

ЗМІНА ПОТЕНЦІАЛІВ ПОВЕРХНІ СТОМАТОЛОГІЧНОГО СПЛАВУ Co-Cr-Mo У ШТУЧНІЙ СЛИНІ ПІСЛЯ ЛАЗЕРНОЇ ОБРОБКИ

Біда В.І., Гурін П.О., Васильєв М.О., Філатова В.С.

Національна медична академія післядипломної
освіти імені П.Л. Шупика,

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

Резюме. З огляду на клінічну актуальність нових підходів до різкого зменшення ефектів несприйняття металевих зубних протезів, виконана робота з дослідження впливу імпульсного лазера на склад і поверхневі потенціали стоматологічного сплаву «Bondy-Lou» на основі Co-Cr-Mo, якій не містить нікель. В роботі режими лазерної обробки зразків сплаву підбиралися емпірично на основі орієнтовних розрахунків температурних величин і результатів фізико-хімічного контролю стану поверхні методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, а також виміру поверхневих потенціалів у розчині штучної слини. Встановлене істотне зниження поверхневих потенціалів при випробуванні у штучній слині після лазерної обробки, що обумовлено формуванням однорідного монооксидного шару складу Cr_2O_3 .

Ключові слова: сплав Co-Cr-Mo, фізико-хімічні властивості, поверхневий потенціал, лазерна обробка.

ВСТУП

Аналіз даних літератури свідчить, що найчастіше в стоматологічній практиці використовують сплави на основі заліза, нікелю, кобальту та хрому. Такі сплави значно перевершують за своїми фізико-механічними характеристиками дорогоцінні і напівдорогоцінні сплави металів. Однак основу таких сплавів становлять залізо і нікель, які не забезпечують достатню індиферентність металевим протезам, чим і пояснюється велика кількість хворих з ознаками їх несприйняття. Проблема несприйняття сплавів металів протезів зумовлює високу потребу сучасного медичного матеріалознавства в істотному поліпшенні якості сплавів металів, з яких виготовляють протези.

Як основу для стоматологічної конструкції здебільшого використовують сплави на основі Co і Cr, завдяки їх високій міцності, корозійній стійкості та технологічності. Особливої уваги заслуговують фізико-хімічні властивості сплавів на основі Co-Cr-Mo. Процес фінішної обробки поверхні сплавів металів є одним з найважливіших етапів виготовлення металевих протезів.

Останніми роками дослідженню властивостей поверхні стоматологічних сплавів у розвинутих країнах приділяють значну увагу. Це зумовлено

розумінням важливої ролі структурного стану поверхні у перебігу різноманітних фізико-хімічних і фізико-механічних процесів і явищ як під час технологічної обробки матеріалів, так і при користуванні зубними протезами. До таких процесів відносять насамперед газову й електрохімічну корозію, виникнення електростатичних потенціалів, виділення іонів та інтоксикацію організму, біосумісність з живою тканиною, забруднення матеріалу мікроорганізмами, втомне руйнування, знос, фріттинг-корозію, адгезійне руйнування покриття тощо. Таким чином, оптимальна фінішна обробка поверхні медичних сплавів сприяє не тільки збільшенню терміну експлуатації стоматологічних виробів, а й зменшенню ефекту несприйняття сплавів металів, з яких виготовлені протези. Отже, підвищення якості обробки сплавів металів має здійснюватися шляхом удосконалення технології їх виготовлення із застосуванням нових методів обробки та діагностики як об'ємних, так і поверхневих властивостей матеріалів на всіх стадіях виробництва готових виробів. Важливою особливістю сучасного підходу до вивчення поверхні матеріалів, зокрема металевих сплавів, є застосування нових поверхнево-чутливих методів аналізу, що дають змогу отримувати інформацію про будову найтонших поверхневих шарів, протяжністю в декілька нанометрів, на атомно-молекулярному рівні. Однак наявні в літературі дані про стан поверхні металевих протезів залежно від виду її фінішної обробки неостаточні і часом мають суперечливий характер. Тож, використовуючи знання про природу та механізми зміни властивостей поверхневого шару під дією зовнішніх впливів, можна визначити такі методи обробки поверхні Co-Cr-Mo сплавів, які будуть поліпшувати якість протезів.

