Dent Lab* 1999; 9: 1433-8.
10. FISCHER J. Biokompatibilität dentaler Legierungen. *Quintessenz Zahntech* 2000; 26: 617-32.
11. BERZINS DW, KAWASHIMA I, GRAVES R, SARKAR NK. Electrochemical characteristics of high-Pd alloys in relation to pd-Allergy. *Dent Mat* 2000; 16: 266-73.
12. ANGELLINI E. Corrosion behaviour of high palladium dental alloys. *J Appl Electrochem* 1998; 28: 6.
13. GUGLIELMINO D. Chemical corrosion to NaF of some dental metal alloys. *J Appl Electrochem* 1998; 29: 6.
14. HÄSSLER C, KROSZEWSKY K, SPITZER A. Korrosionsbeständigkeit von Stiftsumpftaufbauten. *ZWR* 1998; 107: 511-7.
15. HERMANN M, ROTTENEGGER R, TINSCHERT J, MARX R. The effect of corrosive environment on the porcelain-to-metal bond-A fracture mechanics investigation. *Dent Mat* 1992; 8: 2-6.
16. ZAK G, STRIETZEL R. Morphologische Veränderungen bei Geschiebe durch Korrosion. *ZWR* 2001; 7: 473-6.
17. FRAKER AC. Corrosion of metallic implants and prosthetic devices. Specific industries and environments, National bureau of standards, New York 1988: 1324-65.
18. LENZ E. Titan als Werkstoff für kombiniert festsitzende und abnehmbare Zahnersatz. Barlingen: Spittaverlag 1998.
19. MARINOVIĆ A, MILOŠEV I, METIKOŠ-HUKOVIĆ M. In situ elektrokemijsko istraživanje Ti₆Al₄V slitine za ortopedске implante. Zbornik sažetaka sa XV hrvatskog skupa kemičara i kemijskih inženjera, Split 1998, str. 192.
20. MARINOVIĆ A, MILOŠEV I, METIKOŠ-HUKOVIĆ M. Influence of alloying elements on corrosion behavior of Ti-Al alloys in neutral solutions containing chlorid ions. *Eurocorr* 98, D European corrosion congress Utrecht 1998, Proceedings 159-63.
21. YILMAZ H, DINCER C, DEMIREL E. Kuststoff-Metall-Verbund von gegossenem Titan und einer Cr-Ni-Legierung auf der Basis neuer Kunststoff-Metall-Verbundsysteme. *Quintessenz Zahntech* 1997; 23: 1137-41.
22. MOORMANN A. Vergleichende Untersuchungen am Titan-Keramik-Verbund. *ZWR* 1994; 103: 86-9.
23. ODA Y, OKABE T. Effect of corrosion on the strength of soldered titanium and Ti-6Al-4V alloy. *Dent Mat* 1996; 12: 167-72.
24. STRIETZEL J, VIOHL J. Das Langzeit-Korrosionsverhalten von NEM-Palladiumlegierungen und Titan in künstlichem Speichel. *Dtsch Zahnärztl Z* 1992; 47: 535-8.

25. VENUGOPLAN R, LUCAS LC. Evaluation of restorative and implant alloys galvanically coupled to titanium. *Dent Mat* 1998; 14: 165-72.
26. KAREN MI. Anodic polarization behavior of Ti-ni and ti-6Al-4V in simulated physiological solutions. *J Dent Res* 1980; 59: 1590-5.
27. MEYER JM, RECLARU L. Electrochemical determination of the corrosion resistance of noble dental casting alloys. *J. Mat Sci -Mat in Medicine* 1995; 6: 534-40.
28. LISON D, BUCHET JP, HOET P. Toxicity of tungsten. *The Lancet* 1997; 349: 59-61.
29. PARIENTE JL, BORDENAVE I, BAREILLE R, OHAYON-COURTES C, BAQUEY C, GAILLOU M. *In vitro* cytocompatibility of radio-opacifiers used in ureteral endoprosthesis. *Biomaterials* 1999; 20: 523-7.
30. VAN WACS, LUTZ F. Elektrogalvanismus in der Mundhöhle. *Schweiz Monatsschr Zähne* 1989; 99: 203-7.
31. STRIETZEL R. Vergleich der Metallionenaufnahme durch Nahrung und Korrosion von Dentallegierungen. *ZWR* 1998; 107: 356-62.
