

**INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ POLITECHNIKA
ŁÓDZKA**

INSTRUKCJA DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH

**LABORATORIUM KOROZJI
MATERIAŁÓW PROTETYCZNYCH**

**KOROZJA W STOPACH METALI
GRUPY CO-CR I NI-CR**

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z głównymi przejawami korozji dotyczącej w środowisku jamy ustnej stopy dentystyczne z grupy CoCr i NiCr, wyrobienie umiejętności rozpoznawania rodzajów korozji, przyczyn i sposobów jej zapobiegania.

WIADOMOŚCI TEORETYCZNE

Korozja jest jednym z głównych problemów występujących przy wykorzystywaniu metali jako biomateriałów. Ich korozja w środowisku płynów ustrojowych wynika głównie z jego agresywnego charakteru. Warunki panujące w organizmie mogą zostać przyrównane do słonego środowiska morskiego. W płynach ustrojowych występują m.in. jony chloru, sodu, potasu, wapnia i magnezu oraz fosforany. Agresywność środowiska płynów ustrojowych potęguje również występowanie w nich organicznych składników, np. protein, towarzyszy temu stała, stosunkowo wysoka temperatura organizmu, występują obciążenia i stosunkowo trudne warunki trybologiczne. W normalnych warunkach pH organizmu wynosi ok. 7.4, jednak w przypadku wprowadzenia ciała obcego wartość pH w miejscu wszczepu może wykazywać odczyny kwaśne. Współcześnie stosowane materiały wymagają odporność korozyjną osiągają dzięki wytworzeniu na swojej powierzchni warstwy tlenków będących inhibitorem procesów korozyjnych. Oznacza to wytworzenie na powierzchni cienkiej warstwy pasywnego filmu ograniczającego prędkość procesów destrukcyjnych. Narastanie warstwy tlenkowej trwa kilka sekund. Narastanie warstwy pasywnej rozpoczyna się natychmiast po ekspozycji materiału na działanie tlenu.

Podstawowymi reakcjami zachodzącymi zawsze w przypadku korozji są reakcje katodowe i anodowe. Reakcja anodowa pociąga za sobą utlenianie powierzchni materiału dostarczając do otoczenia jony metali. Z kolei reakcja katodowa uzależniona jest od występującego elektrolitu. Wywołuje ona procesy redukcji wykorzystując do tego elektrony generowane w procesach anodowych. Pojawienie się korozji w wyniku procesów elektrochemicznych możliwe jest w chwili wystąpienia równowagi pomiędzy procesami anodowymi i katodowymi.. Im wyższy potencjał elektrochemiczny metalu, tym jest on bardziej odporny na zachodzące w środowisku pracy procesy korozyjne.

Stosowane obecnie tworzywa, pracujące w środowisku tkanki żywej, podlegają, w zależności od rodzaju materiału i czynnika destrukcyjnego, niszczeniu o zróżnicowanej intensywności i narażone są na następujące rodzaje zniszczenia :

- korozja szczelinowa;
- korozja galwaniczna;
- korozja międzykrystaliczna;
- korozja wodorowa;
- uszkodzenia w wyniku zmęczenia materiału;

Korozja szczelinowa

Korozja szczelinowa występuje w chwili, gdy materiał jest w pewnej części odizolowany od środowiska korozyjnego. Wystąpienie korozji szczelinowej prowadzi zazwyczaj do propagacji pęknięcia i w efekcie uszkodzenia wszczepu

Korozja galwaniczna

Korozja galwaniczna ma miejsce, gdy dwa metale o różnym potencjale elektrochemicznym pozostają w bezpośrednim styku w środowisku elektrolitu. Intensywność tego rodzaju korozji uzależniona jest od wielu zmiennych, jak np. wielkość powierzchni styku czy rodzaj metali tworzących ogniwo galwaniczne

Korozja międzykrystaliczna

Korozja międzykrystaliczna jest rodzajem korozji występującej na granicach ziaren. Powstaje w wyniku istnienia w stopie obszarów o zróżnicowanym składzie chemicznym.

