

<https://doi.org/10.15407/ufm.20.02.310>

М.А. ВАСИЛЬЕВ¹, И.Н. МАКЕЕВА¹, П.А. ГУРИН²

¹ Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36; 03142 Киев, Украина

² Национальная медицинская академия последипломного образования
имени П.Л. Шупика, ул. Дорогожицкая, 9; 04112 Киев, Украина

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

В современной стоматологии широко используются металлические материалы, количество которых постоянно увеличивается. К недостаткам таких материалов относятся их электрохимическая и коррозионная активности в полости рта. Электрохимическая деградация стоматологических сплавов может быть вызвана рядом факторов, таких как химический состав, микроструктура, способ изготовления, а также обработка поверхности. В данном обзоре представлены металлы и сплавы, применяемые в современной стоматологической ортопедии, рассмотрено влияние легирующих примесей и защитных покрытий, а также модификации структуры и химического состояния поверхности на её коррозионные свойства. Правильно выбранное легирование металлов позволяет не только повысить некоторые коррозионно-механические характеристики, но и, как следствие, предотвратить возникновение патологических проявлений в полости рта. Различные виды высокоэнергетических обработок поверхности приводят к специфическим изменениям физико-химического строения тончайшего поверхностного слоя. В обзоре особое внимание уделено методам интенсивной пластической деформации и лазерной обработки поверхности стоматологических сплавов. Показано, что улучшение коррозионных свойств стоматологических металлических сплавов в результате ультразвуковой ударной обработки происходит благодаря наноструктурированию поверхности и формированию поверхностного слоя с высокими пассивирующими свойствами. Лазерное облучение также повышает коррозионную стойкость стоматологических сплавов в агрессивных средах и приводит к существенному снижению величины потенциала коррозии и, тем самым, минимизирует негативное влияние металлов сплава на организм человека. Однако следует отметить, что работы, направленные на улучшение физико-химических свойств поверхности стоматологических сплавов с помощью лазерной и ультразвуковой ударной обработок, находятся на начальной стадии своего развития и ещё не получили практического применения в стоматологии.

Ключевые слова: электрохимическая коррозия, поверхность, металлические стоматологические сплавы, ультразвуковая ударная обработка, лазерная обработка, ионная имплантация.

© М.А. ВАСИЛЬЕВ, И.Н. МАКЕЕВА, П.А. ГУРИН, 2019

1. Введение

В современной ортопедической стоматологии широко используются различные материалы, такие как металлы, металлические сплавы, пластмассы, керамические и композиционные материалы. Широкое использование металлов и сплавов в стоматологии обусловлено их высокой прочностью, износостойкостью и сравнительно малой биологической активностью. Однако существует проблема в применении металлических материалов, требующая повышенного внимания не только в медицине, но и в других отраслях промышленности. Одним из основных факторов, который снижает надёжность и выносливость металлоизделий, является коррозия [1]. К числу опасных последствий, которые вызывает коррозия, относится потеря металлом таких важных технологических свойств, как механическая прочность, пластичность, твёрдость и другие. В медицинской практике явление коррозии может привести ещё и к патологическим процессам в организме человека [2–4]. Металлические зубные протезы и металлические пломбы у некоторых пациентов могут вызывать развитие патологического симптомокомплекса, который нередко обозначается универсальным термином «непереносимость металлических включений в полости рта». В основе данного симптомокомплекса лежат процессы электрохимической коррозии металла в полости рта. Электрохимическая коррозия в полости рта начинается при условии возникновения электрических потенциалов между разнородными металлическими включениями или между зубными протезами и ротовой жидкостью, представляющей собой электролит. Атомы более отрицательного электрода мигрируют в виде ионов с положительным зарядом в электролит, что и вызывает различные патологические явления, например, гальваноз [5–6]. Известно, что чем отрицательнее электродный потенциал, тем более резко выражено стремление металла к растворению в электролитах [1]. Поэтому измерение электрохимических потенциалов является важнейшей задачей с точки зрения прогнозирования интенсивности процесса электрохимической коррозии стоматологических изделий в полости рта.

В последние годы учёными многих стран уделяется большое внимание исследованию электрохимической коррозии стоматологических сплавов, особенно сплавов на основе неблагородных металлов [3, 7–30]. Установлено, что кинетика электрохимических реакций существенно зависит не только от материала электрода, но и от физико-химических свойств его поверхности [2, 6–7, 24–30]. Анализ литературных данных показал, что различные виды механической обработки или воздействие химически активных сред применяемые в зубопротезной технологии, могут приводить к специфическим изменениям физико-химического строения тончайшего поверхностного

слоя, обуславливающих, в частности, симптомокомплекс непереносимости металлических сплавов. Такие изменения могут влиять на структуру технологических оксидных покрытий и на коррозионное поведение сплавов благородных металлов, а поэтому на их биосовместимость и различные патологические проявления. Именно структурное и химическое состояние тонкой поверхностной области определяет механизм и кинетику поверхностных процессов [2]. Стойкость сплава к коррозии зависит от способа его обработки (ковка, вальцовка, штамповка, обжиг, шлифовка, полировка и т.д.). Наличие посторонних включений в сплаве, деформация отдельных его участков за счёт механической обработки, гетерогенная структура способствуют возникновению разности потенциалов на его поверхности и развитию коррозии в виде трещин. При этом оксидная плёнка становится катодом, а оголённые участки — анодом. Известны многие способы предотвращения коррозионных разрушений металлов и сплавов. К ним относятся использование химически стойких сплавов, защита поверхности покрытиями, модификация поверхностных слоёв путём изменения их структуры и химического состава, подвергая их различным обработкам, и другие.

В последние годы интенсивно развиваются различные высокоэнергетические методы поверхностной обработки металлических дентальных имплантатов для улучшения их биосовместимых свойств. Возникли новые направления, связанные с применением лазерной технологии [27–28] и ультразвуковой ударной обработки (УЗУО) [6–7, 29] поверхности стоматологических материалов с целью оптимизации их топографии и физико-химических свойств. Экспериментальные исследования показывают, что наличие наноструктурированной поверхности биоматериала способствует образованию металлооксидных слоёв на его поверхности, что приводит к повышению коррозионной стойкости [6–7, 28–30]. В данном обзоре представлены сплавы, применяемые в современной стоматологической ортопедии, рассмотрено влияние легирующих добавок и защитных покрытий, а также модификации структуры и химического состояния поверхности на её коррозионные свойства. Особое внимание уделено методам интенсивной пластической деформации и лазерной обработки поверхности стоматологических сплавов.

2. Сплавы, применяемые в ортопедической стоматологии

В стоматологии количество применяемых сплавов ограничено специфическими требованиями, предъявляемыми к материалам для зубного протезирования. Тем не менее, используется немалое количество металлических сплавов, которые можно разделить на две группы: благородные и неблагородные (рис. 1). К благородным сплавам от-

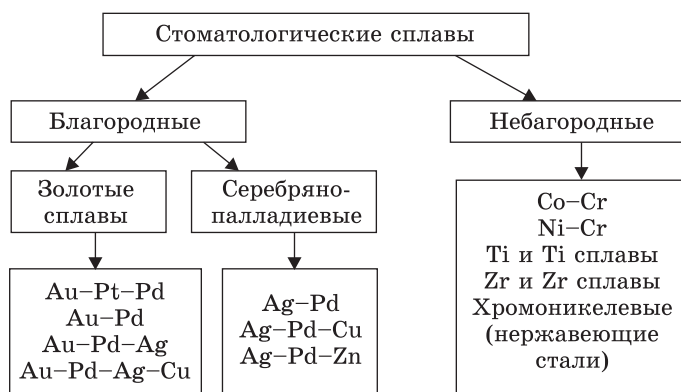


Рис. 1. Металлические сплавы, используемые в стоматологии

Fig. 1. Metal alloys used in the dentistry

носят сплавы, содержащие от 25 до 75% масс. золота и/или металлов платиновой группы, к последним относятся: платина, палладий, родий, рутений и осмий. Сплавы на основе золота используют с древних времён и по сегодняшний день, в основном, в силу их высокой химической стойкости в агрессивных средах и технологичности при изготовлении протезов. Эти сплавы имеют неоспоримые положительные свойства, но, являясь высокотехнологичными в работе, они имеют ряд недостатков, связанных с их недостаточной твёрдостью, прочностью, высокой стоимостью и другими показателями [31].

Серебряно-палладиевые сплавы обладают хорошими бактерицидными свойствами, имеют достаточно высокую устойчивость в агрессивных средах. Однако металлы, которые входят в их состав, приводят к более низкой, чем у сплавов золота, химической стойкости [31].

Анализ литературных данных свидетельствует, что наиболее широкое использование в мировой стоматологической практике в настоящее время имеют неблагородные металлические сплавы. Высокие прочностные характеристики позволяют использовать их при изготовлении как съёмных, так и несъёмных зубных протезов. В практике ортопедической стоматологии для изготовления зубных протезов широко используются нержавеющие стали, такие как 1X18Н9Т (12X18Н9Т), ЭИ-95, 25X18Н9С2. Однако протезы, изготовленные из нержавеющей стали, являются многокомпонентными, в результате чего развиваются электрохимические взаимодействия, образуются гальванические элементы, генерируется электрический ток и высвобождаются продукты электролиза сплавов стоматологических протезов [3]. Такие элементы как железо и никель не обеспечивают достаточной индифферентности металлических протезов, чем и объясняется большое количество больных с признаками их невосприимчивости. Проблема

невосприятости металлов в теле человека обуславливает высокую потребность современного медицинского материаловедения в существенном улучшении качества протезов, изготавливаемых из недорогих металлических сплавов. Клинические наблюдения свидетельствуют, что стальные протезы, изготовленные из одинакового состава сплава по аналогичной технологии и находящиеся в одинаковых условиях ротовой полости одного и того же больного, могут существенно различаться величинами электрических потенциалов. Это указывает на ведущее влияние структурного и химического состояния поверхности металлических протезов, которое может быть различным из-за действия неодинаковых механических и термических нагрузок во время эксплуатации протезов.

В последние десятилетия получили широкое распространение несъёмные зубные протезы из никель-хромовых и кобальт-хромовых сплавов. Удовлетворительные физико-механические свойства и, главное, низкая стоимость способствовали их широкому применению, особенно для цельнолитых металлокерамических протезов. В настоящее время предлагается большое количество марок сплавов на основе Ni-Cr и Co-Cr, которые широко используются в стоматологии [6–24, 32–33]. Однако сплавы, в которые входит Ni часто вызывают аллергические реакции [13–14, 32–33,]. Во многих цивилизованных странах Ni-Cr сплавы были заменены Co-Cr сплавами из-за растущей обеспокоенности по поводу цитотоксичности. Было также установлено, что сплавы Co-Cr более устойчивы к коррозии, чем Ni-Cr [32–33]. В последние годы сплавы Ni-Cr используются в основном для изготовления металлической конструкции в металлокерамических протезах. Co-Cr-сплавы широко используются в современной ортопедической стоматологии для изготовления съёмных и несъёмных протезов, как в чистом виде, так и с нанесением керамического покрытия. Протезы, которые производятся из Co-Cr-сплавов, крепкие, упругие, отличаются высокой коррозионной стойкостью, практически не производят токсического действия на живые ткани [34]. В качестве примера в табл. 1 представлен химический состав некоторых распространённых стоматологических кобальт-хромовых сплавов [35].

Таблица 1. Химический состав Co-Cr стоматологических сплавов [35]

Table 1. Chemical composition of Co-Cr dental alloys [35]

Сплав	Концентрация элементов, % (масс.)									
	Co	Cr	Mo	Si	Mn	C	V	Nb	Ni	Fe
Целлит-II	67,0	24,0	5,0	0,7		0,30	1,0	2,0		
Bondy-Loy	66,5	27,0	5,0	0,7	0,5	0,30				
Vitallium	61,9	27,5	5,5	0,6	0,3	0,25			2,1	1,85

В странах ближнего зарубежья для производства имплантатов используется технически чистый титан марок BT1-0 и BT1-00, а также титановый сплав BT6. Аналогами таких материалов в странах дальнего зарубежья являются титановые сплавы Grade-2, Grade-4. Это так называемый «коммерчески чистый» титан и титановые сплавы: содержащие до 5% (масс.) Al (Grade-4) или до 7% (масс.) Al и 4% (масс.) V (Grade-5). Самым прочным из рассмотренных материалов является сплав Ti-6Al-4V. Титан и его сплавы относятся к материалам с отличными показателями биосовместимости и биоинертности в сочетании с превосходными механическими свойствами [36–38.] Биологическая инертность титана превосходит все известные марки нержавеющей стали и кобальт-хромовых сплавов. Технологически чистый титан и его сплавы содержат гораздо меньше примесей, чем другие сплавы, применяемые в медицине. Он хорошо переносится человеческим организмом, обрастает костной и мышечной тканью, практически не поддаётся коррозии в агрессивных средах тела человека (в лимфе, крови, желудочном соке), структура окружающей титановый элемент ткани не меняется в течение десятилетий. Все эти свойства титана позволяют его широко использовать в качестве имплантатов в стоматологической ортопедии.

В последние годы большое внимание исследователей уделяется использованию в стоматологии сплавов на основе циркония [39–44]. Они характеризуются высоким уровнем коррозионной стойкости и биосовместимости, а также высокими пластическими свойствами [41]. Среди металлов, характеризующихся наибольшей коррозионной стойкостью и биосовместимостью, цирконий почти во всех активных средах превосходит такие металлы, как Nb и Ti [42–43]. На воздухе при температуре 3000 °C цирконий инертен благодаря наличию на его поверхности защитной оксидной плёнки, он также обладает высокими гипоаллергенными свойствами. Однако необходимо отметить, что, несмотря на то, что сплавы на основе циркония являются перспективными для использования в стоматологической имплантологии, они требуют дальнейшего поиска оптимального химического состава и методов обработки. К перспективным сплавам можно отнести новый стоматологический сплав CoCrNbMoZr с содержанием Nb 6% (масс.) и Zr 0,8% (масс.), который оказался очень стабильным в биожидкостях с различными значениями pH и обладает высокой биосовместимостью [44].

