

# Pasivnost nekih zubnih materijala u Ringerovoj otopini

Anita Begić  
Jadranka Malina  
Prosper Matković

Metalurški fakultet  
Sveučilišta u Zagrebu

## Sažetak

U ovome radu ispitana je korozijska otpornost dviju eksperimentalnih zubnih slitina, Co-Cr-Mo i Co-Cr-Ni, jedne komercijalne Co-Cr-Mo (Wironit®) slitine, titana i Ag-amalgama (Permite®) u Ringerovoj otopini. Na osnovi elektrokemijskih mjerenja određen je relevantni pokazatelj lokalne korozije - piting potencijal  $E_{pit}$ , pri kojem nastaje proboj pasivnoga sloja i pojava lokalne korozije. Vršnom materijala prema piting potencijalu pokazalo se da je korozijski najstabilniji čist titan, slijede ga komercijalna slitina Wironit®, te Co-Cr-Mo i Co-Cr-Ni slitine, a amalgam se je pokazao najmanje otpornim u ispitnim uvjetima koji oponašaju medij usne šupljine.

Ključne riječi: pasivnost, zubni materijali, Ringerova otopina, korozijska otpornost, lokalna korozija.

Acta Stomat Croat  
2003; 251-256

IZVORNI ZNANSTVENI  
RAD  
Primljeno: 12. lipnja 2003.

Adresa za dopisivanje:

Anita Begić  
Metalurški fakultet  
Aleja narodnih heroja 3  
44103 Sisak  
Tel: 044 533 379  
E-mail:  
malina@siscia.simet.hr

## Uvod

Slitine koje se upotrebljavaju u stomatologiji danomice su izložene promjenjivim uvjetima oralne sredine, a ona praktički stvara idealne uvjete za nastanak korozije i kemijske dezintegracije većine materijala (1). Materijali koji se ugrađuju kao usadci morali bi biti otporni na trošenje, kemijski neosjetljivi prema mnogobrojnim lužnatim i kiselim sastojcima hrane, te prema oralnim tekućinama.

Ako materijali koji se upotrebljavaju u stomatološkoj praksi nisu otporni na otapanje u usnoj šupljini, nastali produkti (ioni itd.) štetno djeluju na tkivo i uzrokuju patološke promjene (2). Utjecaji metalnih proteza odražavaju se na ostalim zubima, na sluznici usne šupljine ili čak na udaljenim organima. Na ostalim zubima nastaju oštećenja time što proteza stvara uvjete za nastanak karioznih defekata ili parodontoznih procesa.

Za protetske radove najčešće se rabe slitine srebra, zlata, kroma, kobalta, nikla, molibdena, željeza

i ugljika u različitim kombinacijama (3). Zubne slitine morale bi imati optimalan odnos tvrdoće i žilavosti, što znači da ni prevelika tvrdoća nije uvijek poželjna (4). Na primjer, slitina željeza i ugljika, tj. čelik, nije prikladna za izradbu fiksnih protetskih radova, jer zbog svoje prevelike tvrdoće abradira prirodne zube u suprotnoj čeljusti.

Co-Cr slitine zbog svoje visoke čvrstoće, tvrdoće i žilavosti, te korozijske otpornosti i biomedicinske prihvatljivosti, imaju široku uporabu u stomatologiji i medicini za izradbu različitih nadomjestaka (5). No nedostatak tih slitina je mala kovkost i moguća kancerogenost (6). Naime, postoji mogućnost da se zbog korozije Co-Cr slitina otpuštaju štetni produkti, koji onda unutar tijela izazivaju zdravstvene probleme. Osim toga, zna se npr. da kobalt izaziva anemiju, tako što inhibira apsorpciju željeza u krv, a krom uzrokuje smetnje u funkciji središnjega živčanog sustava.

