

Dentální slitiny kovů

Část I.: Dělení dentálních slitin, fyzikální a chemické vlastnosti

(Souborný referát)

Vavříčková L.¹, Dostálová T.², Vahalová D.¹

¹Stomatologická klinika LF UK a FN, Hradec Králové

²Dětská stomatologická klinika 2. LF UK a FN Motol, Praha

Souhrn

Práce shromažďuje dostupné informace o dělení dentálních slitin a jejich fyzikálních a chemických vlastnostech.
Klíčová slova: stomatologie - dentální slitina - koroze - pasivní vrstva

Vavříčková L., Dostálová T., Vahalová D.: Dental Metal Alloys Part 1. Classification of Dental Alloys, Physical and Chemical Properties

Summary: Paper presented is a review of available information about physical and chemical properties of dental alloys. Their specification is also evaluated.

Key words: dentistry - dental alloy - corrosion - passive layer

Čes. Stomat., roč. 108, 2008, č. 2, s. 39–46.

1. ÚVOD

Ve stomatologii je doménou používání kovových slitin zubní protetika. První historické protézy se dochovaly již z dob starověkého Říma a Egypta. Jejich velký rozvoj nastává až v 19. století, kdy dochází i k vytvoření první řádné nomenklatury (inlejový můstek - Bing 1869, Richmondova korunka 1880, můstek s teleskopickými korunkami - Star 1886 atd.) [41, 44].

Slitina kovů je definována jako materiál složený ze dvou či více kovů anebo z jednoho i více kovů a jednoho nekovového prvku. V roztaveném stavu se kovy rozpouštějí v různém poměru a v pevném stavu tak tvoří slitinu. Každá slitina je charakteristická svými fyzikálními, chemickými a biologickými vlastnostmi.

2. DĚLENÍ DENTÁLNÍCH SLITIN

Existuje několik různých typů klasifikací dentálních slitin.

2.1 Dělení slitin v USA do roku 1975

V USA se do roku 1975 používalo rozdělení den-

tálních slitin do tří skupin. Podle tohoto dělení měla každá skupina slitin podobné fyzikální vlastnosti a stejné prvkové složení [41, 21].

2.1.1 Slitiny pro lité konstrukce.

2.1.2 Slitiny pro napalování keramiky.

2.1.3 Slitiny pro částečné snímatelné náhrady.

Ad 2.1.1 Slitiny pro lité konstrukce

Tyto slitiny byly dále podle ADA (American Dental Association) rozděleny do čtyřech dalších skupin.

2.1.1.1 Slitiny používané pro inleje s malým nebo žádným okluzálním kontaktem. Tyto slitiny byly relativně měkké, ale dobře opracovatelné.

2.1.1.2 Slitiny používané pro výrobu onlejí s možným okluzálním kontaktem. Slitiny byly o něco tvrdší.

2.1.1.3 Slitiny používané pro lité korunky a menší fixní práce. Byly dvakrát tvrdší než slitiny z první skupiny. Běžné složení těchto slitin bylo 75 % zlata, 10 % stříbra, 10 % mědi a 3 % paládia.

2.1.1.4 Tato skupina slitin obsahovala méně zlata (71 - 74 %) a více paládia (3 - 5 %).

Ad 2.1.2 Slitiny pro napalování keramiky

Slitiny používané pro napalování keramiky byly hlavně zlato-paládiové. Na rozdíl od první skupiny zde vznikl problém s obsahem stříbra - zelená barva keramiky vznikající během jejího vypalování. Dalším problémem byl obsah mědi, který zapříčinil prohýbání suprakonstrukcí. Nikl-kobaltové slitiny byly v této skupině známy, ale nepoužívaly se tak často jako v dnešní době. Od slitin používaných v té době pro částečné snímatelné náhrady se lišily tím, že neobsahovaly uhlík.

Ad 2.1.3 Slitiny pro částečné snímatelné náhrady

Zde byly zařazeny nikl-kobaltové slitiny a slitina obsahující 74 % zlata a 5% paládia. Nikl-kobaltové slitiny byly daleko tvrdší než slitina obsahující převážně zlato, měly vysoký modul elasticity (vztah mezi napětím a deformací - udává odolnost slitiny při ohybu) a nízkou hustotu. Tyto vlastnosti způsobily, že nikl-kobaltové náhrady byly tenčí, světlejší a hlavně levnější. Tím zcela vytlačily zlaté slitiny z běžného užití pro částečné snímatelné náhrady.

2.2 Dělení slitin v USA po roce 1975

Po roce 1975 se v USA dělení slitin zcela změnilo. K této změně vedly tři hlavní důvody [21, 33, 58].

Prvním faktorem bylo významné zvýšení ceny zlata v osmdesátých letech. Avšak nejen zlato zvedlo svou cenu, následovalo zdražení paládia i stříbra.

Druhým faktorem byla potřeba lepších fyzikálních vlastností dentálních slitin. Nejvíce žádanou vlastností byl už výše zmíněný vysoký modul elasticity.

Třetím významným faktorem byla biokompatibilita a korozní chování slitin. Veřejné povědomí o množství kovových iontů vyloučených ze slitin přerostlo téměř v iracionální paniku. Příkladem může být obava z vylučování paládia v SRN na počátku devadesátých let. Ačkoliv nejsou v literatuře popsány žádné případy existence zdravotních problémů plynoucích z biologické inkompatibility paládia, kromě několika individuálních alergických reakcí, veřejnost nepřímo donutila výrobce k výrobě slitin neobsahujících paládium.

