

Katarzyna KAPUSTKA, ATH Bielsko-Biała,
Maciej HAJDUGA, ATH Bielsko-Biała, WSID Ustroń,
Joanna WAŚ-SOLIPIWO, Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp.z o.o

ODPORNOŚĆ KOROZYJNA SPOIN DRUTÓW ORTODONTYCZNYCH W ROZTWORACH FIZJOLOGICZNYCH

Streszczenie: Pojawienie się w organizmie żywym ciała obcego pobudza wiele mechanizmów mających na celu jego usunięcie. Gdy obca substancja, w tym przypadku drut metalowy, zostaje wykryta przez układ immunologiczny, organizm rozpoczyna produkcję antyciał o silnym działaniu utleniającym. Antyciała gromadzą się w pobliżu wszczepu i absorbują do biomateriału. Reakcja obronna organizmu staje się jedną z przyczyn degradacji biomateriałów. Stale austenityczne stosowane w medycynie należą do biomateriałów metalicznych szczególnie narażonych na niszczenie. Praca została poświęcona wpływowi środowiska korozyjnego na skuteczność zastosowanych połączeń spajających-naprawczych dla drutów NiTi.

Słowa kluczowe: korozja, druty ortodontyczne, spoina, lutowanie, zgrzewanie, spawanie, stopy NiTi, sztuczna ślina, sztuczna krew, płyn Ringera

1. WSTĘP

Według Vermilyea korozja metali jest raczej rzemiosłem niż nauką, w chwili obecnej rozporządzamy zbyt małym zasobem wiedzy, aby móc z wystarczającą pewnością przewidywać, jak poszczególne metale lub stopy będą się zachowywać w określonym środowisku. Decyzje co do wyboru odpowiedniego metalu, bywają opierane raczej na wynikach uprzednich doświadczeń i prób niż na podstawach naukowych. W dziedzinie korozji technologia istotnie wyprzedza teorię [1].

Pośród dużej liczby dostępnych metali z pamięcią kształtu jedynie niewiele z nich znalazło zastosowanie kliniczne. Wynika to z ostrych kryteriów stawianych implantom, a dotyczących spełnienia biologicznych wymogów [2,3].

Pierwsze badania nad biologiczną przyswajalnością stopów NiTi prowadzone na psach przez Castlemana i współpracowników wykazały ich korzystne zachowanie i możliwości stosowania jako implanty [4].

Biozgodne druty ortodontyczne stosowane do rekonstrukcji wadliwego zgryzu są wykonane z inteligentnych materiałów. Zjawisko to polega na pamięci kształtu. Oznacza, że odkształcony plastycznie w niższej temperaturze stop odzyskuje swój początkowy kształt w temperaturze wyższej. Łuki ortodontyczne ze względu na swoje przeznaczenie ulegają częstym uszkodzeniom. Aplikacja w wymagających warunkach jamy ustnej zmusza do poszukiwania skutecznego sposobu ich reperacji [5].

Jednoczesne oddziaływanie czynnika korozyjnego oraz naprężeń ściskających i rozciągających powoduje, że wytrzymałość konstrukcji metalowej zmniejsza się. Należy

spodziewać się szybszego niszczenia elementów stalowych stosowanych w przypadku dużych obciążeń m.in. w ortodoncji, chirurgii twarzowo-szczękowej, ortopedii, traumatologii [6].

2. CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy była ocena wpływu środowiska korozyjnego na skuteczność zastosowanych połączeń reperujących druty NiTi jak również określenie wpływu korozji na ciągłość połączenia, które z różnych przyczyn uległy uszkodzeniu. Połączenia wyżej wymienionych materiałów metalicznych dokonano takimi metodami jak spawanie (w osłonie argonu metodą Denta Puk), zgrzewanie, oraz lutowanie (z wykorzystaniem lutowia CoCrMo).

Zakres pracy obejmuje badania metalograficzne makroskopowe i mikroskopowe struktur połączenia. Wykorzystany został materiał NiTi o różnym składzie chemicznym dwóch producentów: Rematitan- Dentaurum oraz Ortho Organizers- Nitanium. Wykonano także badania twardości materiału rodzimego i spoiny w ocenie aplikacji połączenia w miejscu reperacji.