Zmęczenie materiału

Zmęczenie materiału występuje przy cyklicznym obciążaniu i odciążaniu elementu. Zmiany naprężeń prowadzą do zmiany plastyczności materiału (jego lokalnego utwardzenia), co może stać się przyczyną wystąpienia mikropęknięć. Zainicjowane pęknięcie rozrasta się zmniejszając powierzchnię, efektywnie przenosząc obciążenie. Zwiększanie się powierzchni pęknięcia prowadzi w efekcie do zniszczenia elementu

Stopy na osnowie kobaltu. Stopy kobaltu charakteryzują się znacznie wyższą odpornością na korozję elektrochemiczną w środowisku płynów ustrojowych niż austenityczna stal chromowo-niklowo-molibdenowa. Dzięki temu, mimo zawartości pierwiastków mogących niekorzystnie oddziaływać na organizm pacjenta, stopy te mogą być stosowane na implanty długotrwałe, których okres użytkowania nie powinien przekroczyć piętnastu lat. Stosowane obecnie stopy kobaltu można podzielić na trzy grupy

- odlewnicze typu Vitalium;
- stopy do przeróbki plastycznej;
- stopy wytwarzane metodą metalurgii proszków;

Odlewnicze stopy kobaltu należą do najdłużej stosowanych biomateriałów metalicznych. Stopy kobaltu dla medycyny są wytwarzane metodami metalurgii próżniowej, topione w piecach indukcyjnych oraz odlewane metodą modeli woskowych. Odlewnicze stopy kobaltowe w stanie lanym posiadają strukturę niejednorodnego austenitu, który cechuje znaczna segregacja chemiczna. W osnowie austenitu występują międzydedrytyczne i dyspersyjne wydzielenia węglików $M_{23}C_6$. Największa segregacja austenitu zaznacza się w obszarze dendrytów. Podstawowym pierwiastkiem, który ulega segregacji, jest chrom. Jego stężenie zmienia się w zakresie 19 do 35%. Molibden podlega segregacji w mniejszym stopniu. Zmiana jego stężenia waha się w granicach od 4% w dendrytach do 6% w strefach między dendrytycznych. Stopień porowatości odlewów osiąga maksymalnie 0,3%.



Strukturę stopu Co-Cr-Mo (Vitalium) przedstawia rysunek poniżej. Zmiana dyspersji, udziału objętościowego i rozmieszczenia cząstek węglików stanowi jedyną możliwość wpływania na właściwości mechaniczne stopu

Rys. Struktura dendrytyczna stopu Co-Cr-Mo, zgląd wzdużny, pow. 50x (mikroskop skaningowy)

Do głównych dodatków stopowych w tej grupie materiałowej należą takie pierwiastki, jak chrom, nikiel oraz molibden. Ich stężenie nie zmienia się w granicach dla chromu od 18 do 30%, niklu od 15 do 37% oraz molibdenu od 2,5 do 9%. Nikiel stabilizuje jednofazową strukturę typu Al, przyczynia się do wzrostu ciągliwości oraz wytrzymałości i odporności na korozję. Obecność chromu zapewnia odporność na korozję oraz skłonność do samopasywacji. Wolfram wpływa na stabilizację właściwości mechanicznych. Molibden oddziałuje korzystnie na odporność na korozję lokalną

Większe znaczenie mają stopy na osnowie kobaltu, jako materiały odporne na korozję przy temperaturach normalnych i podwyższonych. Dodatki stopowe, jak chrom i molibden, zwiększają odporność na działanie kwasów utleniających i nieutleniających oraz odporność na korozję szczelinową i wżerową w środowiskach neutralnych i kwaśnych. Stopy na osnowie kobaltu cechuje również większa odporność na korozję naprężeniową i zmęczeniową w środowiskach zawierających chlor.

