

Maciej HAJDUGA, Akademia Techniczno-Humanistyczna, Bielsko-Biała

Aldona KALUKIN, Akademia Techniczno-Humanistyczna / Laboratorium Protetyczne,
Bielsko-Biała / Sędziszów Małopolski

Bolesław KALUKIN, Akademia Techniczno-Humanistyczna / Laboratorium Protetyczne,
Bielsko-Biała / Sędziszów Małopolski

ODPORNOŚĆ KOROZYJNA STOPÓW METALICZNYCH NA BAZIE KOBALTU W OBECNOŚCI PŁYNU USTROJOWEGO

Streszczenie. Lokalizacja w organizmie ludzkim metali i ich stopów, może wiązać się z inicjacją zjawisk korozyjnych. W przypadku konieczności zastosowania różnych materiałów metalicznych, ich skład chemiczny powinien być zbliżony.

Z uwagi na fakt, iż materiały metaliczne są poddawane przeróbce termicznej – odlewaniu, potencjały generowane pomiędzy nimi mogą się zmieniać.

Celem pracy jest określenie sposobu doboru stopów protetycznych, minimalizującego możliwość wystąpienia zjawisk korozyjnych.

Zakres pracy obejmuje przeprowadzenie badań:

- pomiary SEM materiałów w stanie dostawy oraz odlewów
- badania metalograficzne materiałów po przeprowadzeniu pomiarów SEM

I. WSTĘP

Korozja jest reakcją chemiczną pomiędzy metalami a, ich otoczeniem, w wyniku której powstają nowe związki tych metali. Jest to zjawisko niepożądane, mogące zniszczyć strukturę i estetykę stopu jak również doprowadzić do osłabienia całości konstrukcji. Jedną z jej typów występujący w jamie ustnej to korozja wodna. Jest to zjawisko elektrochemiczne [1].

W środowisku jamy ustnej występować może w przypadku zastosowania metalicznych uzupełnień protetycznych, które stanowią elektrody, zaś ślina elektrolit. Zawarte w ślinie węglany, kwasy węglowe, fosforany i chlorki oraz enzymy orientują jej pH w kierunku słabo kwasowego. Pod wpływem procesów fermentacji odczyn kwaśny rośnie, co sprzyja reakcji korozyjnej, a nowe porcje śliny stale odświeżają elektrolit. Sytuacja technologiczna, która wymusza zastosowanie różnych stopów jest wysoce niekorzystna. Chcą zminimalizować szkodliwy wpływ takiego układu powinno się stosować tworzywa metaliczne o zbliżonym składzie chemicznym [2, 3].

W pracy przedstawiono wyniki badań, dotyczące zestawienia dwóch stopów protetycznych, z których jeden przeznaczony jest do wykonawstwa protez śluzówkowo-ozębnowych z metaliczną konstrukcją klamer i łączników (szkieletowych), a drugi do sporządzania podbudów koron i mostów.

2. BADANIA WŁASNE

Materiały przeznaczone do badań wyprodukowane zostały przez firmę SHERA. Ich skład chemiczny i cechy użytkowe zestawiono w tabelicy 1 [4].

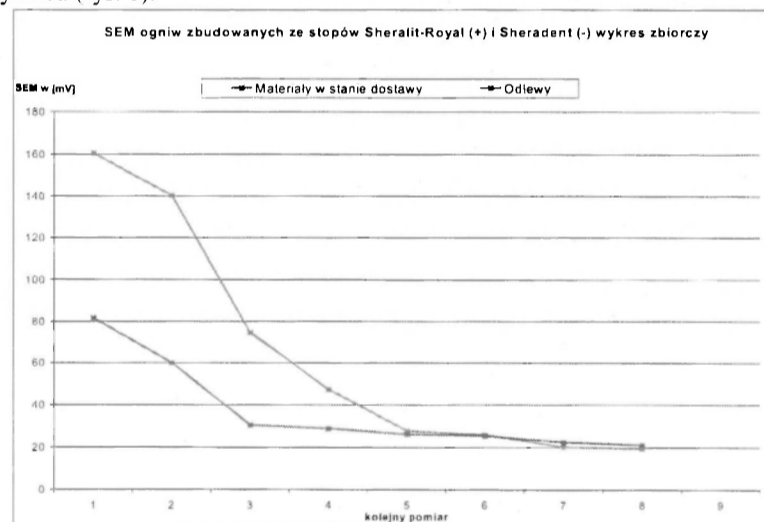
Tablica 1. Nazwy, cechy użytkowe i skład chemiczny materiałów użytych do badań

