

*Жолудев С.Е.¹, Семенчишина В.С.¹, Докашенко С.И.¹, Кириллова Е.В.¹,
Ермаков А.В.², Елистратова Е.Н.²*

Обоснование с помощью электрохимического исследования применения в практике гранулированной формы заготовок сплава КХС

1 - Кафедра ортопедической стоматологии ГБОУ ВПО УГМА МЗ РФ, г. Екатеринбург; 2 - ЗАО «УРАЛИНТЕХ», г. Екатеринбург

Zholudev S.E., Semenchishina V.S., Dokashenko S.I., Kirillova E.V., Ermakov A.V., Elistratova E.N.

Justification by electrochemical research the use in practice the granular form of cobalt chrome alloy blanks

Резюме

С помощью электрохимического исследования доказана более высокая коррозионная стойкость сплава КХС, выпускаемого в виде гранул, по сравнению с традиционными заготовками данного сплава в виде прутков.

Ключевые слова: кобальто – хромовый сплав, коррозионная стойкость сплава, явления непереносимости металлических включений

Summary

With the help of electrochemical studies is proved higher corrosion resistance of the cobalt-chromium alloy, produced in the form of pellets, compared with the traditional form of this alloy in bars.

Keywords: cobalt - chromium alloy, corrosion resistance of the alloy, the phenomenon of intolerance of metallic inclusions

Введение

За последнее время растет частота явлений непереносимости к зубным протезам, имеющим металлические каркасы, по данным литературы она составляет более 10% [1]. Более половины случаев реакций на металлические включения в полости рта вызваны коррозионными и электрохимическими процессами в сплавах, особенно при нарушении технологических этапов протезирования. Продукты коррозии (железо, медь, марганец, хром и др.) поступают в полость рта, накапливаются в слюне, биологических жидкостях и тканях организма. На электрохимическую стабильность поверхности сплава влияет ее механическая обработка: обработка борами, пескоструйная обработка, полировка металлических поверхностей зубных протезов, депассивация поверхностей, способствующая развитию гальванизма. Большое значение имеет соблюдение режима плавки, использование при плавке вторичной шихты, соответствие требованиям к химическому составу и структуре, наличие напряжений, возникающих в результате неравномерного нагрева и (или) охлаждения. Структура сплава и его свойства напрямую зависят от вышеперечисленных факторов [2 - 5].

Чаще всего для технологий, связанных с отливкой зубных протезов, используются заготовки в виде цилиндров размерами Ø8-12 × 15 мм [4].

Цель работы - с помощью электрохимических исследований определить наиболее оптимальную форму заготовок (в виде цилиндров или гранул) сплава на кобальт - хромовой основе типа КХС, позволяющую предупредить нежелательные процессы на этапах изготовления зубных протезов и в полости рта пациента.

Материалы и методы

При получении традиционных заготовок для литья сплавов типа КХС в виде прутков основные технологические этапы состояли из таких как: плавка, пескоструйная обработка, галтовка и резка прутков на мерные части. При резке, происходит значительное механическое воздействие на конструкционные сплавы. При получении гранул размерами 2-20 мм технологический процесс сокращен до двух основных операций: плавка и галтовка гранул.

Методами циклической вольтамперометрии и снятия поляризационных кривых была изучена коррозионная стойкость электродов из сплава КХС, имеющих разную форму и разный тип поверхности.

Методика измерения:

Все исследования проводили в стандартной электрохимической ячейке, изображенной на рисунке 1, по



Рис. 1. Электрохимическая ячейка для изучения свойств исследуемых электродов

трехэлектродной схеме подключения. В качестве рабочего электрода использовали исследуемые образцы, площадь контакта рабочего электрода с электролитом составляла не более 1,2 см². Остальная поверхность образца закрывалась от контакта с раствором при помощи изолирующего материала. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный, вспомогательный электрод – платиновая пластина шириной 3 см и длиной около 10 см, свернутая кольцом; рабочий электрод находился коаксиально внутри кольца. Благодаря большой площади вспомогательного электрода его поляризация была минимальна, поэтому все процессы, происходящие в ячейке, можно было связывать только с рабочим электродом. Коаксиальное расположение рабочего электрода в ячейке позволяло свести к минимуму ошибки, связанные с неоднородностью электрического поля, вносимые в результаты измерений при быстрых развертках потенциала и в переменноточковых исследованиях.

Измерения проводились с помощью потенциостата-гальваностата Parstat 2273. Прибор позволял проводить измерения в постоянноточковом режиме, снимать циклические вольт-амперные кривые, поляризационные кривые в широком интервале потенциалов и токов вплоть до 2 А. Приведенные в статье величины потенциалов указаны относительно насыщенного хлорсеребряного электрода (+0,200В относительно нормального водородного электрода).

