

Vliv podmínek v ústní dutině na dentální rekonstrukční materiály

Antonín Tichý, Pavel Bradna

antonin.tichy@lf1.cuni.cz, pavel.bradna@lf1.cuni.cz

Stomatologická klinika

1. lékařská fakulta, Univerzita Karlova, Praha, Česká republika, 2021

Prostředí dutiny ústní

Představuje složité, agresivní prostředí, v němž na **rekonstrukční materiály** působí:

- Slina (voda, enzymy, ionty),
- Bakteriální flora a produkty jejího metabolismu,
- Složky potravy, endogenní a exogenní chemické látky,
- Změny pH a teploty,
- Mechanická zatížení.

Slina

- Voda: 99 %,
- Ionty: Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- , F^- , HCO_3^- , PO_4^{-3} ,
- pH: 6,5-6,9 (stimulovaná 7,0-7,5),
- Enzymy (α -amyláza, lysozomy, lipáza...), proteiny (glykoproteiny - muciny),
- Bakterie.

Plak

- **Bakterie** (kolonie streptokokus mutans, s. sobrinus, laktobacily....),
- Produkty metabolismu bakterií – zejména organické kyseliny (octová, mravenčí, propionová, máselná či mléčná), které **snižují pH** v plaku **pod hodnotu 5,5**, až na **4,5**.

Potraviny a chemické látky

- Nápoje typu „**soft drinks**“, **energetické** nápoje, potraviny, cucavé bonbony, často se značným obsahem organických kyselin – **citronové**, fosforečné (**pH i pod 2,0**) a vysokým obsahem **jednoduchých cukrů**,
- Zbytky potravy,
- Alkohol, cigarety,
- Látky obsažené v přípravcích ústní hygieny (abraziva a **tenzidy** zubních past), **fluoridy**,
- Látky s **desinfekčními účinky** – **chlorhexidin**,
- **Peroxidy** a aditiva obsažené v bělicích gelech,
- Léky (roztoky acylpyrinu), multivitaminové přípravky....

Mechanická zatížení

- Žvýkací síly **100, ale i 400 N**, které zatěžují rekonstrukční materiály v tlaku, tahu, ohybu a smyku. Na hrbolech a v bodech kontaktu vyvolávají tlakové zatížení v rozsahu 50, ale i více než 200 MPa,
- Zatížení při kousání cizích těles (dýmka, tužky, nehty...),
- Síly působící při čištění zubů.

Působením prostředí ústní dutiny a mechanických zatížení dochází ke „**stárnutí**“ degradaci vlastností rekonstrukčních materiálů:

- **Chemickými procesy (koroze)** - oxidace (kovy), hydrolýza, štěpení řetězců polymerních složek..),
- **Fyzikálními procesy - sorpcí vody, rozpouštěním,**
- **Mechanickým porušením** - ztráta/úbytek hmoty **abrazí**, frakturou/lomem.

Tyto procesy **působí většinou současně a tím urychlují degradaci materiálu.**

Důsledky stárnutí rekonstrukčních materiálů:

- Pokles mechanické odolnosti,
- Ztráta **anatomického** tvaru, **fraktura** rekonstrukce, **selhání** okrajového uzávěru,
- Zhoršení **estetických** vlastností,
- **Uvolňování složek materiálů a jejich korozních produktů** do organismu.

Základní pojmy:

1. Koroze

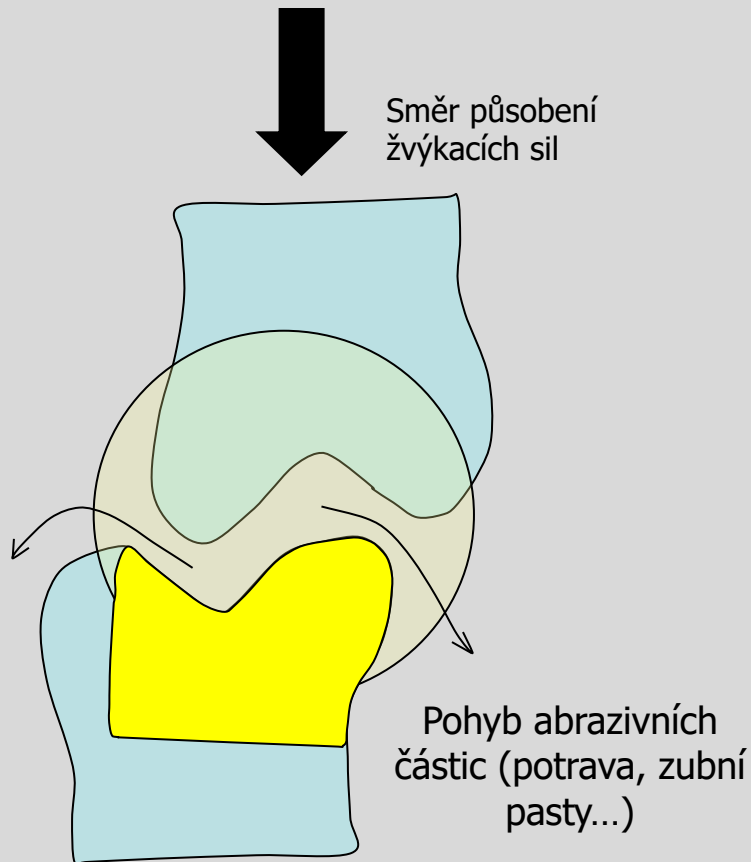
Napadení rekonstrukčních materiálů v ústní dutině chemicky nebo elektrochemicky, vedoucí ke zhoršení/degradaci jejich vlastností.

2. Mechanické porušení - **Abraze a atrice**

„Obrus“ okluzních ploch, ale i aproximálních ploch vlivem mikropohybů zubů v periodontiu.