Dělení dentálních slitin ve světě se dnes děje podle jejich dvou základních vlastností, jimiž jsou složení a fyzikálních vlastností [21, 32, 33].

2.3 Dělení dentálních slitin podle složení

2.3.1 Vysoce ušlechtilé slitiny.

2.3.2 Ušlechtilé slitiny.

2.3.3 Neušlechtilé slitiny.

Ad 2.3.1 Vysoce ušlechtilé slitiny

Slitiny musí obsahovat nejméně 40 hmotnostních procent zlata a 60 hmotnostních procent ušlechtilých kovů. Dělí se dále na tři podskupiny.

2.3.1.1. Slitiny zlato-platinové.

2.3.1.2 Slitiny zlato-paládiové.

2.3.1.3 Slitiny s obsahem Au – Cu – Ag – Pd.

Vlastnosti těchto slitin jsou převážně příznivé pro klinické použití, přestože žádná z těchto slitin nemá vysoký modul elasticity. Jsou převážně bílé barvy (nutné více než 10 % paládia nebo platiny) a jednofázové, jejich dobrá odolnost proti korozi je další vítanou vlastností.

Ad 2.3.2 Ušlechtilé slitiny

Slitiny musí obsahovat alespoň 25 hmotnostních procent ušlechtilých kovů, obsah zlata není přesně definován. Tato skupina je velmi různorodá. Dále se dělí na:

2.3.2.1 Slitiny Au - Cu – Ag – Pd , přičemž tato slitina obsahuje jen 45 % Au, oproti 72 % Au v první skupině.

2.3.2.2 Slitiny Pd – Cu – Ga.

2.3.2.3 Slitiny Pd – Ag.

2.3.2.4 Slitiny Ag – Pd.

Většina slitin je opět jednofázových. Koroze závisí na složení, modul elasticity je nejvyšší u Au-Pd systému.

Ad 2.3.3 Neušlechtilé slitiny

Tyto slitiny obsahují méně než 25 % ušlechtilých kovů dle definice ADA, ale v praxi obvykle neobsahují žádný ušlechtilý kov. Dělíme je dále na:

2.3.3.1 Slitiny Ni – Cr – Be (Ni 77 %, Cr 13 %).

2.3.3.2 Slitiny Ni – Cr (Ni 65 %, Cr 23 %).

2.3.3.3 Slitiny Ni – Cr (Ni 69 %, Cr 16 %).

2.3.3.4 Slitiny Co – Cr.

2.3.3.5 Slitiny titanu.

Tyto slitiny jsou obvykle několikafázové. První slitina je velmi oblíbená v USA, slitina s vyšším obsahem chromu spíše v Evropě a Japonsku. Berylium zlepšuje možnosti zpracování slitiny, zhoršuje však korozní chování. Celkově lze konstatovat, že tato skupina má lepší mechanické vlastnosti než předešlé dvě skupiny – jeví dvakrát vyšší modul elasticity a větší tvrdost. Negativní vlastností těchto dentálních slitin je koroze v kyselém prostředí, obtížné leštění, tmavá barva a větší riziko vývoje precitlivělosti.

2.4 Dělení dentálních slitin podle fyzikálních vlastností

Podle fyzikálních vlastností lze dentální slitiny dělit na:

2.4.1 **Měkké slitiny** (indikace jsou: žádný okluzní kontakt, malý tlak, inleje).

2.4.2 **Středně tvrdé slitiny** (indikace jsou: malý okluzní kontakt, mírný tlak, inleje a onleje).

2.4.3 Tvrdé slitiny (indikace jsou: plný okluzní kontakt, velký tlak, korunky, krátké můstky).

2.4.4 Velmi tvrdé slitiny (indikace jsou: velmi velký tlak, tenké fazetované korunky, delší můstky, snímatelné náhrady).

2.5 Dělení slitin v ČSR (ČSSR, ČSFR)

V ČSSR se slitiny dělily do 3 skupin, a to na slitiny zlaté, stříbrné a slitiny obecných kovů [34].

2.5.1 Zlaté slitiny

Zlaté slitiny jsou historickým protetickým materiálem. Od počátku, kdy se zlato užívalo téměř v ryzí formě, se přes převážně formovaný materiál dospělo k výhradnímu zpracování zlata litím. Společnou charakteristikou všech zlatých slitin byla jejich dobrá odolnost proti zbarvování, korozi, vyrovnané mechanické vlastnosti a dobrá zpracovatelnost. Základem všech těchto slitin bylo zlato, obvykle doplněné stříbrem a mědí. Dále byla jejich součástí platina pro zvýšení tvrdosti a pevnosti, paládium pro zlepšení struktury a odolnosti proti korozi.

2.5.2 Stříbrné slitiny

Tyto slitiny patřily též ke slitinám ušlechtilých kovů. Děly se do dvou skupin na slitiny stříbro-paládiové a stříbrocínové.

2.5.2.1 Stříbropaládiové slitiny

Slitiny měly bílou barvu a byly odolné proti korozi. Používaly se také k napalování keramiky. Kromě stříbra a paládia obsahovaly v různé míře zlato a přísady jako železo, indium, cín a zinek. Nevýhodou byla jejich menší přesnost daná vyšší kontrakcí.