3. Методика исследования электрохимической коррозии металлов

В настоящее время не существует методов, с помощью которых можно было бы измерить или рассчитать абсолютное значение электродного потенциала. Можно лишь измерить относительную величину электродного потенциала, сравнив её с потенциалом электрода, выбранного в качестве эталона. Поэтому стандартная электрохимическая ячейка представляет собой трёхэлектродную систему, включающую в себя рабочий электрод (образец), электрод сравнения (стандартный хлорсеребряный или каломелевый электрод), по отношению к которому измеряется потенциал, и вспомогательный электрод (Pt), образующий с рабочим электродом цепь, через которую проходит ток поляризации. Затем строят графики функциональной связи между электрохимической поляризацией и плотностью тока, называемые катодными (при отрицательном отклонении электродного потенциала от его равновесной величины) и анодными (соответственно при положительном отклонении) поляризационными кривыми [1]. Стандартная электрохимическая ячейка была использована в большинстве работ зарубежных авторов, представленных в данном обзоре.

Для измерения потенциалов коррозии авторы данного обзора создали электрохимическую ячейку, состоящую из двухэлектродной системы, включающей в себя рабочий электрод (образец) и электрод сравнения (стандартный хлорсеребряный электрод), по отношению к которому измеряли потенциал. В качестве электролита использовался раствор искусственной слюны (pH = 7,4) следующего состава: H₂O (1 л), KCl (0,038 г), CaCl₂ (0,0194 г), NaHCO₃ (0,021 г), Na₂HPO₄ (0,1 г). Схема двухэлектродной электролитической ячейки приведена на рис. 2. Измерение потенциалов проводили без перемешивания в условиях естественной аэрации в течение суток при комнатной темпера-

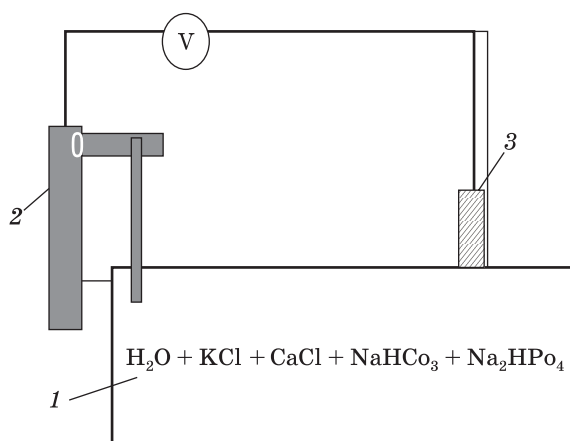


Рис. 2. Схема измерения электрохимических потенциалов: 1 — электролит (искусственная слюна), 2 — хлорсеребряный электрод сравнения, 3 — образец

Fig. 2. Scheme of electrochemical potentials measurement: 1 — electrolyte (artificial saliva), 2 — silver chloride reference electrode, 3 — sample

туре. Величина потенциала регистрировалась по показаниям цифрового прибора UNI-T UT70B.

При рассмотрении коррозионного поведения металлических материалов основным общепризнанным критерием является потенциал коррозии (E_{corr}). Материалы с более отрицательным потенциалом будут испытывать большее влияние коррозии, в то время как положительный потенциал свидетельствует о большей коррозионной стойкости. Величина коррозионного тока i_{corr} представляет собой ещё один критерий степени деградации материала при коррозии. Чем ниже i_{corr} , тем лучше коррозионные свойства выбранного материала. Потенциал разрушения окисной плёнки E_{bd} — это потенциал, при котором сильно повышается анодный ток. Интервал потенциалов между E_{corr} и E_{bd} представляет область пассивации, в которой коррозия наиболее слабая.

4. Электрохимические реакции на поверхности стоматологических сплавов в агрессивных средах

Как уже было сказано выше, широкое использование металлических сплавов при изготовлении зубных протезов связано с наличием существенного недостатка — способностью всех без исключения сплавов отдавать положительно заряженные ионы металлов, входящих в их состав, в окружающую слюну и накапливать на своей поверхности отрицательный заряд. Многокомпонентность металлических конструкций (электродов), находящихся в ротовой полости, и их взаимодействие с ротовой жидкостью (электролитом) создают благоприятные условия для возникновения разности потенциалов и гальванических микротоков, которые составляют 3–20 мкА [45]. В результате происходит образование ионов металлов и, как следствие, изменение pH и биохимических показателей ротовой жидкости. В качестве примера, на рис. 3 представлена схема электрохимической коррозии железа при наличии в нём включений, которые выполняют роль катодных участков [45]. Каждое самостоятельное металлическое включение в ротовой полости может рассматриваться как отдельный гальванический полуэлемент [3, 44]. Разность потенциалов возникает при наличии в полости рта не менее двух металлических включений. Возникновение и интенсивность электрохимического взаимодействия определяется величиной разности потенциалов между металлическими протезами и зависит от ряда электродных и электролитных факторов. Электродные факторы в основном определяются природой и количеством элементов, входящих в состав сплава, структурным состоянием поверхности и величиной реагирующих поверхностей протезов. В частности, неблагородные сплавы имеют более отрицательный электрохимический потенциал на поверхности по сравнению с

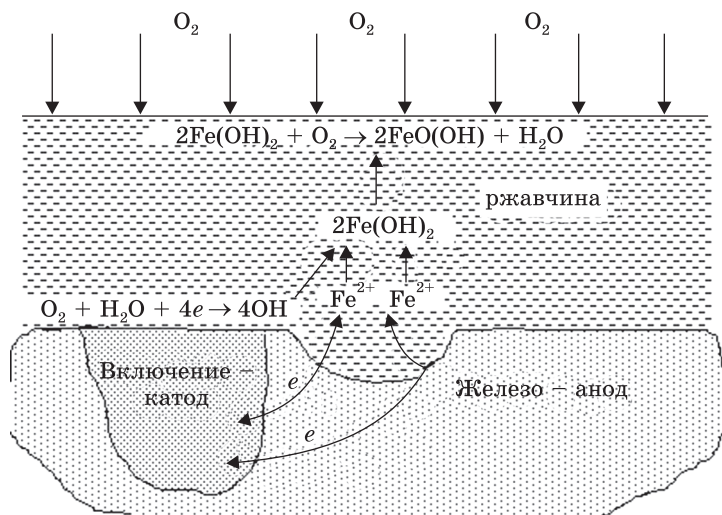


Рис. 3. Схема электрохимической коррозии железа при наличии в нём включений [45]

Fig. 3. Scheme of iron electrochemical corrosion in the presence of inclusions [45]

золотыми или серебряно-палладиевыми сплавами. Нобильные металлы быстрее отдают свои анионы электролиту, чем благородные, в результате чего на поверхности протезов сосредотачивается избыточное количество электронов, которые определяют величину электрического потенциала данного металлического включения, то есть гальванического полуэлемента. Величина потенциала зависит от количества того или иного металла в составе сплава. Чем больше в его составе сплава включений благородных и химически стойких металлов, тем более положительная величина электрохимического потенциала поверхности и наоборот.

Проведённые экспериментально-лабораторные исследования [3] свидетельствуют о том, что в электрохимических процессах важную роль играет структурное состояние поверхностного слоя зубного протеза, который претерпевает изменения, как в процессе технологического изготовления протеза, так и в процессе длительной его эксплуатации в полости рта. На рисунке 4 представлены усреднённые кривые зависимости потенциала коррозии от времени для образцов из Co-Cr-сплава марки КХС и нержавеющей сталей 12Х18Н9Т и ЭИ-95 в растворе искусственной слюны (Hank's) [3]. Непрерывная запись величины потенциала на поверхности исследуемого образца в растворе искусственной слюны в течение 4,5–5,0 часов позволила контролировать начало коррозионного процесса и динамику его протекания. Анализ поляризационных кривых позволил сделать вывод, что начало коррозионных процессов сталей 12Х18Н9Т, ЭИ-95, а также

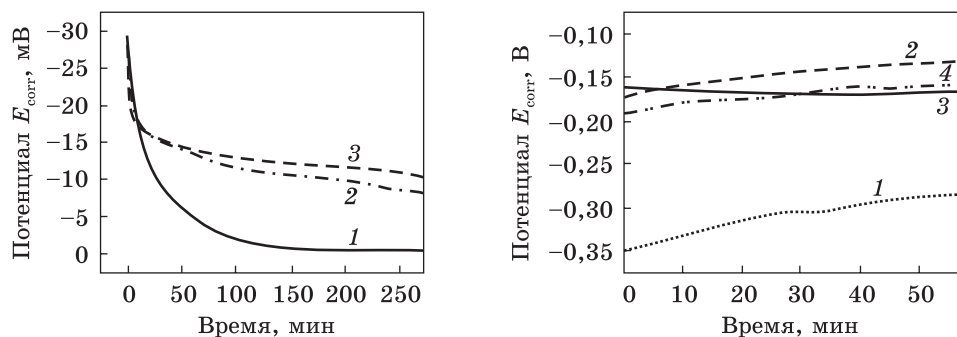


Рис. 4. Потенциал коррозии в зависимости от времени выдержки в растворе искусственной слюны: 1 — сталь 12X18H9Т, 2 — сталь ЭИ-95, 3 — Co-Cr сплав [3]

Fig. 4. Corrosion potential as a function of time of immersion in a solution of artificial saliva: 1 — AISI 321 steel, 2 — EI-95 steel, 3 — Co-Cr alloy [3]

Рис. 5. Потенциал коррозии сплавов Co-Cr и Ni-Cr в зависимости от времени выдержки в растворе искусственной слюны: 1 — Co-Cr, 2 — Ni-Cr, 3 — Ni-Cr-4Ti, 4 — Ni-Cr-6Ti [23]

Fig. 5. Corrosion potential of Co-Cr and Ni-Cr alloys as a function of time of immersion in a solution of artificial saliva: 1 — Co-Cr, 2 — Ni-Cr, 3 — Ni-Cr-4Ti, 4 — Ni-Cr-6Ti [23]

сплава Co-Cr наступает сразу после погружения опытных образцов в агрессивную среду. В начальные промежутки времени определяется наибольшая величина отрицательного потенциала. Следующие измерения величины стационарного потенциала образцов исследуемых сплавов во всех опытах обнаружили постоянное его смещение в положительную область. Интенсивность смещения в начальные промежутки времени (до 3 мин) характеризуется большой скоростью, затем замедляется и после выдержки в течение часа практически остаётся на одном уровне. Такой характер кривых свидетельствует о пассивации поверхности образцов оксидной плёнкой и замедлении процессов коррозии.

Из анализа литературных данных следует, что данные по величине электрохимических потенциалов протезов из металлических сплавов имеют различные значения. Так, например, крайние значения для протезов из нержавеющей стали ЭИ-95 составляют от 85 до 250 мВ, а протезов из сплавов Co-Cr — от 80 до 215 мВ. Эти различия в величине потенциалов объясняются неоднородностью структурного состояния поверхности металлических зубных протезов, связанных с нарушениями технологического процесса [3].

В работе [23], была изучена коррозия в зависимости от химического состава стоматологических сплавов Ni-Cr и Co-Cr. Химический состав исследованных сплавов представлен в табл. 2. Измерения электрохимических потенциалов проводились по стандартной трёх-

Таблица 2. Химический состав стоматологических сплавов Co–Cr и Ni–Cr (масс.%) [23]

Table 2. Chemical composition of Co–Cr and Ni–Cr dental alloys (wt.%) [23]

Сплав	Cr	Ni	Co	Ti	W	Mo	Nb	Si	Al	Другие
Co–Cr	25,00		61,00		5,00	7,00		1,50		
Ni–Cr	11,50	75,55				3,50	4,25	3,50	2,25	
Ni–Cr–4Ti	20,00	66,00		4,00		10,00				
Ni–Cr–6Ti	12,00	72,00		6,00		4,50				Следы

Таблица 3. Электрохимические параметры стоматологических сплавов Co–Cr и Ni–Cr [23]

Table 3. Electrochemical parameters of Co–Cr and Ni–Cr dental alloys [23]

Сплав	E_{corr} (мВ)	I_{corr} (мА/см ²)
Co–Cr	$-300 \pm 15,275$	$0,020 \pm 0,005$
Ni–Cr	$-132,67 \pm 14,746$	$0,036 \pm 0,005$
Ni–Cr–4Ti	$-189 \pm 31,606$	$0,023 \pm 0,011$
Ni–Cr–6Ti	$-138,34 \pm 18,666$	$0,410 \pm 0,018$

электродной методике при температуре 37 ± 1 °С в растворе Fusayama (рН = 5,3) следующего состава: NaCl (400 мг/л), KCl (400 мг/л), CaCl₂ × H₂O (795 мг/л), NaH₂PO₄ · H₂O (690 мг/л) г, NaS · 9H₂O (5 мг/л) и мочевины (1000 мг/л). В качестве электрода сравнения использован стандартный каломельный электрод. Изменение потенциалов коррозии (E_{corr}), регистрируемых в условиях разомкнутой цепи, для различных сплавов в зависимости от времени выдержки в растворе, показано на рис. 5. Общая тенденция для сплавов заключалась в том, что как только образцы погружали в раствор, отрицательные значения потенциалов коррозии слегка увеличивались, а через 30 минут стабилизировались, за исключением сплава Ni–Cr–4Ti, для которого потенциал постоянно уменьшался со временем выдержки. Как правило, высокое отрицательное значение потенциала разомкнутой цепи указывает на высокую склонность к коррозии. В таблице 3 приведены средние значения потенциалов и плотности тока коррозии. Плотность тока коррелирует со скоростью коррозии. Высокая плотность тока (ток на поверхности) при соответствующем потенциале указывает на высокую скорость коррозии сплава. Измеренные плотности тока коррозии были самыми низкими для стоматологического сплава Co–Cr (0,02 мкА/см²). Это говорит о том, что стоматологический сплав Co–Cr более устойчив к коррозии по сравнению со сплавами на основе Ni.

