

*Debreceni Orvostudományi Egyetem, Stomatológiai Klinika
(igazgató: dr. Keszthelyi Gusztáv egyetemi tanár), Debrecen*

NiCr- és CoCr-alapú fogászati ötvözetek korróziója methocelalapú műnyálban in vitro körülmények között

DR. ÖLVETI ÉVA, DR. JÜRGEN GEIS-GERSTORFER*, DR. HEGEDŰS
CSABA, DR. NAGY GÁBOR és DR. KESZTHELYI GUSZTÁV

A legtöbb biológiai közegbe kerülő ötvözet anyaga a testnedvekkel érintkezésbe lépve kisebb-nagyobb mértékben korrodálódik, ami a méretbeli és tartósságbeli elváltozások mellett biológiai hatást is gyakorolhat (allergia) viselőjére. Különösen a Ni-tartalmú ötvözetek korróziós rátája magas, s így az ezekből a fémekből készített pótlások potenciális veszélyt jelenthetnek viselőiknek. A szájban igen agresszív a milió a fémek számára. A nyál összetétele, s ezáltal elektrolittermészete, a rendszeresen szedett gyógyszerek, egyes megbetegedések stb. következtében megváltozhat, ami kedvezőtlenül befolyásolja a szájon belüli korróziós viszonyokat [1, 2, 7, 11].

Munkánkban vizsgáltuk a hazai fogászati ellátás keretében elsősorban használt NiCr- és CoCr-alapú ötvözetek korróziós viselkedését az általunk kifejlesztett műnyálban, s összehasonlítottuk az irodalomban is elfogadott, a humán nyál összetételét leginkább megközelítő Fusayama-műnyálban mért korróziós értékekkel.

Anyag és módszer

Méréseinkhez a Vaskúti Fémfeldolgozó által előállított NiCr- és CoCr-alapú fémötvözeteket használtuk. A fémötvözetekből 1 cm átmérőjű és 2 mm vastag kör alakú mintákat öntöttünk, felszínüket simára dolgoztuk ki, közvetlenül a korróziós vizsgálatok végzése előtt políroztuk őket. A mintákat a mérések megkezdése előtt acetonnal, majd metanollal ultrahangos fürdőben zsírtalanítottuk.

A fémötvözetek összetételét az I. táblázatban adtuk meg. A korróziós méréseket potenciodynamikus polarizációs rendszerben, Corrosion Measure-

I. táblázat

A vizsgált fémötvözetek %-os összetétele

	Ni	Co	Cr	Mn	Fe	Ga	Mo
Nidemet	71,45%	3,44	22,87	0,90	0,86	0,28	0,20
Codent	—	60,50	27,79	0,66	6,10	0,40	4,55

Érkezett: 1992. november 6.

Elfogadva: 1993. február 2.

* Dr. Jürgen Geis-Gerstorfer: Zentrum für Zahn-Mund-und-Kieferheilkunde Abt. Prothetik II. (Direktor: Dr. Weber) D-7400 Tübingen Osiander str. 2-8.

Módszer:	Potenciodynamikus polarizáció
Készülék:	Korróziós Mérőrendszer No 351 (EG + G, Princeton Applied Research) légkeveréses rendszer
Elektrolitrendszerek:	Nyálpuffer : A Műnyál : B Fusayama-műnyál: C
Induló potenciál:	$-0,25 \text{ V}/E_{\text{corr}}$
Késleltetés:	1 óra
Feszültséglépcső:	0,1 mV/sec
Mérés befejezése:	10^{-3} A/cm^2
Referenciaelektród:	telített kalomelektród
Ellenelektród:	Platinaháló ($8 \times 8 \times 0,2 \text{ mm}$)
IR-Kompenzáció:	Haber—Luggin-kapilláris

ment System 351 typ./EG + G, Princeton Applied Research készüléken J. Geis-Gerstorfer által kidolgozott módszerrel $+37^\circ\text{C}$ -on végeztük [4, 5]. A mérés műszaki paramétereit a II. táblázatban foglaltuk össze.

A polarizációs görbéket negatív potenciálértékből kiindulva anódos irányban vettük fel, s ily módon passzíválva a fémfelszíneket 60 perces előpolarizáció után kezdtük el a korróziós méréseket. A mérési tartományt a $-1,0 \text{ V}$ és a $+1,0 \text{ V}$ között választottuk meg, $0,1 \text{ mV/sec}$ feszültséglépcsőt alkalmaztunk.

