

Korozní odolnost titanu ve stomatologických aplikacích

Hora T., Joska L., Gojišová E.

Ústav biofyziky a informatiky 1. LF UK, Praha,
vedoucí doc. Ing. M. Špunda, CSc.
Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství,
Vysoká škola chemicko-technologická, Praha,
vedoucí prof. Ing. P. Novák, CSc.
Stomatologická klinika 3. LF UK, Praha,
přednostka doc. MUDr. E. Gojišová

Souhrn

Titan a jeho slitiny nacházejí uplatnění ve stomatologii pro své výborné mechanické a fyzikální vlastnosti, vysokou korozní odolnost a jako takový se jeví být jedním z nevhodnějších materiálů pro zubní lékařství vůbec. Avšak na rozdíl od ušlechtilých kovů je jeho korozivzdornost zajišťována pasivací, tj. vytvářením velmi tenké oxidické vrstvy na povrchu oddělující titan od okolního prostředí. Z této skutečnosti zároveň plyne obecné riziko korozního napadení v místech porušení pasivní vrstvy, a tak se za nepříznivých podmínek nedají vyloučit nerovnoměrné (místní) formy koroze. Další známou a významnou vlastností je nestabilita pasivní vrstvy v přítomnosti fluoridů. Soubor prací věnovaných nerovnoměrným formám koroze shrnuje tento článek.

Klíčová slova: titan – pasivita – koroze – lokální formy koroze – uvolňování iontů – samovolný korozní potenciál – redox potenciál – potenciodynamické měření – polarizační odpor – fluoridy

Hora T., Joska L., Gojišová E.: Corrosion Resistance of Titanium in Dentistry Applications

Summary: Titanium and its alloys is used in dentistry for excellent mechanical and the physical characteristics with high corrosion resistance and it seem to be one of the most appropriate materials for dental use at all. On the contrary to precious alloys, its suitable corrosion quality is gained throughout the process of passivation, i.e. formation of thin oxide layer on the surface, separating titanium from surrounding environment. At the same time, this fact represents general risk of corrosion damage in the locations of breakdown of passive layer, so local forms of corrosion cannot be excluded under unfavorable conditions. Another well-known characteristic is instability of the passive layer in the presence of fluorides. This article summarizes the set of works dedicated to the local forms of corrosion.

Key words: titanium – passivation – corrosion – local forms of corrosion – ion release – free corrosion potential – potentiodynamic test – polarization resistance – fluorides

Čes. Stomat., roč. 105, 2005, č. 1, s. 20–25.

ÚVOD

Ačkoliv byl titan objeven již v osmnáctém století (Gregor – 1791, pojmenován Kleprothem – 1795, kov čistoty 99,9% připraven Hunterem – 1910) a patří mezi nejrozšířenější prvky naší planety, nebyl pro svoji obtížnou výrobu a zpracování dlouho prakticky využíván. V padesátých letech minulého století nachází uplatnění v leteckém a později kosmickém průmyslu, již od let čtyřicátých je však zkoušeno možné využití v chirurgii. Od šedesátých let pak přichází rozmach medicínských aplikací ve formě kyčelních i ramenních kloubů, umělých srdečních chlopní a nitrokostních šroubů. Titanové slitiny se pro

své výhodné vlastnosti následně rozšiřují i do dalších oborů lékařství, stomatologie nevyjímaje.

Pro využití v oblasti humánní medicíny předurčují titan a jeho slitiny především výhodné mechanické vlastnosti, jak ukazuje tabulka, – vysoká pevnost v tahu při současné nízké měrné hmotnosti (4510 kg/m³), modul pružnosti (ze všech kovových materiálů je nejbližší k modulu pružnosti kompaktní kosti) a zároveň biokompatibilita. Ta je pro užití materiálu v medicíně nezbytnou podmínkou a je charakterizována vysokou korozní odolností a nízkou místní i celkovou histotoxickou odezvou na uvolňované korozní produkty, někdy označovanou jako biologická inaktivita.

Koroze je fyzikálně-chemická interakce kovu

a prostředí vedoucí ke zhoršení funkce kovu či změnám prostředí. V lidském organismu je tato interakce elektrochemické povahy. Každý kov koroduje v závislosti na podmínkách, kterým je vystaven. U materiálů s vysokou korozní odolností lze očekávat minimální rychlost uvolňování iontů rovnoměrnou korozí a také malou náchylnost k nerovnoměrným formám. To je i případ titanu.

