

Wpływ fluorków i kwasu mlekowego na odporność korozyjną stopów tytanu w symulowanym roztworze sztucznej śliny

J. Loch^{a*}, H. Krawiec^a, A. Łukaszczyk^a

^a AGH Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,
Katedra Chemii i Korozji Metali, Wydział Odlewnictwa,
ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

*Kontakt korespondencyjny: e-mail: joanna.loch@agh.edu.pl

Otrzymano 20.11.2015; zaakceptowano do druku 29.12.2015

Streszczenie

Ze względu na powszechne wykorzystanie stopów tytanu w stomatologii, w pracy podjęto badania elektrochemiczne stopów tytanu: Ti-10Mo-4Zr i Ti-6Al-4V, których celem było określenie właściwości korozyjnych podczas ekspozycji w fizjologicznym roztworze sztucznej śliny, w temperaturze 37°C, pH = 8,0 i swobodnym dostępie tlenu, a następnie modyfikacji roztworu poprzez dodatek kwasu mlekowego oraz fluorku sodu. Odporność korozyjną obu stopów porównano na podstawie badań potencjału korozyjnego i potencjodynamicznych krzywych polaryzacyjnych wykonanych techniką liniowej woltamperometrii (LSV).

Słowa kluczowe: Stopy tytanu, Korozja, Sztuczna ślina, Kwas mlekowy, Fluorek sodu

1. Wprowadzenie

W trosce o dobro pacjentów, wymagających wszczepiania do organizmu implantów metalowych, prowadzi się wieloletnie badania, które pozwalają na określenie właściwości używanych stopów. Trwałość i niezawodność działania podczas eksploatacji jest priorytetem stawianym tym wyrobom. Jednak proces niszczenia materiału w warunkach użytkowania występuje – w większym lub mniejszym stopniu – na co wpływ mają obciążenia mechaniczne oraz działanie agresywnego środowiska korozyjnego, jakim jest organizm ludzki [1].

Powszechnie wykorzystywanymi w stomatologii stopami metali są stopy na bazie kobaltu, które w bardzo dobry sposób spełniają swoją funkcję jako części protez zębowych [2-4]. Obok tych stopów nieodzownie miejsce znalazły stopy tytanu. Ich bardzo dobre właściwości mechaniczne, korozyjne i użytkowe

sprawiły, że nauka o stopach na bazie tytanu jest cały czas rozwijana poprzez ich modyfikację.

Stabilność warstwy tlenkowej na powierzchni stopów tytanu w zastosowaniach medycznych jest najistotniejsza dla ich odporności korozyjnej, ale należy pamiętać, że stabilność warstwy pasywnej w przypadku implantów stomatologicznych jest determinowana agresywnym działaniem środowiska jamy ustnej. Stopy tytanu narażone są na wieloletni kontakt z ludzkimi tkankami. Niebezpiecznym środowiskiem okazuje się być jama ustna, w której agresywne działanie śliny może powodować korozję stosowanych materiałów metalowych [5]. Dodatkowym czynnikiem, wpływającym niekorzystnie na właściwości powierzchniowe implantów tytanowych są zmiany w składzie chemicznym śliny, wynikające z różnorodności spożywanych produktów. Brak odpowiedniej higieny powoduje namnażanie bakterii na hydrofobowych i hydrofilowych powierzchniach [6]. Bakterie te metabolizują i utylizują fluorki, wchodzące w skład

past do zębów oraz płynów do płukania jamy ustnej. W ten sposób produkowane są fermentujące węglowodany takie jak: kwas mlekowy, octowy oraz propionowy. Wszystkie te czynniki mogą powodować niekorzystne, lokalne zmiany pH w kierunku kwasowym, niebezpiecznym dla materiałów metalowych. Dodatkowo, zbyt długie i częste korzystanie z produktów zawierających jony fluorkowe F⁻ mogą rozpuszczać warstwę pasywną stopów poprzez obecność utworzonego kwasu fluorowodorowego [7-9].