Moglo bi se reći da u uvjetima usne šupljine sve kovine više ili manje korodiraju, pa je sprječiti ko-

roziju nemoguća zadaća. Jedino očito rješenje toga problema jest reducirati količinu korozije, to jest korozijskih produkata, uporabom vrsnijih materijala, kao što je npr. titan, kojega korozija, koliko je poznato, ne stvara štetne učinke unutar tijela (7). Pokazalo se da je titan biokompatibilan, elastičan i korozijski otporan materijal te je zato prihvatljiv za zubne i ortopedske usadke (8). Kao visokočvrsta biomedicinska titanska slitina najčešće se upotrebljava Ti-6Al-4V slitina. No, ustanovljeno je da vanadij, kao sastavnica te slitine, ima razmjerno jaku citotoksičnost (9). Naime, korozivna reakcija je neiz-

skog fakulteta te komercijalni uzorci čistoga titana, Wironita® (Bego, Bremen, Njemačka) i Ag-amalgama Permite® (Southern Dent. Industries Ltd, Australija). Kemijski sastav ispitanih uzoraka naveden je u Tablici 1.

Eksperimentalni uzorci Co-Cr-Mo i Co-Cr-Ni dobiveni su taljenjem uz zaštitnu atmosferu argona i lijevanjem u bakrenu kokilu. Uzorak Co-Cr-Mo naknadno se toplinski obrađivao kako bi se uklonila rezidualna naprezanja. Toplinska obradba sastojala se od dvosatnoga zagrijavanja u ampuli s argonom pri 950°C i hlađenja na zraku do sobne temperature.

Tablica 1. Kemijski sastav (tež. %) ispitanih zubnih materijala

Table 1. Chemical composition (weight %) of examined dental materials

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

bježna kada je metalni materijal duže vremena izložen tjelesnim tekućinama. Budući da Ti-6Al-4V slitina sadrži i vanadij, a on nadražuje sluznicu respiratornih organa i šteti krvotoku, razvijena je nova slitina titana tako što je vanadij zamijenjen niobijem kao trećom sastavnicom. Ustanovljeno je da dobivena slitina Ti-6Al-7Nb pokazuje mnogo manju citotoksičnost, veću duktilnost i korozivnu otpornost od Ti-6Al-4V slitine.

Korozivna otpornost zubnih materijala može se utvrditi prema različitim kriterijima. U ovome radu ispitana je korozivna otpornost titana, Co-Cr slitina i Ag-amalgama u Ringerovoj otopini. Kakvoća kovine procijenjena je na osnovi piting potencijala  $E_{pit}$ , pri kojem prestaje zaštitno djelovanje pasivnoga sloja i počinje piting korozija.

## Materijali i metode

U radu su upotrijebljeni eksperimentalni uzorci Co-Cr-Mo i Co-Cr-Ni pripremljeni u elektrolyučnoj peći Laboratorija za fizikalnu metalurgiju Metalur-

Mjerenja su izvedena *in vitro*, u radnome mediju Ringerove otopine (10). Otopina je za vrijeme mjerenja bila aerirana (protok zraka 30 l/h), a pH je iznosio 8,0 pri 37°C. Ta je otopina odabrana zbog toga što svojim kemijskim sastavom odgovara fluidima u ljudskom organizmu te tako oponaša medij usne šupljine.

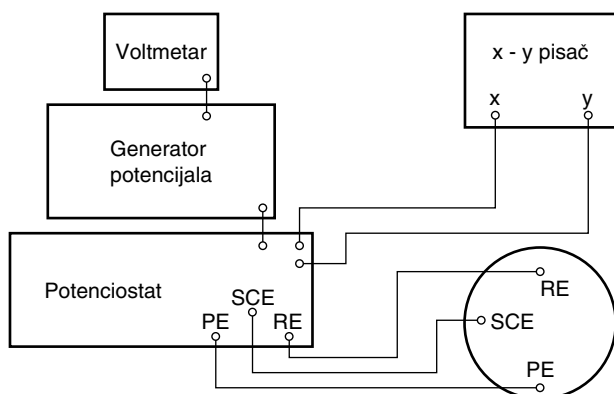
U ovom su radu ispitivanja korozivne otpornosti provedena metodom cikličke anodne polarizacije od  $E_{kor}$  do +1200 mV u odnosu prema zasićenoj kalomel elektrodi (SCE) i natrag, uz brzinu promjene potencijala  $dE/dt = 2$  mV/s na potenciostatskom uređaju tipa Wenking 68FR0.5 (Slika 1).