2.5.2.2 Stříbrocínové slitiny

Slitiny byly málo mechanicky odolné a v ústech se tmavě zbarvovaly. V moderní stomatologii se používaly jen okrajově.

2.5.3 Slitiny obecných kovů

Historickým představitelem této skupiny kovových materiálů je nerezavějící ocel. Nevýhodou jejího užití byly zpracovatelské obtíže, velké objemové změny a nemožnost přesného lití. Po dlouhém vývoji byly zavedeny slitiny chromkobaltové a chromniklové. Všechny slitiny obecných kovů byly charakteristické vysokou teplotou tání a velkou mechanickou odolností. Byly stříbřité barvy s různou intenzitou šedavého nádechu. Kromě výše zmíněných kovů obsahovaly v různé míře molybden, železo, mangan, wolfram, titan, uhlík, dusík a křemík.

2.5.3.1 Chromkobaltové slitiny

Slitiny jsou tuhým roztokem kobaltu a chromu v poměru 3:1 většinou s příměsí molybde-

nu. Výhodou byla jejich dobrá odolnost proti korozi, větší než u nerezavějící oceli, nevýhodou značná kontrakce dosahující v průměru okolo 2,4 %.

2.5.3.2 Chromniklové slitiny

Chromniklové dentální slitiny používané ve stomatologii byly často užívány k výrobě protetických náhrad, převážně fixních, přestože nikl byl již tehdy známým a obávaným alergenem. Vynikaly svou stálostí a odolností proti korozi v ústní dutině. Jsou značně tvrdé, vhodné i k napalování keramiky, protože v ústech nedochází k jejich pružné deformaci vlivem žvýkacího tlaku. Obvykle obsahují okolo 60 – 70 % niklu, 20 až 30 % chromu. Z dalších kovů je v nich ve větším množství zastoupen molybden, našli bychom však i příměsí železa, manganu a křemíku.

2.6 Současné dělení dentálních slitin v České republice

V současnosti používáme v České republice klasifikaci dentálních slitin podle evropských standardů, tzv. ISO norem [41].

2.6.1 Dentální slitiny zlaté.

2.6.2 Dentální slitiny s obsahem ušlechtilých kovů od 25 – 75 %.

2.6.3 Dentální neušlechtilé slitiny.

2.6.3.1 Kobaltové slitiny.

2.6.3.2 Niklové slitiny.

2.6.4 Dentální slitiny pro kovokeramické náhrady.

2.6.5 Slitiny titanu.

2.6.6 Bio slitiny.

Ad 2.6.1 Dentální slitiny zlaté (ISO 1562)

2.6.1.1 Slitiny typu I s nízkou pevností určené pro málo mechanicky namáhané inleje – obvyklé složení je 87 % zlata, mědi 4 % a stříbra 9 %.

2.6.1.2 Slitiny typu II se střední pevností určené pro více namáhané inleje, korunky, krátké můstky. Obsahují více mědi a paládia.

2.6.1.3 Slitiny typu III s vysokou pevností určené pro velmi namáhané inleje a delší můstky. Obsahují okolo 10 % mědi a 3 % paládia.

2.6.1.4 Slitiny typu IV s mimořádně vysokou pevností vhodné pro rozsáhlé můstky, konstrukce snímatelných náhrad, třmeny a zásuvné spoje. Najdeme zde vyšší podíl mědi (15 %), paládia (více než 3 %) a platiny (více než 2 %).

Ad 2.6.2 Dentální slitiny s obsahem ušlechtilých kovů od 25 – 75 % (ISO 8891)

Patří do skupiny velmi pevných slitin. Výhodou je jejich příznivá cena a možnost recyklace. Indikace dentálních slitin této skupiny je pro všechny protetické lité výrobky.

2.6.3 Dentální neušlechtilé slitiny

2.6.3.1 Kobaltové slitiny.

2.6.3.2 Niklové slitiny.

Ad 2.6.3.1 Kobaltové slitiny (ISO 6871-1)

Slitiny obou skupin musí celkem obsahovat nejméně 85 % kobaltu, niklu a chromu. Kobaltová skupina obsahuje nejméně 25 hmotnostních procent chromu, 4 hmotnostní procenta molybdenu.

Ad 2.6.3.2 Niklové slitiny (ISO 6871-2)

Niklová skupina obsahuje nejméně 20 % niklu.

Všechny tyto neušlechtilé slitiny musí odolávat korozi, což se testuje sedmidenním ponořením slitiny do předepsaného roztoku a měřením množství iontů vyloučených do roztoku metodou AAS (atomová adsorpční spektrofotometrie). Stejně jako ostatní dentální slitiny musí být netoxické, nesmí být kancerogenní a mutagenní (ISO 10993-1).

Ad 2.6.4 Dentální slitiny pro kovokeramické náhrady (ISO 9693)

Tato skupina obsahuje jak slitiny ušlechtilých kovů, tak slitiny na bázi neušlechtilých kovů a paládia.

Ad 2.6.5 Slitiny titanu

Zvláštní postavení mezi slitinami obecných kovů mají slitiny titanu. Titan je totiž považován za téměř dokonale biokompatibilní a nekorodující materiál. Dnes je používán nejen v dentální implantologii, ale i konvenční protetice.