Каждый образец исследовался в двух растворах, имитирующих слюну с, соответственно, слабощелочной и слабощелочной рН:

1. Раствор №1, рН=6,0. (Лебеденко И.Ю., Титов Ю.Ф., Анисимова С.В.) [6]:

Хлористый калий KCl – 1г

Хлористый натрий NaCl – 2,5 г

Мочевина (NH₂CONH₂) – 9г.

Аммоний фосфорнокислый двузамещенный (NH₄)₂HPO₄ - 0,5г.

Вода дистиллированная - до 1 литра

2. Раствор №2, рН=7,5. (Corso P.P., German R.M., Simmons H.D.) [7]



Рис. 2. Фото исследуемых образцов сплава КХС

Хлористый калий KCl – 0,4 г
Хлористый натрий NaCl – 0,4 г
Хлористый кальций CaCl₂ – 1,2 г
Натрий фосфорнокислый однозамещенный NaH₂PO₄·H₂O – 0,069 г

Сульфид натрия Na₂S·12H₂O – 0,15 г

Мочевина NH₂CONH₂ – 0,5 г

Вода дистиллированная – до 1 л

Измерения проводились на пяти типах образцов (электродов) из сплава КХС (производства ЗАО УРА-ЛИНТЕХ) (рис.2):

1. умеренно окисленный торцовый срез цилиндра, полученного при выплавке;
2. сильно окисленный параллелепипед, вырезанный из цилиндра после выплавки;
3. такой же параллелепипед, отшлифованный для удаления оксидного слоя;
4. зеркально блестящие гранулы;
5. те же гранулы с заново отшлифованной на тонкой наждачной бумаге поверхностью.

Порядок проведения измерений.

Для создания одинаковых условий эксперимента свежеприготовленный раствор выдерживался не менее суток перед использованием. Для каждой параллели бралась новая порция раствора, т. к. при поляризации рабочего электрода далеко в анодную область раствор насыщается хлором и кислородом (выделяющимися на электроде). Последовательность отдельных измерений в цикле одной параллели и их условия (время и потенциал стартовой выдержки, скорость развертки и др.) выдерживались одинаковыми. Порядок проведения измерений был следующим:

1. В зависимости от поставленной задачи, поверхность электрода либо шлифовалась, а затем промывалась дистиллированной водой, либо только промывалась.
2. Прикрепленный к токоподводу электрод с известной площадью контакта с электролитом выдерживался в растворе 24–48 ч при комнатной температуре. За это время с интервалом 10 мин. снимался стационарный по-

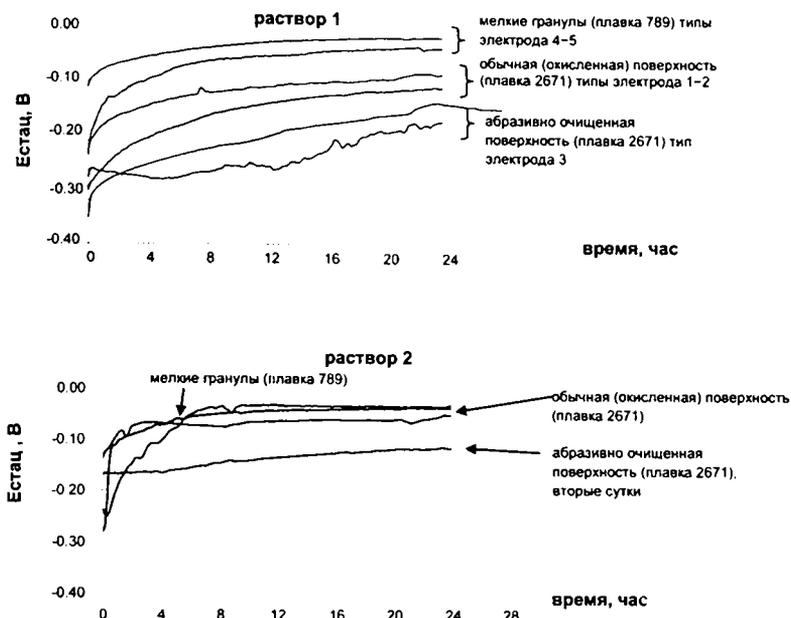


Рис. 3. Зависимость стационарного потенциала от времени выдержки

тенциал при разомкнутой цепи. Целью этого этапа было сравнить электрохимическое поведение образцов с разной степенью окисления поверхности в условиях, приближенных к реальным.