Ciklička anodna potenciodinamička polarizacija izvedena je sa svrhom da se iz polarizacijskih krivulja odrede karakteristični parametri piting potencijal  $E_{pit}$ , potencijal repasivacije  $E_{rep}$  i potencijal histereze  $E_{his}$ .

Lokalna korozija (piting) nastala anodičkim stimulacijskim postupkom može se zaustaviti ponovnim pasiviranjem za vrijeme povratnoga polarizacijskog procesa. Takvu pojavu repasivacije prati

Slika 1. Shema uređaja za potenciodinamička polarizacijska mjerenja

Figure 1. Scheme of equipment for potentiodynamical polarization measurements



Legenda / Legend:

PE - platinska protuelektroda / eng.

RE - radna elektroda / eng..

SCE - referentna elektroda - zasićena kalomel elektroda / eng.

smanjenje struje pa se na cikličkim polarizacijskim krivuljama pojavljuje histerezna petlja. Potencijal kod kojeg se anodička histerezna petlja zatvara označava se kao potencijal repasivacije (zaštitni potencijal). Potencijal histereze  $E_{\text{his}}$  također je korozijski važan parametar, a izražava se kao:  $E_{\text{his}} = E_{\text{pit}} - E_{\text{rep}}$ .

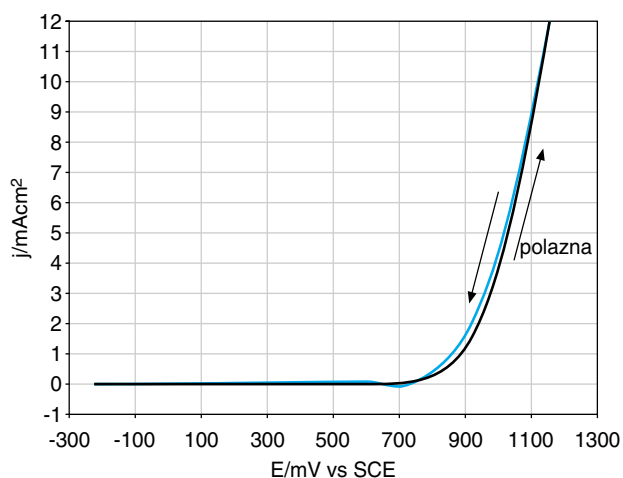
Mjerenja su se izvodila pri stalnoj temperaturi u troelektrodnoj staklenoj ćeliji dvostrukih stijenki koja se sastojala od radne elektrode, referentne elektrode (SCE) i protuelektrode (platinska mrežica). Neposredno prije svakoga korozijskog ispitivanja radna površina elektrode brusila se abrazivnim papirima No. 400, 500 i 600, a zatim ispirala destiliranom vodom i odmaščivala u alkoholu. Budući da pri mjerenju potencijala nastaju pogriješke zbog omskoga pada napona u elektrolitu, na elektrolitičkom ključu referentne elektrode uporabljen je kapilarni nastavak (Lugginova kapilara). Kapilarni je nastavak bio 2-3 mm udaljen od radne površine elektrode i omogućavao je da se smanje spomenute pogriješke. Mjerenje je počinjalo uranjanjem uzorka u radnu otopinu, nakon čega se uspostavljala stabilizacija u trajanju od 30 minuta. Pošto se uspostavilo stacionarno stanje, polarizacijsko mjerenje započinjalo je očitavanjem mirujućeg potencijala  $E_{\text{mir}}$  (kod otvorenoga strujnog kruga) na potenciostatu. Očitani se potencijal nakon toga kompenzirao s pomoću nezavisnoga galvanskog izvora ugrađenog unutar po-

tenciostata. Polarizacija elektrode izvodila se je generatorom potencijala (Wenking scanning potentiometer SMP72), koji može kontinuirano povećavati/smanjivati potencijal na elektrodi. Trenutačni potencijal elektrode pratio se je na preciznom potenciometru (Wenking PPT70), a rezultati potenciodinamičkog mjerenja iscrtavali su se u realnome vremenu na dvokoordinatnom pisalu (Servogor XY BBC Goerz). Za svaki uzorak izvedena su najmanje tri polarizacijska mjerenja, a za obradbu se je uzimala njihova srednja vrijednost. Svi potencijali izraženi su u odnosu prema zasićenoj kalomel elektrodi.