Ad 2.6.6 Bio slitiny

Bio slitiny se na trhu objevily v důsledku časté existence zkřížené přecitlivělosti na nikl a paládium. Vynikají dobrou biokompatibilitou, ale eliminace paládia a niklu ze slitiny zapříčinila nižší stabilitu slitin při procesu vypalování keramiky, a proto jsou indikačně omezeny pouze na konstrukce malého rozsahu.

3. FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI DENTÁLNÍCH SLITIN

Každou dentální slitinu můžeme posuzovat z hlediska nejdůležitějších vlastností fyzikálních, chemických a biologických.

3.1 Mez kluzu

Mez kluzu je definována jako napětí, které způsobí trvalou deformaci materiálu o přesně definované velikosti (obvykle 0,1- 0,2 %). Čím vyšší je hodnota meze kluzu, tím daný materiál lépe odolává zatížení. Malá hodnota může mít za následek deformaci nebo dokonce frakturu konstrukce. Podle této vlastnosti jsou dentální slitiny rozděleny do 4 skupin [41, 58].

3.2 Pevnost v tahu

Pevnost v tahu je definována jako maximální síla – tah, kterou materiál vydrží, aniž by došlo k jeho poškození. Zlato má pevnost v tahu asi 105 MPa, přidáním 10 % mědi ji lze zvýšit až na 395 MPa, u ušlechtilých slitin se pevnost v tahu pohybuje okolo 500 MPa.

3.3 Pevnost v tlaku

Pevnost v tlaku je definována jako maximální síla – tlak na přesně stanovenou velikost vzorku slitiny, který materiál vydrží bez poškození.

3.4 Tažnost

Tažnost je definována jako deformace materiálu, který způsobí tažná síla a který je vztažen k původní délce. Je udávána v procentech. Obvykle je měřena na 5 cm délky. Udává, zda slitina může být leštěna. Slitiny s velkou tažností mohou být leštěny bez rizika fraktury.

3.5 Tvrdost

Tvrdost slitiny musí být taková, aby odolala žvýkácímu tlaku, ale zároveň nepoškodila antagonistní zuby. Tvrdost měříme metodami podle Vickerse nebo Brinella (tvrdost slitiny se zkouší zatláčováním diamantového čtyřbokého jehlanu, resp. kuličky do dané slitiny). Tvrdost slitiny by neměla v ústech překročit tvrdost zubní skloviny (340 kg/mm²).

3.6 Modul elasticity

Podle velikosti modulu elasticity lze usuzovat na odolnost slitiny při ohybu. Čím vyšší je její hodnota, tím méně se ohýbá při daném zatížení. Tato vlastnost je velmi důležitá u slitin určených pro napalování keramiky. Čím větší je modul, tím menší je náchylnost celé konstrukce k pružení, a tím menší je i možnost odprýskávání keramiky.

4. CHEMICKÉ VLASTNOSTI DENTÁLNÍCH SLITIN

Mezi nejdůležitější chemické vlastnosti dentálních slitin patří koroze a pasivita povrchu slitiny a vznik galvanických proudů.

4.1 Koroze

Ve styku s okolním prostředím podléhají téměř všechny materiály, které člověk používá, více nebo méně rychlému rozrušování. Toto rozrušování je způsobeno jednak chemickým vlivem prostředí na materiál, jednak vlivy fyzikálními nebo biologickými. Pod pojmem koroze materiálu shrnujeme děje vedoucí k jeho rozrušování, u nichž má rozhodující význam působení chemických pochodů. Korozi tedy můžeme definovat jako znehodnocení materiálu způsobené chemickým nebo fyzikálně

chemickým působením prostředí. Korozí nepodléhají pouze kovy, nýbrž i plastické hmoty, přírodní materiály, textil atd.

Korozí můžeme dělit podle hloubky působení (místní, důlková, bodová, spárová) nebo podle její struktury (mezi- a transkrystalová, extrakční) [30].

4.1.1 Příčiny korozí z chemického hlediska

Orální kapaliny lze při určitém zjednodušení považovat za vodné roztoky. V závislosti na pH mohou být kyselé, neutrální nebo zásadité. Přítomnost iontů ve vodných roztocích je příčinou jejich elektrické vodivosti, proto se chovají jako elektrolyty.

Po ponoření kovu do vodného roztoku se chemická nestabilita jeho povrchu projeví spontánní ionizací, kdy kationty kovu s kladným nábojem přecházejí do roztoku a elektrony nesoucí záporný náboj se hromadí pod povrchovou vrstvou kovu. Děj, při němž kov ztrácí elektrony, se nazývá obecně oxidací.

Coulombovy síly působící mezi kationty a anionty omezují pohyb kationtů směrem do roztoku a jsou příčinou vzniku polarizované vrstvy na povrchu kovu. Tvorbou této vrstvy vzniká na rozhraní mezi kovem a roztokem rozdíl elektrických potenciálů. Kationty se nemohou dále uvolňovat díky polarizované vrstvě, potenciálový rozdíl se stabilizuje. Po dosažení rovnováhy mezi kovem a polarizovanou vrstvou pokračuje výměna kationtů mezi polarizovanou vrstvou a roztokem bez změny velikosti náboje. Ustálený potenciálový rozdíl se nazývá rovnovážným potenciálem, jehož velikost závisí na druhu kovu a vlastnostech roztoku.