Stopy Co-Cr-Mo stosowane są przede wszystkim do odlewania protez szkieletowych, protez kłamrowych i protez mocowanych na zasuwy, rygle

Drugą grupą stopów kobaltu o zastosowaniu stomatologicznym są stopy Co-Cr-W-Mo .

Wykonuje się z nich konstrukcje szkieletowe, korony i mosty

Stopy w stanie lanym wykazują większą odporność korozyjną niż stale austenityczne przy porównywalnej wytrzymałości na rozciąganie. Ciągliwość i wytrzymałość zmęczeniowa stopów kobaltowych w stanie lanym jest mała. Z tego względu stopy poddawane są przesycaeniu.

Odlewnicze stopy na osnowie kobaltu poddaje się zabiegom obróbki cieplnej. Polega ona na stosowaniu wyżarzania ujednorodniającego przy temperaturze 1170°C, a więc poniżej temperatury eutektycznej. Podczas tego zabiegu rozpuszczają się węgliki międzycytryczne, jak też osiąga się większą jednorodność austenitu. Kolejnym zabiegiem jest przesycaenie stopów z temperatury 1240°C w wodzie. Po zabiegu tym uzyskuje się jednorodną i jednofazową strukturę austenitu o większej wytrzymałości i ciągliwości aniżeli w stanie lanym

Stopy niklu stosowane są alternatywnie do stopów kobaltu. Niestety część populacji, jest uczulona na związki niklu . Dlatego stopy niklu, pomimo korzystnych właściwości mechanicznych i bardzo dobrej odporności na korozję stosowane są rzadziej niż stopy kobaltu.

Skład chemiczny odlewniczych stopów niklu do stosowania przy wytwarzaniu dentystrycznych rekonstrukcji ruchomych określa norma ISO 6871-25. Zgodnie z zaleceniem tej normy stopy muszą zawierać (masowo):

nikiel – jako składnik główny

chrom – min. 20%

molibden – min. 4%

Ni+Co+Cr – min. 85%

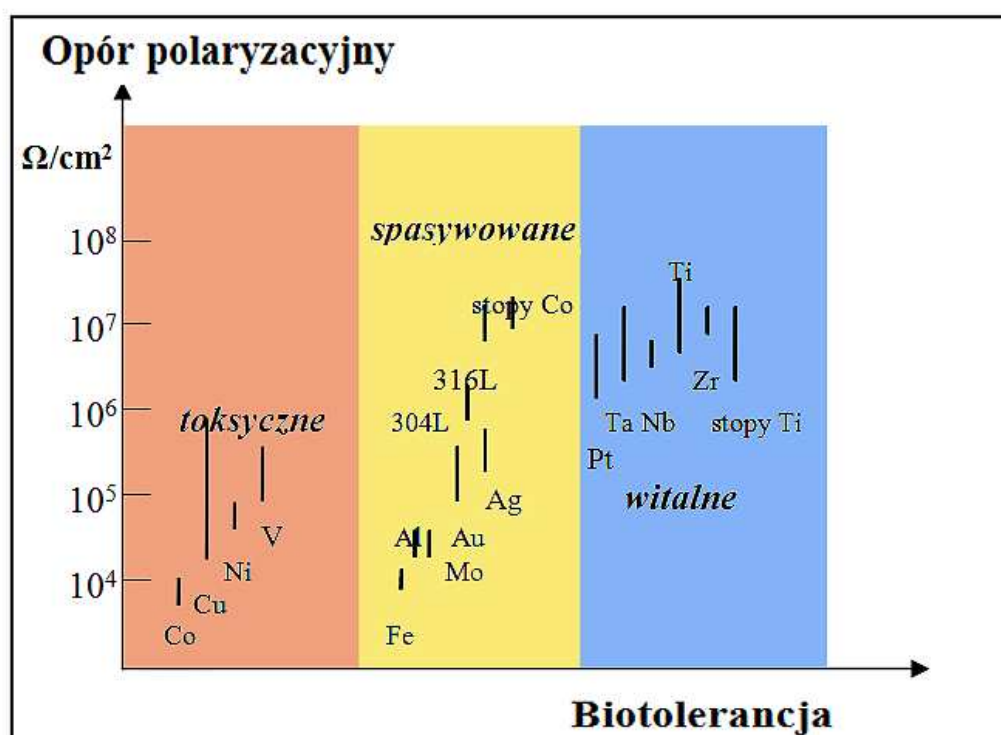
Odlewnicze stopy niklu podobnie jak stopy kobaltu cechują się niską przewodnością cieplną co powoduje, że pacjent nie odczuwa w sposób gwałtowny zmiany temperatury pożywienia w przypadku posiadania koron lub mostu. Można je też stosować na częściowe protezy zębowe w połączeniu z innymi materiałami.