1. Interakce 3 těles (three-body wear):

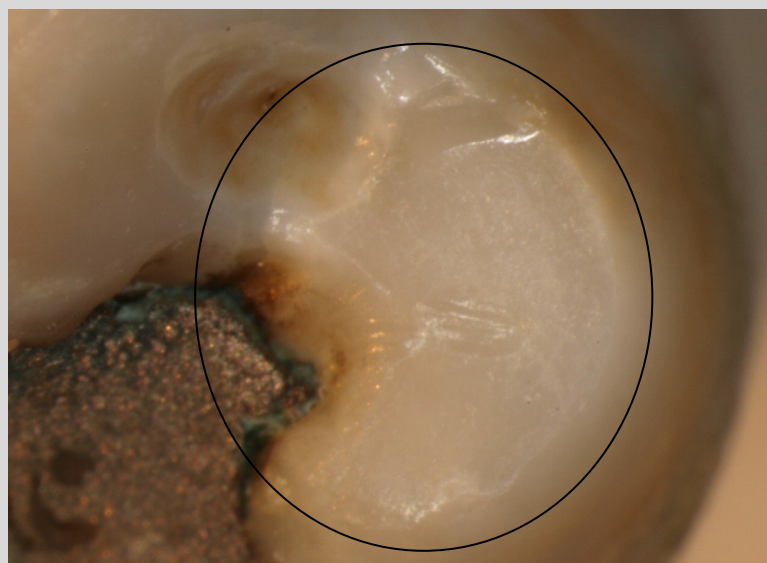
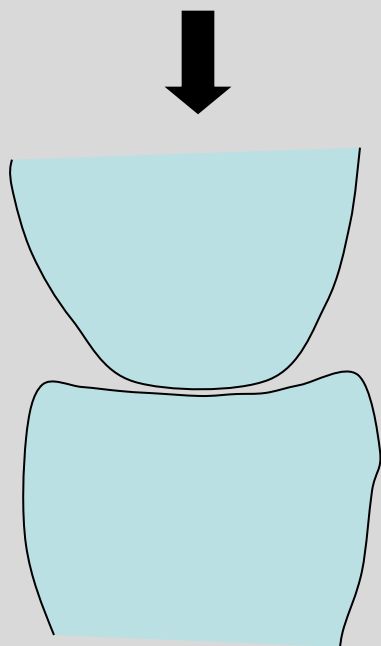
např. výplň - abrazivní částice - antagonista



abrazivní částice:
potrava, zubní pasta
druhé těleso - i vlákna
zubního kartáčku

2. Interakce 2 těles (two-body wear)-označovaná jako **atrice**:

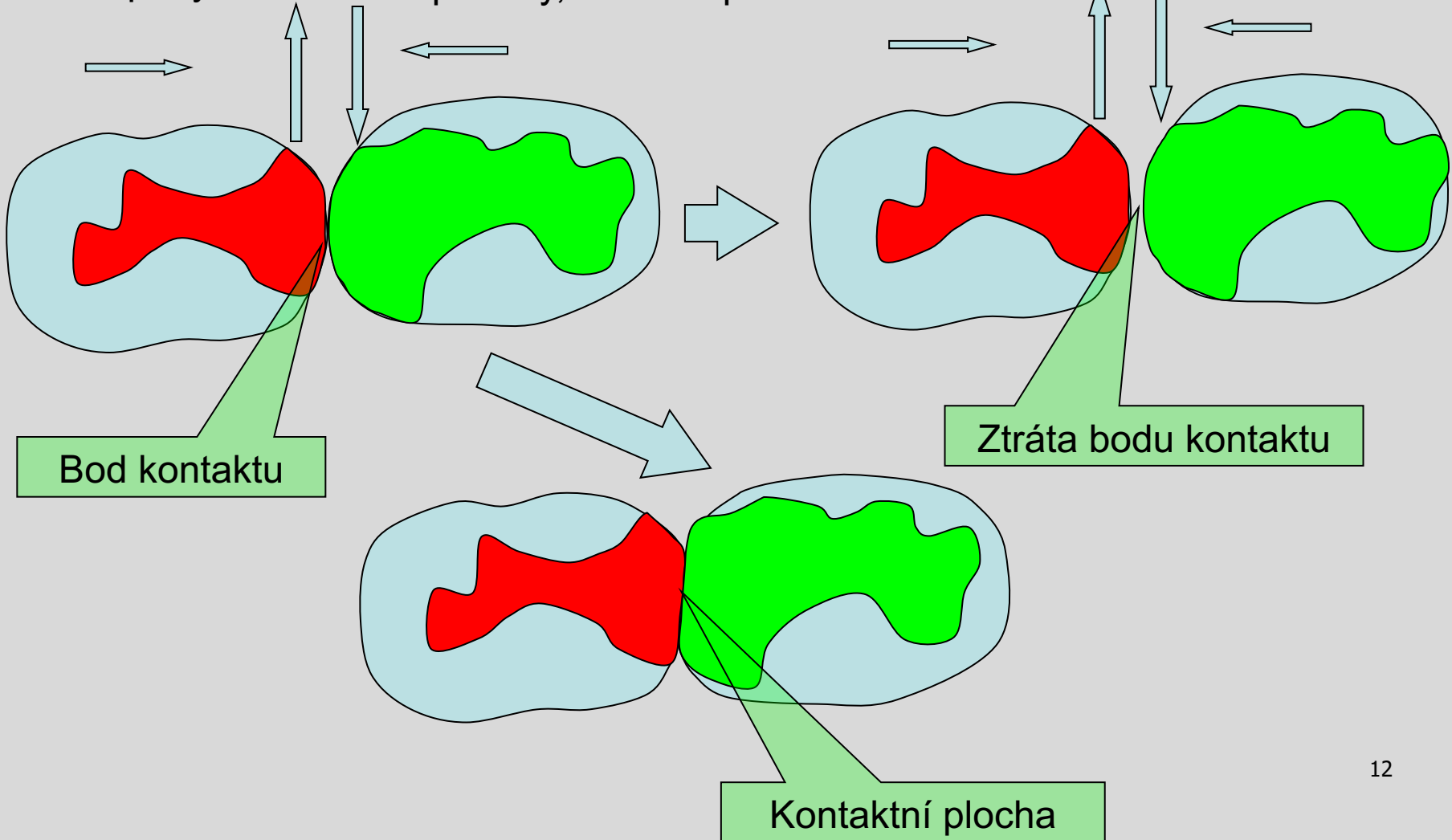
např. **povrch náhrady – antagonista** (výrazná zejména v důsledku bruxismu a zkříženého skusu)



Zřetelně ohraničená plocha, příklad -
atrice skloviny na okluzní ploše

Atrice aproximálních ploch:

Směr pohybů + částice potravy, zubních past.