Ze względu na problem wynikający z niekorzystnego wpływu na właściwości powierzchniowe biomedycznych stopów tytanu składników śliny ludzkiej, produkowanych i dostarczanych do jamy ustnej, w pracy podjęto badania wpływu kwasu mlekowego oraz fluorku sodu na odporność korozyjną dwóch różnych stopów tytanu. Pierwszy z nich to nowy stop tytanu zawierający molibden i cyrkon (Ti-10Mo-4Zr), którego odporność korozyjna w płynach fizjologicznych jest obecnie w toku badań. Do porównania wybrano komercyjny stop tytanu Ti-6Al-4V, powszechnie wykorzystywany do produkcji endoprotez zarówno w ortopedii, jak i stomatologii. Podstawowe pomiary elektrochemiczne wykonano w symulowanym roztworze sztucznej śliny z dodatkiem kwasu mlekowego i fluorku sodu, w temperaturze 37°C, zapewniając w ten sposób temperaturę głęboką ludzkiego organizmu.

2. Metodyka i analiza przeprowadzonych badań

2.1. Materiały, zakres badań, stanowisko pomiarowe

Do badań korozyjnych wykorzystano próbki dwóch stopów na bazie tytanu: Ti-10Mo-4Zr oraz Ti-6Al-4V. Pierwszy stop charakteryzuje się jednofazową strukturą β o wielkości ziaren wynoszącą około 100 μm , natomiast drugi to komercyjny stop dwufazowy ($\alpha+\beta$) o wielkości ziaren wynoszącej około 10 μm , powszechnie wykorzystywany w implantologii [10]. Globalne badania elektrochemiczne obu stopów przeprowadzono w wodnym roztworze sztucznej śliny.

Każdorazowo powierzchnię badanej próbki stopu polerowano przed pomiarem przy użyciu papierów ściernych z węgla krzemowego (SiC) o ziarnistości do 4000. Między kolejnymi etapami polerowania próbki były czyszczone w etanolu za pomocą ultradźwięków.

Skład chemiczny używanych roztworów podano w przeliczeniu na 1 litr wody w tabeli 1. Pierwszy roztwór stanowił podstawowy roztwór sztucznej śliny (RSS) [11] o pH = 8,0. Kolejne dwa uzyskano dodając kolejno: do roztworu sztucznej śliny kwas mlekowy (kwas 2-hydroksypropanowy) o stężeniu 80%, do uzyskania pH = 4,0. Następnie do drugiego roztworu sztucznej śliny (z dodatkiem kwasu mlekowego, pH = 4,0) fluorek sodu do uzyskania pożądanego pH = 5,0, zgodnie z danymi zawartymi w tabeli 1. Pomiary prowadzono w naczynku elektrochemicznym ze swobodnym dostępem tlenu, które umieszczono w łaźni wodnej utrzymującej stałą temperaturę pomiaru równą 37 °C.

Dla każdego stopu wyznaczono potencjał stacjonarny oraz krzywą polaryzacji z prędkością zmiany potencjału 1 mV/s, na podstawie których określono ich właściwości korozyjne. Badania

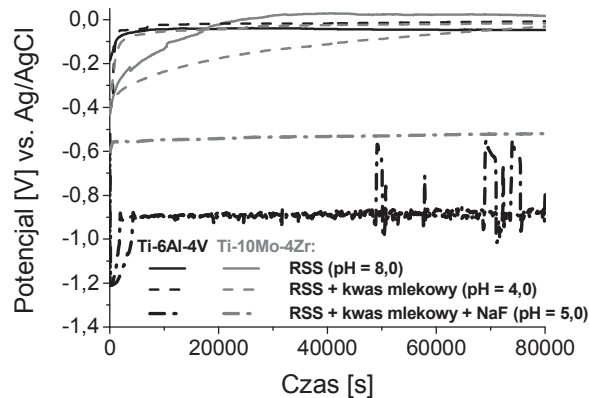
elektrochemiczne przeprowadzono w układzie trójelektrodowym: elektroda odniesienia – Ag/AgCl (3M KCl), platynowa – przeciw elektroda przy użyciu potencjostatu Autolab PGSTAT302N.

Tabela 1. Skład chemiczny symulowanego roztworu sztucznej śliny z dodatkiem fluorku sodu i kwasu mlekowego

Roztwór	Związek chemiczny	Zawartość [g/l]	pH roztworu
Sztucznej śliny (RSS)	NaCl	0,7	8,0
	KCl	1,2	
	KH_2PO_4	0,2	
	NaHCO_3	1,5	
	Na_2HPO_4	0,26	
RSS + kwas mlekowy	RSS + $\text{C}_2\text{H}_4\text{OHCOOH}$	Do uzyskania żądanego pH	4,0
	RSS + kwas mlekowy + fluorek sodu	RSS + $\text{C}_2\text{H}_4\text{OHCOOH}$ + NaF	
		0,33	

2.2. Pomiar potencjału stacjonarnego

Dla każdego ze stopów określono potencjał stacjonarny w funkcji czasu (ang. *Open Circuit Potential, OCP*) w badanym roztworze sztucznej śliny oraz sztucznej śliny modyfikowanej kwasem mlekowym oraz fluorkiem sodu. Rysunek 1 przedstawia zmianę potencjału stacjonarnego w czasie 24 godzin (około 80000 s).