Nazwa stopu protetycznego	Przeznaczenie technologiczne	Skład chemiczny w wagowych %
Sheralit-Royal	Protezy "szkieletowe"	Co - 64-66, Cr - 28-29, Mo - 6, Mn - 0.4, C - 0.5, Si - 0.3-0.7
Sheradent	Korony i mosty protetyczne	Co - 67, Cr - 21, Mo - 6, W - 6

W planowanym leczeniu protetycznym może zająć konieczność odbudowania koron pojedynczych zębów uzupełnieniem stałym, a większych braków z zastosowaniem tzw. protez szkieletowych. Charakter technologiczny produkcji takich uzupełnień wymaga odpowiedniego doboru materiałów pod względem funkcji pełnionej w jamie ustnej i związanych z nią czynników mechanicznych. Stąd brak możliwości zastosowania jednego stopu. Poddano więc pomiarowi ogniwo galwaniczne zbudowane z ww. materiałów zanurzonych we wspólnym elektrolicie, który stanowił płyn wieloelektrolitowy. Dobór środowiska podyktowany był przeznaczeniem płynu do wlewów dożylnych, czyli stanowiącego naturalne środowisko organizmu ludzkiego. Przygotowano dwa zestawy badawcze:

1. Sheralit-Royal + Sheradent – materiały w stanie dostawy
2. Sheralit-Royal + Sheradent – odlewy uzyskane metodą odśrodkową.

Każdy z nich przetrzymywano w elektrolicie o ustabilizowanej temperaturze w zakresie $38\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ przez okres 24 godziny z ciągłym pomiarem napięcia prądu. Wyniki zestawiono w formie wykresu (rys. 1).



Rys. 1. Zestawienie pomiarów SEM badanych stopów protetycznych

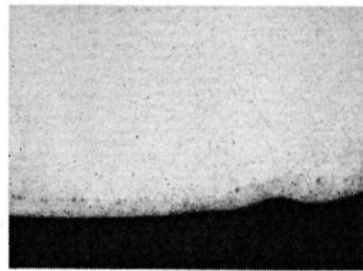
Zestawiając ogniwa zawsze działano według klucza, iż Sheralit-Royal podłączano do dodatniego gniazda miernika, a Sheradent do ujemnego. Otrzymywano dodatni wynik pomiaru. Nie można jednak generalnie przypisać zjawisk elektrochemicznych do konkretnego

Odporność korozyjna stopów metalicznych na bazie kobaltu w obecności płynu 41
stopu, ponieważ na każdym z materiałów mogły występować tak obszary anodowe jak i katodowe, zaś otrzymana SEM ogniwa była tylko średnim wynikiem tych wszystkich reakcji.

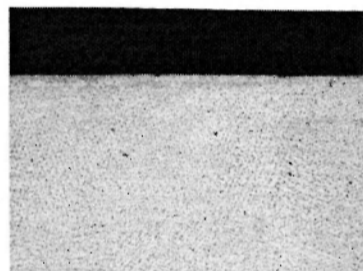
Po zakończonych pomiarach siły elektromotorycznej wszystkie próbki zainkludowano orientując je względem osi, elementami poddanymi wcześniej wpływom korozyjnym. Dokonano szlifowania oraz polerowania i trawienia. Następnie poddano obserwacji przy użyciu metalograficznego mikroskopu świetlnego.