Próbki poddano badaniom korozyjnym. Elektrochemiczne pomiary stałoprądowe do oceny odporności korozyjnej polegały na rejestrowaniu krzywych polaryzacyjnych w konwencjonalnym układzie trójelektrodowym według PN-EN ISO 10271. Fizjologiczne środowisko korozyjne uzyskano poprzez wykorzystanie sztucznej śliny, płynu Ringera oraz sztucznej krwi.

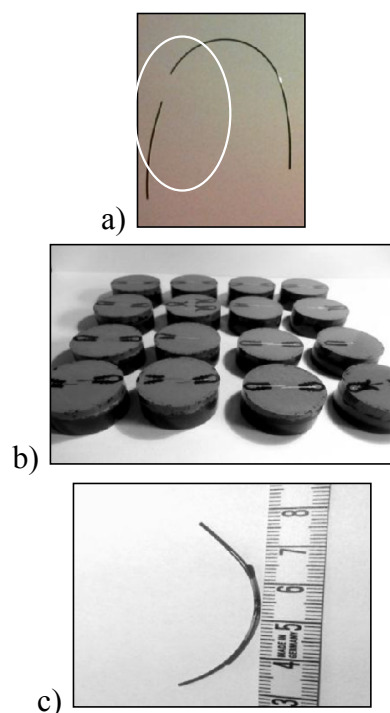
3. MATERIAŁ DO BADAŃ

Materiał do badań stanowiły druty ortodontyczne, tj. stopy niklowo-tytanowe. Druty wykonane ze stopów NiTi (rys.1) to Rematitan- Dentaurum®, oraz Nitanium – Ortho-Organizers®. Druty o przekroju prostokątnym (0,48 mm × 0,65 mm) które uległy zniszczeniu przedstawiono na rys.1a). Do wykonania statycznej próby rozciągania zastosowano drut o długości $L_0 = 150$ mm. Próbki do pomiaru twardości zostały zainkludowane (rys.1b) w tworzywie sztucznym na długości 35 mm. W przypadku badań korozyjnych objęty został obszar spoiny, oraz strefy wpływu ciepła na długości 0,5 mm (rys.1c). Powierzchnie zostały odpowiednio przygotowane zgodnie z normami (PN-EN 1321 2000, PN-84/H-04507.01, PN-EN 1002-1:2004, PN-EN ISO 10271) dla poszczególnych badań.

Tabela 1. Analiza chemiczna wybranych drutów ortodontycznych

Rodzaj drutu	Skład chemiczny, %			
	wg Standaryzacji		wg Analizy chemicznej	
	Ti	Ni	Ti	Ni
Rematitan	reszta	50-60	43,7	56,3
Nitanium	43,7	56,3	43,9	56,1

Uzyskane wartości dotyczące składu chemicznego (Tabela 1) są zbliżone do podanych przez producentów. Pomimo podobnych składów chemicznych drutów NiTi, wykazują one zróżnicowane właściwości korozyjne (wg Huanga).



Rys. 1. Próbkki NiTi a) widok wadliwego łuku ortodontycznego, b) zainkludowane próbki zreperowanych NiTi, c) przygotowanie do badań korozyjnych

4. METODY ŁĄCZENIA DRUTÓW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

Spawanie- drutów ortodontycznych NiTi przeznaczonych do badań przeprowadzono na spawarce typu DentaPuk. Długość objętej spoiny łukiem elektrycznym wyniosła 5 mm.

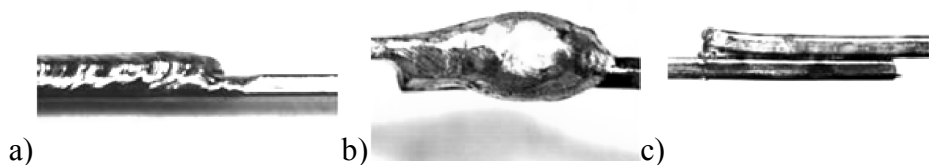
Lutowanie- Druty ortodontyczne zespolono lutowiem CoCrMo, w przedziale termicznym 1100-1200°C. Energię potrzebną do roztopienia lutowia uzyskano ręcznym palnikiem gazowym.