5. Влияние легирующих элементов на коррозионные свойства стоматологических сплавов

Ранее было отмечено, что к металлическим материалам, применяемых в стоматологии, предъявляются повышенные требования к их чистоте. Многие кобальт-хромовые сплавы, не смотря на их преимущества, имеют ряд недостатков, таких как неудовлетворительная жидкотекучесть, широкий интервал кристаллизации, осложнённая механическая обработка. Это объясняется недостаточно совершенным технологическим процессом при производстве таких сплавов, а также подбором легирующих элементов в них, которые вызывают снижение их коррозионной стойкости в биологических средах [35].

Важнейшим легирующим элементом в кобальтовых сплавах является хром. Согласно диаграмме состояния [46], он хорошо растворяется в кобальте, его атом отдаёт по шесть валентных электронов в двухвалентную решётку кобальта, а значит, повышает электронную плотность и силы межатомных связей в растворе. Кроме того, хром является активным карбидообразующим элементом, образуя в кобальтовых сплавах два основных типа упрочняющих карбидов: Cr_{23}C_6 и Cr_7C_3 . Хром значительно повышает механические характеристики сплава, а также определяет, главным образом, и устойчивость сплавов к коррозии. Сложный характер зависимости окисления двойных сплавов Co–Cr от содержания хрома в воздушной атмосфере объясняется в работе [47] следующим образом. При легировании кобальта хромом до 9% (масс.) скорость окисления возрастает, окалина при этом состоит из закиси CoO с незначительной примесью двойного оксида $\text{CoO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$. При 9–25% (масс.) Cr в окалине появляется защитный оксид Cr_2O_3 и скорость окисления снижается до минимума, а затем снова возрастает при 48% (масс.) Cr, причём окалина в этом случае полностью состоит из Cr_2O_3 . Как считают авторы работы [48], ускоренное окисление кобальта при малых (до 9%) добавках хрома можно объяснить повышением концентрации дефектов в оксиде. С целью повышения прочности (за счёт измельчения зерна) в сплавы Co–Cr добавляют 4–4,5% (масс.) молибдена. В соответствии с требованиями международного стандарта ISO 6871-87, содержание хрома, кобальта и молибдена в Co–Cr-сплавах должно быть в сумме не менее 85% (масс.).

Кобальтовые сплавы легируют никелем главным образом с целью стабилизации ГЦК-решётки кобальтовой матрицы и снижения тенденции перехода её в ГПУ-решётку, который происходит при добавлении в состав тугоплавких металлов [49], причём для стабилизации ГЦК-структуры необходимо добавлять от 5 до 25% Ni. Оптимальным для повышения устойчивости к окислению является введение в кобальтовые сплавы 8–10% (масс.) Ni. В кобальтовые сплавы вводится в небольших количествах алюминий, главным образом, с целью по-

вышения устойчивости этих систем к окислению. Небольшая добавка Al к двойным сплавам Ni–Cr и Co–Cr способствует образованию поверхностной защитной плёнки типа Cr_2O_3 при более низкой концентрации хрома в сплаве [50].

Необходимо отметить негативную роль углерода на устойчивость к коррозии, а именно: связывание углеродом хрома в карбиды способствует обеднению твёрдого раствора, кроме того, образованный при окислении углерода газообразный CO разрыхляет окалину [51]. При исследовании сплавов на кобальт-хромовой основе «Пластокрист» в работе [52] доказано, что оптимальные свойства имеют сплавы с содержанием углерода 0,15–0,25% (масс.), структурной особенностью которых является сильное выделение дисперсных карбидов и формирование полупроницаемой сетки карбидных выделений в матрице сплава. Исследуемые сплавы с низким, 0,1% (масс.), и средним, 0,15–0,25% (масс.), содержанием углерода характеризуются сеткой карбидных включений и более устойчивы к коррозионным воздействиям. Сплавы с высоким содержанием углерода — 0,3% (масс.) — образуют массивованную сетку карбидов, что способствует расширению зоны не только поверхностной, но и внутренней коррозии. Кроме того, с увеличением содержания углерода в сплавах образуется значительное количество карбидов Cr_{23}C_6 и твёрдый раствор обедняется хромом, что в свою очередь может привести к понижению устойчивости металлов к коррозии. Таким образом, наилучшим сочетанием, при сохранении достаточно высокой коррозионной стойкости, являются сплавы с содержанием углерода 0,15–0,25% (масс.) [52]. Обобщая данные для разных кобальт-хромовых сплавов, было обнаружено, что, хотя степень и характер коррозионных повреждений существенно зависят от схемы легирования сплавов и параметров коррозионного процесса (температуры, давления, продолжительности), наблюдается определённая закономерность строения поверхностной оксидной плёнки. После окисления в воздушной атмосфере для разного типа сплавов наблюдается незначительная разница в строении оксидного слоя. Поверхностный окислённый слой достаточно тонкий, состоит, в основном, из CoO, Cr_2O_3 или при незначительном содержании хрома в сплаве — из смешанного оксида $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Возможно также появление тонкого подслоя Al_2O_3 для сплавов с 3% (масс.) Al [52].

Как было установлено ещё в 1968 году в работе [53], присутствие NaCl в коррозионной среде интенсифицирует процесс коррозионного разрушения и смещает максимум в область более низких температур. Такую ускоренную коррозию объясняют разрушением оксидной плёнки хлоридами и их подавляющим взаимодействием с карбидами по границам зёрен. NaCl способствует коррозии, вызывая растрескивание Cr_2O_3 за счёт образования летучего оксихлорида хрома.

Как было отмечено ранее, сплавы на основе Ni в полости рта могут вызывать различные аллергические реакции на ионы Ni. Добавляя различные элементы, можно модифицировать микроструктуру сплавов на основе Ni и их свойства [13]. Cr обычно используется для образования барьера, так как микроструктуры, содержащие оксидный слой с Cr, предотвращают высвобождение ионов Ni из сплавов. Для обычной системы сплавов Ni–Cr приблизительно 20% (масс.) Cr можно рассматривать как критическую величину для образования компактного оксидного слоя Cr_2O_3 на поверхности. Как правило, большое количество слабоосаждаемых оксидов, таких как NiO или $NiCr_2O_4$, наблюдаются, когда количество Cr ниже критического значения [13].

Титан и его сплавы относятся к материалам с отличными показателями биосовместимости и биоинертности в сочетании с превосходными механическими свойствами. В результате многих исследований во всём мире специалисты пришли к выводу о том, что самыми эффективными легирующими элементами, которые улучшают физико-химические свойства и в тоже время не понижают биосовместимость титановых сплавов, можно назвать Nb, Ta, Mo, Zr и Sn [54–59]. Таким образом, правильно выбранный легирующий комплекс, который соединяет в себе биологическую инертность, пластичность, повышенную текучесть, будет обеспечивать лучшие свойства стоматологического сплава.

6. Влияние защитных покрытий на коррозионную стойкость стоматологических сплавов

Сущность защиты поверхности с помощью разного рода покрытий заключается в изоляции металла от воздействия агрессивной среды. Более 40 лет в стоматологии используется метод конечной обработки поверхности металлических зубных протезов с нанесением покрытий нитридом титана (TiN) в вакуумно-плазменных установках типа «Булат». В работе [60] было проведено сравнительное исследование коррозионной стойкости нержавеющей стали 12X18H9T и нитрид-титанового покрытия. Была изучена коррозионная стойкость 10 стальных заготовок для зубных протезов, 10 стальных коронок и 10 коронок, покрытых нитридом титана. Испытания проводились в двух средах искусственной слюны: среда 1 — 3% раствор молочной кислоты в дистиллированной воде с pH = 2,80; среда 2 — 2% раствор пищевой соды в дистиллированной воде с pH = 8,75. Наблюдения в динамике за значениями электрохимических потенциалов образцов показали, что в молочной кислоте, как стальная заготовка, так и стальная коронка подвержены коррозии, их потенциал увеличивается со временем и через 12 месяцев увеличился на –43,3 и –46,7 мВ соответствен-

но. Потенциал у коронок с покрытием ниже, чем у стальных, и, кроме того, коронки с покрытием имеют стабильный химический потенциал, который через 12 месяцев уменьшается на $-20,7$ мВ. Это свидетельствует о пассивации поверхности и повышении коррозионной стойкости. Электрохимические потенциалы заготовок, которые находились в щелочной среде, равны $-84,80 \pm 25,31$ мВ, для стальных коронок $-137,00 \pm 21,60$ мВ и коронок с покрытием $-45,40 \pm 15,01$ мВ. В коронках с покрытием электрохимический потенциал примерно втрое ниже и оставался стабильным в течение всего времени исследования. Авторы работы [60] утверждают, что у нитрид-титанового покрытия высокая коррозионная стойкость и биологическая индифферентность, отсутствует местное и общее токсическое воздействие. Однако в последнее время учёные [61–62] выступили с предложением о запрете металлических зубных протезов с нитрид-титановым покрытием. Это связано с тем, что у каждого 4-го из 10 пациентов начинаются развиваться аллергические реакции на нитрид титана. Стальные коронки и мостовидные протезы, покрытые нитридом титана, вызывают реакцию, которая называется гальванизация — чувство слабого электрического тока в полости рта. Повышенная стойкость покрытия к абразивной стираемости приводит к тому, что размер частиц нитрида титана, снимаемых при каждом касании протеза антагонистом, настолько мал, что эту микрочастичку можно отнести к молекулярному уровню вещества. А частицы таких маленьких размеров легко проникают в кровеносное русло, и, разносимые кровью, оседают на клетках любого внутреннего органа. Все выше сказанное касается и сравнительно нового защитно-декоративного покрытия — нитрида циркония, который стали применять около 6 лет назад и который, по мнению авторов [61], также клинически недостаточно изучен. Было установлено [61], что защитно-декоративные покрытия нитридом титана и нитридом циркония паяных протезов дают положительный эффект — уменьшение разности потенциалов только в ближайшие сроки после протезирования, а в отдалённые сроки разности потенциалов больше, чем для нержавеющей стали. Для цельнолитых протезов покрытия нитридом титана и нитридом циркония не оказывают статистически достоверного влияния на разницу потенциалов в полости рта в ближайшие и отдалённые сроки после протезирования. В то же время защитно-декоративное покрытие паяных протезов нитридом титана и нитридом циркония оказывают отрицательное влияние на эксплуатационное состояние протезов, при этом наибольшее отрицательное влияние оказывает защитно-декоративное покрытие нитридом титана.

Авторами работы [63] проведено детальное исследование коррозионных характеристик электролитических покрытий Al_2O_3 на поверхности сплава Co–Cr. Перед осаждением образцы механически

полировались порошком Al_2O_3 (1 мкм). Электролитическое осаждение покрытия Al_2O_3 (порядка 1 мкм толщины) проводили в растворе 0,1М $Al(NO_3)$ при катодной плотности тока $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ в течение 300 с. После этого образцы отжигали на воздухе при 800 К в течение 20, 80 и 160 мин. Результаты коррозионных испытаний приведены в табл. 4. Коррозионной средой служил раствор Hank's. Как видно из табл. 4, после отжига при 800 К покрытие характеризуется высокими значениями потенциала Питтинг-коррозии E_{pit} , защитным потенциалом E_{pp} , потенциалом коррозии E_{corr} и более низким током коррозии i_{corr} .

В работе [64] исследовано влияние биоинертного покрытия диоксида циркония (толщиной 1 мкм и 5 мкм) на изменение коррозионной стойкости стоматологических конструкций из кобальт-хромовых и никель-хромовых сплавов, а также структуру и степень адгезии указанного покрытия к поверхности сплавов. Покрытие нанесено методом высокочастотного магнетронного напыления. Установлено, что указанные плёнки являются тетрагональным кристаллическим полиморфом ZrO_2 , который имеет высокие механические характеристики. Возвышения и впадины рельефа конструкций покрываются однородным сплошным слоем уже при толщине 1 мкм, что обеспечивает полное отсутствие очагов коррозии. Однако следует отметить, что плёнки имеют лучшую адгезию к никель-хромовым сплавам по сравнению с кобальт-хромовыми. Полученные результаты позволили рекомендовать использование покрытия ZrO_2 для коррозионной защиты ортопедических стоматологических конструкций при условии обеспечения их надлежащей адгезии.

С целью улучшения химических и физических свойств поверхностных слоёв металлических имплантатов широко используют нанесения неорганических покрытий на основе керамических, полимерных и углеродных соединений. Применение золь-гелевого метода позволяет получать гибридные покрытия, содержащие органические и неорганические слои [65]. Перед процессом покрытия образцы полировались до зеркального блеска порошком Al_2O_3 (0,3 мкм), а затем окислялись на воздухе при 300 °С (30 мин). Для образования покрытия образцы погружали в коллоидный раствор SiO_2 , полученный пу-

Таблица 4. Электрохимические параметры сплава Co–Cr с различным состоянием поверхности [62]

Table 4. Electrochemical parameters of the Co–Cr alloy with different surface states [63]

Образец	E_{corr} , В	i_{corr} , mA/cm^2	E_{pit} , В	E_{pp} , В
Без покрытия	-0,2359	40,856	0,4480	0,0281
Покрытие Al_2O_3	0,0088	23,139	0,06023	0,1770

тём гидролиза и поликонденсации тетраэтилсиликата и метилтриэтилкремниевой органики в пропорции 40 : 60. В качестве катализатора использовалась уксусная кислота, растворителем служил этанол. Синтез происходил при температуре 400 °С в течение 3-х часов. Образцы вынимали из ванны со скоростью 3,5 см/с, затем выжигали в печи при 450 °С (30 мин). Для данного гибридного покрытия характерно присутствие Si-CH₃ групп, формирующих органические-неорганические слои. Потенциодинамические поляризационные кривые показали, что для данных покрытий характерно уменьшение тока коррозии на два порядка величины при неизменном потенциале коррозии [65].