Každý alogenní materiál ve své iontové podobě má schopnost při určité koncentraci vyvolávat v tkáních projevy toxické, alergické či mutagenní. Přitom koncentrace, u kterých se projeví cytotoxické či zánětlivé účinky, jsou pro jednotlivé prvky velice rozdílné. Důležitá je skutečnost, že korozní děje vedou k uvolňování iontů kovů v množství, které vůbec nemusí odpovídat stechiometrickému složení slitiny. Ve stomatologii jsou tak známy negativní projevy iontů mědi či stříbra zvýšeně uvolňované z některých dentálních slitin [1, 2], nebo alergenní účinky niklu [3]. Titan je z tohoto hlediska dlouhodobě považován za bezpečný kov, i když, jak se ukazuje u pacientů s totální náhradou kyčelního kloubu, vyskytují se obavy z možného imunomodulačního působení v případech masivního uvolňování titanových částic do tkání v oblasti kloubních náhrad [4, 5]. V rámci stomatologického užití titanu a jeho slitin však nebyly tyto obavy vysloveny.

Ve stomatologii je titan považován za bezkonkurenční materiál pro účely dentální implantologie, kde již od dob Bränemarkova objevu je známa jeho schopnost biointegrace, tj. přímého spojení mezi implantátem a kostí bez vmezeřené vrstvy pojivové tkáně. Stomatologie používá titan ve formě technicky čistého kovu (označovaného jako cp Ti, grade 1–4) nebo slitin, např. TiAl6V4 se zlepšenými mechanickými vlastnostmi. Pro již zmiňované výhodné mechanické vlastnosti nachází uplatnění i při vytváření fixních či snímatelných protetických prací, kde je oceňována především nízká hmotnost výrobku ve srovnání s jinými užívanými materiály. Jistou nevýhodou může být náročnější laboratorní výrobní postup a obtíže při opravách pro nezbytnost užití metod laserového svařování. Další oblastí využití titanu je v konzervační stomatologii technika dostavby zubu s pomocí titanového čepu či aplikace slitiny s tvarovou pamětí NiTi ve formě drátů v rámci ortodontické léčby. Z výše uvedeného vyplývá, že současné využití titanu je ve stomatologii široké a různorodé.

MECHANISMUS KOROZNÍ ODOLNOSTI TITANU

Korozní odolnost různých kovových slitin je založena na dvou principech. V případě takzvaných ušlechtilých

kovů řazených do skupiny zlata a platiny je ve většině prostředí kov termodynamicky stabilní a s prostředím nereaguje. Korozní odolnost druhé skupiny – neušlechtilých kovů – je dána jevem nazývaným pasivita. V tomto případě se na povrchu kovu vytváří během reakce s prostředím ochranná vrstva oddělující jinak aktivní povrch kovu od okolí. Tento mechanismus je základem korozní odolnosti hliníku, chromu, molybdenu, titanu a dalších kovů. Právě titan je společně s tantalem označován za nejvíce korozně odolný ze skupiny neušlechtilých kovů. Titan vytváří díky vysoké reaktivitě a afinitě ke kyslíku na povrchu pasivní ochrannou vrstvu tvořenou především oxidem titaničitým, jejíž tloušťka je na úrovni 10^{-9} m a při poškození se velice snadno obnovuje. Stabilitu oxidové vrstvy pro titan ve vodných prostředích můžeme odvodit z diagramu pH/oxidační schopnost prostředí [6]. Ten ukazuje pasivitu titanu v celé šíři pH v prostředích neobsahujících specifické agresivní komponenty, s výjimkou silně redukčního prostředí při nízkém pH. Významnou roli při porušení, resp. obnově pasivní vrstvy, mají samozřejmě další okolnosti, jakými jsou čistota a složení titanových slitin, přítomnost legujících prvků a nečistot i v minimálním množství, drsnost povrchu, proces výroby a způsob vytváření pasivní vrstvy – její tloušťka, struktura a homogenita, vliv mechanického namáhání v tahu, ale také složení a změny v okolním prostředí, se kterým je materiál ve vzájemné interakci. Důležitá je tak přítomnost některých aniontů, např. fluoridů, obsah kyslíku, přítomnost bílkovin, neboť všechny tyto okolnosti mohou mít na stabilitu pasivní vrstvy vliv.