A mérésekhez használt elektrolitok összetételét a III. táblázatban tüntettük fel. Mivel a természetes humán nyál bomlik, így helyette a szájmiliőt leginkább szimuláló Fusayama által kidolgozott nyálpótlót használtuk kontrollként [9].

Eredmények

Mérési eredményeinket a IV. táblázatban foglaltuk össze.

A letörési potenciálok értéke gyakorlatilag mindkét ötvözetnél azonos volt az A pufferben: NiCr: $0,08 \text{ V}$ és CoCr: $0,09 \text{ V}$. A műnyálkészítményekben ez az érték jelentősen megemelkedett, a NiCr-ötvözetnél az emelkedés még kifejezettebb, a műnyálkészítményünkben a $0,48 \text{ V}$, a Fusayama-nyálpótlóban $0,52 \text{ V}$.

Az 1. és a 2. ábrán a polarizációs görbéket ábrázoltuk, a fontos részletet inzertben kinagyítottuk.

Az 1. ábrán a CoCr-ötvözet feszültség-áramerősség diagramját ábrázoltuk. Az a potenciálérték, ahol az áram pólust vált, a korróziós feszültség értéke, jelen esetben $-0,23 \text{ V}$ az A pufferben, és $-0,26 \text{ V}$ a műnyálban. Ennél a feszültségértéknél megindul a fémionok kilépése az ötvözetből, s tart addig, míg a feszültség értéke el nem éri a passzivációs értéket. Itt lassuló áramerősségváltozás mellett nő a feszültség értéke, s megszűnik a fémionok kilépése. A passzivációs zónában állandó áramerősség mellett nő a feszültség egészen addig, míg el nem éri a letörési potenciál értékét: jelen esetben $0,09 \text{ V}$ az A pufferben és $0,48 \text{ V}$ a műnyálban, illetve $0,52 \text{ V}$ a

Elektrolitok összetétele

A elektrolit: Nyálpuffer	
KCl	0,6425 g
NaCl	0,8655 g
MgCl ₂ × H ₂ O	0,05875 g
CaCl ₂ × H ₂ O	0,14125 g
K ₂ HPO ₄	0,80325 g
KH ₂ PO ₄	0,32600 g
nátrium-fluorid	2 ppm
metil-p-hidroxi-benzoát	2,000 g
sorbitol	30,000 g
Desztillált vízzel 1 l-re feltöltve	
B elektrolit: methocel alapú műnyál	
összetétele megegyezik az A elektrolitéval, de a fenti összetevők 1 liter 0,5%-os methocel oldatban vannak feloldva	
C elektrolit: Fusayama műnyál	
Mg ₂ P ₂ O ₇	0,8 mg
mucin	2,0 g
Karbamid	0,5 g
Na ₂ HPO ₄	0,3 g
CaCl ₂	0,3 g
KCl	0,2 g
NaCl	0,2 g
Desztillált vízzel 500 ml-re feltöltve	

Az eredeti leírásban még 0,8 mg Na₂S is szerepel, de ezt a komponenst kihagytuk, mivel zavarja a mérést.

IV. táblázat

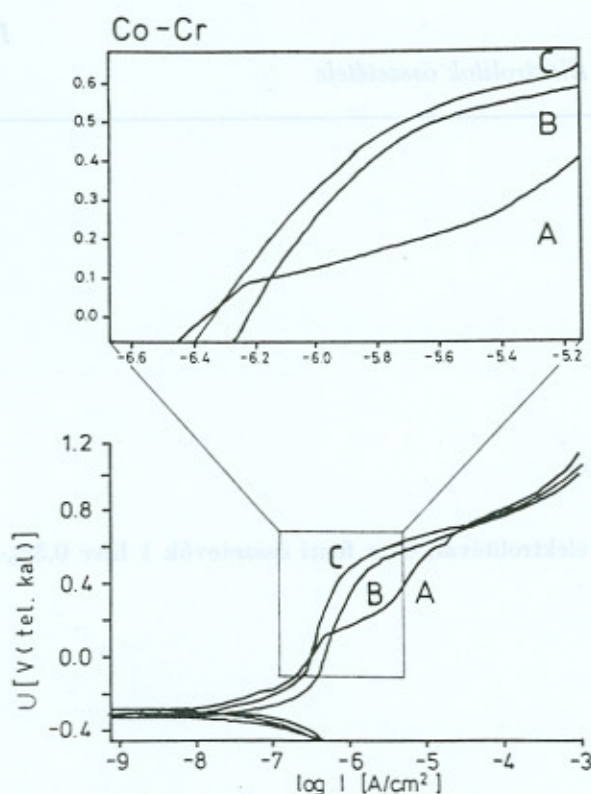
Letörési potenciálértékek különböző elektrolitokban