Kov ponořený do roztoku tvoří poločlánek. Absolutní hodnotu standardního potenciálu nelze však změřit přímo. Proto se ze dvou poločláneků vytvoří článek, přičemž jeden poločlánek obsahuje uvažovaný kov a druhý představuje referenční elektrodu. Naměřené hodnoty pak udávají relativní hodnoty potenciálů jednotlivých kovů. Za referenční elektrodu byla zvolena vodíková elektroda [30, 31].

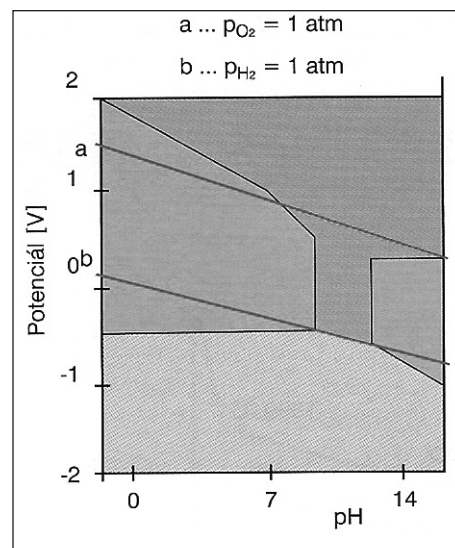
Kovy s kladným znaménkem standardního potenciálu jsou ušlechtilé (zlato, platina, paládium, stříbro). Je jim vlastní redukce kationtů z roztoku jejich solí, tj. kovy se ponořením do roztoku vlastních solí nabíjejí kladně. Dva vzájemně spojené kovy ponořené do kyselého vodného roztoku tvoří galvanický článek. Základem korozí je tedy elektrodový potenciál, přičemž rychlost korozí odpovídá hustotě korozního proudu J_{kor} (hodnota směšného potenciálu, kdy je na anodě kladné přepětí a na anodě přepětí záporné). Hustota korozního proudu pak závisí na pH prostředí. V neutrálním prostředí je aktuální hustota menší, a tím pomaleji probíhá i korozí. Příčinou této menší proudu-

vé hustoty je tvorba filmů korozních produktů a jejich lpění na povrchu – vznik pasivní vrstvy.

4.1.2 Korozní aktivita kovů

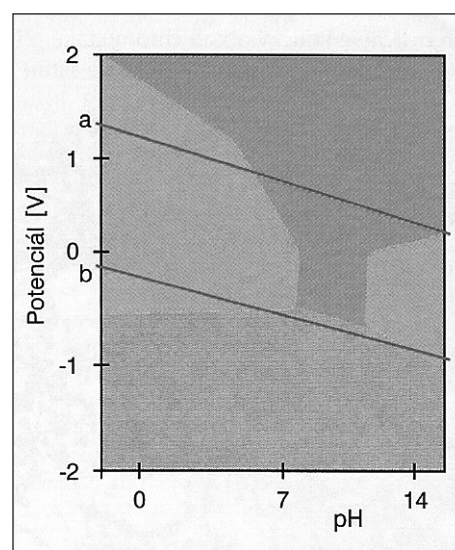
Korozní aktivita kovu se mění s velikostí jeho elektrodového potenciálu a s hodnotou pH roztoku. V závislosti na nich může být povrch kovu ve stavu aktivním – korozí, pasivním nebo imunním. Graficky toto znázorňují Pourbaixovy diagramy (graf 1, graf 2) [38, 39]. Oblasti korozí jsou oranžové, oblasti pasivity zelené a oblasti imunity šedé. Diagramy jsou sestaveny pouze pro čisté kovy. Oblast pasivity se zvětšuje od stříbra přes nikl, největší je u titanu.

Zubní náhrady se z mnoha důvodů neodlévají



Graf 1. Pourbaixův diagram niklu.

Převzato z: Progresdent, 2003, 3, s. 36-41, Drápal S.: Niklové dentální slitiny.



Graf 2. Pourbaixův diagram kobaltu.

Převzato z: Progresdent, 2002, 6, s. 32-37, Drápal S.: Kobaltové dentální slitiny.

z čistých dentálních kovů, ale z jejich slitin. Přísada dalších kovů zajišťuje zlepšení jejich vlastností jako slévateľnosti, pevnosti, odolnosti proti korozi a také ceny. Z hlediska koroze se přísadou cizích kovů mění standardní potenciál a pasivační schopnost základního kovu. Např. přísadou chromu nebo molybdenu do niklu se významně zlepší korozivzdornost celé slitiny.

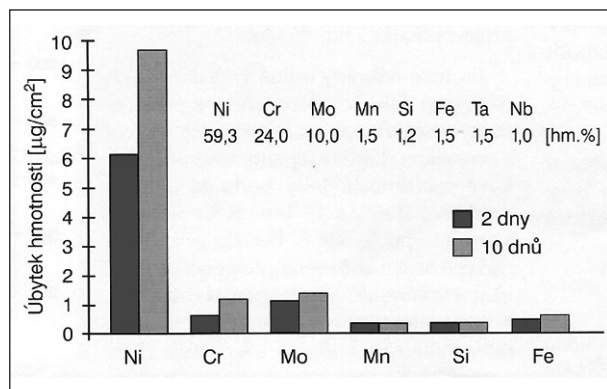
Koroze v prostředí ústní dutiny je z chemického hlediska definována jako uvolňování iontů nebo jejich komplexů z dentálních slitin do organismu. V ústech se děje hlavně koroze elektrochemické povahy. Interakce mezi dvěma kovy či slitinami může vést ke galvanické korozi a k pravděpodobnému zvýšení vylučování iontů. Zvláštním druhem koroze (štěrbinovitá, spárová koroze) se zabývají studie zaměřené na korozi teleskopických korunek nebo kořenových nástaveb. [42, 52].

