

О. М. Яковин, З. Р. Ожоган, О. С. Литвин*, А. А. Корчовий*

ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТЯ ZrO_2 , НАНЕСЕНОГО НА СПЛАВИ МЕТАЛІВ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ ОРТОПЕДИЧНИХ КОНСТРУКЦІЙ ЗУБНИХ ПРОТЕЗІВ

Івано-Франківський національний медичний університет

*Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ

Вступ

На сьогодні, незважаючи на збільшення кількості суцільно-литих ортопедичних конструкцій, відсоток несприйняття цих конструкцій та, як наслідок, рівень виникнення різноманітних ускладнень залишаються досить високими. В умовах погіршення екології довкілля, збільшення кількості потенційних алергенів у їжі, побутових та професійних сферах, особливого значення набуває такий критерій як власна біосумісність [1, 2].

Для виготовлення незнімних ортопедичних конструкцій серед стоматологічних сплавів неблагородних металів в Україні використовуються такі: нержавіюча сталь, нікелхромові та кобальтохромові сплави, сталь із нітрид-титановим покриттям та ін. Незважаючи на те, що всі ці метали і сплави пройшли серію токсикологічних, технічних і клінічних випробувань, вони все ж шкідливо діють як на тканини порожнини рота, так і на організм у цілому [3, 4, 5, 6, 7].

Застосування сплавів металів для виготовлення незнімних зубних протезів має значний недолік – здатність металів віддавати позитивно заряджені іони в навколишню ротову рідину і накопичувати на своїй поверхні негативний заряд [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Унаслідок цього виникає різниця потенціалів, величина якої залежить від природи металу, електроліту й інших чинників.

При цьому спостерігається порушення балансу мікроелементів ротової порожнини [6, 11, 14].

Альтернативною технологією виготовлення різних видів зубних протезів та поодиноких коронок до мостоподібних протезів є використання діоксиду цирконію. Діоксид цирконію – це високотехнологічний матеріал, який механічною міцністю не поступається, а за деякими параметрами і перевершує аналогічні каркаси з металу. Цьому матеріалу властива низька теплопровідність, що забезпечує стабільність каркаса і захист тканин зуба від температурних перепадів. При цьому каркаси мають білий колір і прозорість, характерну твердим тканинам зубів. Суцільнокерамічні реставрації є біосумісними, тобто не шкодять зубам і прилеглим тканинам на відміну від металокерамічних коронок. Найбільшим недоліком конструкцій, виготовлених із указанного матеріалу, є їхня висока вартість [1, 3, 10, 12].

Ураховуючи вищесказане, комплексне використання сплавів металів і неметалевих матеріалів для виготовлення стоматологічних конструкцій має компенсувати проблемні місця кожного з них, як наведено в низці праць [15, 16]. Автори пропонованої роботи спробували використати переваги оксиду цирконію, нанісши його як покриття на традиційні кобальтохромові та нікелхромові сплави.

Отже, метою нашого дослідження є підвищення ефективності ортопедичного лікування хворих із дефектами зубних рядів шляхом покриття їх плівкою біоінертного діоксиду цирконію і покращення механічних та антикорозійних характеристик естетичних незнімних мостоподібних протезів.

Матеріали і методи дослідження

Об'єктом нашого дослідження стали стоматологічні сплави металів: кобальтохромовий сплав (КХС) «Wirobond 280» та нікелхромовий сплав (НХС) «Wirocer plus» («BEGO»). Із цих сплавів металів методом литва з плавленням сплаву високочастотним струмом виготовлено зразки розміром 1x1 см. Покриття наносили з мішені, виготовленої з дрібнодисперсного порошку ZrO_2 (ceramill, Amann Girbach), на установці ВЧ-магнетронного напилення, товщина плівки становила 1 мкм і 5 мкм [17].

Структурні дослідження (фазовий склад, розміри кристалітів) проведені методами X-променевої дифрактометрії на високороздільному дифрактометри «X'Pert PRO MRD» («PANalytical», Нідерланди). Джерелом променів була рентгенівська трубка з мідним анодом (Cu-K α , випромінювання). Дифрактограми (залежності інтенсивності розсіяних зразком X-променів від кутового положення детектора) знімали у двох взаємодоповнюючих схемах

дифракції: класичній θ - 2θ -схемі сканування (зразок повертається на кут θ , а детектор, відповідно, – на кут 2θ), та в ковзній геометрії, де зразок знаходиться під кутом 15° до падаючого пучка X-променів, а детектор здійснює 2θ -сканування. Остання схема дозволяє суттєво підвищити інтенсивність дифракційних максимумів від приповерхневих ділянок зразка, оскільки випромінювання проникає в зразок неглибоко і взаємодіє здебільшого з поверхневим шаром. Середній розмір кристалітів d оцінювали за формулою Дебая-Шерера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta'}$$

де λ – довжина хвилі використаного X-випромінювання (в нашому випадку $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$); β – ширина піка на половині висоти; θ – дифракційний кут; $k = 0,9$.