Zgrzewanie- W celu połączenia materiału do badań metodą zgrzewania, zostało wykorzystane urządzenie S-U- Dentafix, z zastosowaniem parametrów: natężenie prądu równe 4A, natomiast czas utrzymania elektrod na zgrzewanym elemencie to 0,4s.

5. BADANIA STRUKTURALNE

5.1. Badania makroskopowe

Do obserwacji makroskopowych wybrano najbardziej charakterystyczne próbki uzyskane metodą różnego połączenia drutów NiTi. Badania spoin dokonano za pomocą -mikroskopu stereoskopowego przy powiększeniu 20 razy. Wyniki obserwacji zamieszczono na rys.2.



Rys. 2. Badanie makroskopowe pow. 20×,
a) Spawanie w osłonie argonu, b) Lutowanie, c) Zgrzewanie

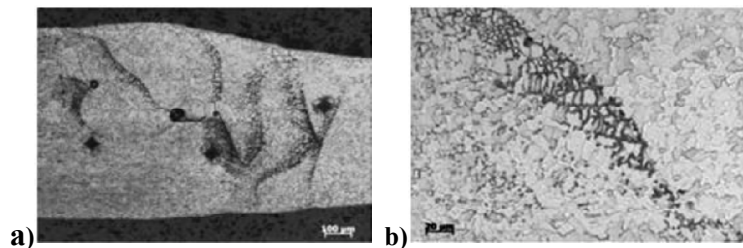
W połączeniu spawanym zaobserwować można dobrą jednorodność strukturalną. Brak nieciągłości sugeruje sprawne połączenie. Niewielki obszar strefy wpływu ciepła jest dodatkowym atutem tej metody.

W połączeniu lutowanym uwidoczniło się zgrubienie w spoinie- destruktywizację obszaru połączenia.

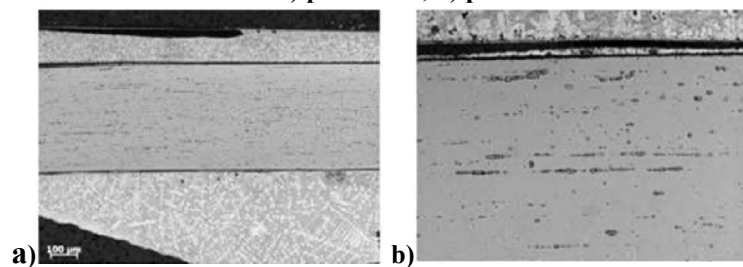
W połączeniu zgrzewanym, w niewytrawionej próbce widać nierówne rozmieszczenie punktów przyłożenia elektrody.

5.2. Badania mikroskopowe

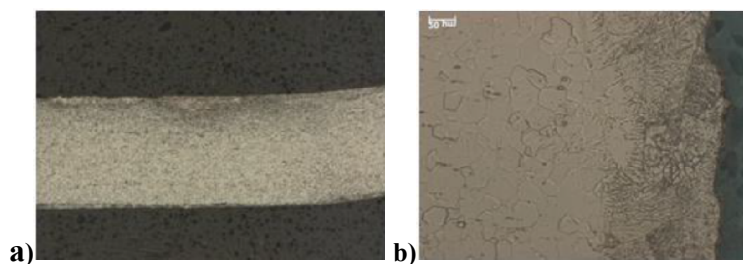
Badania mikroskopowe wykonano w celu oceny strukturalnej i ciągłości połączenia drutów NiTi spawanych, lutowanych i zgrzewanych. Zgłady do obserwacji przygotowano zgodnie z normą. Obserwowano za pomocą metalograficznego mikroskopu NEOPHOT 2, przy powiększeniu 100×, oraz 500×. Wyniki badań zamieszczono na rys. 3,4,5.