Intraorální koroze je tedy velmi složitý komplex dějů závislý na složení slitiny, metalurgických podmínkách, lokálním a celkovém prostředí nositele, povrchu a druhu protetického výrobku a jeho mechanických vlastnostech. Testování koroze slitin se uvádí v normách a je vyjadřováno v $\text{g/cm}^2/7\text{dní}$ pro daný ion nebo pro celkové množství uvolněných iontů z povrchu slitiny za sedm dní. U běžně používaných dentálních slitin nabývají korozní rychlosti hodnot od desetin (Au Pt) až po několik tisíc (hliníkové bronzy).

Vliv na korozní chování slitiny má celá řada faktorů, zejména technologické zvládnutí výroby slitin (čistota zpracování, teplotní režim lití atd.), kombinace dvou odlišných vodivě spojených materiálů – amalgám a korunka (vznik tzv. makročlánku) a způsob stravování, hygiena a množství dentálního plaku.

4.1.3 Koroze chromniklových slitin

Nikl má vůči standardní elektrodě záporný potenciál - 0,25 V. Za obvyklých teplot odolává vodě i vzdušné atmosféře lépe než kobalt a železo. Ve sloučeninách působí jako dvojmocný kov. Jeho ko-

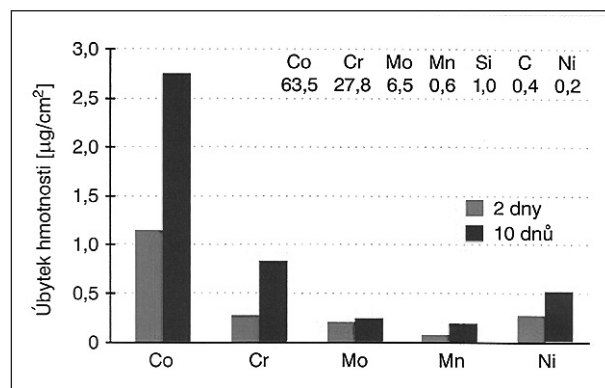


Graf 3. Korozní chování dentální slitiny Ni – Cr – Mo. Převezato z: *Progresdent*, 2003, 3, s. 36-41, Drápal S.: *Niklové dentální slitiny*.

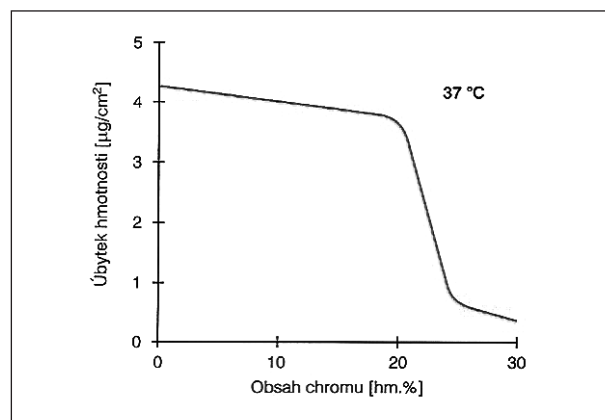
rozni chování ovlivňuje hodnota pH (viz. výše). Ke korozi niklu dochází v kyselých nebo silně zásaditých. Legování chromem významně mění velikost koroze a pasivity niklu. Společně s chromem se na tom podílí i molybden. Je popisováno značné zmenšení koroze již při obsahu 16 hmotnostních procent chromu. Podle doporučení ISO 6871 - 2 nemá být obsah chromu ve slitině menší než 25 hmotnostních procent a obsah molybdenu menší než 4 hmotnostní procenta. Představu o korozním chování chromniklových slitin poskytují výsledky korozního chování slitiny Heraenia NA provedené podle ISO 10271 (graf 3) [36, 39].

4.1.4 Koroze chromkobaltových slitin

Kobalt jako neušlechtilý kov má též záporný potenciál vůči vodíkové elektrodě, a to -0,29 V. Záporná hodnota je projevem nestability kovu ve vodných roztocích, tj. i ve slině. Korozní chování kobaltu (graf 4) je stejně jako u niklu ovlivněno pH roztoku a elektrickým potenciálem. Legování chromem má taktéž pozitivní přínos vzhledem



Graf 4. Korozní chování dentální slitiny Co – Cr – Mo. Převezato z: *Progresdent*, 2002, 6, s. 32-37, Drápal S.: *Kobaltové dentální slitiny*.



Graf 5. Vliv chromu na úbytek hmotnosti při elektrochemické korozi. Převezato z: *Progresdent*, 2002, 6, s. 32-37, Drápal S.: *Kobaltové dentální slitiny*.

k odolnosti vůči korozi. Charakteristická změna úbytku hmotnosti v závislosti na chromu je patrná z grafu 5. Pro účinné potlačení koroze je též nutné, aby chrom převyšoval 25 hmotnostních procent [36, 38].