Dają komfort użytkowania bez oddziaływania na smak pożywienia. Stopy po polerowaniu

uzyskują bardzo dobry połysk, korony i mosty mogą być pokrywane ceramiką lub akrylem. Ich właściwości mechaniczne są porównywalne z właściwościami stopów kobaltu .

Dla stopów obu tych grup zagrożeniem, w kontakcie z organizmem ludzkim jest agresywne oddziaływanie środowiska jamy ustnej. Tabela powyżej prezentuje zestawienie cech korozyjnych stopów stosowanych typowo jako biomateriały, a poniżej przedstawiono podział metali i stopów na grupy toksyczne, obojętne i witalne na podstawie określonego oporu polaryzacyjnego – typowego parametru korozyjnego określanego metodami elektrochemicznymi.

Materiał	Odporność na korozję		Zgodność biologiczna
	wszczep krótkookresowy	wszczep długookresowy	
Stal nierdzewna odkształcona na zimno	wystarczająca	niewystarczająca	tolerancja niklu wątpliwa
Stop odlewniczy Co-Cr-Mo	dobra	wystarczająca	wystarczająca
Zmodyfikowany stop odlewniczy Co-Cr-Mo	dobra	wystarczająca	wystarczająca
Spiek z proszków Co-Cr-Mo	dobra	wystarczająca	wystarczająca
Stop Co-Cr-W-Ni do przeróbki plastycznej	dobra	prawdopodobnie wystarczająca	tolerancja niklu wątpliwa
Stop Co-Cr-Ni-Mo do przeróbki plastycznej	dobra	prawdopodobnie wystarczająca	tolerancja niklu wątpliwa
Stop Co-Cr-Ni-Mo-Fe do przeróbki plastycznej	dobra	prawdopodobnie wystarczająca	tolerancja niklu wątpliwa
Stop Co-Ni-Cr-Mo-W-Fe do przeróbki plastycznej	dobra	prawdopodobnie wystarczająca	wystarczająca



PRZEBIEG ĆWICZENIA

Zapoznanie się z materiałami stosowanymi w protetyce stomatologicznej oraz ocena ich uszkodzeń korozyjnych po przebywaniu w środowisku modelującym środowisko tkankowe.

-Dokonać obserwacji mikroskopowych próbek stopów CoCr i NiCr.

-Ocenić rodzaj zniszczeń korozyjnych na podstawie oględzin i obserwacji mikroskopowych ustalić mechanizmy korozji decydujące o uszkodzeniach wyżej wymienionych elementów -

Zaproponować sposoby zapobiegania procesom korozyjnym dla zbadanych przypadków.

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać:

1 cel ćwiczenia i podstawowe wiadomości teoretyczne,

2. wyniki badań w postaci schematów budowy struktury warstw korozyjnych i struktury materiału warstw nieskorodowanych,

3 podać przyczyny korozji i zaproponować metody działań w celu ograniczenia szybkości korozji w formie wniosków.