7. Влияние поверхностных обработок стоматологических сплавов на их коррозионную стойкость

В последнее десятилетие интенсивно развиваются различные методы для обработки металлических поверхностей дентальных и других имплантатов с целью улучшения их биосовместимых свойств. Получили развитие такие методы, как механическое истирание [66], трение в контролируемой среде [67], пескоструйная [68–70] и ультразвуковая ударная обработки [6–7, 29, 68]. Данные методы поверхностного упрочнения обеспечивают существенные изменения дислокационной структуры в поверхностном слое, измельчения зёрен до субмикро- и нанометровых размеров. Как следствие, поверхностное наноструктурирование способствует существенному увеличению коррозионной стойкости, прочностных характеристик и других свойств [68]. Возникли новые направления, связанные с применением микроплазменной, ионной и лазерной технологии для обработки поверхности биосовместимых металлических материалов. Далее будет рассмотрено влияние вышеназванных поверхностных обработок на коррозионные свойства поверхности стоматологических сплавов.

7.1. Интенсивная пластическая деформация

Среди методов модификации поверхности интенсивной пластической деформацией будут рассмотрены пескоструйная обработка и ультразвуковая ударная обработка, которые за счёт многократного ударного действия ударных элементов обеспечивают протекание процесса интенсивной пластической деформации поверхностного слоя, что приводит к формированию ультрадисперсных и наноразмерных зёренных структур.

Авторы работы [69] исследовали разные виды механической поверхностной обработки на характеристики электрохимической коррозии сплавов Co-Cr в 0,9% -ном растворе NaCl. Было показано, что коррозионная стойкость улучшается в такой последовательности: пе-

скоструйная обработка, шлифование на абразивной бумаге № 600, полирование до зеркального блеска. Последняя процедура рекомендуется для оценки коррозионных свойств стоматологических сплавов.

При изготовлении протезов с керамическим покрытием одной из важнейших финишных обработок металлической конструкции является пескоструйная обработка порошком Al_2O_3 для получения оптимальной шероховатости. Такая обработка может снимать с поверхности значительную часть материала (металл, оксидную плёнку), что может влиять на коррозионные свойства. В работе [70] эрозийная воздушная обработка стоматологического сплава 'Bondy-Loy' (Krupp Medizintechnik GmbH, Германия), состав которого приведён в табл. 1, проводилась на установке Heraeus Combilabor Kulzer CL-FSG94. Диаметр сопла 2–2,5 мм, рабочее давление воздуха 4 атм. Образцы обрабатывались стандартным порошком чистого корунда Al_2O_3 ('Renfer' codra, Германия), размер частиц — 250 и 125 мкм. Учитывая изменения скорости эрозии и шероховатости поверхности, оптимальное время пескоструйной обработки зубных протезов перед нанесением керамического покрытия лежит в пределах 3–10 с. Было установлено, что пескоструйная обработка порошком Al_2O_3 приводит к значительным изменениям физико-химического состояния поверхности. Поверхность обработанных образцов обогащается оксидами алюминия Al_2O_3 до 17% (ат.) и кремния SiO_2 до 6% (ат.) Содержание основных компонентов сплава значительно уменьшается: Co — в 15 раз, Cr — в 3 раза, Mo — в 5 раз. После 10 секунд обработки субмикронный поверхностный слой состоит из оксидов кобальта CoO, хрома Cr_2O_3 , алюминия Al_2O_3 и кремния SiO_2 . Коррозионные испытания проводились по 2-х электродной методике при температуре $35,5 \text{ }^\circ\text{C} \pm \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$, исследуемая площадь составляла 1 см^2 . Состав электролита: H_2O (1 л), KCl (0,038 г), CaCl (0,0194 г), $NaHCO_3$ (0,021 г), Na_2HPO_4 (0,1 г) (см. раздел 2). Результаты коррозионных испытаний после различного времени эрозийной обработки частицами Al_2O_3 размером 125 мкм показали, что характер изменения значений поверхностных потенциалов такой же, как и в случае полированной поверхности (рис. 6, а). Примерно за 20 часов обработки значение поверхностного потенциала меняется от -280 мВ до -22 мВ . В то же время, обработка поверхности сплава частицами Al_2O_3 размером 250 мкм в течение 15 с приводит к значительным изменениям значений поверхностного потенциала (рис. 6, б). В начальный момент контакта с электролитом он составляет -22 мВ , затем за несколько секунд резко повышается, в дальнейшем в течение 5 минут его значение изменяется до -50 мВ . При дальнейшей выдержке значение поверхностного потенциала достаточно медленно меняется, поэтому измерения остановили на уровне -55 мВ . Улучшение коррозионных свойств поверхности сплава 'Bondy-Loy' объясняется тем, что в результате обработки

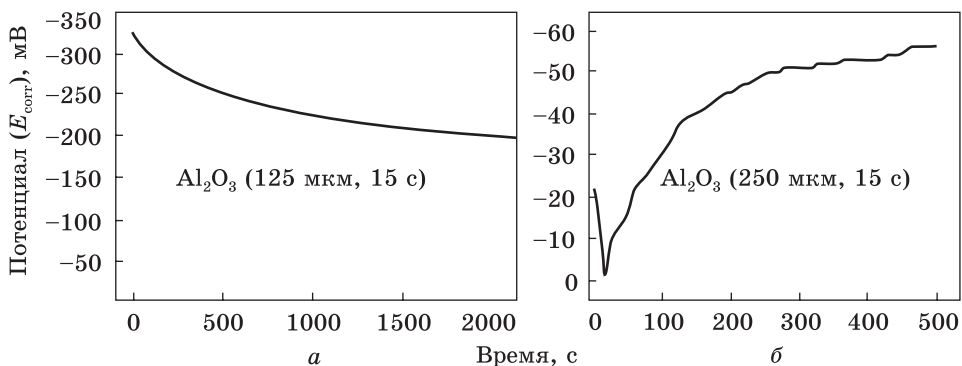


Рис. 6. Потенциал коррозии сплава «Bondy-Loy» в зависимости от времени выдержки в растворе искусственной слюны после пескоструйной обработки в течение 15 с частицами Al_2O_3 разных размеров: а — 125 мкм, б — 250 мкм [70]

Fig. 6. Corrosion potential of the ‘Bondy-Loy’ alloy as a function of time of immersion in a solution of artificial saliva after sandblasting for 15 s with Al_2O_3 particles of different sizes: а — 125 μm , б — 250 μm [70]

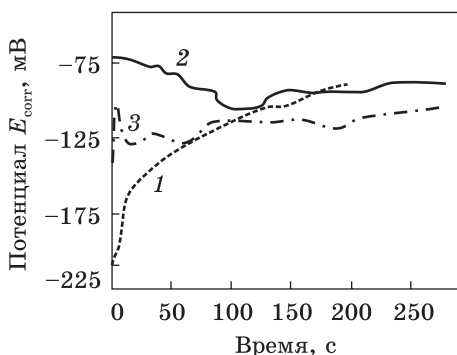


Рис. 7. Потенциал коррозии сплава «Bondy-Loy» в зависимости от времени выдержки в растворе искусственной слюны в исходном состоянии (1) и после ультразвуковой ударной обработки в течение 10 с (2) и 30 с (3) [7]

Fig. 7. Corrosion potential of ‘Bondy-Loy’ alloy as a function of immersion time in a solution of artificial saliva in the original state (1) and after ultrasonic impact treatment for 10 s (2) and 30 s (3) [7]

создаётся более совершенный поверхностный слой за счёт наноструктурирования.

Этот же сплав был подвергнут ультразвуковой ударной обработке [7]. Для деформационной обработки сплава ‘Bondy-Loy’ была использована ультразвуковая установка, изготовленная в Институте металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины [71]. Перед обработкой образцы подвергались нормализующему отжигу, шлифовке и полировке. Обработка проводилась на воздухе в течение 10 и 30 секунд с энергией удара 6 мДж. Сила удара — 200 Н, а амплитуда колебаний торца — 30 мкм. Коррозионные испытания проводились в двухэлектродной электрохимической ячейке по методике, описанной выше. Данные коррозионных испытаний после УЗУО приведены на рис. 7. В исходном состоянии в начальный момент контакта сплава с электролитом поверхностный потенциал имеет самое низкое значение на

уровне -207 мВ и в дальнейшем увеличивается по экспоненте. После УЗУО кривые изменения поверхностного потенциала от времени имеют совершенно другой вид. Для обоих образцов после УЗУО начальные значения поверхностного потенциала становятся заметно более положительными в сравнении с исходным сплавом. У образца после УЗУО в течении 10 с при контакте с электролитом сразу наблюдается максимальное значение поверхностного потенциала -70 мВ, который постепенно уменьшается в течении 105 с, а затем снова увеличивается до достижения устойчивого значения. В случае УЗУО в течении 30 с наблюдаются небольшие колебания при среднем значении поверхностного потенциала 120 мВ в течении первых 80 с, затем он постепенно увеличивается до достижения устойчивого значения. Таким образом, образцы сплава 'Bondy-Loy' после УЗУО длительностью 10 и 30 с проявляют повышенную стойкость к коррозии в растворе искусственной слюны по сравнению с исходным сплавом. Максимальная коррозионная стойкость наблюдается при УЗУО длительностью 10 с. После коррозионных испытаний был проведён анализ химического состава поверхности. Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) было установлено, что УЗУО длительностью до 30 с значительно изменяет состав поверхности, а именно, приводит к окислению поверхности и сегрегации как основных элементов, так и примесей из объёма. Пассивный поверхностный слой толщиной порядка 2 нм состоит, в основном, из оксидов хрома и кремния. Относительное содержание Cr_2O_3 на поверхности сплава увеличивается с продолжительностью УЗУО. Как примеси, присутствуют оксиды кобальта, молибдена и железа. Железо переходит с ударного стального бойка в сплав в процессе УЗУО (Fe — основной компонент материала бойка). Возможный механизм переноса материала от бойка к сплаву при УЗУО обсуждается в работе [72]. Улучшение коррозионных свойств в результате УЗУО объясняется наноструктурированием поверхности и изменением её состава, так как известно, что оксиды хрома и кремния обладают высокой способностью к пассивации [7].

Ультразвуковая ударная обработка сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V) на воздухе продолжительностью от 30 до 150 с [72] привела к нарастающему аморфного смешанного оксидного слоя, толщина которого линейно росла со временем обработки, и сопровождалась поглощением азота из атмосферы.

Авторами работ [73, 74] было проведено исследование влияния продолжительности УЗУО на коррозионное поведение сплавов на основе циркония: Zr-1 масс.% Nb, Zr-2,5 масс.% Nb и двух β -сплавов: Zr-18 масс.% Nb, Zr-18 масс.% Nb-31 масс.% Ti в течение 120 и 240 с. Коррозионные исследования проводили по стандартной трёх-электродной методике в растворе 3,5% NaCl при комнатной темпера-

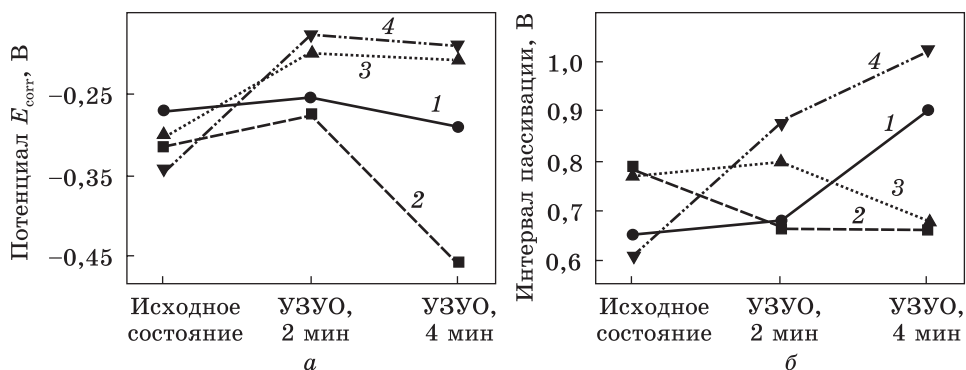


Рис. 8. Потенциал коррозии (а) и ширина области пассивации (б) сплавов на основе Zr в зависимости от режима ультразвуковой ударной обработки (УЗУО) [73]
 Fig. 8. Corrosion potential (a) and width of the passivation area (б) of Zr-based alloys as a function of the ultrasonic impact treatment (UIT) (УЗУО) regime [73]

туре, с помощью каломельного сравнительного электрода и регистрирующей платиновой пластинки. Изменения потенциала коррозии и ширины области пассивации представлены на рис. 8, а, б. Из вышеприведённых результатов изменения коррозионного поведения можно сделать вывод, что в исходном закалённом состоянии самая высокая величина потенциала коррозии (активного растворения) E_{corr} наблюдается для сплава Zr–1 масс.% Nb, но у него самый низкий потенциал разрушения окисной плёнки E_{bd} по отношению к сплаву Zr–2,5 масс.% Nb и обоим β -сплавам. Область пассивации ($\Delta E_p = E_{bd}$) шире в обоих β -сплавах. Положительное влияние ультразвуковой ударной обработки проявляется в четырёх ключевых моментах: после обработки повышается потенциал в зоне активного растворения E_{corr} , повышается потенциал E_{bd} , расширяя область пассивации ΔE_p , и снижается ток коррозии i_{corr} . При этом оба β -сплава после УЗУО демонстрируют более высокую устойчивость к активному растворению (повышение величины E_{corr}) как по отношению к исходному состоянию после закалки, так и по отношению к α -сплавам. Сплав Zr–2,5 масс.% Nb показал уменьшение E_{corr} . Устойчивость к разрушению окисной плёнки (увеличение величины E_{bd}) повышается в обоих α -сплавах, тогда как β -сплавы показывают худшую устойчивость окисной плёнки, что может быть связано как с разницей в плотности кристаллических решёток, так и с разной их склонностью к текстурообразованию. Описанные особенности коррозионного поведения исследуемых сплавов после ультразвуковой ударной обработки объясняются изменением их структуры и фазового состояния.