4.2 Pasivita

V roce 1836 popsali Schönbein a Faraday pasivitu železa ponořeného do koncentrované kyseliny dusičné, jev známý už Lomonosovi. Pasivitou byl míněn stav železa, které se místo předpokládané intenzivní koroze v silně kyselém a oxidujícím prostředí stalo korozně odolným a jehož potenciál se posunul k ušlechtlejším hodnotám. Pasivita byla později zjištěna i u dalších kovů a slitin. Existují dvě teorie vysvětlující příčiny velmi účinného snížení koroze při přechodu do pasivního stavu. Obě jsou spojeny s myšlenkou vytvoření bariéry mezi kovem a prostředím zpomalujícím jejich vzájemnou reakci [30].

Adsorpční teorie vysvětluje pasivitu jako jev spojený s adsorpcí některých látek, zvláště kyslíku, z roztoku na povrch kovu. Zakladatelem této teorie byl Langmuir. Podle něho se afinita atomů v povrchu kovu nasatí tvorbou chemických vazeb mezi těmito atomy a látkou adsorbovanou, aniž by kovové atomy opustily svou mřížku.

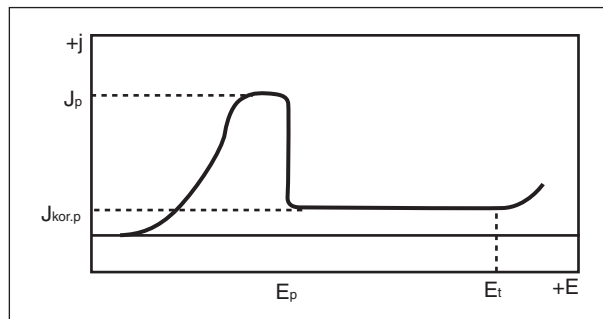
Druhá teorie vysvětluje pasivitu kovů existencí tenké vrstvy sloučenin, zvláště oxidů, na povrchu kovu. Tato teorie je více propracovaná a experimentálně lépe ověřená než teorie první. Ve stomatologii to znamená, že po odevzdání protického výrobku se na jeho povrchu začne vytvářet vrstvička oxidů označovaná jako „pasivní vrstva“, jež zabrání vylučování iontů prvků stomatologické slitiny v prostředí ústní dutiny pacienta.

Je velmi pravděpodobné, že neexistuje ostrá hranice mezi adsorpčními jevy a pasivitou způsobenou vrstvou třetí fáze, poněvadž oba jevy na sebe navazují. Pasivita kovů je sice velmi vítaným jevem v protikorozní ochraně, ale velmi nežádoucím jevem např. v důsledku rozpouštění anod v galvanických lázních.

4.2.1 Elektrochemická charakteristika přechodu do pasivního stavu

Řadu jevů provázejících pasivaci kovů lze popsat elektrochemickými vlastnostmi kovové elektrody při jejím přechodu do pasivního stavu. Na základě znalostí elektrochemických vlastností lze odvodit korozní chování kovu v roztocích. Všeobecně můžeme konstatovat, že samovolná pasivace je dána velikostí pozitivního potenciálu, resp. anodické proudové hustoty. Při poklesu potenciálu z hodnot v oblasti pasivity přestává být kov po překročení pasivačního potenciálu E_p pasivní a anodický dílčí děj opět zvýší svou rychlost do hodnot, odpovídajících korozi v aktivním stavu.

Stav pasivity je tedy omezen pouze na určitou oblast potenciálů, závislou na povaze kovu a prostředí. Tato oblast má svou spodní (E_p) a horní hranici (E_t) (graf 6).



Graf 6. Polarizační křivka kovu přecházejícího do pasivního stavu: E_p – pasivační potenciál, E_t – transpasivační potenciál, j_p – kritická pasivační proudová hustota, $j_{kor.p}$ – korozní proudová hustota v pasivním stavu.

Převzato z: *Koroze a protikorozní ochrana kovových materiálů, skriptum, Univerzita Pardubice, 2003, Kalenda P.*

4.2.2 Transpasivita

U řady kovů, které mohou tvořit oxidy několika stupňů, má pasivující účinky zpravidla jen jeden z těchto oxidačních stupňů. Např. u chromu je to oxid typu Me_2O_3 , který je málo rozpustný a nereaktivní. Při překročení oblasti potenciálů, v nichž jsou takové oxidy stabilní, dochází k jejich rozrušování anodickou oxidací na sloučeniny příslušného kovu ve vyšším oxidačním stupni a nejeví proto vhodné ochranné účinky. Podobně jako chrom se chová i molybden. Oba kovy obsažené v antikoročních ocelích jako slitinové prvky jsou příčinou jejich koroze v transpasivním stavu, tj. koroze vyvolané účinkem silně oxidačních činidel, jejichž redox potenciál leží nad transpasivačním potenciálem příslušné slitiny.

Pasivita kovu tedy není jevem trvalým, ale závisí na prostředí, které je schopné pasivitu alespoň udržet. Po vyjmutí kovu z takového prostředí se poruší ustálená rychlost reakcí kovu v pasivním stavu, i když pasivní vrstva nedozná makroskopických změn. Ochranná účinnost pasivních filmů je rozdílná. Závisí na vlastnostech kovu, jeho struktuře, korozním prostředí, vlastnostech produktů koroze a jejich adhezi k povrchu kovu. Filmy z korozních produktů dosahují nejučinnější ochrany povrchu pokud potlačují transport kovových kationtů do roztoku a transport aniontů z roztoku k povrchu kovu. Nejučinnějšího pasivačního stavu dosahují, chovají-li se jako bipolární membrána, která přiléhá ke kovu stranou se záporným nábojem a k roztoku stranou s kladným nábojem.