Адгезивні властивості плівок ZrO_2 оцінювали за так званими «скретч-тестами». Подряпини наносили при однаковому навантаженні та однаковій орієнтації індентора відносно напрямку руху.

Твердість сплавів без покриття та з покриттям ZrO_2 різної товщини вимірювали методом індентування: твердість матеріалу визначається при заданому постійному навантаженні на індентор строго визначеної форми (в нашому випадку – чотирикутна піраміда Вікерса) за величиною площі відбитка, що залишився в матеріалі після зняття навантаження:

$$H = \frac{0.1891F}{d^2}$$

де F – навантаження (50 Н), d – середньоарифметичне значення довжини діагоналей відбитка (в міліметрах).

Мікротвердість полірованих зразків і зразків, покритих плів-

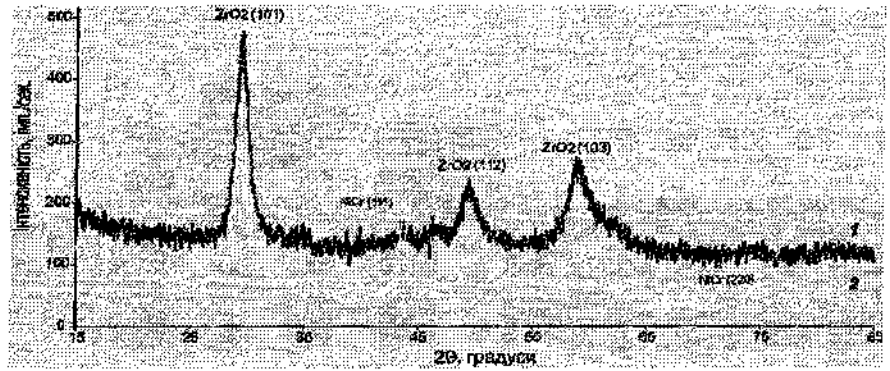


Рис. 1. Дифрактограми плівок ZrO_2 (товщина 5 мкм) на сплавах Co-Cr (крива 1) і Ni-Cr (крива 2). Ковзна геометрія, $Cu-K\alpha_1$ випромінювання

ками ZrO_2 товщиною 1 і 5 мкм, вимірювали згідно з ДСТУ ISO 6507-1:2007 мікротвердоміром ТПП-2 при навантаженні 50 Н [18].

Для оцінки антикорозійних властивостей зразків сплавів металів із покриттям їх було піддано електрохімічному травленню у фізіологічному розчині. Одним електродом (анодом) слугував досліджуваний зразок, іншим (катодом) – вугільний стержень; на вугільному електроді наводили позитивний потенціал, на зразку – негативний. Контакт зі зразком забезпечувався позолоченим електродом із торцевої частини та виведений із ванни позаду зразка. Відстань між електродами при травленні складала 1 см. Через електроди пропускали струм величиною 10 мА протягом 30 хв. Для кожного зразка використовували свіжий фізіологічний розчин об'ємом 100 мл.

Поверхню вихідних і травлених зразків, а також розміри і форму відбитка індентора та подряпин досліджували методами оптичної (мікроскоп NU-2E, «Carl Zeiss») та сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ).

Результати дослідження та їх обговорення

Структурні особливості систем $ZrO_2/Co-Cr$ та $ZrO_2/Ni-Cr$ досліджували методами рентгенофазного аналізу. Оскільки кристалічні фази кожного матеріалу мають унікальну кристалічну ґратку (уні-

кальні симетрія і періодичність), то за формою і положенням максимумів на дифракційній картині X-променів, розсіяних досліджуваним зразком, можна зробити однозначні висновки щодо його фазового складу та інших структурних параметрів.