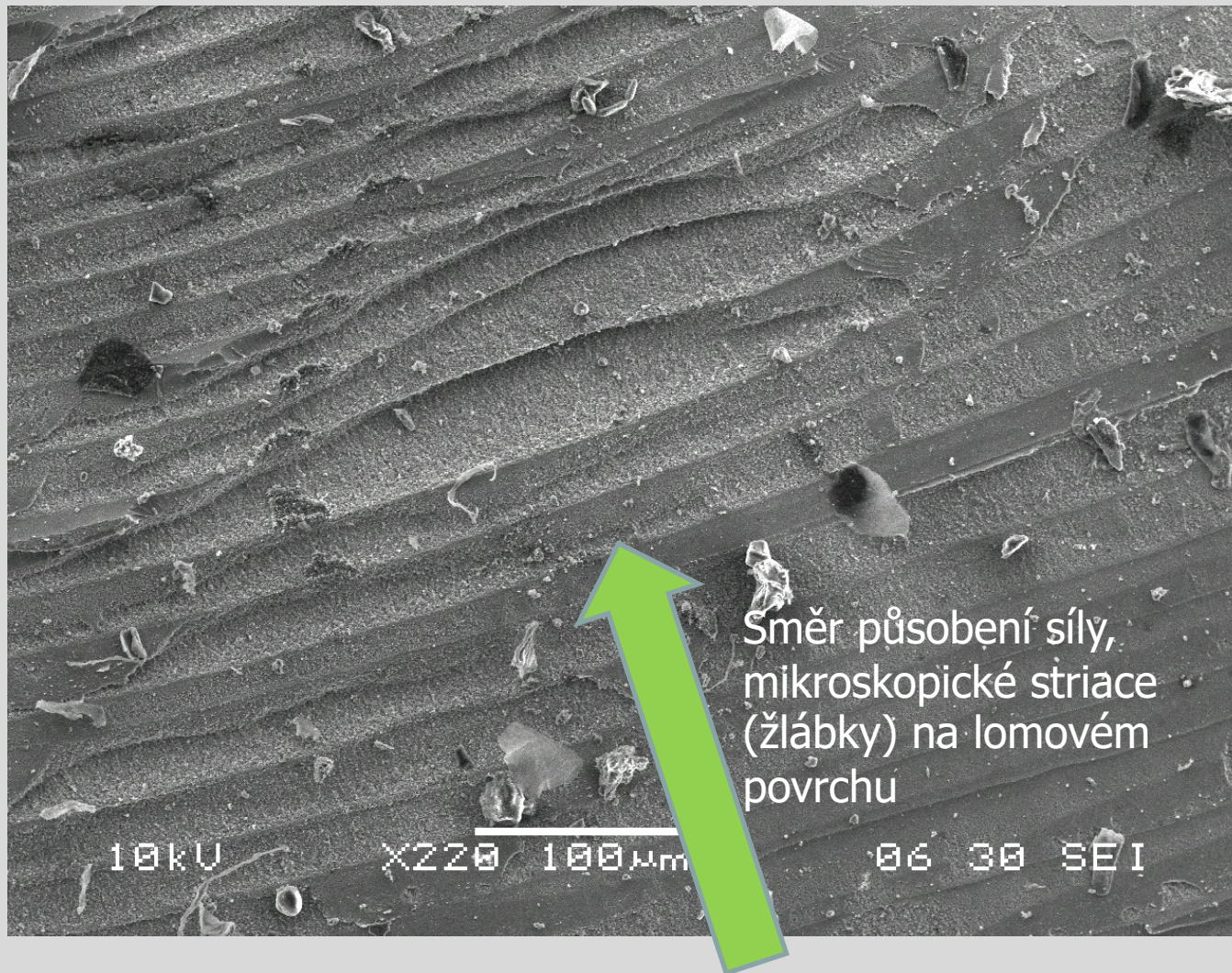
- Lom/fraktura

Většinou křehké materiály velmi citlivé na přítomnost defektů:

K porušení/prasknutí/lomu zubních materiálů dochází působením:

- **Náhodných** sil působících v okolí defektů - dutin, rýh, ostrých přechodů (stress raisers) převyšujících lokální **pevnost** materiálu,
- Dlouhodobým **cyklickým** působením **menších** sil iniciujících únavové trhliny a podporujících jejich růst (**únava**-fatigue).¹³

- Lom/fraktura



Stárnutí kompozitních materiálů

Heterogenní materiály složené z **polymerní matrice** a **částicového plniva** nebo **vláknové výztuže**.

Hlavní složky částicových kompozitů:

- Matrice (matrix),
- Plnivo (fillers),
- Vazebná činidla (coupling agents).

Funkce jednotlivých částí:

Matrice - přenáší mechanické zatížení na vyztužující částice,

- chrání plnivo před poškozením vnějším prostředím.

Plnivo - „nese“ zatížení působící na kompozit.

Vazebná činidla - zprostředkují přenos sil z matrice na plnivo,

- usnadňují rozptýlení plniva v monomerech.

Složení matrice: monomery (Bis-GMA, UDMA, EGDMA, TEGDMA, HDDMA, iniciátory, inhibitory....

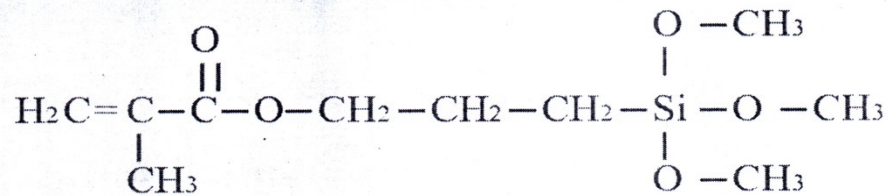
Fotoiniciátory: Nejčastěji kafrchinon, ale i PPD, acylfosfinoxidy...

Aminy (koiniciátory-zdroj volných radikálů):
(N,N'-dimetylamino)etylbenzoát (EDMAB), N,N'-dimetylamino-ethylmetakrylát (DMAEMA).

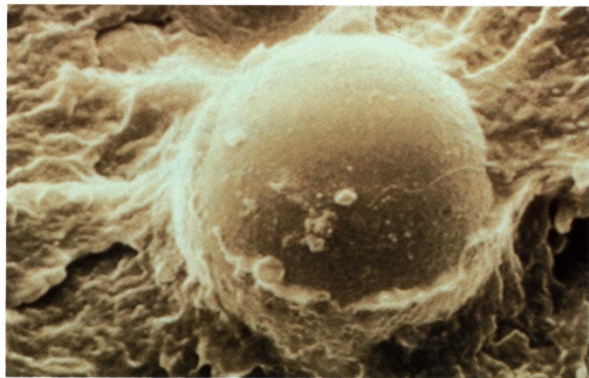
Inhibitory polymerace: HQ, 4-MF, BHT.

Plnivo: silanizací upravené Ba-Sr sklo, Zr syntetické sklo (Zr-silica), YbF₃, pyrogenní SiO₂ (silica)...

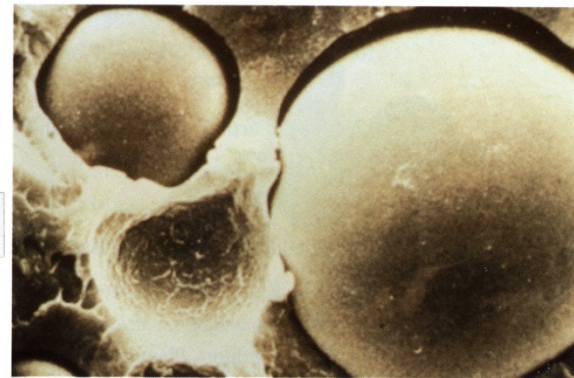
Vazebná činidla: silany



γ -metakryl-oxypopyltrimetoxysilan (A 174)



Upravený povrch



Neupravený povrch

1. Koroze kompozitních materiálů

Koroze kompozitních materiálů zahrnuje degradaci **polymerní matrice**, porušení **vazby plnivo-matrice** a degradaci/rozklad **částic** plniva kompozitů.