7.2. Микроплазменная обработка и ионная имплантация

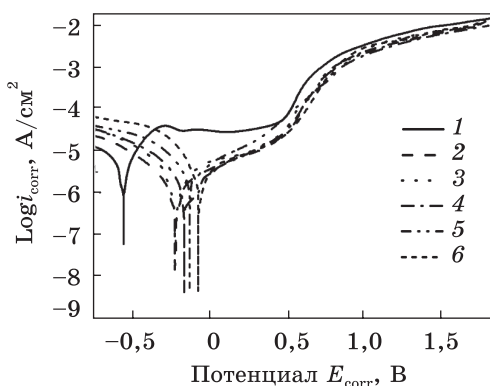
В работе [75] предложена методика предварительной обработки поверхностного слоя сплавов Co–Cr и Ni–Cr методом микроплазменной обработки, которая позволяет заменить трудоёмкие процессы пескоструйной обработки, обезжиривания и очищения от примесей. Было показано, что микроплазменная обработка вдвое повышает коррозионную стойкость сплава Co–Cr в 2 % растворе лимонной кислоты, и в 3 раза повышается коррозионная стойкость сплава Ni–Cr в 3 % растворе хлорида натрия.

Влияние имплантации ионов Si⁺ с энергией 100 кэВ и плотностью потока частиц $1,5 \cdot 10^{17}$, $3,0 \cdot 10^{17}$ и $4,5 \cdot 10^{17}$ Si⁺ ион/см² на коррозионную стойкость и структуру сплава Co–Cr типа Vitallium (химический состав приведён в табл. 1) было изучено авторами работы [76]. Установлено, что имплантация ионов кремния приводит к образованию аморфного поверхностного слоя и увеличивает сопротивление к коррозии в растворе 0,9 % NaCl. Коррозионные испытания проводились по стандартной методике при температуре 37 °С относительно каломелевого электрода. Отжиг имплантированных образцов при 200 °С ещё более улучшил коррозионную стойкость благодаря образованию фазы Cr₃Co₅Si₂. Толщина оксидного слоя, образующегося при анодной поляризации, зависела от дозы имплантированного кремния.

Однако, не все так однозначно в случае имплантации кобальт-хромового сплава ASTM F-75 (Co–28Cr–6Mo) ионами азота с энергией 100 кэВ при температуре, близкой к комнатной [77]. Чтобы оценить влияние различных доз ионов N⁺ на свойства поверхности, были выбраны пять уровней дозы имплантации: $1,5 \cdot 10^{17}$, $2,0 \cdot 10^{17}$, $2,5 \cdot 10^{17}$, $3,5 \cdot 10^{17}$ и $4,0 \cdot 10^{17}$ N⁺/см². Электрохимические измерения проводились в обычной трёхэлектродной ячейке с хлорсеребряным электродом сравнения. Перед измерениями образцы оставляли для стабилизации в условиях разомкнутой цепи для достижения стабильного

Рис. 9. Поляризационные кривые в бычьей сыворотке неимплантированного Co–Cr сплава (1) и образцов, имплантированных азотом при различных его дозах: $1,5 \cdot 10^{17}$ (2), $2,0 \cdot 10^{17}$ (3), $2,5 \cdot 10^{17}$ (4), $3,5 \cdot 10^{17}$ (5) и $4,0 \cdot 10^{17}$ (6) N⁺/см² [76]

Fig. 9. Polarization curves in the bovine serum of the unimplanted Co–Cr alloy (1) and the samples implanted with different doses of nitrogen: 1.5×10^{17} (2), $2.0 \cdot 10^{17}$ (3), $2.5 \cdot 10^{17}$ (4), 3.5×10^{17} (5), and $4.0 \cdot 10^{17}$ (6) N⁺/cm² [76]



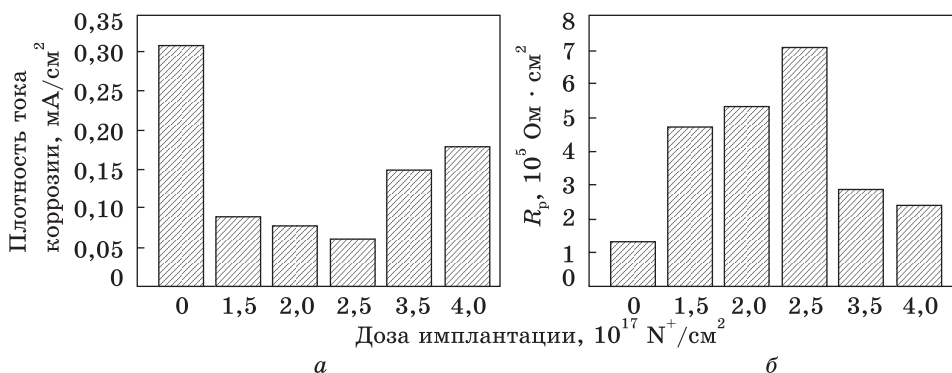


Рис. 10. Ток коррозии (а) и поляризационное сопротивление (б) в зависимости от дозы имплантации ионами азота [76]

Fig. 10. Corrosion current (a) and polarization resistance (b) as a function of the dose of nitrogen ion implantation [76]

значения потенциала коррозии. Затем проводили потенциодинамические измерения при частоте сканирования 1 мВ/с, от -800 до 1800 мВ. Электролитом служила бычья сыворотка крови. Потенциодинамические кривые поляризации показаны на рис. 9. Из них следует, что ионная имплантация увеличивает потенциал коррозии с увеличением дозы имплантации ионами N^+ по сравнению с необработанным Co-Cr сплавом. Однако это только первое приближение, а для оценки кинетики коррозии необходимо учитывать и другие параметры, такие как ток коррозии (i_{corr}) и поляризационное сопротивление (R_p). Значения плотности тока коррозии и поляризационного сопротивления, полученных из поляризационных кривых, показаны на рис. 10, а и б соответственно. Можно сделать вывод, что нет четкой связи между значениями R_p , плотностью тока и дозой имплантации. Для дозы менее $3,5 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ значение тока коррозии постепенно уменьшалось, а сопротивление поляризации постепенно увеличивалось с увеличением дозы внедрения ионов. Однако с увеличением дозы выше $3,5 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ плотность тока увеличилась, а сопротивление поляризации уменьшилось. Следовательно, более высокие дозы имплантации ионов азота снижают коррозионную стойкость сплава. Таким образом, различные дозы имплантации вызывают различные изменения характеристик коррозионной стойкости, а образец, имплантированный с дозой $2,5 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$, обладает наилучшей коррозионной стойкостью. Эффект ухудшения коррозионных свойств образцов, имплантированного в более высоких дозах, объясняется образованием нанокристаллов CrN в аморфной матрице.

7.3. Лазерная обработка

Лазерная обработка представляется перспективной как с точки зрения обеспечения более высокого качества микроморфологии поверхности материалов, так и с точки зрения повышения их коррозионной стойкости [8, 27–28, 78–81]. В работе [78] лазерная обработка использовалась с целью повышения коррозионной стойкости кобальт-хромового сплава «Целлит-П» (Co — 42,30%, Cr — 27,80%, Ni — 24,90%, Si — 2,14%, Al — 1,50%; Fe — 0,57%; Mn — 0,80%, Ti <0,02%; W — <0,01%, Mo — <0,005%). Образцы сплава «Целлит-П» перед лазерным воздействием подвергались механическому шлифованию, пескоструйной обработке и электрополировке. Лазерная обработка проводилась на промышленной установке «Квант-12» с импульсным твердотельным Nd:YAG лазером. Измерение поверхностных потенциалов проводилось по двухэлектродной методике. Значения потенциалов получены относительно хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М2. Режимы лазерной обработки исследованного сплава подбирались эмпирически на основе ориентировочных расчётов температурных величин и результатов физико-химического контроля состояния поверхности методом РФЭС, а также измерения поверхностных потенциалов в растворе модельной слюны. Лазерная обработка проводилась при энергии облучения 0,68 Дж. Путём изменения диаметра лазерного луча обеспечивалась разная плотность мощности: 394 (режим 1), 258 (2), 176 (3) и 135 (4) Дж/см². В таблице 5 приведены усреднённые данные пяти измерений потенциалов сплава «Целлит-П» после электрополировки и различных режимов лазерной обработки (1–4). Как видно из данных, приведённых в таблице, лазерная обработка приводит к существенному снижению величины потенциалов вплоть до положительного значения для режима 4. Это свидетельствует о формировании под лазерным воздействием нового физико-химического состояния поверхности сплава, что обеспечивает лучший эффект пассивации. При фазовом анализе методом РФЭС [78] было обнаружено, что после лазерного воздействия по-

Таблица 5. Электрохимические потенциалы после лазерной обработки и электрополировки сплава «Целлит-П» [75]

Table 5. Electrochemical potentials after laser treatment and electropolishing of the 'CELLIT-P' alloy [78]

Режимы обработки	Потенциал (E_{corr}), мВ		Режимы обработки	Потенциал (E_{corr}), мВ	
	Лазерная обработка	Электрополировка		Лазерная обработка	Электрополировка
1	-11	-290	3	-22	-290
2	-2		4	+44	

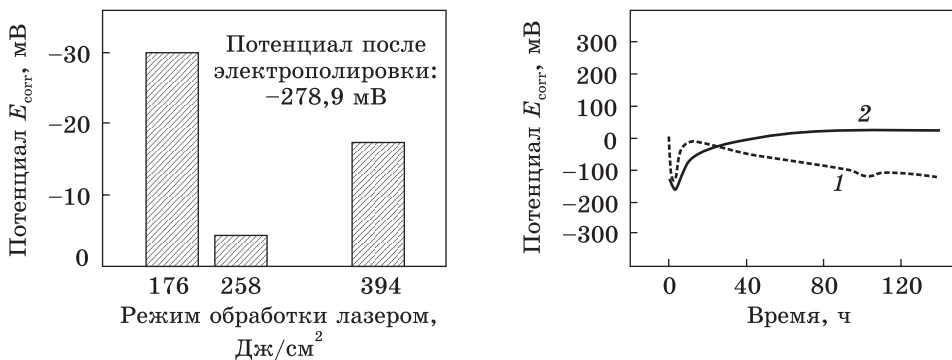


Рис. 11. Потенциал коррозии сплава «Bondy-Loy» после электрополировки и различных режимов лазерной обработки [27]

Fig. 11. Corrosion potential of the ‘Bondy-Loy’ alloy after electropolishing and various modes of laser treatment [27]

Рис. 12. Потенциал коррозии сплава Co–Cr в зависимости от времени для исходного (1) и обработанного лазером (2) образцов [79]

Fig. 12. The corrosion potential for the Co–Cr alloy vs. the time for the origin (1) and laser-treated (2) samples [79]

верхностный слой сплава состоит только из оксида хрома Cr_2O_3 . Именно этот оксид и обеспечивает низкие поверхностные потенциалы, так как он обладает высокой способностью к пассивации. Подобные результаты получены при исследовании влияния лазерной обработки с аналогичными режимами на коррозионную стойкость хром-кобальтового сплава ‘Bondy-Loy’ [27]. На рисунке 11 приведены усреднённые данные измерений потенциалов поверхности сплава ‘Bondy-Loy’ после электрополировки и различных режимов лазерной обработки. Как видно, лазерная обработка приводит к существенному снижению отрицательной величины потенциалов. Как и в предыдущем случае, фазовый анализ методом РФЭС показал присутствие на поверхности только оксида хрома Cr_2O_3 . Таким образом, лазерная обработка приводит к образованию на поверхности сплавов оксидного слоя с высокими пассивирующими свойствами.

Известно, что при лазерном нагреве металлов, находящихся в среде кислорода или воздуха, на их поверхности формируются оксидные слои, которые растут даже при воздействии очень коротких импульсов лазерного излучения (порядка 100 нс). Поверхностное изометрическое окисление металлов происходит в несколько стадий, включая адсорбцию кислорода на поверхности, связывания им свободных электронов металла или оксида, образующуюся диффузию и электроперенос ионов металла и кислорода по дефектам продуктов реакции в межзёрненных границах, а также собственно химическую реакцию окисления. Основным фактором, определяющим кинетику

Рис. 13. Поляризационные кривые для сплава Ti-6Al-4V после лазерной обработки (1) и в исходном состоянии (2) [81]

Fig. 13. Polarization curves for the Ti-6Al-4V alloy after the laser treatment (1) and in the initial state (2) [81]

окисления металла, является тепловое воздействие лазерного излучения на металл и систему металл-оксид.

В работе [79] сплав Co-Cr (Co — 64,061% (масс.), Cr — 29,83%, Mo — 5,35%, C — 0,38%, S — 0,009%, Fe — 0,37%) был обработан CO₂-лазером Everlaser

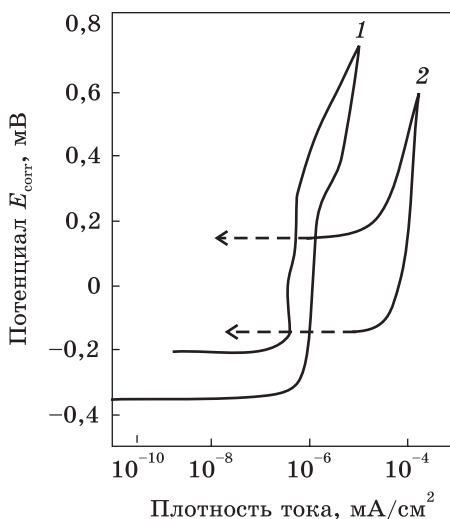
548 в атмосфере N₂, чтобы избежать окисления. Коррозионные испытания проводились по стандартной методике в электролите следующего состава (в мМ): Na⁺ 137, K⁺ 4, Ca²⁺ 6,6, Mg²⁺ 5,0, Cl⁻ 110, ацетат 36,8, pH = 6,7. Непрерывный мониторинг потенциала коррозии в разомкнутой цепи был проведён в течение 6 суток. Обнаружено изменение состава поверхности, приводящее к обогащению поверхностного слоя кислородом и улучшению коррозионной стойкости в физиологическом растворе (рис. 12).