На рис. 1 показано типові дифрактограми плівок ZrO_2 на зразках обох типів при скануванні структур у ковзній геометрії. Виходячи зі співвідношення інтенсивностей дифракційних піків різних порядків та їх ширини, можна стверджувати, що плівка є полікристалом ZrO_2 із кристалітами тетрагональної симетрії. Середній розмір кристалітів становив 10 нм. При цьому ніяких додаткових фаз, які могли б утворитися з хімічних елементів, що входять до складу плівки і сплаву, не виявлено.

Одним із поширених методів оцінки механічних та адгезивних характеристик тонких плівок є метод склерометрії (або скретч-тест). Цим методом на поверхню наносять подряпини при контрольованих силі тиску, швидкості та напрямку руху. Нижче на рис. 2 показані СЕМ-зображення подряпин на поверхні зразків Co-Cr (рис. 2 а,б) і Ni-Cr (рис. 2 в,г) із товщиною нанесеного шару ZrO_2 1 мкм та 5 мкм. Ці зображення показують, що плівка ZrO_2 на зразках Co-Cr (обох товщин) відшаровується при нанесенні подряпини, а

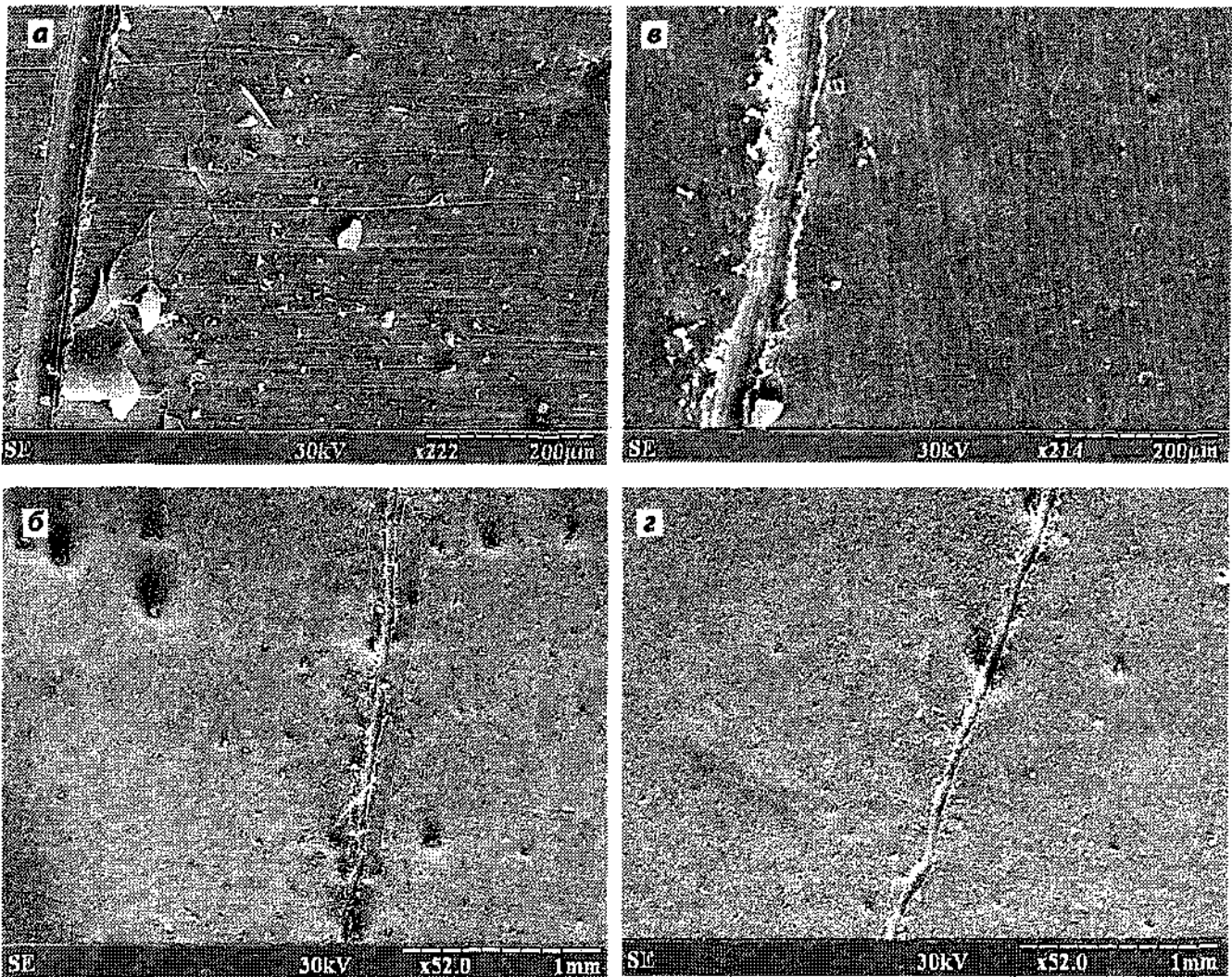


Рис. 2. Тест подряпиною зразків Co-Cr із нанесеним покриттям ZrO₂ товщиною 1 мкм (а) і 5 мкм (б) та зразків Ni-Cr із покриттям 1 мкм (в) і 5 мкм (г)