Závisí zejména na na **rychlosti difuze** vody do struktury kompozitu, jež je funkcí **složení** (typ monomeru, **obsahu plniva** a **stupně polymerace**) matrice kompozitu.

Je urychlována přítomností defektů (trhlin, dutiny, pory).

1. Koroze kompozitních materiálů



A. Degradace polymerní matrice

Její rychlost a rozsah závisí především na stupni polymerace – čím je větší, tím vyšší je tvrdost matrice a nižší rychlost difuze vody do její struktury.

Důsledky difuze vody do polymerní matrice:

- Uvolňování **nezreagovaných**, tj. volných **monomerů**, složek **iniciačního** systému a dalších látek obsažených v jejich formulaci,
- Uvolňování produktů **hydrolytického rozkladu** monomerů a polymerů (rozklad esterové vazby) - **alkoholů, methakrylové/akrylové/trimelitové kyseliny, bisfenolu A** (z bis-GMA, bis-EMA) a **dalších** látek,

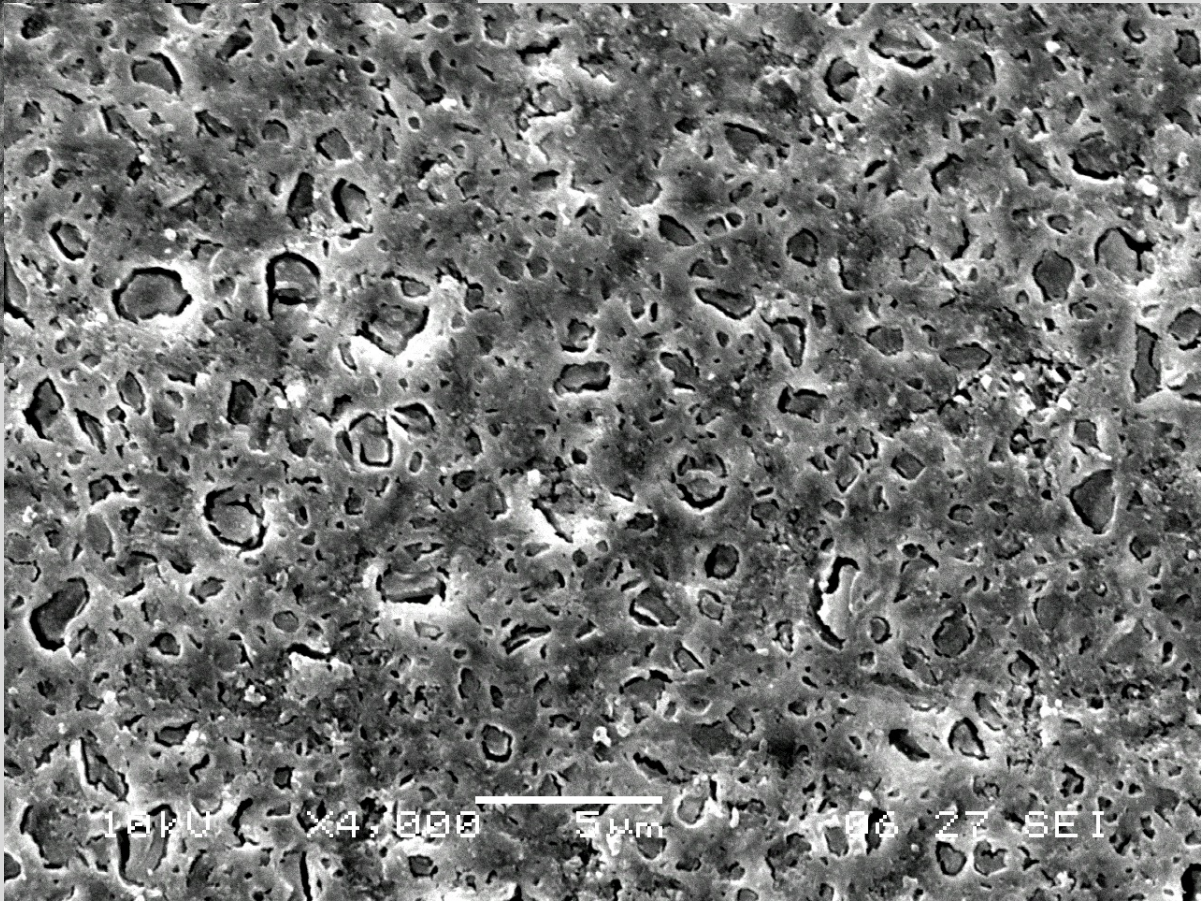
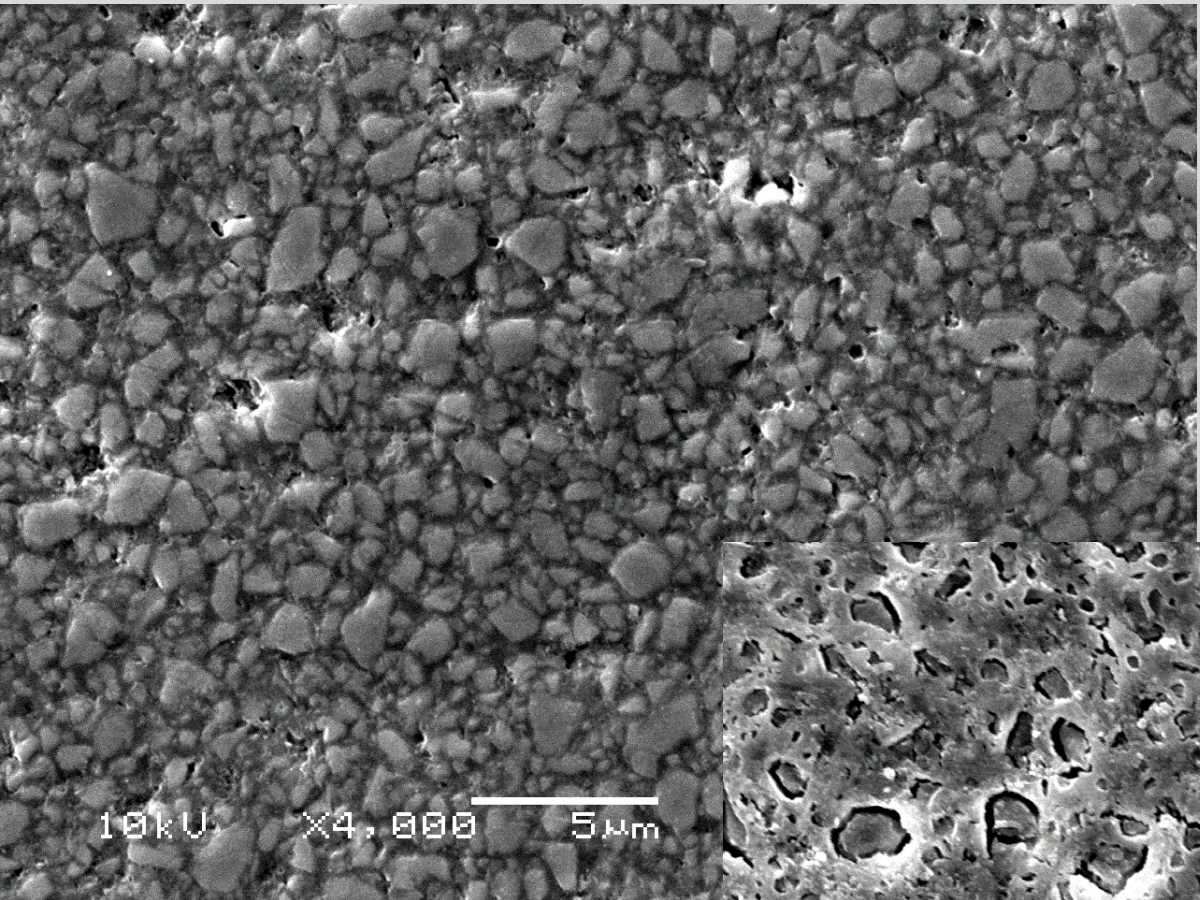
- Změkčení/**plastifikace** polymerní matrice vodou
 - pokles **pevnosti a mechanické** odolnosti kompozitu, zvýšení náchylnosti **k abrazi**.