В работах [80–85] исследованы возможности лазерного переплава поверхностного слоя с целью повышения коррозионной стойкости титановых имплантатов. Эксперименты показали, что применение YAG:Nd (1,064 мкм) или эксимерного (248 нм) лазера существенно повышает сопротивление коррозии Ti и его сплавов. Этот эффект обусловлен процессом интенсивного окисления поверхности и формированием оксидов TiO, TiO₂ и Ti₂O₃. Например, после обработки поверхности сплава Ti-6Al-4V эксимерным лазером [82] потенциал точечной коррозии для необработанного и обработанного образца составляет 3,51 и 5,56 В соответственно. Кроме того, критический ток коррозии после лазерного переплава уменьшается в семь раз.

Таблица 6. Параметры коррозии сплава Ti-6Al-4V после различных обработок [84]

Table 6. Corrosion parameters of Ti-6Al-4V alloy after different surface treatments [84]

Обработка	E_{corr} , мВ	i_{corr} , мкА	$v_{\text{corr}} \cdot 10^{-6}$, мм/год
Механическая	-199	0,003	29
Лазерная	+50	0,00059	7



Авторами работы [81] обработка титановых имплантатов производилась лазером YAG:Nd ($\lambda = 1,064$ мкм, $t = 5$ и 20 мс, $f = 10$ и 30 Гц, мощность импульса — $10,8$ и $20,5$ Дж, скорость сканирования лазерного луча — в пределах 150 – 1200 мм/м) в атмосфере аргона для исключения окисления в процессе лазерного переплава поверхности. Толщина переплавленного слоя и его ширина лежали в пределах $0,5$ – 1 мм и $1,7$ – $2,0$ мм, соответственно, в зависимости от режима облучения. Для коррозионных испытаний поверхность обрабатывалась таким образом, что переплавленные лазером дорожки частично перекрывались. Непосредственно перед коррозионными испытаниями обработанная поверхность подвергалась механической полировке для уменьшения шероховатости. Коррозионные испытания проводились путём регистрации потенциодинамических поляризационных кривых (по стандартной трёхэлектродной методике) для образцов, помещённых в 3%-раствор NaCl. Из поляризационных кривых, приведённых на рис. 13, видно существенное улучшение коррозионной стойкости после лазерного воздействия.

Изучено влияние лазерной обработки эксимерным KrF-лазером ($\lambda = 248$ нм, $t = 25$ нс, $f = 20$ Гц, скорость сканирования — 1 мм/с) на коррозионные свойства титанового сплава Ti-6Al-4V [83]. Обработка проводилась в среде аргона. Коррозионные испытания проводились в 2М-растворе NaCl. Эксперименты показали, что после лазерного воздействия критический ток коррозии и критический потенциал коррозии изменились следующим образом: $6,8 \cdot 10^{-8}$ А/см² (исходный $9,72 \cdot 10^{-8}$ А/см²), $5,56$ В (исходный $3,51$ В). По мнению авторов данной работы, улучшение коррозионной стойкости после лазерного воздействия обусловлено сегрегацией атомов алюминия в пределах α -фазы и формирования более стойкого слоя оксида алюминия.

Коррозионные испытания поверхности образцов Ti-6Al-4V, состоящей из оплавленных и перекрывающихся лазерных дорожек после воздействия лазером YAG:Nd ($\lambda = 1,06$ мкм, $W = 0,5$ кВт, $t = 2,6$ мс, $f = 4$ Гц, скорость сканирования — 250 мм/м в среде аргона), были проведены в физиологическом растворе Hank's [84]. Характеристики коррозии приведены в табл. 6. Улучшение коррозионной стойкости после лазерной обработки объясняется плавлением и окислением поверхности сплава, имеющей благоприятную морфологию оксидного и нижележащего приповерхностного слоя.

В работе [85] после воздействия лазером YAG:Nd ($\lambda = 1,06$ мкм, $t = 200$ мкс, $f = 2$ Гц, $q = 0$ – 200 Дж/см²) испытания на коррозию в Hank's растворе образцов сплава Ti-6Al-4V дали следующие результаты (для 140 Дж/см²): скорость коррозии снизилась в 4 раза, а потенциал и ток коррозии снизились приблизительно в 2 и 4 раза соответственно.

8. Выводы

Электрохимическую активность стоматологических сплавов определяет целый ряд факторов, таких как химический состав, микроструктура, способ изготовления, а также обработка поверхности. Правильно выбранное легирование металлов позволяет не только повысить некоторые коррозионно-механические характеристики, но и (как следствие) предотвратить возникновение патологических проявлений в полости рта. Различные виды механической обработки или воздействие химически активных сред, применяемые в зубопротезной технологии металлических сплавов, приводят к специфическим изменениям физико-химического строения тончайшего поверхностного слоя. Улучшение коррозионных свойств стоматологических металлических сплавов в результате УЗУО происходит благодаря наноструктурированию поверхности и формированию поверхностного слоя с высокими пассивирующими свойствами. Лазерная обработка приводит к образованию на поверхности сплавов оксидного слоя с высокими пассивирующими свойствами, тем самым минимизирует негативное влияние металлов сплава протеза на организм человека. Однако следует отметить, что работы, направленные на улучшение физико-химических свойств поверхности стоматологических сплавов с помощью лазерной обработки, как и в случае использования ультразвуковой ударной обработки, находятся на начальной стадии своего развития и ещё не получили практического применения в стоматологии.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Пучков, М. Орлов, С. Березина, *Теория коррозии и методы защиты металлов* (Москва: МГТУ им. Баумана: 2014).
2. М.А. Васильев, В.И. Беда, П.А. Гурин, *Физиологический отклик на состояние поверхности металлических дентальных имплантатов* (Львов: Гал-Дент: 2010).
3. В.С. Онищенко, *Непереносність сплавів металів зубних протезів (клініко-лабораторні дослідження)* (Автореф. дис. докт. мед. наук) (Київ: Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця: 1995).
4. А.И. Воложин, А.А. Бабахин, Л.В. Дубова, Д.А. Сорокин, *Стоматология*, № 5: 57 (2004).
5. Г.И. Назаров, Л.Г. Спиридонов, *Стоматология*, № 2: 60 (2004).
6. Yu.N. Petrov, G.I. Prokopenko, B.N. Mordyuk, M.A. Vasylyev, S.M. Voloshko, V.S. Skorodzievski, and V.S. Filatova, *Mater. Sci. Eng. C*, **58**: 1024 (2016).
7. S.P. Chenakin, V.S. Filatova, I.N. Makeeva, and M.A. Vasylyev, *Appl. Surf. Sci.*, **408**: 11 (2017).
8. М.А. Васильев, М.М. Нищенко, П.А. Гурин, *Успехи физ. мет.*, **11**: 209 (2010).
9. W.A. Uriciuc, H. Vermeşan, A.B. Bosca, and A. Plea, *Curr. Trends Biomed. Eng. Biosci.*, **14**, Iss. 2: 555882 (2018).
10. S. Capelo, L. Proenza, J.C.S. Fernandes, and I.T.E. Fonseca, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**: 593 (2014).

11. D. Renita, S. Rajendran, and A. Chattree, *Ind. J. Advanc. Chem. Sci.*, **4**, Iss. 4: 478 (2016).
12. D. Rylska, G. Sokołowski, J. Sokołowski, and M. Łukomska-Szymańska, *Acta Bioeng. Biomech.*, **19**, Iss. 2: (2017).
13. L. Porojan, C.E. Savencu, L.V. Costea, M.L. Dan, and S.D. Porojan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**: 410 (2018).
14. S. Mercieca, M.C. Conti, J. Buhagiar, and J. Camilleri, *J. Appl. Biomater. Funct.*, **16**, Iss. 1: 47 (2018).
15. E. Kretz, P. Berthod, and T. Schweitzer, *J. Dent. Craniofac. Res.*, **3**, Iss. 1: 5 (2018).
16. F. Ren, W. Zhu, and K. Chu, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **60**: 139 (2016).
17. C.E. Savencu, L.V. Costea, M.L. Dan, and L. Porojan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**: 3588 (2018).
18. D. Ionita, F. Golgovici, A. Mazare, M. Badulescu, I. Demetrescu, and G.-R. Pandelea-Dobrovicescu, *Mater. Corros.*, **69**, Iss. 10: 1403 (2018).
19. W.A. Uriciuc, H. Vermeşan, A.B. Boşca, and A. Plea, *Curr. Trends Biomed. Eng. Biosci.*, **14**, Iss. 2: 555882 (2018).
20. W. Zai, M.H. Wong, and H.C. Man, *Appl. Surf. Sci.*, **464**: 404 (2019).
21. P. Ming, S. Shao, J. Qiu, Y. Yu, J. Chen, J. Yang, W. Zhu, M. Li, and C. Tang, *RSC Adv.*, **7**: 5843 (2017).
22. J. Nierlich, S.N. Papageorgiou, and C. Bourauel, *Eur. J. Oral Sci.*, **124**, Iss. 3: 287 (2016).
23. R. Galo, R.F. Ribeiro, R.C.S. Rodrigues, L.A. Rocha, and M.G. Chiarello de Mattos, *Braz. Dent. J.*, **23**, No. 2: 141 (2012).
24. М.А. Васильев, В.С. Филатова, П.А. Гурин, *Журнал функциональных материалов*, **1**, № 2: 42 (2007).
25. М.О. Васильев, В.С. Филатова, П.О. Гурин, Л.Ф. Яценко, *Літопис травматології та ортопедії*, №№ 1–2 (29–30): 243 (2014).
26. T. Yavuz, A. Acar, S. Akman, and A.N. Ozturk, *Mater. Sci. Appl.*, **3**: 163 (2012).
27. В.І. Біда, П.О. Гурин, М.О. Васильев, В.С. Филатова, *Зб. наук. праць співробіт. НМАПО ім. П.Л. Шупика*, **21**, № 2: 87 (2012).
28. P. Mengucci, G. Barucca, A. Gatto, E. Bassoli, L. Denti, F. Fiori, E. Girardin, P. Bastianoni, B. Rutkowski, and A. Czyrska-Filemonowicz, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **60**: 106 (2016).
29. B.N. Mordyuk, G.I. Prokopenko, M.O. Vasiliev, and M.O. Iefimov, *Mater. Sci. Eng. A*, **458**: 253 (2007).
30. X.P. Jiang, X.Y. Wang, J.X. Li, D.Y. Li, C.-S. Man, M.J. Shepard, and T. Zhai, *Mater. Sci. Eng. A*, **429**, Iss. 1–2: 30 (2006).
31. *Металлы. Справочник* (Ред. Майкл Л. Бауччио) (Ред. русского изд. Ю.П. Солнцев) (С.-Петербург: 1998).
32. C.M. Wylie, R.M. Shelton, G.J.P. Fleming, and A.J. Davenport, *Dent. Mater.*, **23**, Iss. 6: 714 (2007).
33. W.C. Chen, F.Y. Teng, and C.C. Hung, *Mater. Sci. Eng. C*, **35**: 231 (2014).
34. E.J. Evans and I.T. Thomas, *Biomaterials*, **7**, 1: 25 (1986).
35. В.Н. Трезубов, М.З. Штейнгарт, Л.М. Мишнев, *Ортопедическая стоматология: прикладное материаловедение* (С.-Петербург: СпецЛит: 2001).
36. A. Vadiradj and M. Kamaradj, *Trans. Ind. Inst. Met.*, **63**, Iss. 2–3: 217 (2010).
37. K. Muller and E. Valentine-Thon, *Neuroendocr. Lett.*, **27**: 31 (2006).
38. А.А. Ильин, Б.А. Колачев, И.С. Польшкин, *Титановые сплавы. Состав, структура, свойства (справочник)* (Москва: ВИЛС-МАТИ: 2009).
39. K.M. Sherepo and I.A. Red'ko, *Biomed. Eng.*, **38**, Iss. 2: 77 (2004).