зона відшарування сягає кількох сотень мікрон. При цьому плівка відшаровується пластинами великих розмірів (до 100 мкм). Натомість відшарування покриття ZrO₂ на зразках NiCr на вихідних плівках не спостерігається. По краях подряпини наявні тільки характерні накопичення матеріалу, витиснутого з подряпини індентором. Ця ж тенденція має місце при точковому навантаженні на плівку при індентуванні для визначення твердості матеріалу. На оптичних мікрофотографіях відбитків у зразках Co-Cr, покритих плівкою діоксиду цирконію (рис. 5а), спостерігаються великих розмірів ділянки відшарування плів-

ки. Зауважимо, що при збільшенні товщини плівки до 5 мкм процес відшарування інтенсивніший. Це, ймовірно, зумовлене підвищенням механічних напруг у гетеромежі «плівка-підкладка» за збільшення товщини покриття. Щодо плівок ZrO₂ на поверхнях сплавів Ni-Cr, то при товщині 1 мкм відшарування плівки в зоні індентування не відбувається взагалі, а при товщині покриття 5 мкм – тільки у виняткових випадках, спричинених випадковими дефектами в зразку.

Отже, можна стверджувати, що покриття ZrO₂ має гіршу адгезію до поверхні сплаву Co-Cr, ніж до поверхні Ni-Cr, і надто велика

товщина покриття може бути додатковим фактором, який сприяє відшаруванню під локальними механічними навантаженнями на конструкції при нанесенні подряпин та індентуванні.

Антикорозійні властивості покриття ZrO₂ оцінювали в електрохімічній комірі. Рідким середовищем був фізіологічний розчин. Після пропускання струму величиною 10 мА між зразком і вугільним електродом протягом 30 хв. на поверхнях сплавів, покритих плівкою ZrO₂, слідів корозії засобами електронної мікроскопії не виявлено (рис. 3). Для візуалізації захисного антикорозійного ефекту покриття ділянки сплавів