Korozja materiału jest procesem zachodzącym na granicy faz z roztworem ciekłym lub gazowym [2], stąd szczególnym zainteresowaniem objęto powierzchnię i obszar przypowierzchniowy badanych preparatów. Użyte stopy mają status biomateriałów, co z definicji powinno ograniczyć zjawiska korozyjne. Biostopom stosowanym w protetyce dentystycznej celowo nadawana jest struktura austenityczna [3,5]. Dlatego ważnym czynnikiem wpływającym na odporność korozyjną jest zastosowana technologia odlewnicza, jak również kompozycja dodatków stopowych. Istotna jest również aktywność termodynamiczna, mająca ścisły związek z potencjałem chemicznym, a co za tym idzie z dążnością do reaktywności na granicy faz [6].

W materiale Sheralit-Royal, tak w stanie dostawy jak i odlewie zaobserwowano zmiany w strukturze okolicy przypowierzchniowej (rys. 2 i 3).

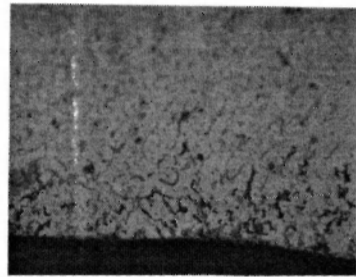


Rys. 2. Struktura stopu Sheralit-Royal w stanie dostawy, widoczne zmiany w okolicy powierzchni, pow. 50x

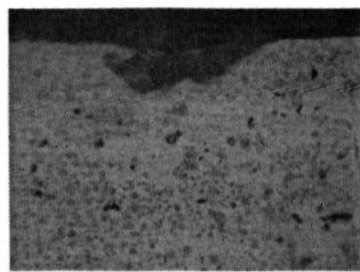


Rys. 3. Struktura stopu Sheralit-Royal – odlewu, wyodrębniona strefa przypowierzchniowa, pow. 50x

Obraz mikroskopowy również jest podobny, natomiast w przypadku odlewu widoczna jest zmiana mogąca być miejscem korozji (rys. 4 i 5).

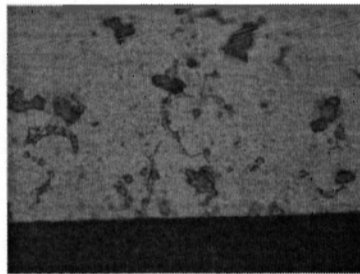


Rys. 4. Szczegół rysunku 2, widoczne ogniska korozji przypowierzchniowej, pow. 500x



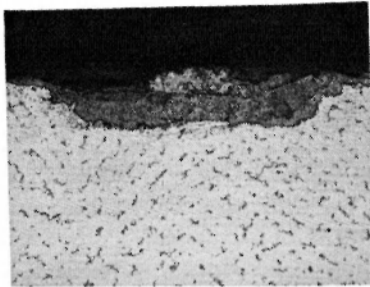
Rys. 5. Szczegół rysunku 3, pow. 1000x

W stopie Sheradent w stanie dostawy zaobserwowano zmiany mające znamiona korozji wżerowej (rys.6).

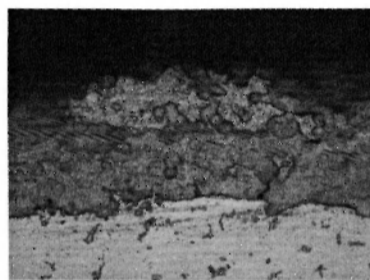


Rys. 6. Mikrostruktura stopu Sheradent w stanie dostawy, zmiany mogące być wynikiem strukturalnej korozji wżerowej, pow. 1000x

Na materiale Sheradent w postaci odlewu nie zaobserwowano wyraźnej zmiany mikrostruktury w odniesieniu do materiału rodzimego. Pokryty był on osadem o odmiennej budowie (rys.7). Wyraźna granica sugeruje wystąpienie zjawiska korozji osadowej (rys. 8).