FORMY KOROZE TITANU

Kov koroduje rovnoměrně, tj. po celé ploše, zhruba konstantní rychlostí, jestliže má korozní prostředí stejný přístup k celému povrchu a kovový materiál má jednotné složení [7]. V pasivním stavu je rychlost rovnoměrné koroze titanu v prostředí ústní dutiny srovnatelná s hodnotami uváděnými pro dentální zlaté slitiny [8, 9]. Z materiálů na bázi titanu vykazuje nejvyšší korozní odolnost technicky čistý titan (cp Ti), současná standardně používaná slitina TiAl16V4 má odol-

Tab. 1. Obsah základních legur a mechanické vlastnosti titanu a slitiny TiAl6V4

Tab. 1. The content of basic alloying additions and mechanic properties of titanium and TiAl6V4 alloy

	Fe max.	O max.	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Modul pružnosti v tahu [GPa]
Ti grade 2	0,20–0,30	0,18–0,25	min. 345	105
Ti grade 4	0,30–0,50	0,35–0,40	min. 550	106
TiAl6V4	0,30–0,40	0,20	min. 895	114

nost poněkud zhoršenou při podstatně lepších mechanických vlastnostech [10] (tab. 1). Obecně horší korozní odolnost je uváděna v případě slitiny NiTi [10, 11]. Vzhledem k dokumentované hypersenzitivitě na nikl není doporučováno použití NiTi slitin bez dodatečných povrchových úprav [11]. Bylo prokázáno, že leštění rychlost uvolňování iontů snižuje [8, 12]. Důležitá pro korozní vlastnosti je i úroveň technického zpracování výrobku v dentálních laboratořích. Bylo zjištěno, že rozdíly v uvolňování Ti iontů u vzorků připravených standardními licími systémy a systémy využívajícími počítačové řízení (CAD/CAM systémy) jsou menší, než rozdíly mezi vzorky vyrobenými stejnými technologiemi, ale v různých laboratořích [8]. Obecně však platí, že korozní odolnost slitin titanu je pro stomatologické užití vysoká.

Nerovnoměrné formy korozního napadení jsou typické pro všechny materiály, jejichž korozní odolnost je založena na vytváření pasivní vrstvy, a tedy i pro titan. Korozní napadení se rozvíjí z místa, kde byla pasivní vrstva lokálně narušena (snáze vznikající poruchy spíše plošnějšího charakteru na stíněných místech – štěrbinová koroze, bodové poruchy na volné ploše s korozním napadením ve formě důlků pronikajících do hloubky materiálu – bodová koroze). Štěrbínová koroze představuje pro dentální materiály reálné nebezpečí, aktivním místem koroze je štěrbinová, jakožto relativně uzavřený prostor. V prostředí ústní dutiny se objevuje řada míst, kde může být tento druh korozního napadení iniciován. Jsou jimi např. plošný kontakt dvou korunek či prostor mezi pilířem a protetickou prací fixovanou šroubováním. Zde mají štěrbinové právě kritickou šířku na úrovni několika mikrometrů. U protetických prací fixovaných cementováním mohou po vyluhování cementu nastat obdobné podmínky. Jiným příkladem může být prostor gingiválního sulku [14] kolem dentálního implantátu, případně rozvíjející se chobot při periimplantitidě. V počáteční fázi štěrbinové koroze klesá vzhledem k probíhající koroznímu dějům uvnitř štěrbinové obsah kyslíku, který není difuzí dostatečně rychle vyrovnáván. Zároveň roste koncentrace korozních produktů. Elektrony uvolňované korozním dějem se realizují mimo štěrbinu na okolním volném povrchu, výsledkem tohoto děje je mimo jiné nekompenzovaný kladný náboj uvnitř štěrbin. S rozvojem reakce jsou navíc do štěrbin „nasávány“ anionty, např. halogenidy, narůstá agresivita prostředí uvnitř štěrbinové a intenzifikuje se koroze. Náchylnost k uvedenému ději je kromě složení materiálu a prostředí dána též geometrií štěrbin. Platí, že o co uzavřenější systém se jedná, tím je větší riziko následného korozního napadení štěrbinovou korozi. Přestože se udává, že odolnost titanu k štěrbinové korozi je vyšší než v případě slitin z náhradních kovů, nemusí toto tvrže-

ní platit v přítomnosti fluoridů, jak bude uvedeno dále.