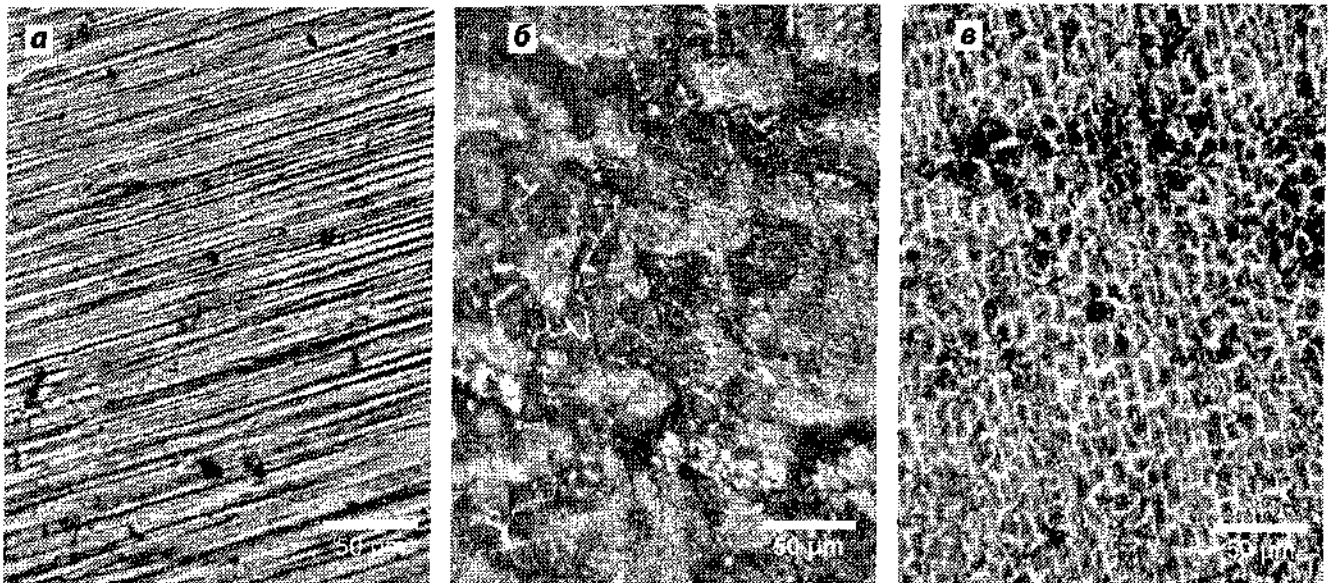


Рис. 3. Мікрофотографія поверхонь зразків після тесту на корозію: а – сплав Ni-Cr, покритий плівкою ZrO_2 товщиною 1 мкм; б – сплав Ni-Cr без покриття; в – сплав Co-Cr без покриття

закривали маскою, під якою напорошення плівок не відбувалося. На наведених зображеннях можна бачити, що плівка ZrO_2 товщиною 1 мкм надійно захищає поверхню металу: рельєф металу, який утворився при поліруванні, не змінився під плівкою ZrO_2 (рис. 3а). Натомість на відкритих ділянках металів спостерігається інтенсивне руйнування (рис. 3б,в).

Щоб пересвідчитися, що ступінь адгезії плівок не змінився після корозійного тесту, серію тестів

подряпинами було повторено. На рис. 4 показані СЕМ- зображення подряпин, нанесених до і після тестування антикорозійної здатності покриття ZrO_2 . Змін ступеня адгезії плівок після електрохімічного травлення не виявлено. Видно, що описана вище тенденція зберігається – до сплавів Co-Cr адгезія плівки гірша і плівка відшаровується. Також видно, що незахищений матеріал зразка досить сильно піддався корозії (рис. 4,а). У ділянці подряпини, яка

передувала корозійному тесту і частково злушила плівку, утворилася сітка каверн, зумовлена різною швидкістю електрохімічного травлення ділянок зразка з різними рівнями структурної досконалості (густина міжзернових меж, структурні дефекти, флуктуації фазового складу та ін.). При цьому власне подряпина має інший ступінь корозії, що зумовлено наявністю специфічного порушеного шару підкладки в ній. Відповідно, на зразках Ni-Cr (рис. 4б) корозією

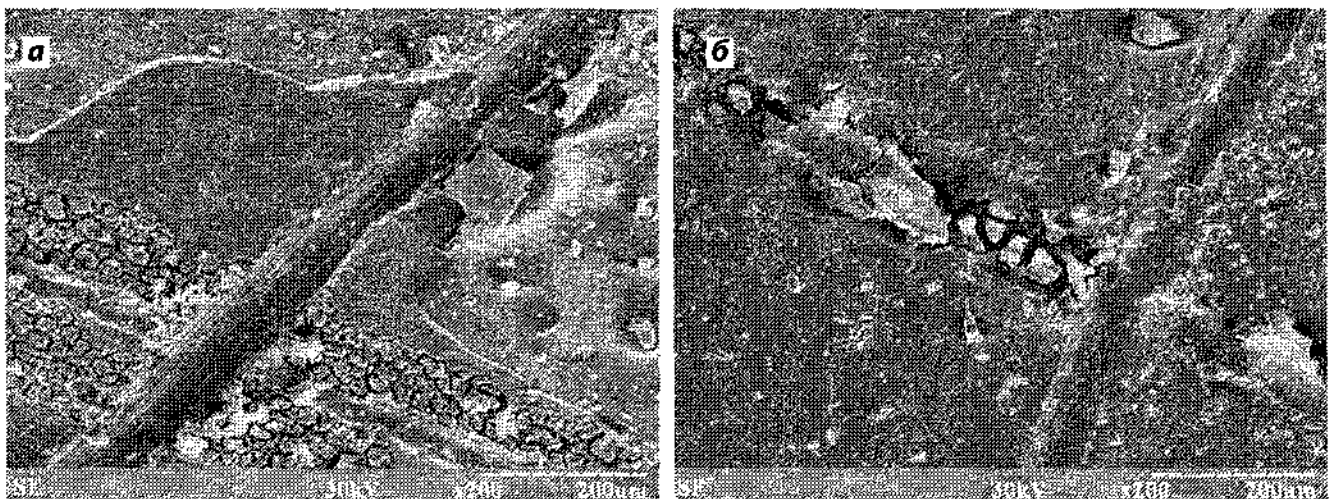


Рис. 4. СЕМ- зображення подряпин, нанесених до тесту на корозію (з верхнього лівого в правий нижній кут) і після (верхній правий – лівий нижній кут зображення) на сплавах Co-Cr (а) та Ni-Cr (б). Товщина плівки ZrO_2 – 5 мкм

