

**Mateusz ZAPART<sup>1</sup>, Cezary KRAWCZYK<sup>2</sup>, Ewa RADWIN<sup>2</sup>, Marcelina CZERWIK<sup>2</sup>, Sara SARRAJ<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Centrum Stomatologii CONSLAMED, Wrocław

<sup>2</sup>Medyczna Szkoła Policealna Województwa Śląskiego im. prof. A. Cieszyńskiego, Zabrze

<sup>3</sup>SKN Inżynierii Biomateriałów „Synergia”, Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Politechnika Śląska, Zabrze

## **OCENA ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ STOPU TI-6AL-4V PO OBRÓBCE STRUMIENIOWO-ŚCIERNEJ STOSOWANYM W PROTETYCE STOMATOLOGICZNEJ**

**Streszczenie:** Niniejsza praca dotyczy badań odporności korozyjnej stopu Ti-6Al-4V o zmodyfikowanej powierzchni poprzez obróbkę mechaniczną (szlifowanie, polerowanie oraz obróbka strumieniowo-ścierna) do zastosowań w protetyce stomatologicznej. W ramach pracy przeprowadzono pomiar kąta zwilżania oraz badania odporności na korozję wżerową i szczelinową. Uzyskane wyniki jednoznacznie wykazały, że niezależnie od rodzaju modyfikacji powierzchni stop Ti-6Al-4V ma charakter hydrofilowy i jest odporny na korozję wżerową i szczelinową.

**Słowa kluczowe:** Stop Ti-6Al-4V, protetyka stomatologiczna, korozja wżerowa, korozja szczelinowa, kąt zwilżania

### 1. WSTĘP

Protetyka stomatologiczna stanowi dynamicznie rozwijający się obszar stomatologii, którego postęp jest nierozdzielnie związany ze zmianami dokonującymi się w zakresie nauki o materiałach oraz wdrażaniem nowych osiągnięć z zakresu inżynierii materiałowej. Najbardziej daleko idące zmiany można zaobserwować w zakresie implantologii a zwłaszcza nowych procedur zabiegowych, sposobów przygotowania powierzchni implantów oraz nowych postaci konstrukcyjnych [1,2]. Jeżeli rozważa się kwestie implantologiczne wiążą się one nierozdzielnie z tytanem i jego stopami, które w chwili obecnej stanowią „złoty standard” w implantologii stomatologicznej [3,4]. Zastosowanie znajdują stopy dwufazowe lub jednofazowe alfa lub beta. Zmniejszenie temperatury alotropowej przemiany oraz zwiększenie wytrzymałości mechanicznej tytanu można uzyskać poprzez dodanie pierwiastków stopowych takich jak żelazo, chrom oraz aluminium. Faza alfa jest stabilizowana pierwiastkami międzywęzłowymi tj: tlen, azot oraz węgiel. Natomiast stabilizację fazy beta uzyskuje się poprzez dodanie molibdenu, niobu oraz wanadu, pierwiastki te wpływają na obniżenie temperatury przemian alotropowych [5,6]. W ofercie handlowej producentów materiałów stomatologicznych tj. Noble Biocare, Straumann, Dentaurum można znaleźć całą gamę wszczepów śródszpikowych w różnych postaciach geometrycznych oraz typoszeregach, które są dedykowane dla pacjentów niemalże w każdym wieku [7,8,9]. W ich budowie można zaobserwować zróżnicowane formy łączenia

tz. Łącznika implantologicznego z śruba implantologiczną m. in. stożek Morse'a, wewnętrzny sześciokąt, zewnętrzny sześciokąt i dodekagon. Tytan i jego stopy zyskały popularność w zastosowaniach stomatologicznych ze względu na ich odporność na korozję wynikającą z wysokiej zawartości atomów tytanu w stosunku do tlenu, co warunkuje powstanie cienkiej i stabilnej warstwy tlenku inertnego, która chroni przed procesami korozyjnymi. Jednakże ze względu na dużą zmienność warunków środowiskowych panujących w jamie ustnej tj. pH, zmiany temperatury wynikające ze spożywania pokarmów, zaburzona gospodarka elektrolitowa czy zwyczajna niedbałość ze strony pacjenta odporność korozyjna tytanu i jego stopów może ulec znacznemu pogorszeniu [10,11]. Kolejnym czynnikiem, który może negatywnie wpłynąć na odporność korozyjną implantów stomatologicznych wykonanych ze stopu tytanu jest sposób obróbki powierzchni śruby implantologicznej [12,13]. Ze względu konieczność uzyskania dobrego połączenia kość-implant i odpowiedniej retencji wraz fizjologicznym przenoszenie sił wywieranym w trakcie żucia istnieje konieczność odpowiedniego opracowania śruby implantologicznej, która to obróbka może mieć niestety negatywny wpływ na odporność korozyjną implantu [12,13]. W tabeli 1 poniżej przedstawiono wybrane właściwości mechaniczne dentystycznych stopów tytanu [14,15].