V případě bodové koroze dochází ke koroznímu napadení materiálu na volném povrchu tehdy, jestliže jsou vytvořeny podmínky vedoucí k místnímu porušení pasivní vrstvy, respektive přesáhne-li samovolný korozní potenciál slitiny hodnotu potenciálu bodové koroze. Taková situace je však v případě čistého titanu málo pravděpodobná, protože maximální potenciál dosažitelný v ústní dutině leží pod touto hodnotou [13]. Určitou úroveň rizika je možné očekávat za podmínek dosažitelných v ústní dutině v případě slitiny NiTi [10, 11].

Dalším mechanismem, který může akcelarovat korozní děje, je vytváření makročlanků. K tomu dochází při vodivém spojení dvou rozdílných kovů v elektrolytu. Přenos elektronů je umožněn tímto spojením a elektrický okruh je uzavřen přechodem iontů mezi elektrodami elektrolytem. Titan, ač je neušlechtilý kov, se právě vzhledem k výše zmíněné schopnosti pasivace stává ve dvojici s méně ušlechtilými kovy katodou, ve spojení s ušlechtilými kovy pak zůstává anodou. Obavy z možného rizika vytváření galvanických článků mezi titanem a jinými dentálními kovy vyslovil Ravnholt [14], který se domníval, že negativně může působit především změna pH v oblasti elektrod, konkrétně jeho vzrůst nad hodnotu 10 kolem titanové katody ve spojení s amalgámovou anodou a k vyčerpání pufrovací kapacity v intersticiu kolem titanového implantátu. Korozní produkty titanu však za těchto podmínek nalezeny nebyly. Řada autorů na práci Ravnholta navázala [15, 16, 17], ale zvýšené riziko koroze pro titan nebylo nikde prokázáno. Uvedené skutečnosti však neznamenají, že by v případě titanu neexistovaly možné obtíže s makročlanky. Podle Cortady a spol. [18, 19] může riziko zvýšeného uvolňování iontů představovat CrNi slitina užívaná pro výrobu suprakonstrukcí ve spojení s titanovými implantáty. I práce autorů Venugopalana a Lucase [20] ukázala, že dvojice titan/CrNi slitiny mohou znamenat problém, neboť hodnoty samovolného korozního potenciálu mohou překročit hodnoty potenciálu pro vznik štěrbinové koroze anodické komponenty, kterou CrNi slitina představuje. Riziko z negativního působení korozních produktů některých amalgámů při galvanickém spojení s titanem demonstrovali autoři Johansson s Bergmanem [16, 17] na tkáňových kulturách lidských gingiválních fibroblastů.

Samostatným korozním fenoménem je korozní praskání, což je praskání materiálu při kombinaci tahového napětí, „vhodného“ korozního prostředí (v našem případě přítomnost fluoridů) a náchylného materiálu. Všechny teoretické předpoklady splňuje užití oblouků ze slitiny nikl-titan v orto-

dontické léčbě [21, 22], kdy nižší korozní odolnost materiálu NiTi je známa a tahová napjatost ve spojení s fluoridovým prostředím v rámci fluoridové profylaxe doplňují zbylé podmínky. Vzhledem k řídkému výskytu praskání NiTi oblouků a malému klinickému dopadu však tato problematika nepředstavuje prakticky významnější fenomén.

ELEKTROCHEMICKÉ TECHNIKY UŽÍVANÉ PŘI STUDIU KOROZE DENTÁLNÍCH SLITIN

Elektrochemické studie koroze dentálních slitin využívají frekventovaně tři základní typy měření. Prvním z nich je snímání samovolného korozního potenciálu (Ekor). Tato hodnota umožňuje v případě čistého kovu určit a u slitiny kvalifikovaně odhadnout jaké korozní reakce v systému kovový materiál – elektrolyt (dentální materiál – ústní prostředí) probíhají. Druhou metodou je snímání potenciodynamických závislostí. Jedná se o měření závislosti mezi potenciálem vzorku (určuje typ reakce) a proudem (odpovídá rychlosti reakcí při daném potenciálu) ve zvoleném prostředí. Tvary křivek poskytují detailnější informaci o probíhajících reakcích a do jisté míry i o jejich rychlosti. Třetím postupem je určování polarizačního odporu. Hodnota polarizačního odporu v sobě obsahuje kinetickou informaci – je nepřímou úměrnou korozní rychlosti (formálně období elektrického odporu – čím větší odpor, tím menší proud při daném napětí protéká; v tomto případě čím vyšší polarizační odpor, tím menší rychlost koroze) a lze ji na korozní rychlost přepočítat. Korozní odolnost je často relativně hodnocena pouze na základě porovnání polarizačních odporů.