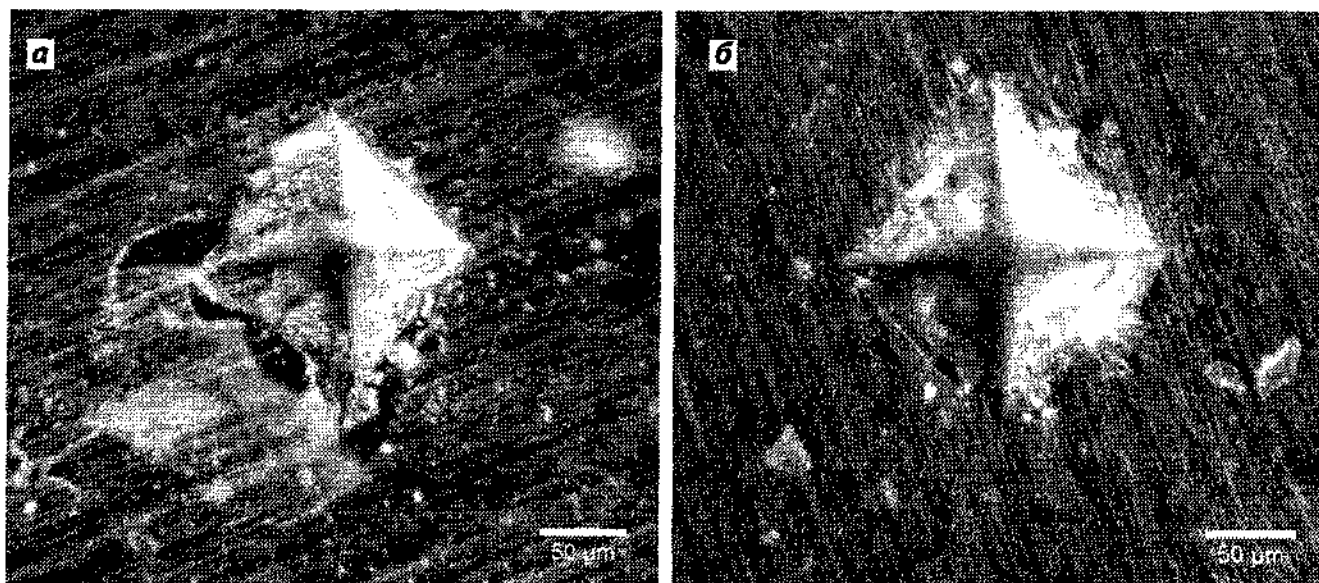


Рис. 5. Зображення відбитків на поверхнях зразків Co-Cr (а) і Ni-Cr (б), покритих плівкою ZrO_2 , товщиною 1 мкм. Оптична мікроскопія в темному полі

Таблиця 1

Твердість за Вікерсом зразків сплавів Co-Cr та Ni-Cr і відповідних сплавів, покритих плівкою ZrO_2 , товщиною 1 та 5 мкм

Зразок	Co-Cr	Co-Cr + ZrO_2 (1 мкм)	Co-Cr + ZrO_2 (5 мкм)
Твердість HV5	271,89 ± 3,09	323,71 ± 9,18	345,75 ± 11,22
Зразок	Ni-Cr	Ni-Cr + ZrO_2 (1 мкм)	Ni-Cr + ZrO_2 (5 мкм)
Твердість HV5	195,85 ± 5,70	253,28 ± 7,65	252,42 ± 15,29

уражена тільки невелика ділянка навколо подряпини, яка передувала електрохімічному тесту. Подряпина, нанесена після тесту, нічим не відрізняється від подряпин на зразку у вихідному стані.

Вимірювання мікротвердості показали значення твердості сплавів, які практично збігаються з даними виробника в специфікації. Нанесення покриття ZrO_2 підвищує композитну мікротвердість структур «плівка-метал» у середньому на 22 % в обох зраз-

ках Ni-Cr сплаву і зразка Co-Cr із товщиною плівки 5 мкм (рис. 5, табл. 1). Плівка ZrO_2 товщиною 1 мкм на Co-Cr сплаві підвищує твердість системи дещо менше (в середньому на 15 %), що може бути пов'язано з її руйнуванням і відшаруванням від металу при навантаженні (рис. 5,а). Як зазначалося вище, відшарування чи розтріскування покриття ZrO_2 на сплавах Ni-Cr виявлено не було (рис. 5б).