32. HUGGER A, BEGEROW J, DUNEMANN L, STUTTGEN U. Bestimmung von Platin-/Gold-Legierungsbestandteilen im Urin bei Eingliederung edelmetallhaltiger Dentallegierungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 2000; 4: 268-71.
33. A. MARINOVIĆ, M. METIKOŠ-HUKOVIĆ, A. JESIH. Primjena površinom pojačane Ramanove spektroskopije u istraživanju korozije. Zbornik sažetka sa XV hrvatskog skupa kemičara i kemijskih inženjera. Split 1998; 163.
34. GRUBAČ Z, METIKOŠ-HUKOVIĆ M, RADIĆ N, TONEJC A, STUBIČAR M. Nove amorfnе korozijski otporne slitine. Zbornik sažetaka sa XVI hrvatskog skupa kemičara i kemijskih inženjera. Split 1999; 245.
35. CAI Z, VERMILYEA SG, BRANTLEY WA. *In vitro* corrosion resistance of high-palladium dental casting alloys. *Dent Mat* 1999; 15: 202-10.
36. TURPIN YL, TARDIVEL RD, TALLEC A, MENN AC. Corrosion susceptibility of titanium covered by dental cements. *Dent Mat* 2000; 16: 57-61.
37. KAWASHIMA I, BERZINS DW, SARKAR NK, OHNO H. Corrosion of three experimental AgMn- based casting alloys. *Dent Mat* 1998; 14: 448-52.
38. SYVERUD M, DAHL JE, HERO H, MORISBAK E. Corrosion and biocompatibility testing of palladium alloy casting. *Dent Mat* 2001; 17: 7-13.
39. WATAHA JC, LOCKWOOD PE. Release of elements from dental casting alloys into cell-culture medium over 10 months. *Dent Mat* 1998; 14: 158-63.
40. BRAUNER H. Corrosion resistance and biocompatibility of physical vapour deposition coatings for dental applications, *Surface & Coating Technology*, 1993; 62: 618-25.
41. KOLA PV, DANIELS S, CAMERON DC, HASHMI MSJ. Magnetron sputtering of TiNi protective coatings for medical applications. *J Mater Processing Technology* 1996; 56: 442-30.
42. DOBEK J, MROWEC S, DANIELOWSKI K. New amorphous alloys resistant to high temperature corrosion. *Mat Sci and Eng* 1994; 182: 1099-103.
43. HASLINAKA K. Recent studied of chemical properties of amorphous alloys. *Mat Sci and Eng* 1991; 33: 22-5.
44. HSU HC, YEN SK. Evaluation of metal ion release and corrosion resistance of ZrO₂ thin coatings on the dental Co-Cr alloys. *Dent Mat* 1998; 14: 339-46.
45. McRORY PV, COMBE EC, PIDDOCK. Magnetron sputtering thin coatings on unbased ceramic. *Dent Mat* 1998; 14: 72-9.
46. RADIĆ N, TONEJC A, MILUN M, PERVAN P, IVKOV J, STUBIČAR M. Preparation and structure of Al-W thin films. *Thin Solid Films* 1998; 317: 96-9.
47. METIKOŠ-HUKOVIĆ M, RADIĆ N, GRUBAČ Z, TONEJC A. Recent progress in corrosion resistant amorphous alloys. Aachen: Proceedings of Eurocorr 99, 1999.
48. H YOSHIOKA, KAWASHIMA A, ASAMI K, HASHIMOTO K. Corrosion resistant amorphous alloys. *Corros Sci* 1990; 30: 349-51.
49. HASHIMOTO H, PARK PY, KIM JH YOSHIOKA H, MITSUI H, AKIYAMA E, HABAZAKI H, KAWASHIMA A, ASAMI K, GRZESIK Z. Recent progress in corrosion-resisted metastable alloys. *Mat Sci and Eng* 1995; 198: 1-10.
50. RADIĆ N, GREATA B, GRACIN D, CAR T. Preparation and structure of Cu-W thin films. *Thin Solid Films* 1993; 228: 225-8.
51. POLJAK-GUBERINA R, MARINOVIĆ A, RADIĆ N, METIKOŠ-HUKOVIĆ M, ČATOVIĆ A, JEROLIMOV V. Corrosion resistance of Al-W amorphous alloys in the artificial saliva. The proceedings of the European prosthodontic Association 1999; 23: 25.
52. POLJAK-GUBERINA R. Korozija i dentalne slitine. *Medix* 2001; 36: 117-8.