VLIV FLUORIDOVÝCH IONTŮ NA KOROZNÍ CHOVÁNÍ TITANU

Pasivní vrstva titanu je stabilní v širokém rozmezí hodnot pH a oxidačních schopností prostředí a k poruchám pasivity dochází běžně za podmínek, které se v dentální praxi nevyskytují. Je však známo, že k porušení této vrstvy dochází v přítomnosti fluoridů, obzvláště v souvislosti s nízkým pH.

Skutečnost, že povrch titanu lze leptat kyselinou fluorovodíkovou, je známa již velmi dlouho a využívá se jí při povrchových úpravách. Pasivní vrstva tvořená především oxidem titaničitým

Tab. 2. Vliv pH a přítomnost fluoridových iontů na korozní odolnost titanu

Tab. 2. The influence of pH and presence of fluoride ions on corrosion resistance of titanium

pH	Koncentrace [ppm] fluoridů	Prostředí	Koroze (ano/ne)	Citace
6,75	0	Ringerův roztok	Ne	[27]
4	0		Ne	
6,75	7000	Ringerův roztok s fluoridy	Ne	[25]
5,5	5000	Fluogel	Ano	
≤4,2	450	Fusayamova umělá slina s fluoridy	Ano	[25]
>4,2	450		Ne	
≤6,2	9050		Ano	
>6,2	9050	NaCl 1% s fluoridy (0,1%)	Ne	[17]
≤3,5	1000		Ano	
>3,5	1000		Ne	

vytváří v přítomnosti kyseliny fluorovodíkové rozpustné sloučeniny podle reakčních schémat:



Fovet [26] uvádí další rozpustné komplexy $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{F}^+$ a TiHF_6^- , vznikající v přítomnosti fluoridových roztoků s pH v kyselé oblasti, kdy nastává obdobná situace jako v případě kyseliny fluorovodíkové. Ve stomatologii se běžně používají v prevenci zubního kazu gely a výplachy s obsahem fluoridů od 1000 do 10000 ppm po několik desetiletí a rozsah pH užívaných přípravků se pohybuje v rozmezí 3,2 až 7,7 [27]. Z údajů uváděných v korozní sborníkové literatuře pro titan vyplývá, že fluoridové ionty, v koncentracích běžně používaných v rámci preventivně profylaktické péče proti zubnímu kazu, korozi titanu způsobují [28]. Tato skutečnost byla potvrzena i v řadě modelových korozních studií. Výsledky vybraných prací shrnuje tabulka 2.

Toumelin-Chemla [27] hodnotili metodou snímání anodických větví potenciodynamických závislostí chování titanu při pH=5,5 v roztoku obsahujícím 10000 ppm fluoridů jako odlišné od chování titanu v prostředí čistě kyselém či pouze s obsahem fluoridů. Lokalizace korozního napadení byla demonstrována mikroskopickým rozbohem titanového implantátu umístěného týden ve Fluogelu. Mikroskopické zkoumání povrchů vzorků titanu grade 2 po osmihodinovém expozičním testu v 1% NaF odhalilo též tvorbu krystalického korozního produktu identifikovaného jako Na_2TiF_6 [22]. V závěru této práce je uvedeno, že v kyselém prostředí představují pro titan nebezpečí roztoky fluoridů o koncentraci vyšší než 1000 ppm. V práci [29] je technikou anodické polarizace a snímání polarizačního odporu zhodnoceno chování tří dentálních materiálů na bázi titanu (Ti grade2, TiAl6V4 a NiTi) s výsledky podobným