Rys. 3. Struktura połączenia NiTi metodą spawania w osłonie argonu, wytrawiona
a) pow. 100×, b) pow. 500



Rys. 4. Struktura połączenia NiTi metodą lutowania, wytrawiona
a) pow. 100×, b) pow. 500×



Rys. 5. Struktura połączenia NiTi metodą zgrzewania, wytrawiona
a) pow. 100×, b) pow. 500×

Badania mikroskopowe spawanych luków w osłonie argonu przy powiększeniu 100×(rys.3a) uwidoczniły ciemne miejsca, które świadczą o zanieczyszczeniach po granicach ziarn. Powiększenie 500× (rys.3b) przedstawia strukturę mieszaną; ziarna słupkowe oraz strukturę dendrytyczną w miejscach spoina.

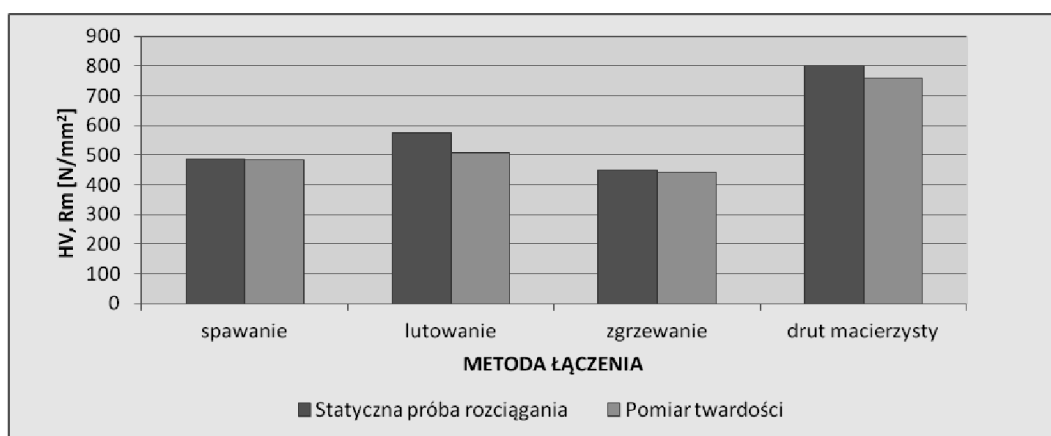
Na rysunku 4a zaobserwować można strukturę jednorodną drutu NiTi pow.100×. Lutowane powierzchnie drutu wykazały znaczny wpływ temperatury (pow. 500×) na

ujawnienie zanieczyszczeń (rys.4b) na strukturze. Lutowie posiada budowę dendrytyczną. Ze względów wytrzymałościowych połączenie nie spełnia oczekiwań.

Zastosowanie wysokich temperatur w przypadku zgrzewania dało efekt uzyskania struktury wybitnie martenzytycznej. Na rys.5b zaobserwowano deformację struktury w połączeniu.

6. BADANIA WYTRZYMAŁOŚCIOWE

Na podstawie przeprowadzonych badań- statyczna próba rozciągania i pomiar twardości- można wnosić, że najlepszy wynik uzyskuje połączenie lutowane. W osłonie argonu drutów ortodontycznych korzystny wynik można też wnosić do połączeń spawanych. Wyniki zamieszczono na rys.6



Rys. 6. Wartości wytrzymałości na rozciąganie i twardości wybranych połączeń

7. KOROZJA W PŁYNACH FIZJOLOGICZNYCH

W aspekcie badań korozyjnych zaobserwowano interesujące zależności pomiędzy rodzajem łączenia, a środowiskiem korozyjnym. Niektóre parametry reperacji przedstawiały niższe wartości korozyjne niż materiał podstawowy, wyniki badań przedstawiono w Tabeli 2.