	A puffer	Methocel a.	Fusayama-műnyál
Nidemet	0,08 V	0,25 V	0,30 V
Codent	0,09 V	0,48 V	0,52 V

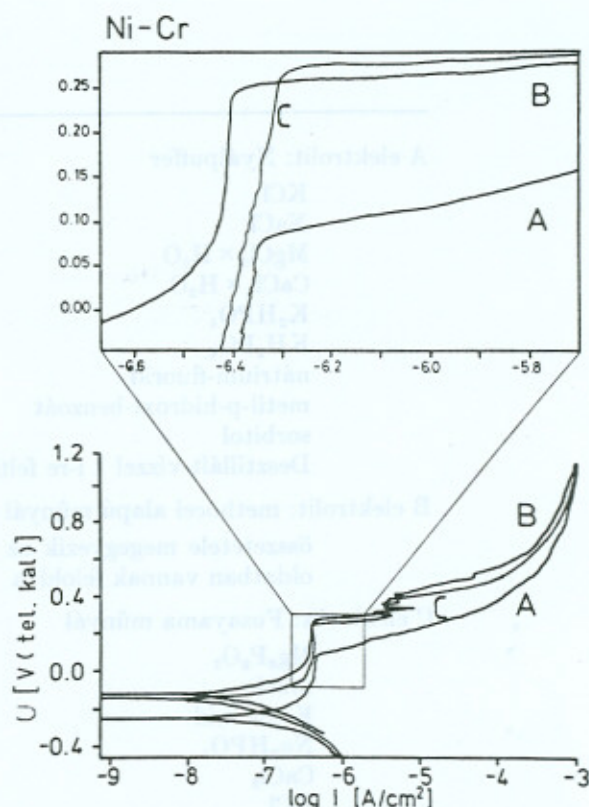
Fusayama-nyálpótlóban. Ezután az áramerősség állandó növekedése mellett megindul a korróziós folyamat. A 2. ábrán a NiCr-ötvözet korróziós folyamatát ábrázoltuk. A korróziós potenciál értéke az A pufferben 0,08 V-nak adódott, míg a műnyálban 0,25 V, a nyálpótlóban pedig 0,30 V-nak.

Megbeszélés

Számos in vitro és in vivo korróziós vizsgálatról szóló cikk található a fogászati irodalomban [3, 6, 8, 11, 12]. Az in vitro vizsgálatoknál a természetes nyálat szintetikus nyálkészítményekkel helyettesítették, mivel a természetes nyál nem stabil, és elektromos áram hatására még inkább elbomlik,



1. ábra. CoCr-ötvözet korróziós diagramja, a letörési potenciáltartományokat az ábra felső részén kinagyítottuk.



2. ábra. NiCr-ötvözet korróziós diagramja, a letörési potenciáltartományokat az ábra felső részén kinagyítottuk.

így in vitro alkalmatlan elektrolitnak. Különböző összetételű nyálpótlókat használtak, [5, 6, 9, 12], sőt egyes irodalmi adatok szerint a Ringer-oldatot is megfelelőnek találták [9]. Mi vizsgálatainkban kontrollelektrolitként az A puffernak nevezett oldatot alkalmaztuk, mely ugyanazon és ugyanolyan mennyiségű szervesetlen sókat tartalmazta, mint a műnyálkészítményünk, mivel a Ringer-oldat magas kloridion tartalma miatt erősen rontaná a korróziós körülményeket — a kloridion megnöveli az oldat korrozív hatását azáltal, hogy csökkenti a letörési potenciálok értékét.

Azért, hogy összehasonlíthassuk saját készítményünk korrózióra való hatását a humán nyáléval, mértük a korróziós értékeket a Fusayama-nyálpótlóban is.

Méréseink szerint a műnyálkészítményünkben a korróziós viszonyok közel azonosak voltak, mint a Fusayama-nyálpótlóban. Összhangban mások eredményeivel a NiCr-ötvözet korróziós rátáját találtuk nagyobbobbnak, s a passzívációs szakaszok is rövidebbek voltak [3, 5, 8, 12].