Rys. 1. Potencjał stacjonarny dla stopów tytanu: Ti-6Al-4V oraz Ti-10Mo-4Zr wykonany w roztworze sztucznej śliny (RSS), RSS z dodatkiem kwasu mlekowego oraz z dodatkiem fluorku sodu w temp. 37 °C.

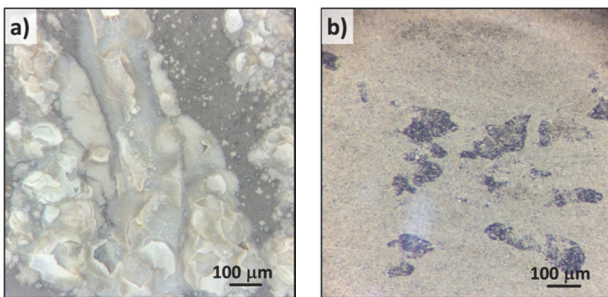
Potencjał stacjonarny dla obu stopów w roztworze sztucznej śliny oraz po dodaniu kwasu mlekowego nie różnił się. Po ustabilizowaniu jego wartości zawierały się w przedziale -47 ÷ -18 mV vs. Ag/AgCl.

Wyraźnie niższe wartości potencjału korozyjnego zanotowano w przypadku dodatku do roztworu sztucznej śliny kwasu mlekowego oraz fluorku sodu. Dla stopu Ti-6Al-4V wpływ obecnych fluorków w roztworze sztucznej śliny był znaczący i spowodował obniżenie

wartości potencjału stacjonarnego, który wynosił -877 mV vs. Ag/AgCl. W porównaniu do stopu Ti-10Mo-4Zr potencjał ten był wyższy i wynosił -518 mV vs. Ag/AgCl.

Przedstawione na rysunku 2 mikrostruktury obu stopów po ekspozycji w roztworze zawierającym fluorki wskazują wyraźnie na agresywność zastosowanego środowiska na powierzchnię stopów. Znacznie większe obszary uszkodzonej powierzchni widać na stopie Ti-6Al-4V (rys. 2a), gdzie powierzchnia jest wyraźnie niejednorodna z wyraźnymi wżerami, które stały się inicjatorami do dalszego postępu korozji. Potwierdza to uzyskany niski potencjał korozyjny. Potencjał po ustabilizowaniu, po około 12 godzinach, wzrasta i maleje, czego skutkiem może być powstawanie obszernych uszkodzeń na powierzchni. Powstałe produkty reakcji to w głównej mierze związki tytanu z fluorem. W obecności jonów F⁻ powstaje film złożony z tlenków tytanu jako Ti(OH)₂F⁺ oraz soli: TiOF₂ [TiF₆]²⁻, TiH₂, Na₃Ti₃F₁₄, TiF₄ [TiF₆]³⁻ i to te związki odpowiedzialne są za występowanie korozji wżerowej [5]. Mikrostruktura stopu Ti-10Mo-4Zr

(rys. 2b) uwidacznia ciemniejsze obszary, zajmujące mniejszą powierzchnię stopu, będące miejscem korozji lokalnej, co potwierdza uzyskanie wyższego potencjału korozyjnego.



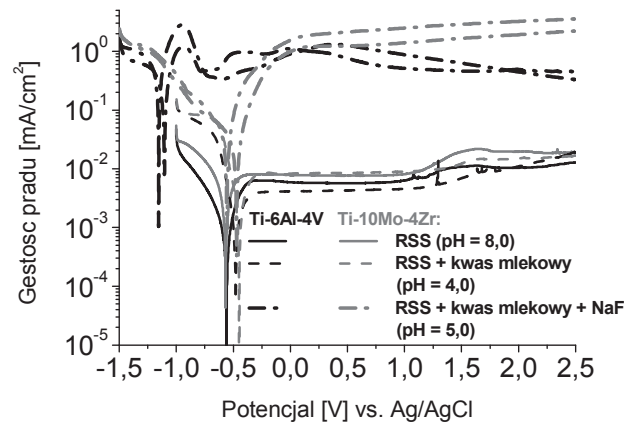
Rys. 2. Obraz optyczny próbek stopów tytanu
a) Ti-6Al-4V b) Ti-10Mo-4Zr
po ekspozycji przez okres 24 godzin w roztworze sztucznej śliny z dodatkiem kwasu mlekowego i fluorku sodu