Degradace polymerní matrice může být iniciována i **tepelným zatížením** kompozitu při jeho intenzivním broušení a leštění bez chlazení vodou. Lokální teplota často přesahující **200°C** vede nejenom ke **štěpení polymerních řetězců**, ale i uvolňování nízkomolekulárních **rozkladných produktů**.

B. Degradace částic plniva

Hydrolytická degradace/rozpad křemičité struktury částic plniva na povrchu, ale i uvnitř kompozitu. Její **rychlost a rozsah** závisí zejména na **složení skla** a jeho povrchové **úpravě silany**.

- Průnik vody do struktury částic způsobuje:
 - **Uvolňování iontů** (Na, Ba, Sr, Zr, Yb, Si, ale i stop Ti, Pb, Co...) obsažených ve skle,
 - **Nárůst pH** v okolí částic na cca 9,0-9,5, v jehož důsledku je urychlen **rozklad křemičité** struktury skla (autokatalytický mechanismus),

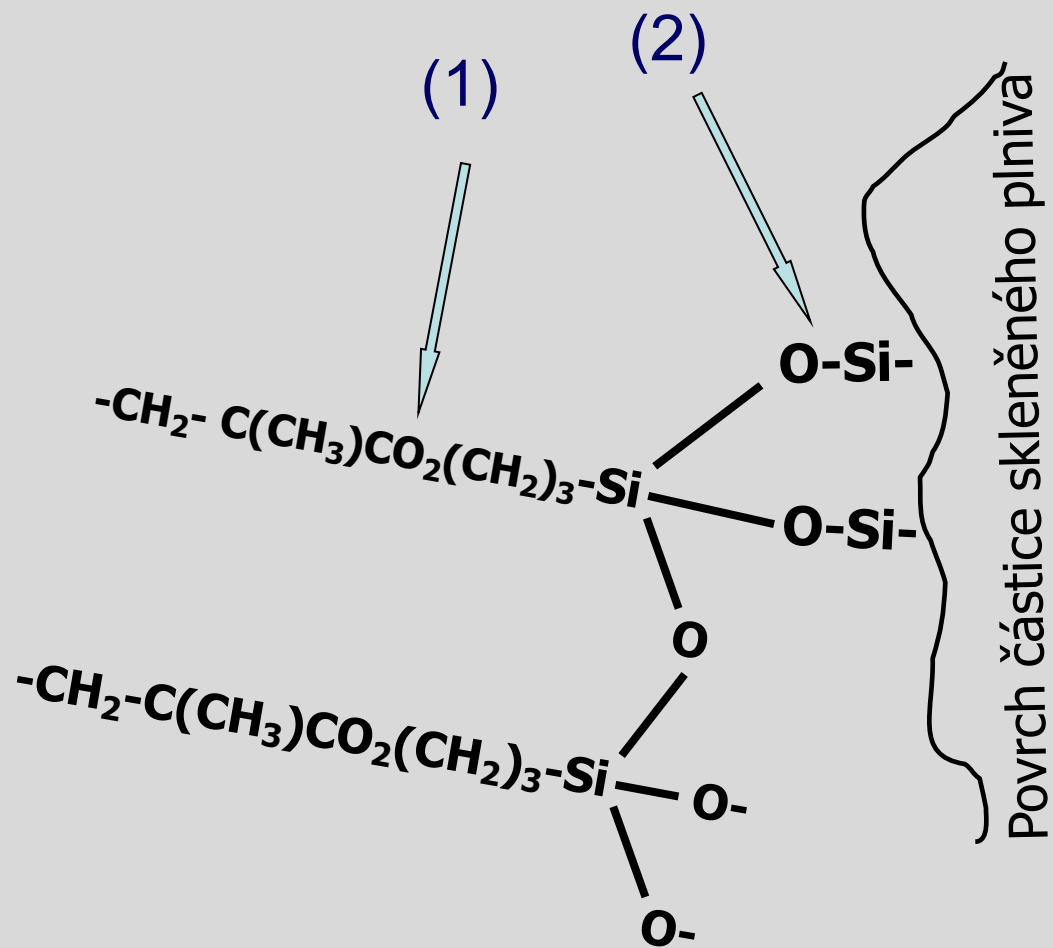


- **K rozkladu struktury** skleněného **plniva** může docházet i aplikací koncentrovaných kyselých fluoridačních gelů (**A**cidulated **P**hosphate **F**luoride, **APF** gely, $\text{pH} \sim 2,5-3,9$), a to reakcí **F⁻** iontů s **Si**.