40. K.M. Sherepo, A.B. Parfenov, and I. S. Zusmanovich, *Med. Tekh.*, 5: 14 (1992).
41. Q. Chen and G.A. Thouas, *Mater. Sci. Eng. R*, 87: 1 (2015).
42. E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, and J. Breme, *Biomaterials*, 25, No 26: 5705 (2004).
43. D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, and T. Yashiro, *Mater. Sci. Eng. A*, 43, Iss. 1–2: 244 (1998).
44. S.L. Zelinka, S.V. Glass, Ch. R. Boardmana, and D. Derome, *Corros. Sci.*, 102: 178 (2016).
45. Р.Р. Илик, В.С. Онищенко, *Новини стоматології*, 1: 16 (1999).
46. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник* (Ред. Н.П. Лякишев) (Москва: Машиностроение: 1997).
47. О. Кубашевский, Б. Гопкино, *Окисление металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1965).
48. *Окисление металлов. Том II* (Ред. Ж. Бернар) (Москва: Металлургия: 1960) (пер. с англ.).
49. *Жаропрочные сплавы* (Ред. Ч. Симс, В. Хагель) (Москва: Металлургия: 1976) (пер. с англ.).
50. G.N. Irving, J. Stringer, and D.P. Whittle, *Corrosion*, 33, No. 2: 56 (1977).
51. Т.Ф. Данилина В.Н. Наумова, А.В. Жидовигов, *Литье в ортопедической стоматологии* (Волгоград: Волг.ГМУ:2011).
52. М.А. Омельчук, *Розробка та клініко-експериментальне обґрунтування нових кобальт-хромових сплавів «Пластокрист» і «Керадент» в ортопедичній стоматології* (Автореф. дис. докт. мед. наук) (Київ: Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця: 1997).
53. M.A. De Cresente and N.S. Bornsteine, *Corrosion*, 24, No. 5: 127 (1968).
54. L. Xu, S. Xiao, J. Tian, Y. Chen, and Y. Huang, *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*, 19, Suppl. 3: s639 (2009).
55. А.А. Ильин, С.В. Скворцова, А.М. Момонов, В.Н. Карпов, О.А. Поляков, *Металлы*, 3: 97 (2002).
56. J. Kudrman, J. Fousek, V. Březina, R. Míková, and J. Veselý, *Kovove Mater.*, 45, 4: 199 (2007).
57. M. Kikuchi, Y. Takada, S. Kiyosu, M. Yoda, M. Woldu, Z. Cai, O. Okuno, and T. Okabe, *Dent. Mater.*, 19, Iss. 3: 174 (2003).
58. W.F. Ho, C.P. Ju, J.H. Chern Lin, *Biomaterials*, 20, Iss. 22.: 2115 (1999).
59. M. Balazic, J. Корас, M.J. Jackson, and W. Ahmed, *Int. J. Nano Biomater.*, 1, No. 1: 3 (2007).
60. Э.Н. Василенко, *Клинико-лабораторная методика изготовления зубных протезов с нитрид-титановым покрытием и их медико-биологическое исследование* (Автореф. дис. канд. мед. наук) (Киев: Киевский медицинский институт им. А.А. Богомольца: 1989).
61. К.С. Котов, А.В. Гуськов, *Российский стоматологический журнал*, 18, № 6: 43 (2014).
62. Т.П. Старченко, *Влияние зубных протезов с нитрид-титановым покрытием на морфо-функциональное состояние полости рта и верхнего отрезка желудочно-кишечного тракта* (Автореф. дис. канд. мед. наук) (Краснодар: Кубанская государственная медицинская академия: 1996).
63. S.K. Yen and S.W. Hsu, *J. Biomed. Mater. Res.*, 54, Iss. 3: 412 (2001).
64. О.М. Яковин, З.Р. Ожоган, О.С. Литвин, А.А. Корчовий, *Укр. стомат. альманах*, № 6: 65 (2012).
65. L.E. Amato, D.A. Lopez, P.G. Galliano, and S.M. Ceré, *Mater. Lett.*, 59, Iss.16: 2026 (2005).

66. K. Lu and J. Lu, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**: 38 (2004).
67. А.И. Юркова, А.В. Белоцкий, Ю.В. Мильман, А.В. Бякова, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **2**, № 2: 633 (2004).
68. М.А. Васильев, Г.И. Прокопенко, В.С. Филатова, *Успехи физ. мет.*, **5**, № 3: 345 (2004).
69. T. Kaneko, M. Hattori, K. Hasegawa, M. Yoshinari, E. Kawada, and Y. Oda, *Bull. Tokyo Dent. Coll.*, **41**, Iss. 2: 49 (2000).
70. В.С. Онищенко, М.О. Васильев, В.С. Филатова, П.О. Гурин, И.Ю. Савчук, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 4: 312 (2006).
71. Г.И. Прокопенко, М.О. Васильев, Б.М. Мордюк, Г.И. Кузьмич, О.Ф. Луговский, В.И. Чорний, *Ультразвуковой пристрой для змичнення та нано-структуризації поверхні металів*: Патент України 9175. МКІ В24 В1/04, В24 В39/00. (Бюл. № 9) (2005).
72. М.А. Vasylyev, S.P. Chenakin, and L.F. Yatsenko, *Acta Mater.*, **103**: 761 (2016).
73. Н.И. Хрипта, Б.Н. Мордюк, Г.И. Прокопенко, О.П. Карасевская, И.А. Скиба, *Тезисы 49-ой Междунар. конф. «Актуальные проблемы прочности АПП–2010» (14–18 июня 2010 г., Киев)* (Киев: 2010), с. 51.
74. В.Н. Mordyuk, O.P. Karasevskaya, G.I. Prokopenko, and N.I. Khripta, *Surf. Coat. Technol.*, **210**: 54 (2012).
75. В.Ф. Хетагуров, И.Ю. Лебеденко, Э.С. Есенова, *Российский стоматологический журнал*, № 1: 9 (2004).
76. M. Kaminski, J. Baszkiewicz, J. Kozubowski, A. Bednarska, A. Barcz, G. Gawlik, and J. Jagielski, *J. Mater. Sci.*, **32**, Iss. 14: 3727 (1997).
77. Z. Guo, X. Pang, Y. Yan, K. Gao, A.A. Volinsky, and T.-Y. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, **347**: 23 (2015).
78. В.С. Онищенко, П.А. Гурин, М.А. Васильев, М.М. Нищенко, А.И. Сенкевич, *Ортопедическая стоматология*, № 1: 119 (2004).
79. R.A. Silva, M.A. Barbosa, R. Vilar, O. Conde, M. Da Cunha Belo, and I. Sutherland, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **5**, Iss. 6–7: 353 (1994).
80. E. Gyorgy, A. Perez del Pino, P. Serra, and J.L. Morenza, *J. Mater. Res.*, **18**, Iss. 9: 2228 (2003).
81. Z. Sun, I. Annergren, D. Pan, and T.A. Mai, *Mater. Sci. Eng. A*, **345**, Iss. 1–2: 293 (2003).
82. T.M. Yue, J.K. Yu, Z. Mei, and H.C. Man, *Mat. Letters*, **52**, Iss. 3: 206 (2002).
83. D.A. Hollander, M. von Waltera, T. Wirtzb, R. Sellei, B. Schmidt-Rohlfing, O. Paar, and H.J. Erli, *Biomaterials*, **27**, Iss. 7: 955 (2006).
84. Y.S. Tain, C.Z. Chen, S.T. Li, and Q.H. Huo, *Appl. Surf. Sci.*, **242**, Iss. 1–2: 177 (2005).
85. M.E. Khosroshahi, M.Mahmoodi, and J. Tavakoli, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, Iss 21: 8772 (2007).

Получено 7 февраля 2019 г.;
окончательный вариант — 25 апреля 2019 г.

REFERENCES

1. Yu. Puchkov, M. Orlov, and S. Berezina, *Teoriya Korrozii i Metody Zashchity Metallov* [Theory of Corrosion and Methods of Protection of Metals] (Moscow: Bauman Moscow State Tech. University: 2014) (in Russian).
2. М.А. Vasiliev, V.I. Beda, and P.A. Gurin, *Fiziologicheskii Otklik na Sostoyanie Poverkhnosti Metallicheskih Dental'nykh Implantov* [Physiological Response to the Surface Condition of Metal Dental Implants] (Lvov: GalDent: 2010) (in Russian).

3. V.S. Onyshchenko, *Neperenosnist' Splaviv Mataliv Zubnykh Proteziv (Kliniko-Laboratorni Doslidzhennia)* [Intolerance of Metal Alloys of Dentures (Clinical and Laboratory Investigations)] (Thesis of Disser. for Dr. Med. Sci.) (Kyiv: O.O. Bogomolets National Medical University: 1995) (in Ukrainian).
4. A.I. Volozhin, A.A. Babakhin, L.V. Dubova, D.A. Sorokin, *Stomatologiya*, No. 5: 57 (2004) (in Russian).
5. G.I. Nazarov and L.G. Spiridonov, *Stomatologiya*, No. 2: 60 (2004) (in Russian).
6. Yu.N. Petrov, G.I. Prokopenko, B.N. Mordyuk, M.A. Vasylyev, S.M. Voloshko, V.S. Skorodzievski, and V.S. Filatova, *Mater. Sci. Eng. C*, **58**: 1024 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.004>
7. S.P. Chenakin, V.S. Filatova, I.N. Makeeva, and M.A. Vasylyev, *Appl. Surf. Sci.*, **408**: 11 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.004>
8. M.O. Vasyliiev, M.M. Nyshchenko, and P.O. Gurin, *Usp. Fiz. Met.*, **11**, No. 2: 209 (2010) (in Russian). <https://doi.org/10.15407/ufm.11.02.209>
9. W.A. Uriciuc, H. Vermeşan, A.B. Bosca, and A. Ilea, *Curr. Trends Biomed. Eng. Biosci.*, **14**, Iss. 2: 555882 (2018).
10. S. Capelo, L. Proenza, J.C.S. Fernandes, and I.T.E. Fonseca, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**: 593 (2014).
11. D. Renita, S. Rajendran, and A. Chattree, *Ind. J. Advanc. Chem. Sci.*, **4**, Iss. 4: 478 (2016).
12. D. Rylska, G. Sokolowski, J. Sokolowski, and M. Łukomska-Szymańska, *Acta Bioeng. Biomech.*, **19**, Iss. 2: (2017). <https://doi.org/10.5277/ABB-00600-2016-04>
13. L. Porojan, C.E. Savencu, L.V. Costea, M.L. Dan, and S.D. Porojan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**: 410 (2018). <https://doi.org/10.20964/2018.01.08>
14. S. Mercieca, M.C. Conti, J. Buhagiar, and J. Camilleri, *J. Appl. Biomater. Funct.*, **16**, Iss. 1: 47 (2018). <https://doi.org/10.5301/jabfm.5000383>
15. E. Kretz, P. Berthod, and T. Schweitzer, *J. Dent. Craniofac. Res.*, **3**, Iss. 1: 5 (2018). <https://doi.org/10.21767/2576-392X.100021>
16. F. Ren, W. Zhu, and K. Chu, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **60**: 139 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.12.039>
17. C.E. Savencu, L.V. Costea, M.L. Dan, and L. Porojan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**: 3588 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.12.039>
18. D. Ionita, F. Golgovici, A. Mazare, M. Badulescu, I. Demetrescu, and G.-R. Pandelea-Dobrovicescu, *Mater. Corros.*, **69**, Iss. 10: 1403 (2018). <https://doi.org/10.1002/maco.201810147>
19. W.A. Uriciuc, H. Vermeşan, A.B. Boşca, and A. Ilea, *Curr. Trends Biomed. Eng. Biosci.*, **14**, Iss. 2: 555882 (2018).
20. W. Zai, M.H. Wong, and H.C. Man, *Appl. Surf. Sci.*, **464**: 404 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.027>
21. P. Ming, S. Shao, J. Qiu, Y. Yu, J. Chen, J. Yang, W. Zhu, M. Li, and C. Tang, *RSC Adv.*, **7**: 5843 (2017). <https://doi.org/10.1039/C6RA26727K>
22. J. Nierlich, S.N. Papageorgiou, and C. Bourauel, *Eur. J. Oral Sci.*, **124**, Iss. 3: 287 (2016). <https://doi.org/10.1111/eos.12267>
23. R. Galo, R.F. Ribeiro, R.C.S. Rodrigues, L.A. Rocha, and M.G. Chiarello de Mattos, *Braz. Dent. J.*, **23**, No. 2: 141 (2012). <https://doi.org/10.1590/S0103-64402012000200009>
24. M.A. Vasiliev, V.S. Filatova, and P.A. Gurin, *Zhurnal Funktsionalnykh Materialov*, **1**, No. 2: 42 (2007) (in Russian).
25. M.O. Vasylyev, V.S. Filatova, P.O. Gurin, and L.F. Yatsenko, *Litopys Traumatologii ta Ortopedii*, Nos. 1–2 (29–30): 243 (2014) (in Ukrainian).

26. T. Yavuz, A. Acar, S. Akman, and A.N. Ozturk, *Mater. Sci. Appl.*, **3**: 163 (2012). <https://doi.org/10.4236/msa.2012.33025>
27. V.I. Bida, P.O. Gurin, M.O. Vasylyev, and V.S. Filatova, *Zbirnyk Naukovykh Prats' Spivrobotnykiv NMAPO im. P.L. Shupyka*, **21**, No. 2: 87 (2012) (in Ukrainian).
28. P. Mengucci, G. Barucca, A. Gatto, E. Bassoli, L. Denti, F. Fiori, E. Girardin, P. Bastianoni, B. Rutkowski, and A. Czyska-Filemonowicz, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **60**: 106 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.12.045>
29. B.N. Mordyuk, G.I. Prokopenko, M.O. Vasiliev, and M.O. Iefimov, *Mater. Sci. Eng. A*, **458**: 253 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.049>
30. X.P. Jiang, X.Y. Wang, J.X. Li, D.Y. Li, C.-S. Man, M.J. Shepard, and T. Zhai, *Mater. Sci. Eng. A*, **429**, Iss. 1–2: 30 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.024>
31. *Metals. Reference Book* (Ed. Michael Baucchio) (Ohio: ASM International: 1993).
32. C.M. Wylie, R.M. Shelton, G.J.P. Fleming, and A.J. Davenport, *Dent. Mater.*, **23**, Iss. 6: 714 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.06.011>
33. W.C. Chen, F.Y. Teng, and C.C. Hung, *Mater. Sci. Eng. C*, **35**: 231 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.11.014>
34. E.J. Evans and I.T. Thomas, *Biomaterials*, **7**, 1: 25 (1986).
35. V.N. Trezubov, M.Z. Shteingart, and L.M. Mishnev, *Ortopedicheskaya Stomatologiya: Prikladnoe Materialovedenie* [Prosthetic Dentistry: Applied Materials Science] (St. Petersburg: SpetsLit: 2001) (in Russian).
36. A. Vadiradj and M. Kamaradj, *Trans. Ind. Inst. Met.*, **63**, Iss. 2–3: 217 (2010). <https://doi.org/10.1007/s12666-010-0030-0>
37. K. Muller and E. Valentine-Thon, *Neuroendocr. Lett.*, **27**: 31 (2006).
38. A.A. Il'yin, B.A. Kolachev, and I.S. Pol'kin, *Titanovye Splavy. Sostav, Struktura, Svoistva (Spravochnik)* [Titanium Alloys. Composition, Structure, Properties (Reference Book)] (Moscow: VILS-MATI: 2009) (in Russian).
39. K.M. Sherepo and I.A. Red'ko, *Biomed. Eng.*, **38**, Iss. 2: 77 (2004). <https://doi.org/10.1023/B:BIEN.0000035726.31175.f8>
40. K.M. Sherepo, A.B. Parfenov, and I.S. Zusmanovich, *Med. Tekh.*, **5**: 14 (1992).
41. Q. Chen and G.A. Thouas, *Mater. Sci. Eng. R*, **87**: 1 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>
42. E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, and J. Breme, *Biomaterials*, **25**, No. 26: 5705 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.01.021>
43. D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, and T. Yashiro, *Mater. Sci. Eng. A*, **43**, Iss. 1–2: 244 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00808-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00808-3)
44. S.L. Zelinka, S.V. Glass, Ch.R. Boardmana, and D. Derome, *Corros. Sci.*, **102**: 178 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.007>
45. R.R. Ilyk and V.S. Onyshchenko, *Novyny Stomatologii*, **1**: 16 (1999) (in Ukrainian).
46. *Diagrammy Sostoyaniya Dvoynykh Metallicheskih Sistem. Spravochnik* [State Diagrams for Binary Metal Systems. Reference Book] (Ed. N.P. Liakishev) (Moscow: Mashinostroenie: 1997) (in Russian).
47. O. Kubashevskiy and B. Gopkino, *Okislenie Metallov i Splavov* [Oxidation of Metals and Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1965) (in Russian).
48. J. Bernard, *Metallurgical Rev.*, **9**, Iss. 1: 473 (1964). <https://doi.org/10.1179/mtlr.1964.9.1.473>
49. *The Superalloys* (Eds. Ch.T. Sims and W.C. Hagel) (New York: Wiley-Interscience: 1972).
50. G.N. Irving, J. Stringer, and D.P. Whittle, *Corrosion*, **33**, No. 2: 56 (1977). <https://doi.org/10.5006/0010-9312-33.2.56>