Vlastnosti pasivační vrstvy významně ovlivňují odolnost kovů a jejich slitin vůči korozi. Příkladem respektování pasivační schopnosti při jejím hodnocení je tzv. galvanická řada kovů respektu-

jší odolnost vůči korozi v mořské vodě. Podle ní je pořadí vybraných dentálních kovů následující: Pt – Au – Ti – Ag – Ni- Co, přičemž titan vděčí za své postavení vynikajícím vlastnostem pasivačního filmu.

4.3 Koroze, pasivita a orální prostředí

V současné odborné literatuře můžeme nalézt mnoho studií, jež se zabývají problematikou koroze dentálních slitin. Koroze v ústní dutině ale nezávisí jen na složení slitiny samotné. Důležitou roli hraje i složení biologických tekutin.

Velké množství fluoridových iontů korozi jednoznačně zvýší, přidání albuminu, resp. proteinů, ji naopak může potlačit [64, 18]. Přítomnost *Actinomyces viscosus* může korozi slitiny též významně ovlivnit [61]. Změna pH jednoznačně ovlivní korozi u slitin neušlechtilých kovů, slitiny ušlechtilých kovů už tolik ovlivněny nejsou [13, 24]. Dalším důležitým faktorem je skutečnost, zda slitina patří do skupiny jednofázových slitin nebo do skupiny slitin s více fázemi v tuhém roztoku. Mikrostruktura je tedy významnou veličinou korozity slitiny. Jednotlivé fáze vícefázové slitiny mohou mezi sebou tvořit v korozním prostředí galvanické mikročlánky, a tím se snadněji uvolňovat ionty do korozního média [22]. Snaha obohatit slitiny neušlechtilých kovů o drahé kovy (zlato, platina, indium) v zájmu snížení koroze, nebyla in vitro příliš úspěšná [63]. Studovány však nejsou jen slitiny mnoha kovů, ale i čisté binární sloučeniny, např. systém Pd – Ag. Korozní chování této sloučeniny je velmi ovlivněno přidáním chloridových a rhodanidových iontů, které se běžně nacházejí v prostředí ústní dutiny. Elektrochemické chování této sloučeniny je totiž ovlivněno tvorbou špatně rozpustné solné vrstvy [62]. Větší korozi lze také pozorovat u slitin určených pro napalování keramiky. Pálení a leštění slitiny zvýší korozi u slitin obsahujících chrom 14 – 22 % a molybden 9 – 17 %, avšak slitiny obsahující menší procentuální zastoupení obou prvků už tak ovlivněny nejsou [66].

Metoda měření koroze je též předmětem mnoha studií. Při porovnání dvou technik – MCS (voltampétrie s transportním mini buněčným systémem) a ViMP (voltampétrie nepohyblivých mikročástic) se ukazuje, že ViMP dává lepší představu o složení slitiny, ale bohužel jen kvalitativní. Může být užitečná u vzorku odebraného přímo od pacienta. MCS podává lepší představu o skutečných elektrochemických jevech na povrchu slitiny [65]. Pasivní vrstva na povrchu slitiny,

obsahující větší procento chromu a molybdenu, vede k větší odolnosti vůči korozi, přidání berylia má opačný účinek [60].

Reálné podmínky koroze v prostředí ústní dutiny se významně liší od podmínek při studiích in vitro. Navíc existuje značná individuální odlišnost mezi pacienty, což způsobují látky obsažené ve slině, např. enzymy, proteiny, bakterie a plak. Vzhledem k tomuto faktu je nutné brát výsledky laboratorních zkoušek s určitou rezervou. Navíc k uvolňování kovových iontů nemusí v ústní dutině docházet jen na podkladě elektrochemických reakcí, ale též mechanicky, např. abrazí [43, 44].

Je důležité mít na paměti, že pro zubní náhrady v ústech jednoho pacienta by měla být použita vždy jen jedna slitina.

4.4 Galvanické proudy

Galvanické proudy v ústní dutině jsou též předmětem mnoha recentních studií. Jsou vyjádřeny jako rozdíl elektrodoových potenciálů různých slitin a kovů, udávají se v μA . Za patologickou hodnotu je považována hodnota vyšší než $5\mu\text{A}$ [25]. K měření v ČR je obvykle používán přístroj Odontologik 2000 (Embitron) [45, 47]. Měří se napětí mezi kovem a gingivou, kovem a kovem nebo kovem a jazykem.

Klinické symptomy přítomnosti těchto proudů mohou být různé – záněty ústní sliznice, parestézie, dysestézie atd. Průkaz existence těchto proudů však nemusí znamenat objasnění subjektivních obtíží, neboť u některých pacientů galvanické proudy nezpůsobují subjektivní obtíže vůbec žádné. Jejich terapie většinou spočívá v odstranění všech aktivních výplní a dentálních slitin z úst a jejich náhrada jinými, „galvanicky neaktivními“ materiály.

Souhrn literatury bude uveřejněn na konci sdělení: *Dentální slitiny kovů, Část II: Biologické vlastnosti slitin, v následujícím čísle.*

Práce vznikla s podporou grantového projektu MŠMT NPVII č. 2B06104.

MUDr. Lenka Vavříčková
Stomatologická klinika LF UK a FN
Sokolská 581
500 05 Hradec Králové
e-mail: vavrickova.l@seznam.cz