

Clinica de stomatologie ortopedică (cond.: prof. dr. L. Csögör, doctor-docent, medic emerit, membru al Academiei de științe medicale), Catedra de chimie anorganică și chimie fizică (cond.: prof. T. Goina, doctor în chimie), Disciplina de controlul medicamentelor (cond.: șef de lucrări Ágnes Blazsek-Bodó, doctor în chimie) ale I.M.F. Tîrgu-Mureș

CERCETĂRI PRIVIND REZISTENȚA LA COROZIUNE A ALIAJULUI DE ALUMINIU FOLOSIT LA TURNAREA BAZEI PROTEZELOR TOTALE *

dr. Z. Cseh, dr. B. Tökés, dr. Ágnes Blazsek-Bodó, E. Filep, dr. M. Bucur

Este cunoscut faptul că orice aliaj metalic folosit în confecționarea lucrărilor protetice dentare, pe lângă calitățile mecanice trebuie să îndeplinească și cerințele privind compatibilitatea biologică cu țesuturile bucale. Într-o lucrare anterioară (2) am arătat că aliajele metalice (inclusiv cele de Al) nu sînt supuse procesului de „îmbătrînire“ (obosire), fenomen care survine în mod inevitabil — mai de vreme sau mai tîrziu — în cazul maselor plastice (5). Ele însă trebuie să reziste factorilor fizici, chimici și electrochimici care acționează în mediul bucal. Această rezistență a aliajelor metalice față de acțiunile amintite ale mediului o numim rezistență la coroziune (4).

Coroziunea — fenomen foarte răspîndit în industrie — se poate pre-

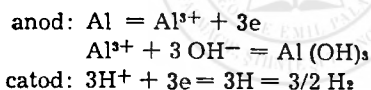
* Lucrare prezentată la U.S.S.M., Filiala Mureș, Secția stomatologie, la 31 ianuarie 1973.

zenta în forme variate (coroziune generală, locală în pete, intercrystalină, selectivă etc.) Ea poate fi chimică, procesul desfășurându-se ca urmare a unei reacții chimice dintre metal și mediul înconjurător. În cazul coroziunii electrochimice dizolvarea metalului este însoțită de dezvoltare de curent electric (4). Acest fenomen are loc totdeauna în mediu umed.

Coroziunea chimică (oxidarea) poate avea loc în mediu uscat sau umed. Metalele nobile sînt inoxidabile, de asemenea și unele metale nenobile în aparență (Ni, Cr, Zn, Al, Cu, Sn, Pb). Fenomenul se explică prin formarea unui strat subțire de oxid pe suprafața metalelor nenobile amintite, care împiedică oxidarea lor în profunzime (metale pasive). Alumiul este un metal pasiv prin excelență. Trebuie menționat însă faptul că atît metalele nobile cît și cele pasive pot fi considerate rezistente în mediul bucal numai atunci, cînd rezistă și coroziunii electrochimice — arată *Földvári* (4).

În lucrarea de față ne-am propus să examinăm procesele electrochimice de coroziune ce pot avea loc la suprafața unui aliaj de aluminiu, precum și rezistența la coroziune a aliajului de Al-Si-Cu-Mg (AT Si₅Cu₁) folosit de noi la realizarea protezelor totale, cu bază metalică turnată (3).

În acest scop piesele de probă au fost expuse unor acțiuni complexe ale mediului lichid experimental. — Aliajul de aluminiu, avînd o structură heterogenă, în anumite locuri ale suprafeței de contact cu mediul lichid (saliva naturală sau artificială), se va comporta ca anod, metalul mai activ (Al) trecînd în soluție (Al³⁺) și suferind în continuare o reacție de hidroliză, în funcție de pH-ul soluției. În alte puncte (mai puțin active) se degajă de obicei H₂ în urma unui proces catodic. Electrozii astfel formați alcătuiesc așa-numite „pile locale”, iar felul electrodului (catod, anod) depinde de puritatea suprafeței, de gradul ei de prelucrare (șlefuire, lustruire etc.). Procesele anodice-catodice principale se pot prezenta schematic astfel:



După A. S. *Brasunas* (1), procesul de coroziune poate fi influențat de următorii factori:

- prezența unor pelicule sau impurități pe suprafața metalului,
- efecte de viteză,
- prezența unor diferențe de potențial electric,
- particule și bule în mediul ambiant,
- omogenitatea chimică a aliajului și prezența altor faze în structura metalului,
- omogenitatea mediului ambiant,
- fluctuații privind temperatura mediului,
- asperitățile suprafeței metalice,
- presiunea,
- mărimea grăunților metalici.

Pentru urmărirea experimentală a procesului de coroziune, literatura de specialitate (1, 8, 10) propune următoarele metode:

1. gravimetrie (cel mai des folosită),
2. determinări ale modificării în conductivitatea electrică,

3. determinări ale modificării privind proprietățile mecanice,
4. determinări radiografice,
5. determinări privind modificările mediului,
6. determinarea modificărilor volumetrice,
7. determinarea directă a modificărilor de suprafață,
8. studii metalografice,
9. studiul modificărilor optice ale suprafeței,
10. microscopia electronică.

Metodele amintite mai sus, fac posibilă evaluarea cantitativă a reacțiilor ce au loc în variatele condiții de lucru, permițând totodată și desprinderea unor concluzii, privind modul optim de pregătire a pieselor experimentale.

Metodele de lucru

Piesele de probă (turnate în formă de plăcuțe de $30 \times 10 \times 1,5$ mm) au fost expuse acțiunii salivei artificiale, având următoarea compoziție — propusă de autorii japonezi *Nobuhiro Ishizaki, Shigeta Uehira, Shigeru Aoki* (7):

KCl	2,4 g
Ca ₃ (PO ₄) ₂	0,6 g
K ₂ SO ₄	0,9 g
K ₂ HPO ₄	1,4 g
Na ₃ PO ₄	0,8 g
H ₂ O dest.	1000,0 g
(Na ₂ S	1.0 g)

Au fost folosite două medii experimentale, ajustate prin soluții tampon, cu pH-uri destul de diferite, unul acid (pH=3,95), altul alcalin (pH=10,3), reprezentând condițiile extreme de funcționare a protezelor (Menționăm că *Silimbani* și *Anderson* (9), pe baza unei statistici vaste, au stabilit că la indivizii normali, precum și la cei cu diferite afecțiuni bucale pH-ul salivei naturale variază între valorile de 6—7). — Situându-ne în cazul cel mai nefavorabil, privind compoziția salivei, am lucrat în prezența unui adaos de Na₂S, corespunzător unor medii mai corozive, dar mai rar întâlnite în practica stomatologică.

Piesele de probă, pretratate în mod diferit, au fost cufundate în cele două medii (cite 20 ml din fiecare) modificările fiind înregistrate între timp. Pretratarea pieselor s-a efectuat în trei moduri:

- prelucrare și lustruire mecanică, în mod obișnuit;
- prelucrare, lustruire mecanică și eloxare;
- prelucrare, lustruire mecanică, eloxare și compactizare;

Eloxarea (anodizarea) este un procedeu electrochimic folosit pe scară largă în industrie, cu scopul de a întări stratul de oxid (Al₂O₃) existent pe suprafața aluminiului și de a-l proteja astfel față de corozioane. În cazul când aliajul de aluminiu are o compoziție adecvată care îi oferă rezistență la corozioane, eloxarea nu este obligatorie. Pentru eloxare noi am folosit procedeul *Brytal* (3, 8, 11), aplicat în industrie, care dă rezultate bune și este ușor de executat în condițiile noastre. Compactizarea urmărește închiderea porilor stratului de oxid realizat prin eloxare, mărindu-i astfel duritatea și rezistența. În acest scop am folosit un procedeu simplu, menținând plăcile eloxate în apă de 95—100 °C, timp de 30'.