3. Снималась циклическая вольт-амперная кривая в интервале потенциалов от $+0,7$ В до $-1,0$ В (начало выделения хлора и водорода соответственно) со стартовой и конечной точкой $-0,2$ В. Скорость развертки по потенциалу составляла 50 мВ/с. Проводились три цикла развертки.

4. Снималась линейная катодная поляризационная кривая в интервале потенциалов от $-0,2$ до $-1,0$ В со скоростью развертки потенциала $0,5$ мВ/с. На этом этапе оксидный слой с поверхности удалялся в одинаковых для всех образцов условиях.

5. Снималась линейная анодная поляризационная кривая в интервале потенциалов от $-0,2$ до $+2,0$ В со скоростью развертки потенциала $0,5$ мВ/с.

Предварительная выдержка перед снятием анодной поляризационной кривой при стартовом потенциале составляла 10 минут для установления равновесия на электроде.

Для каждого образца проводилось от трех до пяти параллелей до получения надежно воспроизводимых результатов.

Результаты и обсуждение

Стационарный потенциал

Поскольку поляризация проводилась не в растворах собственных солей металлов, входящих в состав рабочего электрода, а в сложных, многокомпонентных электролитах, не содержащих ионов этих металлов, измеряемый потенциал характеризовал равенство суммарных скоростей всех протекающих катодных и анодных реакций.

Его величина зависит не только от состава сплава электрода, но также от состава и концентрации электролита, от других внешних условий. Такой потенциал называют стационарным или компромиссным. Тем не менее, сравнение полученных значений потенциала для разных образцов было возможно, благодаря строгому соблюдению единых условий эксперимента, и с этой оговоркой его можно рассматривать как потенциал коррозии (рис.3).

Установление стационарного потенциала каждого образца требовало от 24 до 48 часов. За это время значение потенциала смещалось в среднем на величину порядка 200 мВ в положительную сторону. Вид кривой изменения стационарного потенциала от времени не зависел от типа образца. В среднем стационарные потенциалы в растворе №2 оказываются на $100-150$ мВ положительнее аналогичных в растворе №1, что свидетельствует о большей устойчивости исследованных материалов к щелочной среде по сравнению с кислотой. При этом, в обоих растворах наблюдается общая закономерность: самый положительный стационарный потенциал у электродов из зеркально блестящих гранул плавки 789 и их же, заново отшлифованных (типы электродов 4 и 5). Промежуточное положение занимают электроды с умеренно окисленной поверхностью (типы образцов 1 и 2), а наиболее отрицательный стационарный потенциал показывают электроды с очищенной от оксидного слоя поверхностью (тип образца 3). Это позволяет качественно оценить коррозионную устойчивость гранулированных электродов (типы образцов 4 и 5) даже при снятом оксидном слое как сравнительно более высокую по сравнению с прутковыми, особенно в кислой среде, где потенциалы гранулированных электродов оказываются в среднем на 100 мВ положительнее потенциалов электродов в форме прутков.