## Rezultati

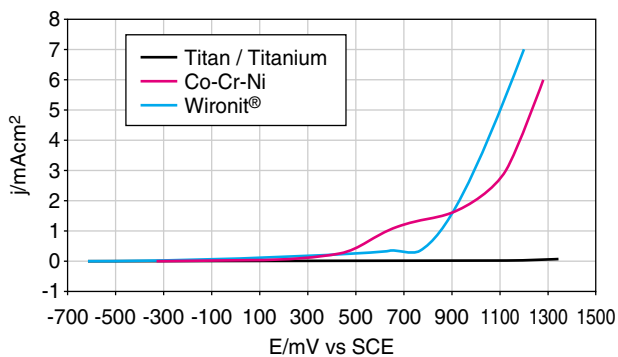
Kemijska stabilnost ispitanih materijala zasniva se na pasivnom, spontano formiranom površinskom sloju. No zbog adsorpcije kloridnih iona iz Ringerove otopine nastaje proboj zaštitnoga filma i pojava pitinga. Na dobivenim cikličkim voltamogramima to se zapaža kao izrazit porast struje anodne polarizacije (Slike 2-4). Pritom je, radi preglednosti, povratna krivulja prikazana samo na slici 2 za uzorak Co-Cr-Mo.

Kod potencijala pitinga  $E_{\text{pit}}$  nastaje proboj pasivnoga sloja i lokalna korozija, što se opaža naglim porastom struje. Kako je na koroziju otporniji onaj materijal koji ima viši napon pojave pitinga,  $E_{\text{pit}}$  se



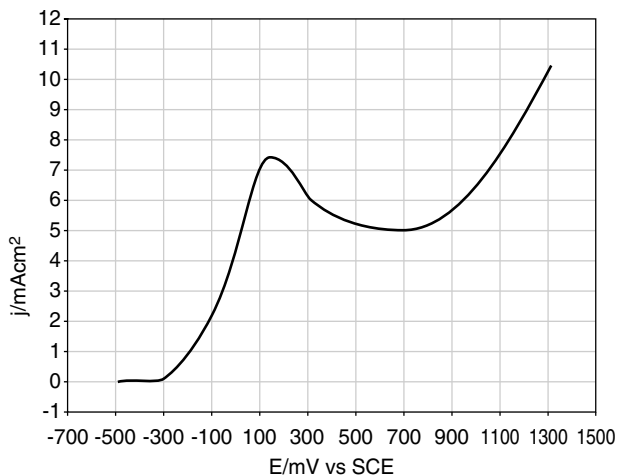
Slika 2. Anodna polarizacijska krivulja Co-Cr-Mo slitine ispitane u aeriranoj Ringerovoj otopini pri 37°C

Figure 2. Anodic polarization curve of Co-Cr-Mo alloy examined in aerated Ringer's solution at 37°C



Slika 3. Anodne polarizacijske krivulje titana, Co-Cr-Ni slitine i Wironita<sup>®</sup> ispitanih u aeriranoj Ringerovoj otopini pri 37°C

Figure 3. Anodic polarization curves of titanium, Co-Cr-Ni alloy and Wironit<sup>®</sup> examined in aerated Ringer's solution at 37°C



Slika 4. Anodna polarizacijska krivulja Permitema<sup>®</sup> ispitano u aeriranoj Ringerovoj otopini pri 37°C

Figure 4. Anodic polarization curve of Permitema<sup>®</sup> examined in aerated Ringer's solution at 37°C

upotrebljava kao jedan od kriterija za usporedbu među zubnim materijalima. Vrijednosti određene iz krivulja cikličke anodne polarizacije prikazane su u Tablici 2.