Modificările survenite în urma coroziunii au fost urmărite: (a) *gravimetric* (cântărind din timp în timp piesele de probă la o balanță analitică), (b) *titrimetric* (dozând complexometric cantitatea de Al^{3+} dizolvată, respectiv precipitată), (c) *fotografic* și (d) *metalografic* (cu ajutorul unui microscop metalografic).

Studiul a fost efectuat la temperatura ambiantă.

Rezultate și discuții

Având în vedere că procesul studiat este o reacție eterogenă ce decurge la interfața celor două medii (metal/lichid), datele gravimetrice au fost raportate la unitatea de suprafață aparentă a pieselor de probă (mg/cm^2). Rezultatele și imaginea lor grafică sint redată în tabelul nr. 1 și fig. nr. 1.

Tabelul nr. 1

Coroziunea pieselor de probă din aliaj de Al (mg/cm^2) în diferite medii în funcție de timp

Durată (zile)	Piese lustruite mecanic		Piese eloxate		Piese eloxate și compactizate	
	pH=10,30	pH=3,95	pH=10,30	pH=3,95	pH=10,30	pH=3,95
0	0	0	0	0	0	0
2	0,0976	0	0,3311	0,4707	0,2142	0,1211
4	0,2439	0	0,4139	0,5844	0,2657	0,1557
6	—	—	—	—	0,2657	0,1557
8	0,3740	0,1600	0,5298	0,7467	—	—
12	0,4390	0,2240	0,4966	0,7467	—	—
13	—	—	—	—	0,3322	0,2768
16	0,5853	0,5760	0,6953	0,8929	—	—
19	0,6991	0,6080	0,6622	0,8929	—	—
23	—	—	—	—	0,4319	0,6401
25	0,7317	0,6400	0,7119	1,0227	—	—
35	0,8780	0,8160	0,8112	1,2500	—	—
62	—	—	—	—	0,4319	0,7785
74	1,1219	0,7360	0,8940	1,1201	—	—

Din rezultatele experimentale reiese că, după o viteză relativ mare a procesului de coroziune în primele zile, reacția se încetinește treptat, curbele reprezentative tinzând către o valoare limită. Aceste valori exprimate de fapt coroziunea după un anumit timp de reacție. Se observă că acestea nu diferă semnificativ între ele, iar valorile lor absolute sint mici după cca două luni de experiență rămânând la majoritatea probelor sub $1 mg/cm^2$. Valorile optime s-au obținut în cazul pieselor pretratate prin eloxare și compactizare, efectuate mai ales în mediu alcalin. Este ușor de înțeles acest rezultat dacă luăm în considerare că, pe de o parte, prin eloxare s-a depus un strat de oxid protector superficial, care a fost apoi compactizat, iar pe de altă parte, în mediu alcalin, pe suprafața pieselor s-a mai format și un strat de $Al(OH)_3$ insolubil.

Deoarece suprafața pieselor de probă nu se poate măsura cu exactitate, rezultatele experiențelor le-am mai evaluat și în mg/g, raportându-le la unitatea de masă a probei (tabelul nr. 2 și fig. nr. 2).

Tabelul nr. 2

Coroziunea pieselor de probă din aliaj de Al (mg/g) în diferite medii în funcție de timp

Durată (zile)	Piese lustruite mecanic		Piese eloxate		Piese eloxate și compactizate	
	pH=10,30	pH=3,95	pH=10,30	pH=3,95	pH=10,30	pH=3,95
0	0	0	0	0	0	0
2	0,6818	0	2,1414	3,1420	1,4723	0,7552
4	1,7046	0	2,6767	3,9004	1,8121	0,9709
7	—	—	—	—	1,8121	0,9709
8	2,6137	1,0163	3,4262	4,9838	—	—
12	3,0682	1,4228	3,2120	4,9838	—	—
13	—	—	—	—	2,2651	1,7260
16	4,0910	3,6586	4,4968	5,9589	—	—
19	4,8864	3,8619	4,2827	5,5985	—	—
23	—	—	—	—	2,9446	3,9914
25	5,1137	4,0651	4,6039	6,8256	—	—
35	6,1364	5,1830	5,2463	8,3424	—	—
62	—	—	—	—	2,9446	4,8545
74	7,8410	4,6749	5,7816	7,4757	—	—

Concordanța dintre rezultatele obținute în cele două moduri corelează concluziile noastre anterioare.