**Tabela 1. Wybrane właściwości mechaniczne stomatologicznych stopów tytanu**

| Stop                                | Granica plastyczności $R_{p0,2}$ [MPa] | Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ [MPa] | Twardość $H$ , [HV] | Wydłużenie $A_5$ , [%] |
|-------------------------------------|--|---|---------------------|------------------------|
| Ti-Ni                               | -                                      | 470                                     | 190                 | 8                      |
| Ti-6Al-4V (odlewany)                | 847                                    | 976                                     | -                   | 5.1                    |
| Ti-6Al-4V (przerabiany plastycznie) | 729                                    | 954                                     | 346                 | 10                     |
| Ti-6Al-7Nb                          | 817                                    | 933                                     | -                   | 7.1                    |
| Ti-2,5Pd-5Cr                        | 659                                    | 880                                     | 261                 | 5                      |

Biorąc pod uwagę powyższe przesłanki celem niniejszej pracy była ocena przydatności zastosowania odlewniczego stopu tytanu Ti-6Al-4V poddanego obróbce strumieniowości do wykorzystywanych w zastosowaniach implanto-protetycznych.

## 2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Do badań zastosowano odlewniczy stop Ti-6Al-4V w postaci krążków o średnicy  $d = 14$  mm i grubości  $g = 2$  mm. Skład chemiczny i właściwości mechaniczne przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2. Skład chemiczny odlewniczego stopu Ti-6Al-4V**

| Rodzaj Analizy | Stężenie pierwiastków [%] |           |            |           |       |         |         |        |
|----------------|---------------------------|-----------|------------|-----------|-------|---------|---------|--------|
|                | N                         | C         | H          | Fe        | O     | Al      | V       | Ti     |
| Analiza wytopu | 0,006                     | 0,002     | 0,003      | 0,144     | 0,101 | 5,84    | 3,81    | reszta |
| ASTM F136-08e1 | max. 0,05                 | max. 0,08 | max. 0,012 | max. 0,25 | 0,13  | 5,5÷6,5 | 3,5÷4,5 | reszta |

Modyfikację powierzchni próbek przeprowadzono poprzez szlifowanie mechaniczne z wykorzystaniem wodnego papieru ściernego o gradacji 350 ziaren/mm<sup>2</sup>, polerowanie mechaniczne z wykorzystaniem tarczy filcowej z udziałem tlenku krzemu oraz piaskowanie z wykorzystaniem precyzyjnej piaskarki firmy DentalFarm (Micra 2 – ziarnistość ścierniwa (SiO<sub>2</sub>: 50 μm). Próbki po każdej obróbce powierzchniowej poddane zostały pomiarom chropowatości powierzchni z wykorzystaniem metody liniowego mechanicznego pomiaru stykowego przy użyciu profilografometru SURTRONIC 3+ firmy Taylor/Hobson. Pomiar przeprowadzono na odcinkach o długości  $l = 0,8\text{mm}$  z dokładnością  $\pm 0,02\ \mu\text{m}$ . Wyznaczaną wielkością był parametr chropowatości powierzchni określający średnie, arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej – Ra – tabela 3.

Tabela 3. Wyniki pomiarów chropowatości powierzchni

| Sposób przygotowania powierzchni | Chropowatość powierzchni $Ra$ [μm] |      |      |      |      |      |
|----------------------------------|------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Szlifowanie mechaniczne          | 0,44                               | 0,50 | 0,44 | 0,48 | 0,46 | 0,48 |
| Polerowanie mechaniczne          | 0,04                               | 0,06 | 0,06 | 0,08 | 0,06 | 0,04 |
| Obróbka strumieniowo - ścierna   | 1,64                               | 1,62 | 1,64 | 1,60 | 1,62 | 1,62 |

Tak przygotowane powierzchnie próbek poddano badaniom odporności korozyjnej oraz pomiarom kąta zwilżania.