A CoCr-ötvözetek felszínén kialakuló néhány nanométer vastagságú, összefüggő krómoxid-hidroxid összetételű passzív réteg igen ellenálló a korróziós behatásokkal szemben [3].

A nem nemesfémekből készült ötvözetek fogászati felhasználásánál az esztétikai és a funkcionális problémák mellett a korróziójuk révén keletkező termékeiknek a fémallergia kialakulásában játszott szerepe is felvetődik [1, 3, 7, 8].

Eredményeinkből az alábbi gyakorlati következtetések vonhatók le:

1. A műnyálkészítményünkben alkalmazott cellulózkomponens azonkívül, hogy optimálisan növeli a készítmény viszkozitását, előnyösen is befolyásolja a korróziós viszonyokat [10].

2. Minden olyan esetben, ha a páciensnek nyálpótlót kell használnia, a CoCr-ötvezetkekből készített fogpótlások a megfelelőbbek.

3. Különösen abban az esetben fontos figyelembe venni a korróziós tulajdonságokat, illetve a korróziós körülményeket, ezen keresztül a fémek felhasználhatósági korlátait, ha a betegnek allergiás panaszai vannak.

IRODALOM: 1. Bergman, M.: Corrosion in the oral cavity — potential local and systemic effect. *Int. Dent. J.* 36, 41, 1986. — 2. Bergman, M., Bergman, B. and Söremark, R.: Tissue accumulation of nickel released due to elektrochemical corrosion of non-precious dental casting alloys. *J. Oral. Rehabil.* 7, 325, 1980. — 3. Buzzi, R. A. und Lussi, A.: Corrosion in dentistry. *Schweiz. Monatschr. Zahnmed.* 99, 86, 1989. — 4. Geis-Gerstorfer, J. und Weber, H.: Der Einfluss von Kaliumrhodanid auf das Korrosionsverhalten edelmetall-folier Dentalliegierung. *Dtsch. Zahnärztl. Z.* 40, 87, 1985. — 5. Geis-Gerstorfer, J. und Weber, H.: Grundsätzliches zur Methodik potentiodynamischer Polarisationmessungen an Dentalliegierungen in künstlichen Speicheln. *Dtsch. Zahnärztl. Z.* 42, 91, 1987. — 6. Holland, R. J.: Use of potentiodynamic polarization technique for corrosion testing of dental alloys. *Scand. J. Dent. Res.* 19, 75, 1991. — 7. Klötzer, W. T.: Biologische Aspekte der Korrosion. *Dtsch. Zahnärztl. Z.* 40, 1141, 1985. — 8. Kratzenstein, B. Y., Sauer, K. H. und Weber, H.: In vivo Korrosionsuntersuchen von gegossen Restaurationen und deren Welschwirkungen mit der Mundhöhle. *Dtsch. Zahnärztl. Z.* 43, 343, 1988. — 9. Mayer, J. M. und Nally, J. N.: Influence of Artificial Salivas on the corrosion of Dental Alloys. *J. Dent. Res.* 54, 678, 1975. — 10. Ölveti, É., Nagy, G. és Keszthelyi, G.: Hydroxy-propyl-methyl-cellulose (methocel) és carboxy-methyl-cellulose (CMC) alapú műnyálak reológiai sajátosságainak összehasonlító vizsgálata. *Fogorv. Szle.* 85, 57, 1992. — 11. Weber, H., Sauer, K. H. und Paulssen, W.: In vivo Korrosionsuntersuchungen an edelmetallfreien Legierungen. *Dtsch. Zahnärztl. Z.* 40, 838, 1985. — 12. Wirz, J., Schmidli, F., Steinemann, S. und Wall, R.: Aufbrennlegierungen im Spaltkorrosionstest. *Schweiz. Monatschr. Zahnmed.* 97, 571, 1987.

Dr. Ölveti, É., dr. Geis-Gerstorfer, J., dr. Hegedűs, Cs., dr. Nagy, G., dr. Keszthelyi, G.: *In an in vitro corrosion test, the effect of a cellulose-based artificial saliva on the corrosion rates of CoCr and NiCr-based dental alloys was investigated.*

It was found that the CoCr alloy is more resistant to the corrosive effects than NiCr alloy. The artificial saliva developed at our clinic increased the passivation range of the both alloys. The higher value observed in the case of the CoCr alloy makes it more suitable for use in patients with xerostomia or an increased risk of allergy.