C. Porušení vazby plnivo-matrice

Hydrolytická degradace:

1. Esterové vazby v molekule silanu (1),
2. Vazby Si-O-Si mezi povrchem skla a molekulami silanu (2).



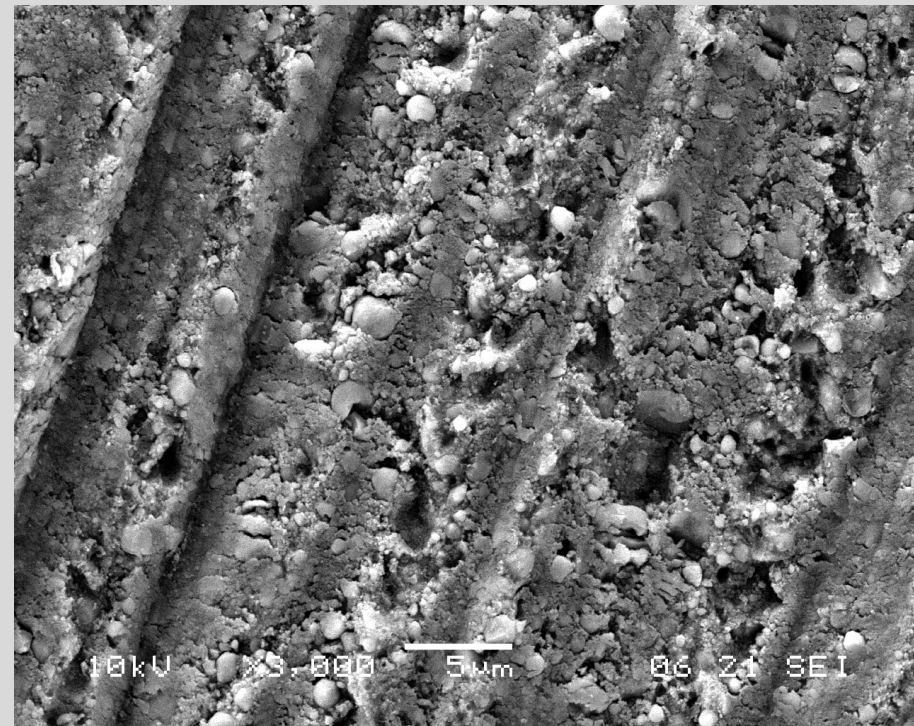
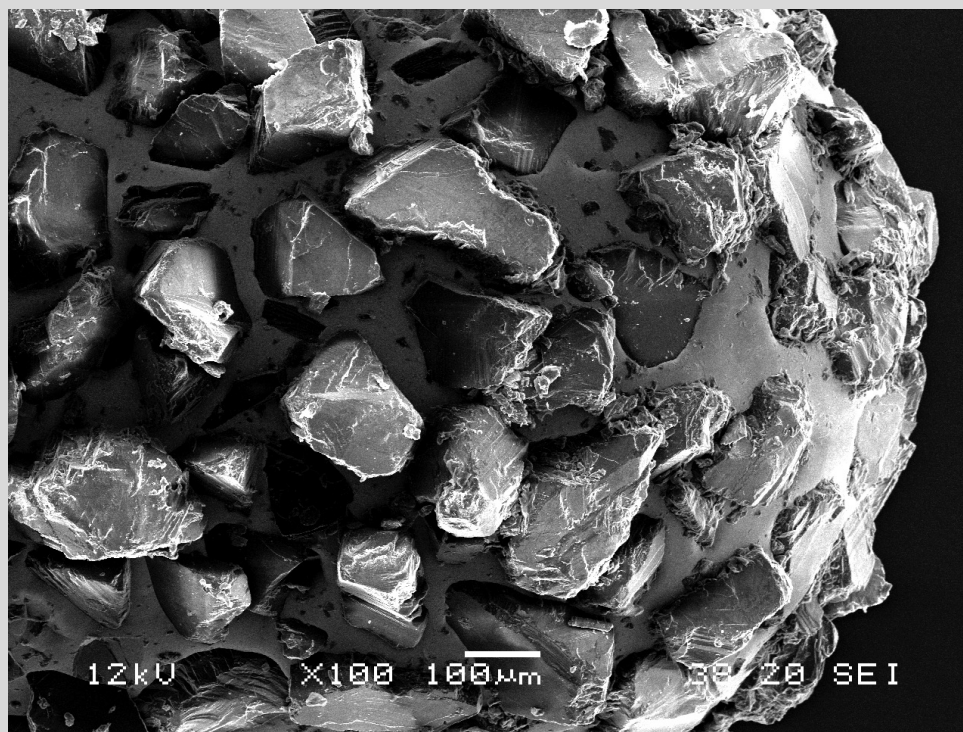
2. Pevnost kompozitních materiálů

Křehký materiál s nízkou odolností proti šíření lomu

I přes dostatečnou **pevnost v tlaku** (cca 350 MPa), problém činí **nižší pevnost v tahu** a **ohybu** (cca 120 MPa).

Kritickým faktorem je **přítomnost defektů** – bublin, **ostrých hran, rýh po broušení**, které iniciují porušení/frakturu lom kompozitu již **při zatíženích menších, než jeho deklarovaná pevnost.**

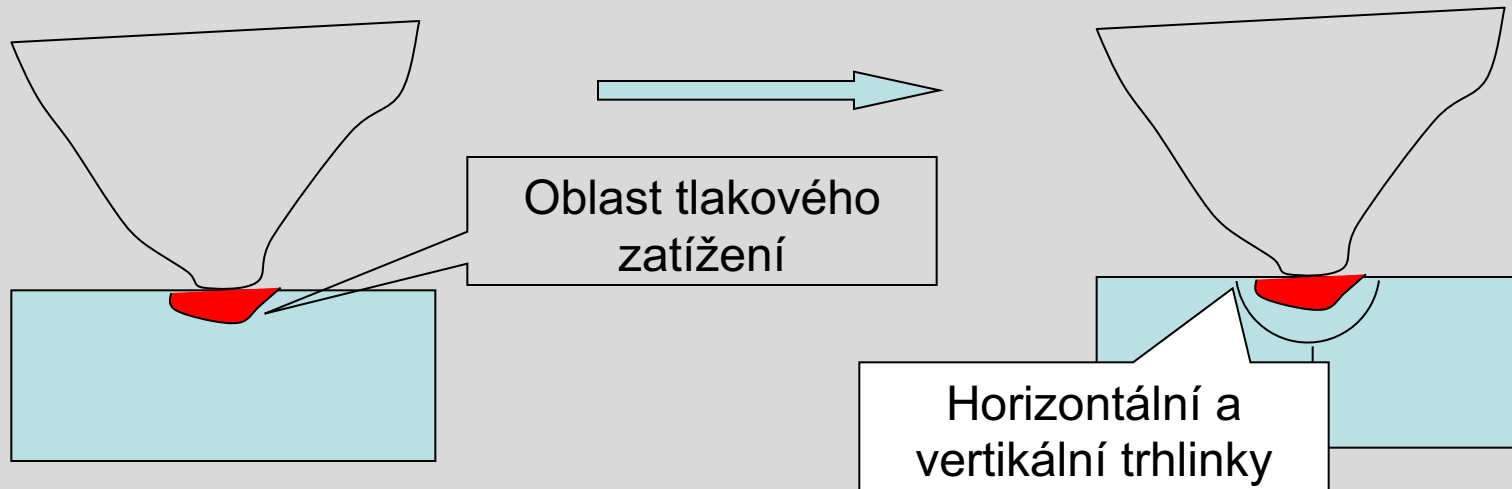
Typické **povrchové rýhy** a **mikrotrhliny** (cracks), vznikající broušením povrchu kompozitu **hrubými diamantovanými** nástroji. Tyto defekty působí jako **koncentrátory napětí** a **iniciují lomový proces**.