## Rasprava

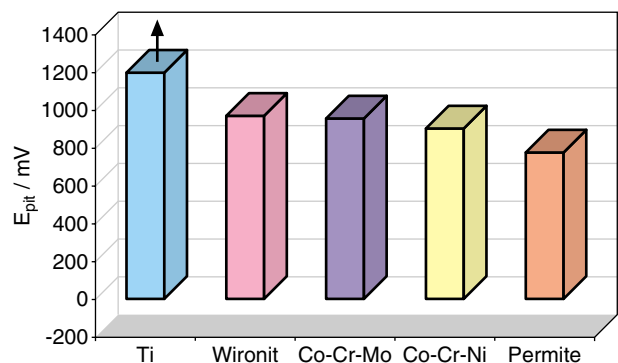
Izvanredna biokompatibilnost titana povezana je sa svojstvima površine koja je u doticaju s biološkom okolinom, to jest sa stabilnim pasivnim oksidnim slojem koji se stvara na površini. Prirodni oksidni

Tablica 2. Usporedni pregled elektrokemijskih parametara zubnih materijala

Table 2. Comparative survey of electrochemical parameters of dental materials

Uzorak / Sample	$E_{kor}$ [mV]	$E_{pit}$ [mV]	$E_{rep}$ [mV]	$E_{his}$ [mV]
Titan / Titanium	-340	>1200	1100	>100
Wironit <sup>®</sup>	-460	965	885	80
Co-Cr-Mo	-230	954	775	179
Co-Cr-Ni	-660	888	610	278
Permitema <sup>®</sup>	-560	770	625	145

sloj na komercijalnom čistom titanu pretežno se sastoji od oksida  $TiO_2$  s manjom količinom  $Ti_2O_3$  i  $TiO$  (11).  $TiO_2$  osigurava korozijsku otpornost titana u stacionarnim uvjetima te se zato često ističe da titan nije podložan piting i/ili pukotinskoj koroziji (12). Tako se i u ovome radu među ispitanim materijalima najboljim pokazao titan. Kod njega nije zapažena pojava pitinga u području od  $E_{kor}$  do +1200 mV vs SCE (Slika 5). Takva iznimna korozijska otpornost titana dobivena je zbog ekstremno stabilnoga pasivnog sloja u Ringerovoj otopini. Termodinamička stabilnost i inertnost toga sloja na titanu imaju zaštitnu ulogu u korozijskom procesu.



Slika 5. Piting potencijal ispitanih zubnih materijala

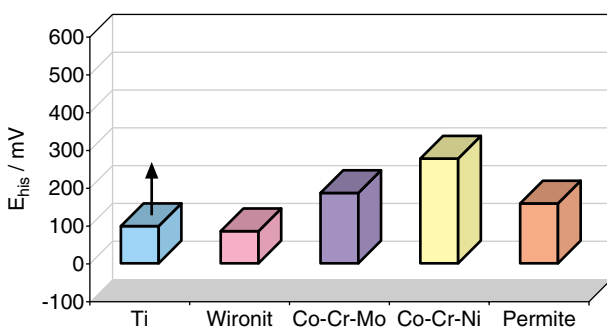
Figure 5. Breakdown potential of investigated dental materials

Wironit<sup>®</sup> je po korozijskoj otpornosti na drugome mjestu, a slijede je Co-Cr slitine i Ag-amalgam. Otpornost na koroziju Co-Cr eksperimentalnih slitina određena je njihovim kemijskim sastavom. Iz literature je poznato (13) da kobalt pridonosi dobrim mehaničkim svojstvima te smanjuje viskozitet slitine (kod izradbe odljevaka). Krom pridonosi kemijskoj

stabilnosti i postojanosti slitine, dok molibden također povoljno utječe na kemijsku stabilnost, povećava elastičnost slitine te na sebe veže višak ugljika koji, stvarajući pritom molibden-karbid ( $\text{Mo}_6\text{C}$ ), povećava krhkost slitine. Osim toga, poznato je da Wironit® i ostale Co-Cr slitine imaju nehomogenu, djelomice eutektičku mikrostrukturu koja upućuje na dobru korozijsku otpornost (14). Međutim, u ovome radu dobivena je manja korozijska otpornost Co-Cr-Ni slitine, što upućuje na slabija svojstva pasivnoga sloja kao posljedice negativnog utjecaja nikla u kemijskom sastavu. Na osnovi navedenog može se zaključiti da nije poželjno upotrebljavati Co-Cr-Ni slitine u usnoj šupljini jer imaju veću sklonost prema koroziji od Co-Cr-Mo slitina. Osim kobalta, kroma i molibdena Wironit® sadrži još ugljik, silicij i mangan, što omogućuje da se stvara karbid. Osim što povećavaju tvrdoću slitine, karbidi mogu utjecati i na korozijsku otpornost (15, 16).