Rys. 7. Mikrostruktura odlewu ze stopu Sheradent, widoczna granica pomiędzy powierzchnią stopu, a warstwą osadu, pow. 200x



Rys. 8. Mikrostruktura stopu Sheradent - odlew, budowa strukturalna wraz z osadem - sugerują wystąpienie zjawiska korozji osadowej, pow. 500x

3. DYSKUSJA I WNIOSKI

Analizując wyniki badań metalograficznych w odniesieniu do pomiaru siły elektromotorycznej zbudowanych ogniw, nie można jednoznacznie określić rodzaju występujących zjawisk korozyjnych. Jednak odczyt miernika potwierdza ich obecność. Zmiany zaobserwowane na powierzchniach materiałów, również mają swoją genezę związaną z przepływem prądu.

Dla organizmu ludzkiego wyczuwalny, jako dyskomfort jest prąd o napięciu poniżej -70 mV i powyżej $+30$ mV. Dolna granica jest to wartość tzw. polaryzacji błony lub potencjału spoczynkowego komórki nerwowej. Górna wartość to depolaryzacja błony nazywana również potencjałem czynnościowym, który występuje chwilowo w trakcie wzbudzenia impulsu nerwowego. Są to zmiany zachodzące w kanałach sodowych występujących w błonie komórek nerwowych [7].

Nie znaczy to jednak, że prąd generowany przez sztucznie utworzone ogniwo jest obojętny dla organizmu. Stała ekspozycja może skutkować chorobami określanymi mianem metaloz. Powstające osady na powierzchni (rys.7) są ośrodkiem osadzania się i namnażania flory bakteryjnej co powoduje miejscowe stany zapalne. Również konstrukcja metaliczna narażona jest na powolną destrukcję. Korozja wżerowa (rys.6) czy przypowierzchniowa (rys.4) osłabia materiał i może powodować osłabienie utrzymania licującej warstwy wierzchniej.

Z przeprowadzonych badań wyciągnąć można następujące wnioski:

1. Nawet stopy o zbliżonym składzie chemicznym mogą tworzyć ogniwo galwaniczne w obecności płynu ustrojowego.
2. Płyn ustrojowy stanowi swoisty rodzaj elektrolitu.

3. Wysokie wartości początkowe SEM, mogą być związane z przeciwstawnymi reakcjami na powierzchni stopu.
4. Stabilizacja wartości SEM może być spowodowana rozprzestrzenianiem się zjawisk korozyjnych.
5. Ekspansja zjawisk korozyjnych na powierzchni materiałów odlewanych, bez zwiększenia wartości SEM może być wynikiem niedostatecznego wypolerowania powierzchni.
6. Dalsze badania powinny być skierowane na dokładne określenie zjawisk anodowych i katodowych oraz obliczenie szybkości korozji.
7. Praktyczne rozwiązanie problemu korozji w przypadku konieczności zastosowania dwóch stopów metalicznych w jamie ustnej upatruje się w stosowaniu powłok ochronnych.

4. LITERATURA

- [1] Combe E.C. – Wstęp do materiałoznawstwa stomatologicznego, Wydawnictwo Medyczne Sanmedica, Warszawa 1997.
- [2] Bala H. - Korozja materiałów - teoria i praktyka, Wydawnictwo WIPMiFS, Częstochowa 2002.
- [3] Błazewicz S., Stoch L. – Biomateriały Tom 4, Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, Warszawa 2003.
- [4] Strona internetowa www.shera.de
- [5] Marciniak J. – Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [6] Tyrkiel E. – Termodynamiczne podstawy materiałoznawstwa, Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2005.
- [7] Cichocki T., Litwin J. A., Mirecka J. – Kompendium Histologii-Skrypt dla studentów nauk medycznych i przyrodniczych, Zakład Histologii AM w Krakowie, Textus Kraków 1992.

CORROSION RESISTANCE OF COBALT-BASED ALLOYS IN THE PRESENCE OF BODY FLUID

Summary. The placing of metals and their alloys in the human body may initiate corrosion. If it is necessary to use various metallic materials, their chemical composition should be similar. Due to the fact that metallic materials undergo thermal processing (casting), the potentials generated between them can change. The aim of this work is to determine the manner of choice of prosthetic alloys minimizing possible corrosion effects.

The range of work includes the following research:

- measuring electromotive force in the delivery state and casting
- metallographic study of materials after measuring electromotive force