## 2.1. Badania odporności korozyjnej

W ramach badań odporności na korozję przeprowadzono pomiary potencjostaticzne (korozja szczelinowa) oraz pomiary potencjodynamiczne (korozja wżerowa). Badania realizowano zgodnie z normą ASTM F2129 na stanowisku pomiarowym, w którego skład wchodził: potencjostat PGP-201 firmy Radiometer Analytical SAS, cela elektrochemiczna wraz z zestawem elektrod: odniesienia, platynowa elektroda pomocnicza. W przypadku badań odporności na korozję szczelinową dla próbek o zmodyfikowanej powierzchni spolaryzowanych potencjałem +800 mV rejestrowano krzywą gęstości prądu w funkcji czasu przez 15 minut. Natomiast w przypadku badań odporności na korozję wżerową po ustaleniu potencjału otwarcia  $E_{OCP}$  rejestrowano krzywe polaryzacji. Rejestrację krzywych rozpoczynano od wartości  $E_{pocz} = E_{OCP} - 100\text{ mV}$  z szybkością zmian potencjału 0,16 mV/s. Rejestrację krzywych prowadzono do uzyskania wartości gęstości prądu 1 mA/cm<sup>2</sup>, a następnie zmieniono kierunek polaryzacji – rejestrując tym samym krzywą powrotną. Badania zarówno potencjostaticzne, jak i potencjodynamiczne prowadzone były w sztucznej ślinie

( $T = 37 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7,2 \pm 0,2$ ) zgodnie z zaleceniami normy PN-EN ISO 10993-15 [16].

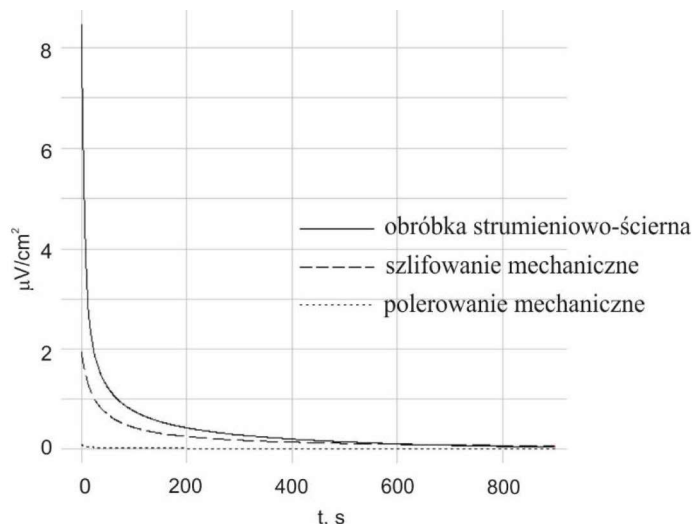
## 2.2. Pomiary kąta zwilżania

Pomiary kąta zwilżania wykonano z użyciem wody destylowanej ( $\theta_w$ ) (prod. Poch S.A.). Pomiar kroplą cieczy naniesioną na powierzchnię próbek został wykonany w temperaturze pokojowej ( $T = 21\ ^\circ\text{C}$ ) na stanowisku badawczym składającym się z goniometru Surfens Universal firmy OEG oraz komputera z oprogramowaniem Surfens 4.5 do analizy zarejestrowanego obrazu kropli. Pomiar rozpoczynano po 20 sekundach od momentu naniesienia kropli o pojemności 0,1 μl. Czas trwania jednego pomiaru wynosił 60 sekund z częstotliwością próbkowania 1 Hz.

### 3. WYNIKI BADAŃ

#### 3.1. Wyniki badań potencjodynamicznych

W wyniku przeprowadzonych pomiarów potencjostatycznych stwierdzono również, że niezależnie od sposobu modyfikacji powierzchni stop Ti-6Al-4V nie utracił odporności na korozję szczelinową – rys. 1, tabela 4.