Najmanje otpornim materijalom pokazao se je Ag-amalgam Permite®, što potvrđuje najniži iznos piting potencijala. Takve polarizacijske značajke u Ringerovoj otopini mogle su se očekivati jer je poznato da su zubni amalgami višefazni materijali s kompleksnom metalografskom strukturom (14). Metalnu matricu tvore najčešće tri čvrste faze  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  i  $\text{Sn}_8\text{Hg}$ , od kojih svaka pridonosi korozijskoj reakciji u agresivnom mediju usne šupljine (17-20) pa nastaje otpuštanje žive. Prema mnogim istraživanjima (21-26) postojanje žive u ljudskom organizmu znatno povećava zdravstveni rizik.

Uspoređujući potencijale histereze  $E_{\text{his}}$  (Slika 6), vidljivo je da najužu histereznu petlju ima uzorak Wironit®, a najširu Co-Cr-Ni slitina. Poznato je da uža histerezna petlja znači veću otpornost na koro-



Slika 6. Potencijal histereze ispitanih zubnih materijala  
Figure 6. Hysteresis potential of investigated dental materials

ziju, što ovdje nije slučaj ako se materijali rangiraju s obzirom na  $E_{\text{pitt}}$ . Uzrok tome je kompleksan i nije posebno ispitan, ali se zna (27-30) da širina petlje može biti izazvana promjenom površine za vrijeme anodne polarizacije, sporom difuzijom  $\text{Me}^{z+}$  - iona ili  $\text{H}^+$  - iona iz prve polarizacije, te nekom drugom vrstom lokalne korozije, kao što je ona po granicama zrna ili između faza. Zato još jedanput treba istaknuti da je kriterij za određivanje korozijske otpornosti prema piting potencijalu mnogo pouzdaniji, a on je i primijenjen u ovome radu.

## Zaključci

1. Metodom potenciodinamičke polarizacije određene su korozijske značajke dviju eksperimentalnih Co-Cr-Mo i Co-Cr-Ni slitina te uspoređene s relevantnim vrijednostima jednoga komercijalnog Co-Cr-Mo uzorka (Wironit®), titana i Ag-amalgama (Permite®).
2. Kako se upotreba većine biomedicinskih slitina temelji na postojanju površinskoga pasivnog sloja koji ima svojstvo kontrole nepoželjnog otapanja metalne osnove, u ovom je radu korozijska otpornost procijenjena na osnovi piting potencijala pri kojem nastaje proboj pasivnoga sloja i pojava piting korozije.
3. Iznimno velika korozijska otpornost titana izmjerena je zbog stabilnoga pasivnog sloja  $\text{TiO}_2$  u Ringerovoj otopini, a za dobru korozijsku otpornost Co-Cr-Mo i Co-Cr-Ni slitina te Wironita® odgovoran je kemijski sastav.
4. Najniži piting potencijal pokazao je amalgamski preparat Permite®.
5. Pokazalo se da piting potencijal može poslužiti kao pouzdan kriterij za vrjednovanje ispitivanih uzoraka i za selekcioniranje zubnih materijala koji svojim sastavom osiguravaju dobru korozijsku otpornost.

## Literatura

1. RINČIĆ N, ČELEBIĆ A, BAUČIĆ I, STIPETIĆ J, PROHIĆ E, MIKO S. Otpuštanje iona iz bazne Co-Cr-Mo slitine *in vitro* u fosfatni pufer pH 6,0. Acta Stomatol Croat 2003; 37: 5-11.