Отже, ми вивчили механічні антикорозійні властивості сплавів металів із покриттям діоксидом цирконію і довели переваги запропонованої методики, яка створює можливості для запобігання корозії конструкцій незнімних зубних протезів на основі кобальтохромових і нікельхромових сплавів.

Висновки

Установлено, що покриття ZrO_2 має гіршу адгезію до зразків із Co-Cr сплаву, ніж до зразків із Ni-Cr. Покриття полікристалічним ZrO_2 із тетрагональною структурою підвищує твердість зразка приблизно в середньому на 22%.

Зразки сплавів металів із покриттям ZrO_2 не піддаються електрохімічній корозії у фізіологічному розчині, тому ортопедична конструкція з цим покриттям також не буде піддаватися корозійній дії в порожнині рота.

Література

1. Макеев В. Ф. Дослідження вмісту металів зубопротезних сплавів на основі благородних металів / В. Ф. Макеев, О. К. Когут // Современная стоматология. – 2007. – №4. – С. 116-118.
2. Biocompatibility and resistance to corrosion of orthodontic wires / B. Grosogoeat, C. Pernier, N. Schiff [et al.] // Orthod. Fr. – 2003. – №1. – P. 115-121.

3. Кордіяк А. Ю. Клінічні форми місцевих та загальних розладів у пацієнтів при користуванні металевими зубними протезами / А. Ю. Кордіяк // Вісник стоматології. – 2003. – №1. – С. 53-56.
4. Wataha J. C. Effect of silver, copper, mercury, and nickel ions on cellular proliferation during extended, low-dose exposures / J. C. Wataha, P. E. Lockwood, A. Schedle // J. Biomed. Mater. Res. – 2000. – №2. – P. 360-364.
5. Адаптационные реакции зубочелюстной системы пациентов при протезировании (биохимические и иммунологические аспекты) / А. И. Волошин, А. Б. Денисов, И. Ю. Лебеденко [и др.] // Российский стоматологический журнал. – 2004. – №1. – С. 4-8.
6. Комплексный подход к проблеме индивидуальной непереносимости стоматологических конструкций из различных материалов / Б. П. Марков, В. Н. Козин, Ю. А. Джириков [и др.] // Стоматология. – 2003. – Т. 82, №3. – С. 47-51.
7. Гальванізм як один із чинників розвитку злоякісних новоутворень слизової оболонки порожнини рота / О. О. Тимофєєв, Н. О. Ушко, О. О. Тимофєєв [та ін.] // Современная стоматология. – 2011. – № 2. – С. 54-56.
8. Вплив способу литва на структуру та корозійну стійкість стоматологічних кобальто-хромових сплавів / Ю. І. Сухоребський, З. Р. Ожоган, О. С. Литвин, А. В. Турін // Український стоматологічний альманах. – 2007. – №4. – С. 25-31.
9. Зміна складу поверхні сплаву Целит-Н після електрохімічної корозії / В. С. Онищенко, М. О. Васильєв, А. І. Сенкевич, П. О. Турін // Новини стоматології. – 2003. – №1. – С. 10-12.
10. Онищенко В. С. Нестерпність сплавів металів зубних протезів (клініко-лабораторне дослідження): автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д. мед. наук: спец. 14.00.21 «Стоматологія» / В. С. Онищенко. – К., 1995. – 43 с.
11. Медведев А. Ю. Нарушения баланса микроэлементов ротовой жидкости больных, пользующихся металлическими зубными протезами: автореф. дис. на соискание науч. степени канд. мед. наук: спец. 14.00.21 «Стоматология» / А. Ю. Медведев. – СПб., 1996. – 16 с.
12. Кордіяк А. Ю. Потенциометрическое исследование металлических зубных протезов / А. Ю. Кордіяк // Современная стоматология. – 2001. – №3. – С. 84-86.
13. Неспрядько В. П. Особливості перебігу симптомокомплексу нестерпності сплавів металів за даними клініко-лабораторних досліджень / В. П. Неспрядько, В. М. Болинець // Вісник стоматології. – 1997. – №2. – С. 220-224.
14. Сухоребський Ю. І. Порівняльний аналіз стійкості стоматологічних сплавів металів / Ю. І. Сухоребський, З. Р. Ожоган, С. П. Ошкадєров // Галицький Лікарський Вісник. – 2006. – №2. – С. 51-52.
15. Goward G. W. Thermal barrier coating for nickel and cobalt base super alloys. GB-Patent-1519370, Publication Date: 1978-07-26.
16. Sidky P. S. Review of inorganic coatings and coating processes for reducing wear and corrosion / P. S. Sidky, M. G. Hocking // British Corrosion Journal. – 1999. – №3. – P. 171-183.
17. Яковин О. М. Вивчення поверхні стоматологічних сплавів металів із ZrO_2 покриттям для виготовлення естетичних незнімних протезів / О. М. Яковин, З. Р. Ожоган // Современная стоматология. – 2011. – №2. – С. 134-136.
18. DSTU ISO 6507-1:2007 Матеріали металеві. Визначення твердості за Вікерсом. Ч. 1. Метод випробування (ISO 6507-1:2005, IDT). – Дата введення в дію: 01.01.2009.