Слід зазначити, що останніми роками виник новий напрямок, який полягає у застосуванні лазерної технології для обробки поверхні біосумісних металевих матеріалів для оптимізації її топографічних і фізико-хімічних властивостей [1, 2]. Можна виділити дві групи досліджень, що проводять у цьому напрямку. До першої групи відносять роботи, пов'язані з дослідженням впливу дії лазера на склад і рельєф поверхні матеріалу [3, 4]. Як об'єкти досліджень у цих роботах застосовували титанові імплантати. Мета лазерної обробки полягала в збільшенні терміну служби таких конструкцій.

Інша група робіт, пов'язана із застосуванням лазерної технології в стоматологічній ортопедії, стосується дослідження корозійних властивостей металевих матеріалів [5, 6].

Мета дослідження: вивчити вплив лазерної обробки штучної слини на підвищення корозійного опору стоматологічного сплаву Co-Cr-Mo («Bondy-Loy»).

МАТЕРІАЛ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі використані зразки сплаву «Bondy-Loy» (KRUPP, Німеччина, таблиця).

Склад поверхні та об'єму сплаву «Bondy-Loy», ваг. %

Елемент	До лазерної обробки		Поверхня після лазерної обробки
	об'єм	поверхня	
Co	66,8	1,9	2,8
Cr	27,1	3,7	29,4
O	-	26,1	59,6
C	0,2	67,3	8,2
Mo	4,9	0,7	-
Si	0,5	0,1	-
Mn	0,5	0,2	-

Зразки сплаву перед лазерним впливом піддавали механічному шліфуванню і на завершальній стадії — електрополіруванню.

Лазерну обробку проводили на промисловій установці «Квант-12» з імпульсним твердотільним лазером YAG:Nd ($\lambda=1,06$ мкм; $\tau=4,2$ мс). Принцип дії такого лазера полягає в генерації потужного світлового потоку, що забезпечує нагрівання поверхні матеріалу до температури плавлення і перебігу термохімічної реакції окислювання поверхні на повітрі. Режими лазерної обробки сплаву підбирали емпірично на основі орієнтовних розрахунків температурних величин і результатів фізико-хімічного контролю стану поверхні методом, а також виміру поверхневих потенціалів у розчині модельної слини. Лазерну обробку здійснювали на повітрі при енергії випромінювання 0,68 Дж. Шляхом зміни діаметра лазерного променя забезпечували різну щільність потужності, що характеризує величину енергії випромінювання на одиницю площі оброблюваної поверхні. Використовували такі значення цього параметра лазерного режиму обробки: 176 Дж/см² (режим 1), 258 Дж/см² (режим 2), 394 Дж/см² (режим 3). Лазерну обробку поверхні проводили в режимі сканування (75 мм/с) із послідовним перекриттям зон лазерного впливу з коефіцієнтом $\approx 0,5$ та утворенням «доріжок» (рис. 1).

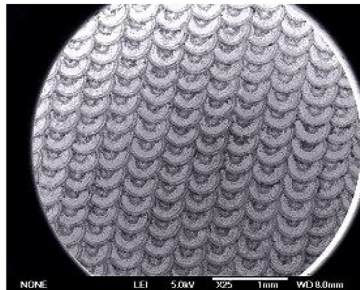


Рис. 1. Загальна морфологія поверхні сплаву «Bondy-Loy» після лазерного впливу.

Дослідження фізико-хімічного стану поверхні здійснювали із застосуванням методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС). Рентгенівські фотоелектрони були отримані на електронному спектрометрі "SERIES 800 XPS" Kratos Analytical, з використанням монохроматичного MgK_{α} рентгенівського випромінювача (1253,6 еВ). Під час експерименту вакуум в аналітичній камері відповідав 10^{-7} Па. Розподіл по енергії, що визначається як ширина на половині висоти лінії $Ag\ 3d_{5/2}$, становив 1,1 еВ. Точність визначення енергії зв'язку - $\leq 0,1$ еВ. Розподільча здатність спектрометра при кількісному аналізі зразків дорівнювала в середньому 0,01—0,02 %. Межа встановлення елемента — 10^{-7} — 10^{-9} г.

Для отримання зображення топографії поверхні об'єктів застосовували растрову електронну мікроскопію (РЕМ). За допомогою РЕМ можна спостерігати поверхню зразка з розподільною здатністю до 3,0 нм. та отримувати зображення у вторинних частинках з корисним збільшенням до 25000. Дослідження методом РЕМ здійснювали за допомогою екс-спектрометра JAMP – 10S (фірма JEOL, Японія), який дозволяє працювати у відповідному режимі. Електронно-растрові мікроскопічні дослідження проводили при таких параметрах електронно-оптичної системи: прискорювальна напруга - 10 кеВ, струм електронного пучка - $2 \cdot 10^{-10}$ А, діаметр пучка - 0,05 мкм.