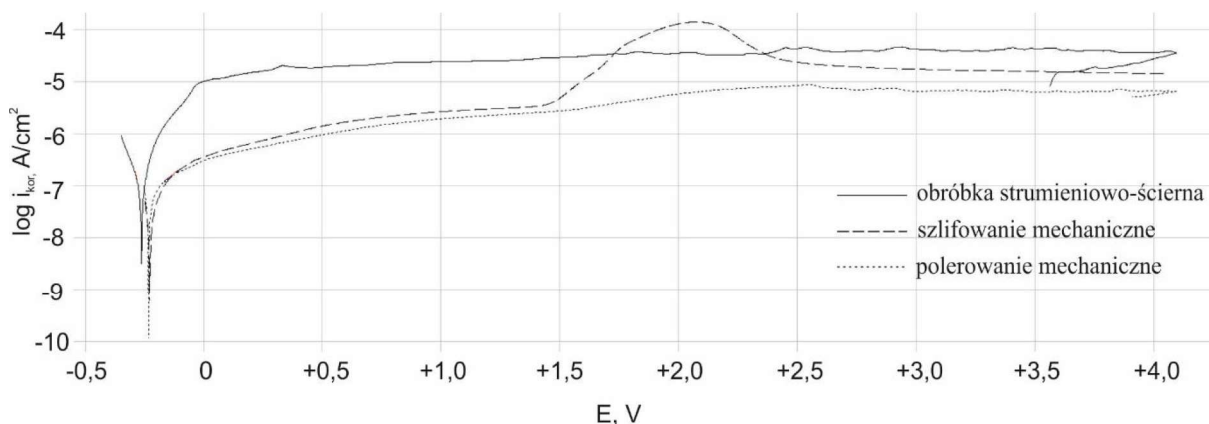


Rys. 1. Gęstość prądu anodowego w funkcji czasu dla próbek ze stopu Ti-6Al-4V o zmodyfikowanej powierzchni

Tabela 4. Wyniki badań potencjostatycznych

| Sposób przygotowania powierzchni | Odporność na korozję szczelinową | Gęstość prądu po 20 s [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ] | Gęstość prądu po 900 s [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ] | Gęstość ładunku elektrycznego [ $\text{mC}/\text{cm}^2$ ] |
|----------------------------------|----------------------------------|---|--|---|
| Szlifowanie mechaniczne          | Tak                              | 0,095   | 0,068  | 0,044   |
| Polerowanie mechaniczne          | Tak                              | 0,035   | 0,033  | 0,028   |
| Obróbka strumieniowo - ścierna   | Tak                              | 0,152   | 0,135  | 0,053   |

Krzywe polaryzacji zarejestrowane dla próbek Ti-6Al-4V o zróżnicowanym sposobie przygotowania powierzchni przedstawiono na rys. 3. Natomiast charakterystyczne wielkości opisujące odporność na korozję wżerową zestawiono w tabeli 5.



Rys. 1. Przykładowe krzywe polaryzacji stopu Ti-6Al-4V dla próbek o zmodyfikowanej powierzchni

Tabela 5. Wyniki badań potencjodynamicznych

| Sposób przygotowania powierzchni | Potencjał korozyjny $E_{kor}$ [mV] | Opór polaryzacji $R_p$ [ $k\Omega cm^2$ ] | Gęstość prądu korozyjnego $j$ [ $\mu A/cm^2$ ] |
|----------------------------------|------------------------------------|---|--|
| Szlifowanie mechaniczne          | -237                               | 254                                       | 0,102  |
| Polerowanie mechaniczne          | -228                               | 336                                       | 0,077  |
| Obróbka strumieniowo - ścierna   | -262                               | 110                                       | 0,236  |

Niezależnie od rodzaju próbek nie stwierdzono obecności pętli histerezy świadczącej o inicjacji i rozwoju korozji wżerowej w zakresie zmian potencjału do wartości  $E = +4000$  mV.

### 3.2. Wyniki pomiarów kąta zwilżania

Wartości kąta zwilżania niezależnie od rodzajów obróbki powierzchniowej próbek ze stopu Ti-6Al-4V mieściły się w zakresie  $\theta_w = 35,7^\circ \div 54,1^\circ$  - tabela 5.

Tabela 5. Wyniki pomiarów kąta zwilżania

| Sposób przygotowania powierzchni | $\theta_{min}$ , [°] | $\theta_{maks}$ , [°] |
|----------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Szlifowanie mechaniczne          | 43,1                 | 45,1                  |
| Polerowanie mechaniczne          | 35,7                 | 37,5                  |
| Obróbka strumieniowo - ścierna   | 47,7                 | 54,1                  |

Średnia wartość kąta zwilżania dla próbek ze stopu Ti-6Al-4V po procesie szlifowania mechanicznego wynosiła  $\theta_w = 44,1^\circ$ , po procesie polerowania mechanicznego  $\theta_w = 36,6^\circ$  a dla obróbki strumieniowo-ścierniej  $\theta_w = 50,9^\circ$