51. T.F. Danilina, V.N. Naumova, and A.V. Zhidovigov, *Lit'ye v Ortopedicheskoi Stomatologii* [Casting in Orthopedic Dentistry] (Volgograd: Volg. State Med. Univ.: 2011) (in Russian).
52. M.A. Omelchuk, *Rozrobka ta Kliniko-Ehksperymental'ne Obgruntuvannia Novykh Kobalt-Khromovykh Splaviv 'Plastokryst' i 'Keradent' v Ortopedychniy Stomatologii* [Development and Clinical and Experimental Substantiation of New Cobalt–Chrome Alloys 'Plastocrist' and 'Keradent' in Orthopedic Stomatology] (Thesis of Dissert. for Dr. Med. Sci.) (Kyiv: O.O. Bogomolets National Medical University: 1997) (in Ukrainian).
53. M.A. De Cresente and N.S. Bornsteine, *Corrosion*, **24**, No. 5: 127 (1968). <https://doi.org/10.5006/0010-9312-24.5.127>
54. L. Xu, S. Xiao, J. Tian, Y. Chen, and Y. Huang, *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*, **19**, Suppl. 3: s639 (2009). [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60124-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60124-0)
55. A.A. Il'yin, S.V. Skvortsova, A.M. Momonov, V.N. Karpov, and O.A. Poliakov, *Metally*, **3**: 97 (2002).
56. J. Kudrman, J. Fousek, V. Březina, R. Míková, and J. Veselý, *Kovove Mater.*, **45**, 4: 199 (2007).
57. M. Kikuchi, Y. Takada, S. Kiyosu, M. Yoda, M. Woldu, Z. Cai, O. Okuno, and T. Okabe, *Dent. Mater.*, **19**, Iss. 3: 174 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(02\)00027-1](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(02)00027-1)
58. W.F. Ho, C.P. Ju, and J.H. Chern Lin, *Biomaterials*, **20**, Iss. 22.: 2115 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00114-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00114-3)
59. M. Balazic, J. Kopac, M.J. Jackson, and W. Ahmed, *Int. J. Nano Biomater.*, **1**, No. 1: 3 (2007). <https://doi.org/10.1504/IJNB.2007.016517>
60. Eh.N. Vasilenko, *Kliniko-Laboratornaya Metodika Izgotovleniya Zubnykh Protezov s Nitrid-Titanovym Pokrytiem i Ikh Mediko-Biologicheskoe Issledovanie* [Clinical and Laboratory Methods for the Manufacture of Dental Prostheses with Nitride–Titanium Coating and Their Medical and Biological Investigation] (Thesis of Dissert. for Cand. Med. Sci.) (Kiev: A.A. Bogomolets Kiev Medical Institute: 1989) (in Russian).
61. K.S. Kotov and A.V. Gus'kov, *Rossiyskiy Stomatologicheskii Zhurnal*, **18**, No. 6: 43 (2014) (in Russian).
62. T.P. Starchenko, *Vliyanie Zubnykh Protezov s Nitrid-Titanovym Pokrytiem na Morfo-Funktsional'noe sostoyanie Polosti Rta i Verkhnego Otrezka Zheludochno-Kishechnogo Trakta* [The Effect of Dentures with Nitride–Titanium Coating on the Morpho-Functional State of the Oral Cavity and the Upper Segment of the Gastrointestinal Tract] (Thesis of Dissert. for Cand. Med. Sci.) (Krasnodar: Kuban' State Medical Academy: 1996) (in Russian).
63. S.K. Yen and S.W. Hsu, *J. Biomed. Mater. Res.*, **54**, Iss. 3: 412 (2001). [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(20010305\)54:3%3c412::AID-JBM150%3e3.3.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1097-4636(20010305)54:3%3c412::AID-JBM150%3e3.3.CO;2-G)
64. O.M. Yakovyn, Z.R. Ozhogan, O.S. Lytvyn, and A.A. Korchovy, *Ukr. Stomat. Almanakh*, No. 6: 65 (2012) (in Ukrainian).
65. L.E. Amato, D.A. Lopez, P.G. Galliano, and S.M. Ceré, *Mater. Lett.*, **59**, Iss.16: 2026 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.02.010>
66. K. Lu and J. Lu, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**: 38 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.261>
67. A.I. Yurkova, A.V. Belotskiy, Yu.V. Milman, and A.V. Byakova, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **2**, No. 2: 633 (2004) (in Russian).
68. M.O. Vasiliev, G.I. Prokopenko, and V.S. Filatova, *Usp. Fiz. Met.*, **5**, No. 3: 345 (2004) (in Russian). <https://doi.org/10.15407/ufm.05.03.345>

69. T. Kaneko, M. Hattori, K. Hasegawa, M. Yoshinari, E. Kawada, and Y. Oda, *Bull. Tokyo Dent. Coll.*, **41**, Iss. 2: 49 (2000). <https://doi.org/10.2209/tdepublication.41.49>
70. V.S. Onishchenko, M.O. Vasylyev, V.S. Filatova, P.O. Gurin, and I.Yu. Savchuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **28**, No. 4: 312 (2006) (in Ukrainian).
71. Г.І. Прокопенко, М.О. Васильєв, Б.М. Мордюк, Г.І. Кузьміч, О.Ф. Луговський, В. І. Чорний, *Ультразвуковий пристрій для зміцнення та наноструктуризації поверхні металів*: Патент України 9175. МКІ В24 В1/04, В24 В39/00. (Бюл. № 9) (2005).
72. M.A. Vasylyev, S.P. Chenakin, and L.F. Yatsenko, *Acta Mater.*, **103**: 761 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.041>
73. N.I. Khripta, B.N. Mordyuk, G.I. Prokopenko, O.P. Karasevskaya, and I.A. Skiba, *Abstracts of 49th Int. Conf. 'Actual Problems of Strength APS-2010' (14-18 June, 2010, Kyiv)* (Kyiv: 2010), p. 51.
74. B.N. Mordyuk, O.P. Karasevskaya, G.I. Prokopenko, and N.I. Khripta, *Surf. Coat. Technol.*, **210**: 54 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.063>
75. V.F. Khetagurov, I.Yu. Lebedenko, and Z.S. Esenova, *Rossiiskiy Stomatologicheskii Zhurnal*, No. 1: 9 (2004) (in Russian).
76. M. Kaminski, J. Baszkiewicz, J. Kozubowski, A. Bednarska, A. Barcz, G. Gawlik, and J. Jagielski, *J. Mater. Sci.*, **32**, Iss. 14: 3727 (1997). <https://doi.org/10.1023/A:1018607219482>
77. Z. Guo, X. Pang, Y. Yan, K. Gao, A.A. Volinsky, and T.-Y. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, **347**: 23 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.054>
78. V.S. Onishchenko, P.A. Gurin, M.A. Vasiliev, M.M. Nishchenko, and A.I. Senkevich, *Ortopedicheskaya Stomatologiya*, No. 1: 119 (2004) (in Russian).
79. R.A. Silva, M.A. Barbosa, R. Vilar, O. Conde, M. Da Cunha Belo, and I. Sutherland, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **5**, Iss. 6-7: 353 (1994). <https://doi.org/10.1007/BF00058962>
80. E. Gyorgy, A. Perez del Pino, P. Serra, and J.L. Morenza, *J. Mater. Res.*, **18**, Iss. 9: 2228 (2003). <https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0311>
81. Z. Sun, I. Annergren, D. Pan, and T.A. Mai, *Mater. Sci. Eng. A*, **345**, Iss. 1-2: 293 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00477-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00477-X)
82. T.M. Yue, J.K. Yu, Z. Mei, and H.C. Man, *Mat. Letters*, **52**, Iss. 3: 206 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00395-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00395-0)
83. D.A. Hollandera, M. von Waltera, T. Wirtzb, R. Sellei, B. Schmidt-Rohlfing, O. Paar, and H.J. Erli, *Biomaterials*, **27**, Iss. 7: 955 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.041>
84. Y.S. Tain, C.Z. Chen, S.T. Li, and Q.H. Huo, *Appl. Surf. Sci.*, **242**, Iss. 1-2: 177 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.08.011>
85. M.E. Khosroshahi, M. Mahmoodi, and J. Tavakoli, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, Iss 21: 8772 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.084>

Received February 7, 2019;
in final version, April 25, 2019

М.О. Васильев¹, І.М. Макеєва¹, П.О. Гурін²

¹ Інститут металознавства ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна

² Національна медична академія післядипломної освіти
імені П.Л. Шупика, вул. Дорогожицька, 9; 04112 Київ, Україна

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРРОЗІЯ СТОМАТОЛОГІЧНИХ СПЛАВІВ

У сучасній стоматології широко використовуються металеві матеріали, кількість яких постійно збільшується. До недоліків таких матеріалів відносяться їхні електрохімічна та корозійна активності у порожнині рота. Електрохімічну деградацію стоматологічних сплавів може бути спричинено низкою чинників, таких як хімічний склад, мікроструктура, спосіб виготовлення, а також оброблення поверхні. У даному огляді представлено метали та сплави, що застосовуються в сучасній стоматологічній ортопедії, розглянуто вплив легувальних домішок і захисних покриттів, а також модифікації структури та хімічного стану поверхні на її корозійні властивості. Правильно обране легування металів уможливило не лише підвищити деякі корозійно-механічні характеристики, а й, як наслідок, запобігти виникненню патологічних проявів у порожнині рота. Різні види високоенергетичних оброблень поверхні приводять до специфічних змін фізико-хімічної будови найтоншого поверхневого шару. Особливу увагу приділено методам інтенсивної пластичної деформації та лазерного оброблення поверхні стоматологічних сплавів. Показано, що поліпшення корозійних властивостей стоматологічних металевих сплавів у результаті ультразвукового ударного оброблення відбувається завдяки наноструктуруванню поверхні та формуванню поверхневого шару з високими пасивувальними властивостями. Лазерне опромінення також підвищує корозійну стійкість стоматологічних сплавів у агресивних середовищах і приводить до істотного пониження величини потенціалу корозії і, тим самим, мінімізує негативний вплив металів сплаву на організм людини. Проте слід зазначити, що роботи, спрямовані на поліпшення фізико-хімічних властивостей поверхні стоматологічних сплавів за допомогою лазерного й ультразвукового ударного оброблення, наразі знаходяться на початковій стадії свого розвитку та ще не набули практичного застосування у стоматології.

Ключові слова: електрохімічна коррозія, поверхня, металеві стоматологічні сплави, ультразвукове ударне оброблення, лазерне оброблення, йонна імплантація.

M.O. Vasylyev¹, I.M. Makeeva¹, and P.O. Gurin²

¹ G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

² P.L. Shupyk National Medical Academy of Postgraduate Education,
9 Dorohozhytska Str., UA-04112 Kyiv, Ukraine

ELECTROCHEMICAL CORROSION OF DENTAL ALLOYS

In the state-of-the-art dentistry, the metal materials are widely used, and their number is constantly increases. The disadvantages of such materials include their electrochemical and corrosive activities in the oral cavity. A number of factors, such as chemical composition, microstructure, fabrication method, and surface treatment, can cause the electrochemical degradation of dental alloys. This review deals with alloys used in contemporary dental orthopaedics, concerns the effect of alloying impurities and protective coatings as well as modifying the structure and

chemical state of the surface on its corrosion properties. Properly chosen alloying of metals allows not only increasing some of the corrosion-mechanical characteristics, but also, as a result, to prevent the occurrence of pathological manifestations in the oral cavity. Different types of high-energy surface treatments lead to specific changes in the physicochemical structure of the thinnest surface layer. A special attention concerns the methods of severe plastic deformation and laser treatment of the dental alloy surfaces. As shown, the improvement of the corrosion properties of dental metal alloys as a result of ultrasonic impact treatment occurs due to the nanostructuring of the surface and the formation of a surface layer with high-passivating properties. Laser irradiation also increases the corrosion resistance of dental alloys in the corrosive medium and results to a significant decrease in the value of the corrosion potential, thereby minimizing the negative effect of the metals of the alloy on the human organism. However, we have to note that the works aimed to improve the physicochemical properties of the dental-alloys' surface via both the laser treatment and the ultrasonic impact processing are currently at the initial stage of their development and has not yet received practical application in the dentistry.

Keywords: electrochemical corrosion, surface, metal dental alloys, ultrasonic impact treatment, laser treatment, ion implantation.