Determinările efectuate prin metoda titrimetrică după H. Flaschka și H. Abdine (6), duc la concluzii similare (tabelul nr. 3).

Tabelul nr. 3

Conținutul în Al al salivei artificiale în urma coroziunii pieselor de probă din aliaj de Al în diferite medii

Proba*	Consumul de complexon III 0,005 M (ml)	Conținutul de Al	
		mg/cm ²	mg/g
1.	12,1	0,261	1,828
2.	21,0	0,447	2,838
3.	3,4	0,075	0,484
4.	11,5	0,248	1,656
5.	3,8	0,084	0,572
6.	9,5	0,219	1,364

* Numerotarea probelor coincide cu cea de la grafice

Z. CSEH ȘI COLAB.: CERCETĂRI PRIVIND REZISTENȚA LA COROZIUNE A ALIAJULUI DE ALUMINIU FOLOSIT LA TURNAREA BAZEI PROTEZELOR TOTALE

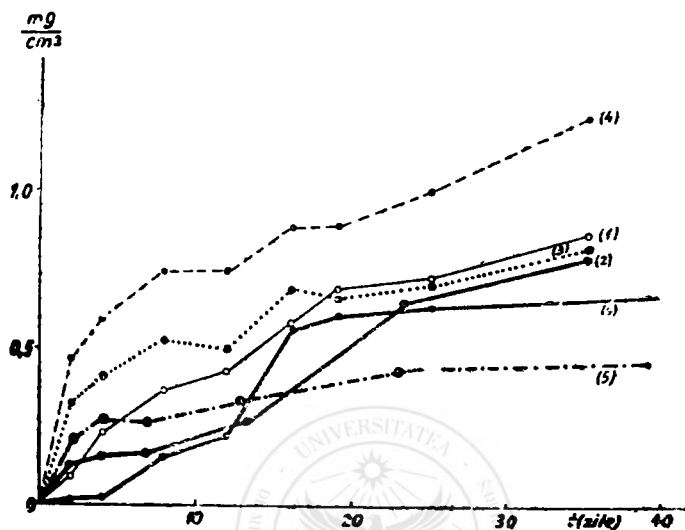


Fig. nr. 1: Interpretarea grafică a datelor cuprinse în tabelul nr. 1

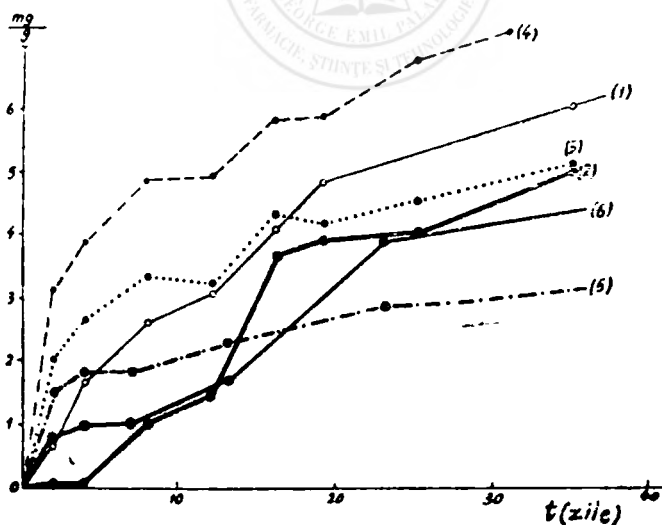


Fig. nr. 2: Interpretarea grafică a datelor cuprinse în tabelul nr. 2

Datele cuprinse în tabel se referă la 20 de ml din fiecare mediu în care au fost cufundate probele și îndepărtate după terminarea măsurărilor gravimetrice (două luni). Cantitățile de Al trecute în soluție, respectiv precipitate sub formă de hidroxid sînt cele mai mici în cazul pieselor eloxate, respectiv eloxate și compactizate în special în mediu alcalin. Trebuie menționat și de astă dată că aceste cantități sînt relativ mici (sub 0,5 mg/cm², respectiv 3 mg/g) și destul de apropiate între ele.