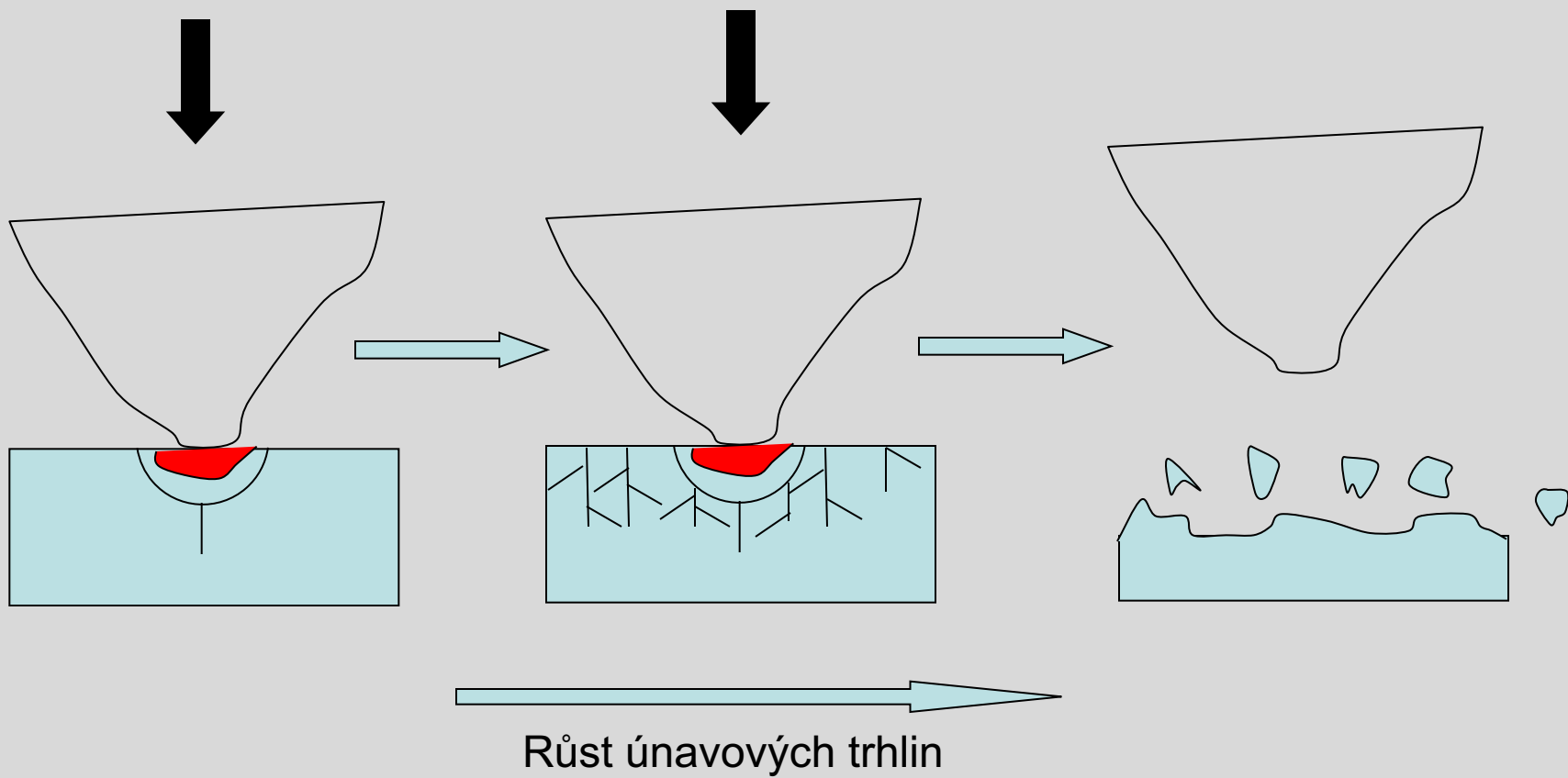


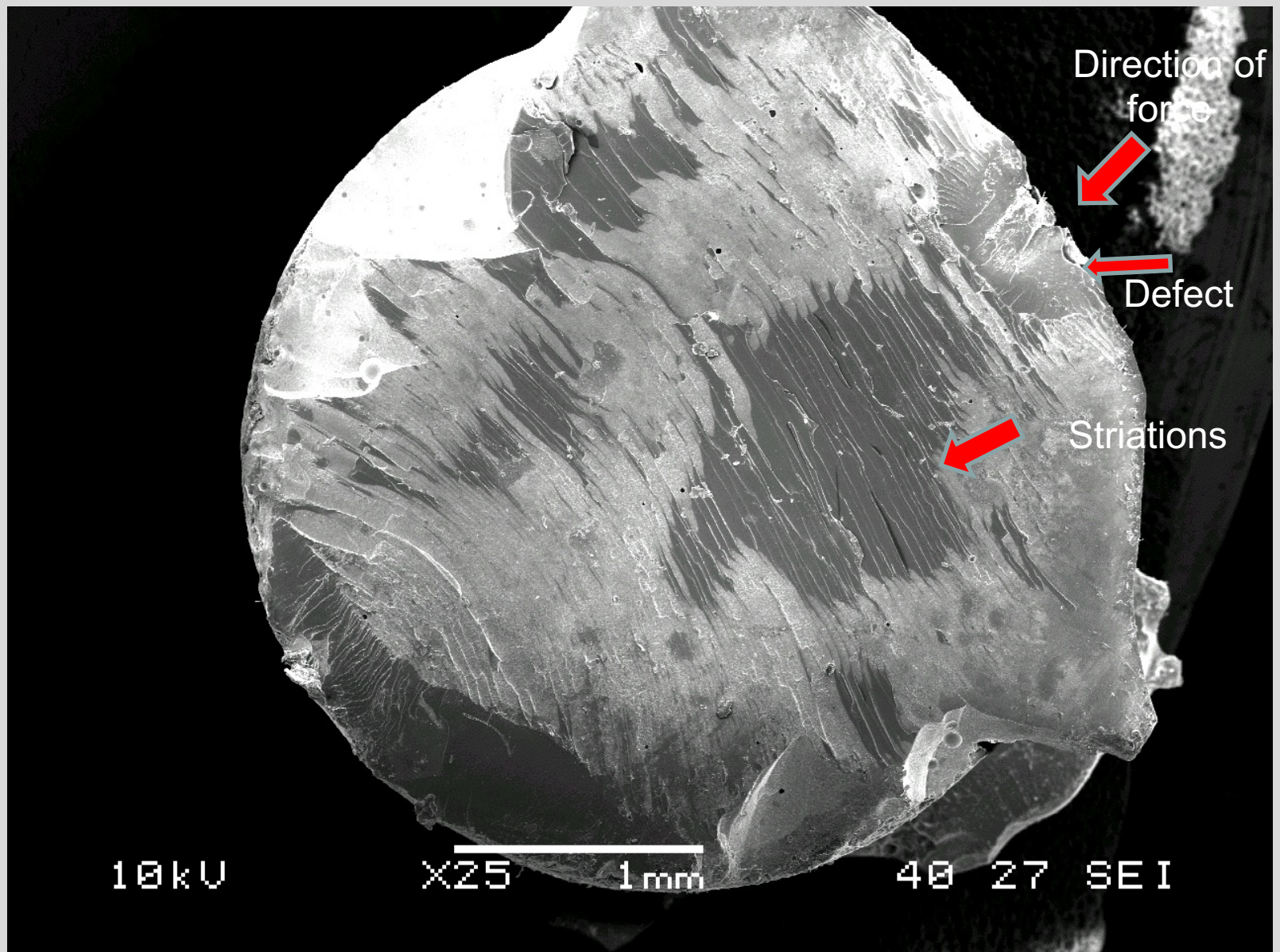
Povrch proto vždy zaleštit.