## 4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące uogólnienia:

1. Przeprowadzone badania chropowatości powierzchni wykazały, że obróbka strumieniowo - ścierna znacząco zwiększa chropowatość powierzchni z stosunku do szlifowania i polerowania mechanicznego co jest istotne dla wytworzenia trwałego połączenia metal-ceramika podczas wytwarzania protez stałych.
2. Pomiary kąta zwilżania wykazały, że niezależnie od rodzaju modyfikacji powierzchnia ma charakter hydrofilowy co ma pozytywny wpływ na adhezję napalanej ceramiki na podłoże Ti-6Al-4V.
3. Przeprowadzone badania potencjostatyczne oraz potencjodynamiczne jednoznacznie wykazały, że stop tytanu Ti-6Al-4V bez względu na zastosowaną obróbkę powierzchniową wykazuje odporność na korozję szczelinową i wżerową w sztucznej ślinie co jest zjawiskiem korzystnym i wpływa na poprawę biotolerancji w jamie ustnej człowieka

## LITERATURA

- [1] Atsuta I., Ayukawa Y., Kondo R., et al., Soft Tissue sealin around dental implants based on histological interpretetaion, Journal of Prosthodontic Research, vol 60, no.1, 2016, p3-11.

- [2] Griggs J. A., Dental Implants, Dental Clinics of North America, vol. 61, no. 4, 2017, p 857-871.
- [3] Revathi A., Borrás A.D., Muñoz A.I., et al., Degradation mechanism and future challenges of titanium and its alloys for dental implant applications in oral environment, Materials Science and Engineering: C, vol. 76, 2017, p 1365-1368.
- [4] Kauderovic, M.R., Chreckenbach J.P., Graf H-L., Titanium dental implant surfaces obtained by anodic spark deposition – From the past to the future, Materials Science and Engineering: C, vol. 69, 2016, 1429-1441.
- [5] Guillaume B., Dental implants: A review, Morphologie, vol. 100, no. 331, 2016, p189-198.
- [6] Hanawa T., Biofunctionalization of titanium for dental implant, Japanese Dental Science Review, vol. 46, no.2, 2010, p.93-101.
- [7] Źródła internetowe: <https://www.nobelbiocare.com/international/en/home.html>, (20.11.2018).
- [8] Źródła internetowe: <https://www.straumann.com/en/dental-professionals.html> (20.11.2018).
- [9] Źródła internetowe: <https://www.dentaurum.de/deu/default.aspx> (20.11.2018).
- [10] Altuna P., Lucas-taule E., Gargallo-Albiol J., Clinical evidence on titanium-zirconium dental implants: a systematic review and meta-analysis, International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, vol. 45, no. 7, 2016, p. 842-850.
- [11] Cordeiro J. M., Barao V.A.R., Is there scientific evidence favouring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants?, Materials Science and Engineering: C, vol 71, 2017, p. 1201-1215.
- [12] Hosoki M., Nishigawa K., Miyamoto Y., Allergic contact dermatitis by titanium screws and dental implants, Journal of Prosthodontic Research, vol. 60, no. 3., 2016, p. 213-219.
- [13] Olmedo M. M., Godino F.J.I., Lietor, P.F., et al., Corrosion and fracture analysis in screws of dental implants prostheses. New coatings, Engineering Failure Analysis, vol. 82, 2017, p. 657-665.
- [14] Niinomi M., Mechanical properties of biomedical titanium alloys, Materials Science and Engineering: A, vol. 243, 1998, p. 231-23.
- [15] Okuno O., Titanium Alloys in Dentistry, Journal of Japanese Society Biomaterials, vol. 14, 1996, p. 267-273.
- [16] Norma: PN-EN ISO 10993-15:2009 Biologiczna ocena wyrobów medycznych – Część 15: Identyfikacja i oznaczanie ilościowe produktów degradacji metali i stopów

## EVALUATION OF CORROSION RESISTANCE OF Ti-6Al-4V ALLOYS AFTER BLASTING USED IN DENTAL PROSTHETICS

**Abstract:** This work concerns tests of corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy with modified surface by mechanical treatment (grinding, polishing and abrasive blasting treatment) for applications in dental prosthetics. As part of the work, was measured the contact angle as well as the pitting and crevice corrosion resistance tests. Obtained results clearly showed that regardless of the type of surface modification, the Ti-6Al-4V alloy is hydrophilic and resistant to pitting and crevice corrosion.