Стаття надійшла
13.07.2012 р.

Резюме

Досліджено вплив біоінертного покриття діоксиду цирконію (товщиною 1 мкм та 5 мкм) на зміну показників твердості та корозійної стійкості конструкцій із кобальтохромових і нікельхромових сплавів, а також структуру та ступінь адгезії цього покриття до поверхонь сплавів. Покриття були нанесені методом високочастотного магнетронного напылення.

Установлено, що зазначені плівки є тетрагональним кристалічним політипом ZrO_2 , який має високі механічні характеристики. Виступи і впадини рельєфу конструкцій покриваються однорідним суцільним шаром уже при товщині 1 мкм, що забезпечує повну відсутність осередків корозії. Композитна твердість покритих зразків підвищується в середньому на 22% для обох марок сплавів і не має кардинальної залежності від товщини покриття. Однак слід зазначити, що плівки мають кращу адгезію до нікельхромових сплавів у порівнянні з кобальтохромовими. Отримані результати дозволяють рекомендувати використання покриття діоксиду цирконію для захисту ортопедичних конструкцій за умови забезпечення їхньої належної адгезії.

Ключові слова: кобальтохромовий сплав, нікельхромовий сплав, діоксид цирконію, корозійна стійкість, механічна твердість.

Резюме

Исследовано влияние биинертного покрытия диоксида циркония (толщиной 1 мкм и 5 мкм) на изменение показателей твердости и коррозионной стойкости конструкций из кобальтохромовых и никельхромовых сплавов, а также структуру и степень адгезии указанного покрытия к поверхности сплавов. Покрытие нанесено методом высокочастотного магнетронного напыления. Установлено, что указанные пленки являются тетрагональным кристаллическим полиморфом ZrO_2 , который имеет высокие механические характеристики. Выступы и впадины рельефа конструкций покрываются однородным сплошным слоем уже при толщине 1 мкм, что обеспечивает полное отсутствие очагов коррозии. Композитная твердость покрытых образцов повышается в среднем на 22% и не зависит от толщины покрытия. Однако следует отметить, что пленки имеют лучшую адгезию к никельхромовым сплавам по сравнению с кобальтохромовыми. Полученные результаты позволяют рекомендовать использование покрытия диоксида циркония для защиты ортопедических конструкций при условии обеспечения их надлежащей адгезии.

Ключевые слова: кобальтохромовый сплав, никельхромовый сплав, диоксид циркония, коррозионная стойкость, механическая твердость.

Summary

The influence of bioinert coating of zirconium dioxide (thickness 1 μ m and 5 μ m) on the changes of hardness and corrosion resistance of cobalt-chromium and nickel-chromium alloy structures, as well as on the structure and degree of adhesion of the coating to specified surface alloys is considered in the given article. The coating was placed with high frequent magnetron sputtering. These shells are tetragonal crystalline polymorph ZrO_2 , with high mechanical properties. Sharp places and rel-cavity structures are covered by homogeneous solid layer of 1 micron thickness, providing complete absence of corrosion cells. Composite hardness of the covered samples increases on average by 22% for both grades of alloys and has no fundamental dependence on the thickness of covering. It should be noted that the shells have better adhesion to the nickel-chromium alloys in comparison with cobalt-chromium ones. Received results allow to recommend the use of zirconium covering to protect fixed prostheses in case of their acceptable adhesion.

Key words: cobalt-chromium alloy, nickel-chromium alloy, zirconium dioxide, corrosion resistance, mechanical hardness.