mi jako v práci [27], při koncentraci fluoridů 1000 ppm a pH=2,5. U slitiny NiTi byl dokumentován vznik bodové koroze. Výsledky uváděné pro TiAl6V4 byly podobné jako v případě Ti grade2. V následné práci stejných autorů [30], kde byl hodnocen pouze materiál NiTi užívaný v ortodoncii, bylo konstatováno, že již užití ústní vody s obsahem fluoridů 65 ppm a pH=5,0 vede k porušení pasivní vrstvy a vzniku lokální koroze viditelné pomocí elektronového mikroskopu. Turpin a spol. [31], kteří použili metodu měření polarizačního odporu u vzorku vystaveného působení Fluogelu, zaznamenali pokles hodnot o více než jeden řád oproti referenčním měřením. Ještě větší změnu udává Huang [32], a to pokles o více než dva řády při koncentraci fluoridů vyšších než 1000 ppm. Reclaru a Meyer [33] konstatují nestabilitu pasivní vrstvy v prostředí 1000 ppm fluoridů při hodnotě pH nižší než 3,5, což je ve shodě s prací Strietzela [8]. V ní je na bázi expozičních zkoušek pro různá korozní prostředí dokumentováno zvýšené uvolňování titanových iontů, a to až 10000krát v případě přítomnosti fluoridů (0,1 mol/l) oproti srovnávacím prostředím s chloridy a thiokyanatany.

Problematika stability pasivní vrstvy titanu je široce rozpracována v publikacích Nakagawy a spol. [25] a Foveta a spol. [26]. V prvním případě se jedná o práci experimentální, ve druhém je problém řešen teoreticky na základě termodynamického rozboru. U Nakagawy byl použit soubor prostředí s různou koncentrací fluoridů a pH. Chování vzorků titanu bylo hodnoceno s využitím techniky anodické polarizace a stanovením samovolného korozního potenciálu. V obou případech byly posuzovány změny v průběhu křivek charakterizující porušení pasivity. Další metodou byla analýza roztoku po expozičním testu v prostředích s rozdílnými koncentracemi fluoridů a rozdílnými hodnotami pH. Výsledné závislosti určující rozhraní podmínek při kterých dochází nebo nedochází ke korozi titanu mají tvar:

$$\text{pH} = 1,49 \times \log(\text{CF}^-) + 0,422 \quad (\text{vypočteno z výsledků elektrochemických měření}) [25]$$

$$\text{pH} = 1,51 \times \log(\text{CF}^-) + 0,237 \quad (\text{vypočteno z výsledků expozičního testu}) [25]$$

Fovetem a spolupracovníky byly určovány stejné charakteristiky na základě termodynamického výpočtu. Výsledné závislosti jsou v zásadě obdobné jako závislosti určené experimentálně Nakagawou. Autoři porovnali výsledky navrženého modelu s řadou dalších prací [23, 27, 33] a konstatují dobrou shodu.

Výše uvedený model samozřejmě nepostihuje všechny vlivy, kterým je materiál v ústním prostředí vystaven (abraze atd.). Některé práce z poslední doby docházejí k zjištění, že např. pří-

tomnost bílkovin může hrát významnou roli v ochraně pasivní vrstvy titanu tím, že adsorpcí na povrch zabraňuje vytváření fluorokomplexů [34]. Nárůst polarizačního odporu v přítomnosti albuminu zaznamenal Huang [32]. Tyto výsledky naznačují, že přítomnost albuminu již v 0,1% koncentraci může chránit pasivní vrstvu titanu v kyselém prostředí s obsahem fluoridů. To je zajímavé zjištění, protože účinek působení bílkovin na uvolňování iontů z jiných slitin (Ag, Cu, Pd, Zn) je opačný [35].

Pozornost byla též věnována možnému negativnímu působení skloionomerních cementů (GIC) s vysokým obsahem fluoridů. Autoři konstatují, že GIC nejsou schopny uvolňovat fluoridy v takové míře, aby došlo k depasivaci Ti a nepředstavují tak klinické riziko poškození titanových prací [31], s výjimkou změny zbarvení povrchů titanu podmíněné nárůstem oxidické vrstvy [37].

ZÁVĚR

Z uvedeného přehledu vyplývá, že titan a jeho slitiny užívané ve stomatologii jsou vysoce korozně odolné i za velice nepříznivých podmínek. Výjimku představuje v ortodoncii užívaná slitina titanu s niklem, jejíž korozní odolnost je podstatně horší. Jediným vážným problémem tak je působení fluoridů, jejichž výskyt je pro dentální problematiku specifický. Z výsledků řady experimentálních prací byly odvozeny závislosti mezi koncentrací fluoridů a hodnotou pH určující hranici stability titanové pasivní vrstvy, respektive oblastí podmínek za kterých dochází nebo nedochází ke korozi titanu. Agresivnímu prostředí (kyselé roztoky s vysokým obsahem fluoridů) je však v praxi titan vystaven jen velice krátkou dobu, a pokud dojde k poškození jeho povrchu, je díky své reaktivnosti schopen rychlé repasivace. Zvýšené riziko korozního napadení představuje kombinace negativních vlivů, v tomto případě spojení fluoridového prostředí s přítomností štěrbin, kde je výměna fluoridů s okolím omezená, a jeden kontakt s fluoridy tak může znamenat dlouhodobé fluoridové působení na inkriminovaných místech. Vzhledem k tomu, že fluoridová profylaxe zubního kazu je široce rozšířena, jsou na místě obavy při její aplikaci u pacientů ošetřených protetickými pracemi z titanu či dentálními implantáty. Možné riziko představuje mechanické selhání práce nebo v krajním případě negativní biologická odezva organismu.