2.3. Pomiar krzywych polaryzacyjnych

Dla każdej próbki stopu wykonano klasyczne krzywe polaryzacyjne (*ang. Linear Sweep Voltammetry, LSV*) w skali globalnej, w roztworze sztucznej śliny wraz z modyfikacjami w temperaturze 37 °C i prędkością skanowania 1 mV/s. Otrzymane wartości prądów przeliczono na powierzchnię próbki wynoszącą 1 cm².

Otrzymane krzywe (rys. 2) potwierdzają uzyskane wcześniej wyniki potencjału korozyjnego i wskazują na podobne zachowanie się obu stopów po stronie anodowej zarówno w podstawowym roztworze sztucznej śliny jak i po dodaniu kwasu mlekowego. Gęstości zarejestrowanych prądów zawierają się w przedziale 0,004 ÷ 0,797 mA/cm². Charakterystyczne dla środowiska kwasowego (z dodatkiem kwasu mlekowego, pH = 4) są o wiele wyższe gęstości prądów po stronie katodowej, zarejestrowane dla obu stopów.

Wyraźne różnice zauważalne są dla obu stopów w roztworze zawierającym dodatkowo jony F⁻. Znacznie wyższe gęstości prądów zarówno po stronie katodowej jak i anodowej zwracają uwagę na znaczny wzrost aktywności elektrochemicznej dla obu stopów.



Rys. 2. Krzywe polaryzacyjne dla stopów tytanu: Ti-6Al-4V oraz Ti-10Mo-4Zr wykonane w roztworze sztucznej śliny (RSS), RSS z dodatkiem kwasu mlekowego oraz z dodatkiem fluorku sodu w temp. 37 °C. Prędkość skanowania 1 mV/s.

Dominującymi reakcjami zachodzącymi na powierzchni obu stopów są reakcje tytanu i jego związków. Procesy zachodzące na powierzchni stopów tytanu w obecności jonów F⁻ przedstawiają poniższe reakcje z kwasem fluorowodorowym (równania 1-3) [5]:



W środowisku sztucznej śliny, zawierającej dodatkowo kwas mlekowy i fluorek sodu, lepsze właściwości korozyjne reprezentuje stop tytanu Ti-10Mo-4Zr. Wartość potencjału przejścia (potencjał równowagowy) pomiędzy stroną katodową i anodową pokrywa się we wszystkich badanych roztworach i wynosi około -0,53 V vs. Ag/AgCl. Dodatkowo, wielkości prądów po stronie anodowej są wyższe w porównaniu ze stroną katodową. O wiele niższy potencjał równowagowy zanotowano dla stopu Ti-6Al-4V, którego wartość wyniosła -1,13 V vs. Ag/AgCl.

Na różnice te najistotniejszy wpływ mają pierwiastki stopowe wchodzące w skład badanych stopów. W kontakcie z jonami fluorkowymi F⁻ związki wchodzące w skład warstwy pasywnej (głównie tlenki) tworzą związki, które są niestabilne w badanym środowisku, co skutkuje rozpuszczaniem warstwy pasywnej badanych stopów. Intensywniej zauważalne dla stopów z glinem i wanadem. Próba identyfikacji powstałych związków na powierzchni stopów będzie kolejnym etapem badań nad prezentowanymi stopami tytanu.

3. Podsumowanie

Podjęte badania elektrochemiczne stopów tytanu w roztworze sztucznej śliny wraz z dodatkiem kwasu mlekowego oraz fluorku sodu wskazują, że w roztworze sztucznej śliny oraz roztworze

sztucznej śliny z kwasem mlekowym oba stopy tytanu wykazują podobne zachowanie elektrochemiczne. W szerokim paśmie potencjału po stronie anodowej ulegają pasywacji, co stawia te materiały wśród najodporniejszych na działanie środowiska jakim są płyny fizjologiczne. Dodatek kwasu mlekowego obniża pH roztworu sztucznej śliny, przez co reakcje katodowe są dominującymi, co wyraźnie widać dla obu stopów poprzez wzrost gęstości prądu po stronie katodowej. Badania polaryzacyjne wykazały, że kwas mlekowy powstający w jamie ustnej nie stanowi dużego zagrożenia dla implantów tytanowych. Najbardziej agresywnym środowiskiem okazało się być to, zawierające jony fluorkowe F^- , w którym wykonane badania potwierdziły niszczący wpływ fluorków na warstwę pasywną stopów tytanu. Niemniej jednak bardziej odpornym na działanie tego środowiska okazał się być stop Ti-10Mo-4Zr.