Корозійні випробування, що полягали у вимірі ЕРС гальванічних елементів, проводили приладом рН-340. Для зняття потенціалів з досліджуваних зразків застосовували платиновий голчастий електрод. Як електрод порівняння використовували хлоросрібний електрод порівняння типу ЕВЛ-1М2 промислового виготовлення. Відносно нормального водневого електроду він має потенціал $+201 \pm 3$ мВ, а відносно еталонного насиченого хлор срібного електроду — 0 ± 3 мВ. Для виключення впливу зовнішніх електричних полів та пов'язаних з цим похибок вимірів усю вимірювальну систему ретельно заземлювали. На термостат встановлювали чашку Петрі, яку наповнювали електролітом так, щоб верхня поверхня зразків лишалась не змоченою. Склад електроліту H_2O (1 л), KCl (0,038 г), $CaCl$ (0,0194 г), $NaHCO_3$ (0,021 г), Na_2HPO_4 (0,1 г), що є подібним до складу слини людини. Температура електроліту підтримувалася постійною в процесі всіх вимірювань та становила $35,5 \pm 0,1^{\circ}C$. У центрі чашки Петрі на штативі встановлювали електрод порівняння з електролітичним ключем, його кінець опускали в електроліт. Досліджувані зразки розміщували на відстані 3 см від електроду порівняння. Торкаючись голчастим електродом верхньої поверхні зразків (не зануреної в електроліт), вимірювали їх потенціали. Таким чином, при дослідженні зразків були збережені однакові умови вимірів потенціалів та виконані однакові умови дослідження.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Наведені усереднені дані вимірів потенціалів поверхні сплаву після електрополірування і різних режимів лазерної обробки представлені на рис.2.

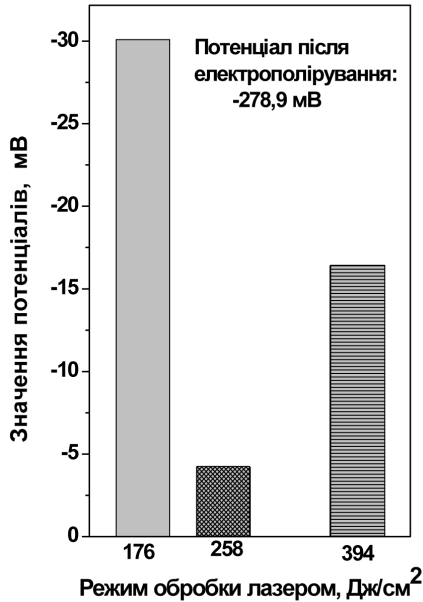


Рис. 2. Значення потенціалів поверхні сплаву «Vondy-Loy» після лазерної обробки.

Як видно, лазерна обробка зумовлює істотне зниження негативної величини потенціалів. Це свідчить про формування під лазерним впливом нового фізико-хімічного стану поверхні сплаву, що забезпечує більш високий ефект пасивації в штучному середовищі. Для одержання кількісних характеристик цього фізико-хімічного стану поверхні був застосований метод РФЕС, що дає змогу отримувати інформацію про хімічний і фазовий склад найтоншого поверхневого шару (до 5 нм). У таблиці наведений склад поверхневого шару до і після лазерного впливу. Як видно з цих даних, лазерне нагрівання спричинює значне підвищення вмісту хрому і кисню, що і визначають фізико-хімічний стан оброблюваної поверхні. При фазовому аналізі метод РФЕС показав присутність на поверхні тільки хрому оксиду складу Cr₂O₃. Саме цей оксид і забезпечує низькі поверхневі потенціали, оскільки він має високу здатність до пасивації.

Відомо, що при лазерному нагріванні металів, які знаходяться в середовищі кисню чи повітря, на їх поверхні формуються оксидні шари, які

ростуть навіть при дії дуже коротких імпульсів лазерного випромінювання (порядку 100 нс). Поверхнєве ізометричне окислювання металів відбувається в кілька стадій, включаючи адсорбцію кисню на поверхні, зв'язування ним вільних електронів металу чи оксиду, що утворюється, дифузію і електроперенесення іонів металу і кисню по дефектах продуктів реакції до міжзеренних меж, а також власне хімічну реакцію окислювання. Основним фактором, що визначає кінетику окислювання металу, є тепловий вплив лазерного випромінювання на метал і систему метал-оксид.