Práce byla realizována v rámci řešení grantu GAUK 7/2003.

LITERATURA

1. **Wataha, J. C., Hanks, C. T., Sun, Z.:** In vitro reaction of macrophages to metal ions from dental biomaterials. *Dent. Mater.*, 11, 1995, 4, s. 239–245.
2. **Wataha, J. C., Malcolm, C. T., Hanks, C. T.:** Correlation between cytotoxicity and the elements released by dental casting alloys. *Int. J. Prosthodont.*, 8, 1995, 1, s. 9–14.
3. **Wataha, J. C., Ratanasathien, S., Hanks, C. T., Sun, Z.:** In vitro IL-1 beta and TNF-alpha release from THP-1 monocytes in response to metal ions. *Dent. Mater.*, 12, 1996, 6, s. 322–327.
4. **Albores-Saavedra, J., Vuitch, F., Delgado, R., Wiley, E., Hagler, H.:** Sinus histiocytosis of pelvic lymph nodes after hip replacement. *Am. J. Surg. Pathol.*, 18, 1994, 1, s. 83–90.
5. **Williams, D. F.:** Titanium: epitome of biocompatibility or cause for concern. *J. Bone Joint. Surg.*, 76-B, 1994, s. 348–349.
6. **Bartoníček, R.:** Korozie a protikorozní ochrana kovů. Praha, Academia, 1966, s. 92.
7. **Jones, A. D.:** Principles and prevention of corrosion. 2. vydání. London: Prentice-Hall 1996, s. 116–234.
8. **Strietzel, R., Hosch, A., Kalbfleisch, H., Buch, D.:** In vitro corrosion of titanium. *Biomaterials*, 19, 1998, s. 1495–1499.
9. **Gil, F. J., Sanchez, L. A., Espias, A., Planell, J. A.:** In vitro corrosion behavior and metallic ion release of different prosthodontic alloys. *Int. Dent. J.*, 49, 1999, 6, s. 361–367.
10. **Aziz-Kerrzo, M., Conroy, K. G., Fenelon, A. M., Farrell, S. T., Breslin, C. B.:** Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials. *Biomaterials*, 22, 2001, s. 1531–1539.
11. **Kuphasuk, C. H., Oshida, Y., Andres, C. J., Hovijitra, S. T., Barco, M. T., Brown, D. T.:** Electrochemical corrosion of titanium and titanium based alloys. *J. Prosthet. Dent.*, 85, 2001, 2, s. 195–202.
12. **Chen, G., Wen, X., Zhang, N.:** Corrosion resistance and ion dissolution of titanium with different surface micro-roughness. *Biomed. Mater. Eng.*, 8, 1998, 2, s. 61–74.
13. **Joska, L., Venclíková, Z., Bystrianský, J., Novák, P.:** Korozní děje vedoucí ke vzniku metatických pigmentací gingivy. *Čes. Stomat.*, 102, 2002, 50, s. 197–203.
14. **Ravnholt, G.:** Corrosion current and pH rise around titanium coupled to dental alloys. *Scand. J. Dent. Res.*, 96, 1988, s. 466–472.
15. **Horasawa, N., Takahashi, S., Marek, M.:** Galvanic interaction between titanium and gallium alloy or dental amalgam. *Dent. Mater.*, 15, 1999, s. 318–322.
16. **Johansson, B. I., Bergman, B.:** Corrosion of titanium and amalgam couples: effect of fluoride, area size, surface preparation and fabrication procedures. *Dent., Mater.*, 1, 1995, s. 41–46.
17. **Reclaru, L., Meyer, J. M.:** Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys. *J. Dent.*, 22, 1994, s. 159–168.
18. **Cortada, M., Giner, L., Costa, S., Gil, F. J., Rodríguez, D., Planell, J. A.:** Metallic ion release in artificial saliva of titanium oral implants coupled with different metal superstructures. *Bio-Med. Mater. Eng.*, 7, 1997, s. 213–220.
19. **Cortada, M., Giner, L., Costa, S., Gil, F. J., Rodríguez, D., Planell, J. A.:** Galvanic corrosion behavior of titanium implants coupled to dental alloys. *J. Mat. Sci.: Mat. Med.*, 11, 2000, s. 287–293.