Opór polaryzacji ukazuje charakter działania płynów ustrojowych. Najwyższe wartości uzyskano dla połączenia zgrzewanego w środowisku sztucznej krwi, oraz w płynie Ringera, natomiast w sztucznej ślinie wyższe wartości zaobserwowano dla łączeń drutów metodą spawania w osłonie argonu. Wyniki te świadczą, że dla tych połączeń agresywność danego środowiska jest mniejsza.

Potencjał stacjonarny określił szlachetność powierzchni miejsca reperacji. W krwi, oraz ślinie wyższe wartości potencjałów zaobserwowano dla połączenia spawanego w osłonie argonu. Natomiast w płynie Ringera najlepsze parametry uzyskało połączenie zgrzewane.

Tabela 2. Szybkość zachodzącej korozji w [mm/rok], oraz charakter działania płynów ustrojowych

METODA ŁĄCZENIA	Szybkość korozji [mm/rok]	Opór polaryzacji [kΩ]	Szybkość korozji [mm/rok]	Opór polaryzacji [kΩ]	Szybkość korozji [mm/rok]	Opór polaryzacji [kΩ]
	SZTUCZNA ŚLINA		PŁYN RINGERA		SZTUCZNA KREW	
SPAWANIE	0,0003	779,5	0,043	61,4	0,0166	50,5
LUTOWANIE	0,0626	1,7	-	-	0,0073	6,1
ZGRZEWANIE	0,0006	347,7	0,0019	308,6	0,0024	151,7
MATERIAŁ PODSTAWOWY	-	-	0,0238	2,9	0,25	2,99

8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie otrzymanych wyników badań nie można stanowić o doskonałości sposobu reperacji drutów ortodontycznych. Przemawia za tym duża zbieżność aspektów wytrzymałościowych i korozyjnych miejsca reperacji. Jednak można zasugerować, że przy doborze połączenia należy zwrócić uwagę na aspekty wytrzymałościowe, oraz względy środowiskowe. Uwzględnić należy nie tylko siły z jakimi zmagać się będzie połączenie, ale również otoczenie w jakim będzie użytkowany, aby zapewnić najwyższe bezpieczeństwo przed korozją, prowadzącą do metalozy wewnątrz organizmu.

LITERATURA

- [1] HER-HSIUNG HUANG, YU- HUI CHUI, Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities., *Biomaterials*, volume 24, issue 20, pages 3585–3592, 2003
- [2] BOJARSKI Z., MORAWIEC H., *Metale z pamięcią kształtu*. PWN, Warszawa 1989,
- [3] KAPUSTKA K., HAJDUGA M., Reperacja uszkodzonych drutów ortodontycznych w ocenie struktury połączenia . XLI Szkoła Inżynierii Materiałowej, AGH Kraków-Krynica, monografia s.237-240, 2013
- [4] THIERRY B.,TABRIZIAN M.B., Effect of surface treatment and sterilization processes on the corrosion behavior of NiTi shape memory alloy, *Journal of Biomedical Materials Research*, volume 51, Issue 4, pages 685–693, 2000
- [5] PLASKOTA T., BŁASZCZYK B., „Elektrochemiczne badania korozji biomateriałów”, *Inżynieria Biomateriałów*, R.7, nr 35-36, 2004
- [6] RYDZEWSKA E., WOJNECKA M., Korozja drutów ortodontycznych typu Remanium o zróżnicowanej średnicy w roztworze sztucznej śliny w warunkach stanu zapalnego, *WSID w Ustroniu*, 2009

CORROSION RESISTANCE OF WELDABLE ORTHODONTIC WIRES IN PHYSIOLOGICAL LIQUIDS

Abstract: The appearance of the foreign matter in the organism stimulates many mechanisms aiming its elimination. So if the foreign substance, in this case the wire, is traced by immunological system, the organism starts production of anti-bodies of strong oxidizing functions. Antibodies consolidate near the implant and absorb into biomaterial. Defensive reaction of the organism is becoming one of the reasons of degradation of biomaterials. Austenitic steels, applied in medicine, belong to metallic biomaterials particularly exposed to damage. The work is devoted to the influence of corrosion environment on the structure and properties stability of NiTi wires after reparation.