Отже, лазерна обробка є **перспективною** як з погляду забезпечення більш високої якості мікоморфології поверхні матеріалу, так і з погляду підвищення його корозійної стійкості. Для розуміння природи зміни властивостей поверхні під дією лазерної обробки необхідне застосування сучасних поверхнево-чутливих аналітичних методів, що забезпечують отримання кількісної інформації на атомно-молекулярному рівні.

ВИСНОВОК

З огляду на клінічну актуальність нових підходів до різкого зменшення ефектів несприйняття металевих протезів, виконана робота з дослідження впливу імпульсного YAG:Nd лазера на склад і поверхнєві потенціали стоматологічного сплаву «Bondy-Loy» на основі Co-Cr-Mo, якій не містить нікель. Встановлене істотне зниження поверхневих потенціалів при випробуванні у штучній слині після лазерної обробки, що зумовлено формуванням однорідного монооксидного шару складу Cr₂O₃.

Література

1. **Васильев М.А.** Физиологический отклик на состояние поверхности металлических дентальных имплантатов / М.А. Васильев, В.И. Беда, П.А. Гурин. - Львів: ГалДент, 2010. - 115 с.

2. **Васильев М. А.** Лазерная модификация поверхности титановых имплантатов / М.А. Васильев, М. М.Нищенко, П. А. Гурин // Успехи физ. мет.- 2010. - № 2. - С. 209-249.

3. **Khosroshahi M.E.** Characterization of Ti6Al4V implant surface treated by Nd:YAG laser and emery paper for orthopaedic applications / M.E. Khosroshahi, M. Mahmoodi, J. Tavakoli // Appl. Surf. Sci. - 2007. – Vol. 253 (2). – P. 8772-8781.

4. **Francisco J.C.** Surface modification of Ti dental implants by Nd:YVO4 laser irradiation / J.C. Braga Francisco, F.C. Marques Rodrigo, A. Filho Edson, C. Guastaldi Antonio // Appl. Surf. Sci. – 2007. – Vol. 253 (1). – P. 9203-9208.

5. **Guo Y.B.** Fabrication and characterization of micro dent arrays produced by laser shock peening on titanium Ti-6Al-4V surfaces / Y.B. Guo, R. Caslaru // J. Mater. Proces. Technol. - 2011. – Vol. 211 (2).- P. 729-736.

6. **Bizi-Bandoki P.** Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment / P. Bizi-Bandoki, S. Benayoun,

S. Valette, B. Beaugiraud, E. Audouard // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 104 (2). - P. 063523-063529.

Изменение потенциала поверхности стоматологического сплава Co-Cr-Mo в искусственной слюне после лазерной обработки

Бида В.И., Гурин П.А., Васильев М.А., Филатова В.С.

Резюме. *Учитывая клиническую актуальность новых подходов к резкому уменьшению эффектов невосприятие металлических зубных протезов, выполнена работа по исследованию влияния импульсного лазера на состав и поверхностные потенциалы стоматологического сплава «Bondy-Loy» на основе Co-Cr-Mo, которой не содержит никель. В работе режимы лазерной обработки образцов сплава подбирались эмпирически на основе ориентировочных расчетов температурных величин и результатов физико-химического контроля состояния поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также измерения поверхностных потенциалов в растворе искусственной слюны. Установлено существенное снижение поверхностных потенциалов при испытании в искусственной слюне после лазерной обработки, что обусловлено формированием однородного монооксидного слоя состава Cr_2O_3 .*

Ключевые слова: *сплав Co-Cr-Mo, физико-химические свойства, поверхностный потенциал, лазерная обработка.*

Change of the CO-CR-MO surface dental alloy potentials in artificial saliva after laser processing

V.I. Bida, P.A. Gurin, M.A. Vasylijev, V.S. Filatova

Summary. *Regarding actuality of the new clinical approaches to dramatic reduction of metal dental prosthesis rejection effects there has been studied impulse laser influence on a composition and surface potentials of the «Bondy-Loy» Co-Cr-Mo dental nickel-free alloy. The laser modes for alloy samples processing have been chosen empirically on the basis of approximate temperature calculations and results of physical and chemical monitoring the surface by using X-ray photo-electron spectroscopy as well as measuring surface potentials in artificial saliva. It was detected a significant surface potentials decrease while testing in artificial saliva after laser processing, that is caused by formation of the homogeneous chromium oxide (Cr_2O_3) layer.*

Key words: *Co-Cr-Mo alloy, physical and chemical properties, surface potential, laser processing.*