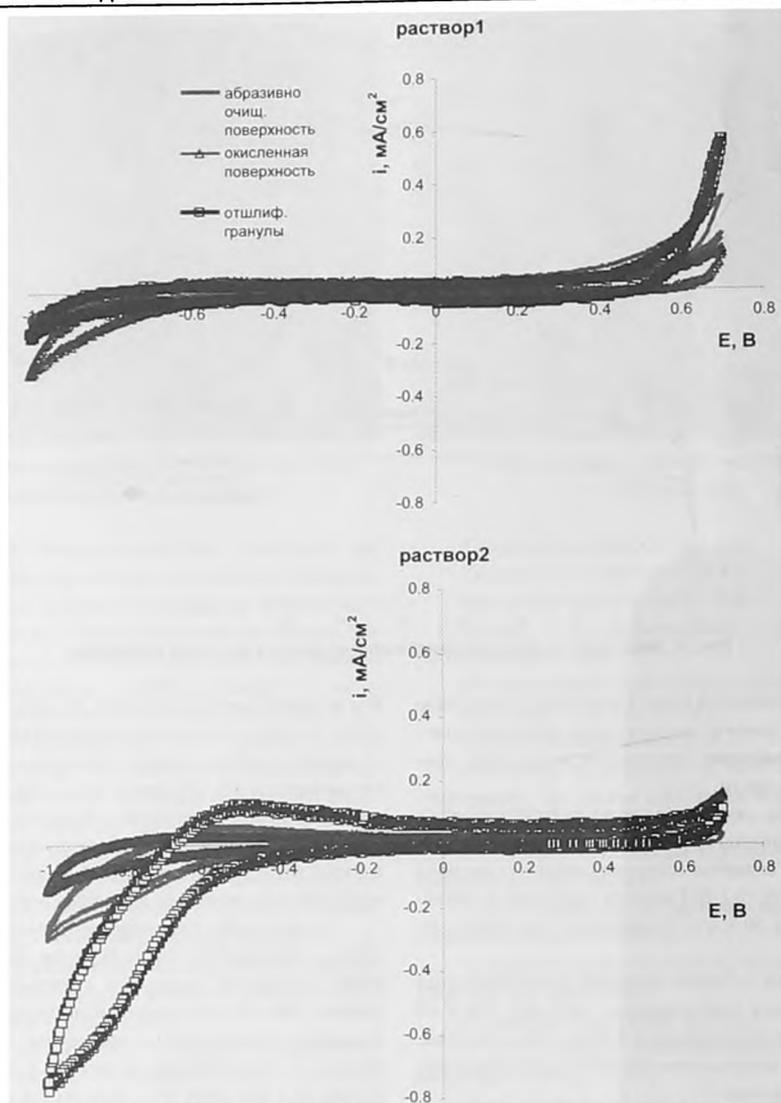


Рис. 4. ЦВА – кривые в узком диапазоне поляризаций 50 МВ/сек

Циклические вольт-амперные кривые

Циклические вольт-амперные кривые (ЦВА) показывают относительно сильную адсорбцию водорода в катодной части кривой, кислорода и хлора в анодной части для зеркально блестящей и абразивно очищенной поверхностей (типы электродов 3–5) по сравнению с окисленной поверхностью электродов типа 1–2 (рис.4). От первого цикла к третьему площади под пиками уменьшаются, что свидетельствует о слабой адсорбции заряженных частиц на рабочем электроде (на рис. не приведено). В растворе №1 (кислом) наблюдается повышение тока в положительной области потенциалов, в растворе №2 (щелочном) – в отрицательной. Интервал изменения стационарного потенциала от момента погружения электрода в раствор вплоть до установления постоянного значения (рис. 3) находился в пределах горизонтальной части ЦВА (области двойного электрического слоя).

Линейная анодная поляризация

Поляризационные кривые со скоростью развертки 0,5 мВ/с показывают первый пик тока в области +0,65 В (в масштабе рис. 5 незаметен, выделение хлора), затем второй пик при 1,0 В (выделение кислорода), после которого плотность тока начинает линейно возрастать с увеличением поляризации.

Положительнее 1,0 В величины плотности тока при одних и тех же потенциалах всегда выше в растворе №1, чем в №2. Самая низкая плотность тока при больших анодных поляризациях наблюдалась у образцов типа 3 (образцы со снятым оксидным слоем), промежуточные величины – у равномерно окисленных образцов (типы 1–2) и, наконец, максимальные плотности тока – у образцов из гранул плавки 789 (типы электродов 4–5).

Вертикальные участки (области пассивации) на кривой зависимости плотности тока от потенциала от-

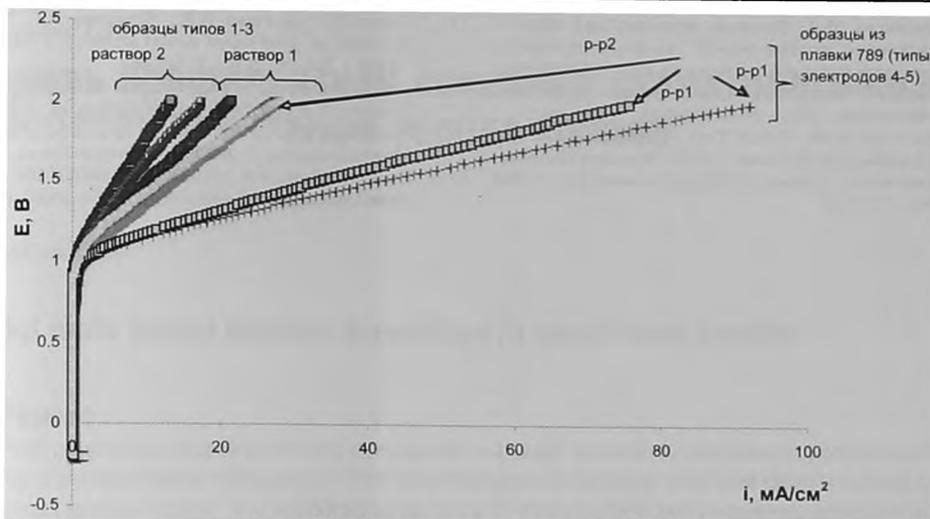


Рис. 5. Линейная анодная поляризация 0,5 мВ/с

существовали, что позволяет сделать вывод о том, что в использованных растворах электролитов монотонное возрастание тока во всем интервале анодной поляризации лимитируется диффузией кислород-содержащих ионов к поверхности, несмотря на медленную (0,5 мВ/с) развертку потенциала. Анодного растворения образцов не наблюдалось, т. е. все электроды работали как кислородные.