2. GRMEK M. D, ed. Medicinska enciklopedija; sv. 5. Zagreb: Leksikografski zavod "Miroslav Krleža"; 1970.
3. VODOPIVEC F. Kovine in zlitine. Ljubljana: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije; 2002.
4. GRKOVIĆ B, TEODOSIJEVIĆ M. Zubotehnički materijali. 1. st ed. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva; 1989.
5. MATKOVIĆ P, MATKOVIĆ T, MALINA J. Svojstva biomedicinskih Co-Cr-Mo slitina. Metalurgija 1998; 37: 15-9.
6. URL: [www.corrosion-doctors.org/Implants/Corrosion.htm](http://www.corrosion-doctors.org/Implants/Corrosion.htm), Corrosion of Implant Materials; 2002.
7. POLMEAR JJ. Light alloys. London: Arnold; 1995.
8. SHIRKANZADEH M. Nanoporous alkoxy-derived titanium oxide coating: a reactive overlayer for functionalizing titanium surface. J Mater Sci Mater Med 1998; 9: 355-62.
9. KOBAYASHI E, WANG TJ, DOI H, YONEYAMA T, HAMANAKA H. Mechanical properties and corrosion resistance of Ti-6Al-7Nb alloy de
13. KNEZOVIĆ-ZLATARIĆ D, NEMET M, BAUČIĆ I. Laboratorijski postupci izradbe jednokomadnog metalnog odljeva djelomične proteze. Acta Stomatol Croat 2003; 37: 85-94.
14. BEGIĆ A, MALINA J, MATKOVIĆ T. Usporedba korozivskih svojstava nekih zubnih slitina u Ringerovoj otopini. Metalurgija 2004; [In press].
15. MONTERO-OCAMPO C, JUAREZ R, SALINAS RODRIGUEZ A. Effect of Fcc-Hcp phase transformation produced by isothermal aging on the corrosion resistance of a Co-27Cr-5Mo-0.05C alloy. Metall Mater Trans A 2002; 33A: 2229-35.
16. VANDAMME NS, WAYMAN BH, TOPOLESKI LDT. Wear behaviour of carbide coated Co-Cr-Mo implant alloy. J Mater Sci Mater Med 2003; 14: 47-53.
17. WESTERHOFF B, DARWISH M, HOLZE R. A comparative study of the electrochemical corrosion behaviour of dental amalgams. J Appl Electrochem 1992; 22: 1142-6.
18. LUSSI A. Mercury release from amalgam into saliva: An *in vitro* study. Schweiz Monatsschr Zahnmed 1993; 103: 722-7.
19. ŠTEFANOVIĆ D, ed. Tehnička enciklopedija; sv. 13. Zagreb: Leksikografski zavod "Miroslav Krleža"; 1997.
20. MARQUEZ JA, MURRELE, AGÜERO V. A study of alternative metal particle structures and mixtures for dental amalgams based on mercury additions. J Mater Sci Mater Med 2000; 11: 469-79.
21. MAREK M. The effect of tin on the corrosion behaviour of the Ag-Hg phase of dental amalgam and dissolution of mercury. J Dent Res 1990; 69: 1786-90.
22. MAREK M. Interactions between dental amalgams and the oral environment. Adv Dent Res 1992; 6: 100-9.
23. MAREK M. The effect of electrode potential on the release of mercury from dental amalgam. J Dent Res 1993; 72: 1315-9.
24. BERGLUND A. A study of the release of mercury vapor from different types of amalgam alloys. J Dent Res 1993; 72: 939-946.
25. LICHTENBERG H. Mercury vapor in the oral cavity in relation to the number of fillings and chronic mercury poisoning. J Orthomolec Med 1996; 11:
26. BOYER DB. Mercury vaporization from corroded dental amalgam. Dent Mater 1998; 4: 89-93.
27. DEAN SW. Electrochemical methods of corrosion testing. In: BABOIAN R, ed. Electrochemical techniques for corrosion. 1. st ed. Houston: NACE; 1978: 52-60.
28. BABOIAN R. Predicting galvanic corrosion using electrochemical techniques. In: BABOIAN R, ed. Electrochemical techniques for corrosion. 1. st ed. Houston: NACE; 1978: 73-8.
29. SYRETT BC. The application of electrochemical techniques to the study of corrosion of metallic implant materials. In: BABOIAN R, ed. Electrochemical techniques for corrosion. 1. st ed. Houston: NACE; 1978: 93-100.
30. SILVA R, BARBOSA MA, VILAR R, CONDE O, DA CUNHA BELO M, SUTHERLAND I. Electrochemical studies of laser-treated Co-Cr-Mo alloy in a simulated physiological solution. J Mater Sci Mater Med 1994; 5: 353-6.