20. **Venugopalan, R., Lucas, L. C.:** Evaluation of restorative and implant alloys galvanically coupled to titanium. *Dent. Mater.*, 14, 1998, s. 165–172.
21. **Kononen, M. H., Lavonius, E. T., Kivilahti, J. K.:** SEM observations on stress corrosion cracking of commercially pure titanium in a topical fluoride solution. *Dent. Mater.*, 11, 1995, 4, s. 269–272.
22. **Huang, H. H.:** Effects of fluoride concentration and elastic tensile strain on the corrosion resistance of commercially pure titanium. *Biomaterials*, 23, 2002, 1, s. 59–63.
23. **Boere, G.:** Influence of fluoride on titanium in an acidic environment measured by polarization resistance technique. *J. Appl. Biomater.*, 6, 1995, 4, s. 283–288.
24. **Oda, Y., Kawada, E., Yoshinari, M., Hasegawa, K., Okaabe, T.:** The influence of fluoride concentration on the corrosion of titanium and titanium alloys. *Jpn. J. Dent. Mater. Dev.*, 15, 1996, s. 317–322.
25. **Nakagawa, M., Matsuya, S., Shiraiishi, T., Ohta, M.:** Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use. *J. Dent. Res.*, 78, 1999, 9, s. 1568–1572.
26. **Fovet, Y., Gal, J. Y., Toumelin-Chemla, F.:** Influence of pH and fluoride concentration on titanium passivating layer: stability of titanium dioxide. *Talanta*, 53, 2001, s. 1053–1063.
27. **Toumelin-Chemla, F., Rouelle, F., Burdairon, G.:** Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium. *J. Dent.*, 24, 1996, s. 109–115.
28. **Hauffe, K.:** Fluorides. Dechema corrosion handbook. Ed. Puschmann, H. Svazek 1. VCH, 1987, s. 132–133.
29. **Schiff, N., Grosogeat, B., Lissac, M., Dalard, F.:** Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomaterials*, 23, 2002, 9, s. 1995–2002.
30. **Schiff, N., Gorsogeat, B., Lissac, M., Dalard, F.:** The influence of fluoride ions on the corrosion resistance of titanium and NiTi in an artificial saliva and a mouthwash. *European Cells and Materials*, 5, 2003, (Suppl. 1), s. 56.
31. **Turpin, Y. L., Tardivel, R. D., Tallec, A., Le Menn, A. C.:** Corrosion susceptibility of titanium covered by dental cements. *Dent. Mater.*, 16, 2000, s. 57–61.
32. **Huang, H. H.:** Effect of fluoride and albumin concentration on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy. *Biomaterials*, 24, 2003, s. 275–282.
33. **Reclaru, L., Meyer, J. M.:** Effects of fluorides on titanium and other dental alloys in dentistry. *Biomaterials*, 19, 1998, s. 85–92.
34. **Ide, K., Hattori, M., Yoshinari, M., Kawada, E., Oda, Y.:** The influence of albumin on corrosion resistance of titanium in fluoride solution. *Dent. Mater. J.*, 22, 2003, 3, s. 359–370.
35. **Wataha, J. C., Nelson, S. K., Lockwood, P. E.:** Elemental release from dental casting alloys into biological media with and without protein. *Dent. Mater.*, 17, 2001, 5, s. 409–414.
36. **Horasawa, N., Marek, M.:** Effect of fluoride from glass ionomer on discoloration and corrosion of titanium. *J. Dent. Res.*, 80, 2001, s. 546.
37. **Marek, M.:** The corrosion of dental materials. Treatise on materials science and technology. Svazek 23. London: Academic Press, 1983, s. 331–394.

MUDr. Tomáš Hora

Ústav biofyziky a informatiky 1. LF UK
Salmovská 1
120 00 Praha 2