Выводы

1. Все исследованные образцы в растворах, имитирующих слюну, при комнатной температуре электрохимически устойчивы.

2. Образцы в виде гранул имеют более положительный потенциал коррозии по сравнению с образцами в виде прутков, что свидетельствует о более высокой коррозионной устойчивости вне зависимости от типа обработки их поверхности. В растворе, моделирующем кислую слюну, это различие выше, чем в моделирующем щелочную, и составляет в среднем 0,1 В.

3. Скорость коррозии, рассчитанная методом поляризационного сопротивления по стандарту ASTM G102 для исследованных образцов, составляет менее 0,1 мкм/год, что соответствует 1 баллу (совершенно стойкий) шкалы коррозионной стойкости материалов [8].

Проведенные нами исследования показали, что наиболее устойчивыми к коррозии в условиях, имитирующих

полость рта (изменение pH ротовой жидкости в кислую и щелочную стороны) оказалась форма выпуска сплава КХС в виде гранул. Использование гранул в качестве заготовок для литья сплава КХС является профилактической мерой развития явлений гальванизма и других реакций, именуемых в клинике как явления непереносимости металлических включений. Нами, на протяжении более двух лет успешно используется КХС именно в данной форме выпуска. Более подробные результаты клинического использования нами заготовок для литья в виде гранул будут приведены в последующих публикациях. ■

Жолудев С.Е. – Заслуженный врач РФ, д.м.н., профессор, - зав. кафедрой ортопедической стоматологии ГБОУ ВПО УГМА МЗ РФ, г. Екатеринбург; Семенчишина В.С. – заочный аспирант кафедры ортопедической стоматологии ГБОУ ВПО УГМА МЗ РФ, г. Екатеринбург; Докашенко С.И. – к.х.н., с.н.с. Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург; Кириллова Е.В. – к.х.н., научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург; Ермаков А.В. – к.т.н., генеральный директор ЗАО УРАЛИНТЕХ, г. Екатеринбург; Елистратова Е.Н. – инженер – исследователь ЗАО УРАЛИНТЕХ, г. Екатеринбург; Автор, ответственный за переписку – Елистратова Елена Николаевна – e-mail: science-uit@pt-ural.com, тел. 89028706685

Литература:

1. Голая Л.Д. Заболевания слизистой оболочки полости рта, обусловленные материалами зубных протезов (этиология, патогенез, диагностика, лечение, профилактика). Автореф. ... дис. ... докт. мед. наук.- Москва, 2001. – 42с.
2. Дубова Л.В. Иммуномодулирующее действие стоматологических материалов: Автореф. ... дис. ... докт. мед. наук.- Москва, 2010. – 44с.
3. Жолудев С.Е. Совершенствование формы выпуска заготовок сплава КХС для профилактики явлений непереносимости и гальванозов/ Жолудев С.Е., Семенчишина В.С., Назаров У.К.// Уральский медицинский журнал. - 2011. - № 5. - С.81-83.
4. Лебедев К.А., Митронин А.В., Понякина И.Д. Непереносимость зубопротезных материалов.- М.: Либроком.- 2010.- 208 с.

5. Маренкова М.Л. Влияние нержавеющей стали и серебряного припоя пвр-37 на ферментативную активность микрофлоры полости рта / М.Л. Маренкова, С.Е. Жолудев, В.С. Семенчишина // Проблемы стоматологии.- 2010.- № 4.- С. 30-35.
6. Лебеденко И.Ю., Титов Ю.Ф., Анисимова С.В. Исследования поступления в слюну человека из стоматологических сплавов // Гигиена и санитария. - 1988. - №6. - С. 77-78.
7. Corso P.P., German R.M., Simmons H.D. Tarnish evaluation of gold based dental alloys // J. Dent: Res. - 1985. - Vol. 64, N 5. - P. 848-853.
8. ASTM Standard G102 - 89, PA 2010.DOI:10.1520, "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements," ASTM International, West Conshohocken, PA 2010.DOI:10.1520/G0102-89R10, www.astm.org.