Podziękowania

Praca finansowana z Grantu Dziekańskiego 2015 nr 15.11.170.540 „Korozyjne i trybokorozyjne zachowanie biomedycznych stopów tytanu i kobaltu w symulowanych roztworach fizjologicznych”.

Literatura

- [1] Trzaska, M., & Trzaska, Z. (2010). Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w inżynierii materiałowej. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- [2] Loch, J., & Krawiec, H. (2013). Zachowanie korozyjne stopów kobaltu w roztworze sztucznej śliny. Archives of Foundry Engineering, 13, 101–106.
- [3] Augustyn-Pieniążek, J., Łukaszczyk, A., & Loch, J. (2015). Badania materiałowe i korozyjne konwencjonalnych stopów Co-Cr-Mo-W przeznaczonych na odlew. Material and corrosion Co-

- Cr-Mo-W alloys for frame construction casts. Engineering of Biomaterials, 130, 2–9.
- [4] Loch, J., Łukaszczyk, A., Augustyn-Pieniążek, J., & Krawiec, H. (2015). Electrochemical behaviour of recasting Ni-Cr and Co-Cr non-precious dental alloys. Solid State Phenomena, 227, 451–455. doi:10.1016/j.corsci.2004.03.011
- [5] Souza, J. C. M., Barbosa, S. L., Ariza, E., Celis, J.-P., & Rocha, L. a. (2012). Simultaneous degradation by corrosion and wear of titanium in artificial saliva containing fluorides. Wear, 292-293, 82–88. doi:10.1016/j.wear.2012.05.030
- [6] Busscher, H. J., Rinastiti, M., Siswomihardjo, W., & van der Mei, H. C. (2010). Biofilm formation on dental restorative and implant materials. Journal of Dental Research, 89(7), 657–65. doi:10.1177/0022034510368644
- [7] Mareci, D., Chelariu, R., Gordin, D. M., Ungureanu, G., & Gloriant, T. (2009). Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications. Acta Biomaterialia, 5(9), 3625–3639. doi:10.1016/j.actbio.2009.05.037
- [8] Schiff, N., Grosgeat, B., Lissac, M., & Dalard, F. (2002). Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. Biomaterials, 23(9), 1995–2002. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11996041>
- [9] Souza, J. C. M., Ponthiaux, P., Henriques, M., Oliveira, R., Teughels, W., Celis, J.-P., & Rocha, L. a. (2013). Corrosion behaviour of titanium in the presence of Streptococcus mutans. Journal of Dentistry, 41(6), 528–34. doi:10.1016/j.jdent.2013.03.008
- [10] Krawiec, H., Loch, J., & Vignal, V. (2013). Comparison of corrosion behaviour of titanium alloys TiAl6V4 and TiMo12Zr5 in Ringer ' s solution : influence of microstructure and plastic strain. Ceramics - Reaktywność Ciał Stałych = Reactivity of Solids, 115.
- [11] PN-EN ISO 10993-15. (2005). Biologiczna ocena wyrobów medycznych - Cz. 15; Identyfikacja i oznaczanie ilościowe produktów degradacji metali i stopów. (PKN, Ed.)PN-EN ISO 10993-15.

Influence of Fluoride and Lactic Acid to Corrosion Resistance of Titanium Alloys in Simulated Artificial Saliva Solution

Abstract

Titanium alloys are used in medicine and dentistry due to perfect combination of their high strength, corrosion resistance and biocompatibility. Currently, titanium alloys are among the most attractive metallic materials used to manufacture such implants as artificial hip joints, knee joints, intervertebral discs, screws securing the fracture. Most kinds of screws used in dentistry for basic fixing of ceramic dental prostheses are made from titanium alloys. Widespread use of titanium alloys in dentistry is the reason for electrochemical research on two titanium alloys: Ti-6Al-4V and Ti-10Mo-4Zr. The aim of the research was to determine the corrosion when the alloy is exposed to physiological artificial saliva solution at the temperature of 37 °C, pH = 8.0 and in aerated solution and modification of saliva solution: added lactic acid and sodium fluoride.