Modificările suprafețelor pe scară macroscopică se observă destul de clar și pe fotografiile efectuate (mărirea 2X) în care sînt comparate piesele de probă supuse coroziunii cu piesele corespunzătoare de control, nesupuse coroziunii.

Studiul metalografic al suprafeței pieselor de probă, supuse coroziunii experimentale, efectuat cu ajutorul unui microscop metalografic „Reichert” în Laboratorul de cercetare al I.I.S. „Metalotehnica” din Tîrgu-Mureș, a scos în evidență unele aspecte ale comportării pieselor de probă față de coroziune, în funcție de modul de pretratere a piesei și de natura mediului corosiv aplicat. Din studiul probelor reiese că cele eloxate și compactizate prezintă un film protector fin și omogen, care urmărește structura dendritică de turnare a aliajului, oferind o rezistență mai bună la coroziune față de cele neeloxate, sau eloxate fără compactizare.

Concluzii

1. Studiul complex al modificărilor survenite în urma coroziunii experimentale, în medii lichide cu pH-uri diferite la nivelul pieselor de probă turnate din aliaj de aluminiu, nu a pus în evidență o coroziune semnificativă la nici una dintre piesele examinate, pretratate în mod diferit.

2. Valorile obținute prin metodele gravimetrice și titrimetrice sînt foarte apropiate între ele, nu diferă semnificativ, iar valorile absolute sînt mici. Totuși, cele mai rezistente au fost piesele eloxate și compactizate mai ales în mediu alcalin.

3. Deși aliajul de aluminiu studiat rezistă practic la coroziune datorită unor elemente din compoziția sa (Mg, Mn, Ti), precum și stratului de oxid format pe suprafața sa, se recomandă eloxarea bazelor de aluminiu — pentru întărirea stratului de oxid protector — urmată de compactizarea acestui strat.

4. Rezultatele experimentale obținute în acest studiu, sînt în concordanță cu observațiile noastre clinice efectuate în ultimii doi ani la un număr de peste 40 de proteze totale, cu baze turnate din aliaj de aluminiu, eloxate sau neeloxate.

Sosit la redacție: 8 februarie 1973.

Bibliografie

1. Brusunas A. S.: Materials Protection (1967), 6, 12, 20; 2. Cseh Z.: Rev. med. (1972), 18, 3, 284; 3. Cseh Z., Kolozsváry Z., Nagy Z., Gergely

Irén, Gergely A.: Confecționarea tehnică a protezelor totale cu bază metalică turnată din aluminiu. Lucrare comunicată U.S.S.M. Filiala Mureș, Secția stomatologie, la 24 II 1972; 4. *Földvári I., Huszár Gy.*: A fogpótlás technológiája. Medicina Kiadó, Budapest, 1959; 5. *Ieremia L., Toszó Sarolta*: Rev. Med. (1972), 18, 4, 450; 6. *Liteanu C.*: Chimie analitică cantitativă. Volumetria, Ed. Did. și Ped., București, 1969; 7. *Nobuhiro Ishizaki, Shigeta Uehira, Shigeru Aoki*: Jap. Res. Soc. Dent. Mat. Appli. (1968), 17, 74; 8. *Oprean Liliana, Strat Livia, Maltezeanu Gabriela*: Îndreptar galvanotehnic, Ed. Teh., București, 1969; 9. *Silimbani C.*: Minerva Stomat., (1962), 3, 91; 10. *Székely L.*: Fémes szerkezeti anyagok és korróziós viselkedésük. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968; 11. *Wernick S., Pinner R.*: Les traitements de surface et la finition de l'aluminium et de ses alliages. Editions Eyrolles, Paris, 1962.