Odolnost proti únavě

Kontakt s antagonistou nebo tvrdými částicemi potravy, generuje lokální **tahové a tlakové pole**, které může iniciovat **vznik trhlin**. Cyklické zatěžování vede k růstu těchto trhlin a neočekávané fraktuře kompozitu **při malém zatížení**.







3. Abrazie kompozitních materiálů

Abrazie kompozitních materiálů vede ke zhoršení estetických vlastností a zachycování pigmentů způsobujících změnu zabarvení kompozitních rekonstrukcí.

Odolnost proti abrazi:

1. Zvyšuje se s tvrdostí povrchu kompozitu - stupněm naplnění,
2. Zvyšuje se se zmenšováním částic plniva,
3. Zvyšuje se s **tvrdostí matrice - se stupněm její polymerace/vytvrzení.**

Stárnutí sklo-ionomerních cementů (GIC)

Hlavní složky GIC:

- **Prášek:** částice fluoro-křemičitého skla s vysokým obsahem Ca (Sr, La-RTG), Al, P, F ionty, často s přidavkem namleté, **vysušené polykyseliny**.
- **Tekutina:** roztok 25-40 % poly(itakonové), akrylové, maleinové kyseliny a jejich kopolymerů, kyselina vinná, polykyseliny s naroubovanými metakrylátovými skupinami s dvojnými vazbami, složky iniciačního systému, HEMA a další monomery u hybridních typů.

1. Koroze GIC

Rozpustnost a sorpce - **vysoká** oproti kompozitním materiálům - důsledek síťování **iontovou** vazbou (klasické cementy), **přítomnosti iontů** (osmotický efekt) a **přítomnosti vody** v matrici cementu.

Průnik a sorpce vody způsobují:

1. Hydrolýzu částic skla cementu - **uvolňování** iontů **Ca, Al, Si, Sr** a dalších, zejména při nízkém **pH** (již okolo **4,5**). Korozně nebezpečné jsou zejména **komplexotvorné kyseliny**, např. kyselina **citronová**.

2. **Vymývání volných** – nezreagovaných **monomerů**, oligomerních kyselin, složek iniciačních systémů použitých při výrobě polykyselin a dalších přítomných látek a **jejich hydrolytických** produktů.

3. **U hybridních typů vymývání:**

- **HEMA** a dalších monomerů (síťovadla typu **TEGDMA, EGDMA....**),
- složek **fotoiniciačního systému**: CQ, acylfosfinoxidy, aminy, inhibitory....,
- Jejich reakčních a degradačních produktů.

2. Abraze a pevnost GIC

V důsledku **menší pevnosti** a vysoké **křehkosti** **výrazná abraze**. Závisí významně **na typu**, složení a **dodržení mísícího poměru**. U ručně míchaných na **přítomnosti** vmíchaných vzduchových **bublinek** (defekty).

Degradace GIC výrazně závisí na maturaci cementu – vyšší v prvních dnech a týdnech po aplikaci. **Proto je důležité chránit povrch GIC po zhotovení ochranným lakem.**

Stárnutí zubních amalgámů

1. Konvenční amalgámy

Typické celkové složení slitiny: 65 % Ag, cca 25 % Sn, do 6 % Cu, do 2 % Zn, do 3 % Hg.

Sn – zlepšuje mechanické vlastnosti, prodlužuje zpracovatelnost,

Cu – zlepšuje zpracovatelnost (pevnost a tvrdost Ag/Sn) slitiny a korozní odolnost amalgámu,

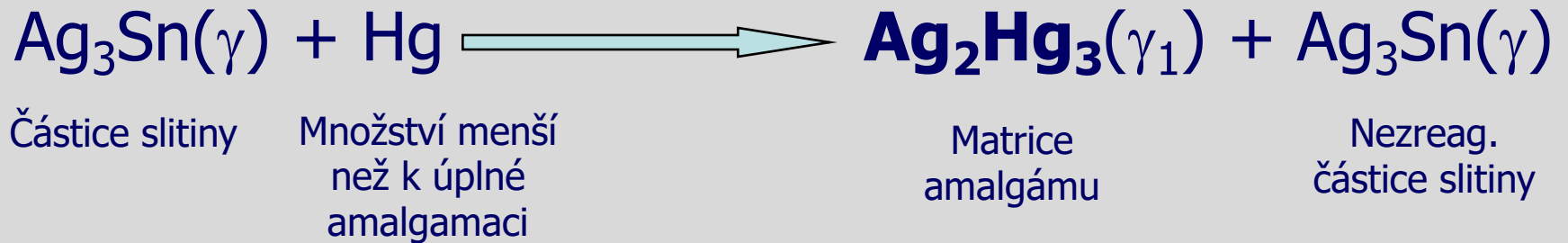
Zn – odstraňuje nečistoty při výrobě slitiny, zlepšuje plasticitu, ale zvyšuje expanzi amalgámu,

Hg – předamalgamace, urychluje tuhnutí.

Hlavní fáze slitiny: **Ag₃Sn(γ)** + Cu₃Sn
majoritní minoritní

Tuhnutí konvenčních amalgámů:

Reakce stříbra ze slitiny



Reakce cínu ze slitiny



Tvoří až 10 % objemu amalgámu, **měkká fáze, náchylná ke KOROZI**

2. Amalgámy s vysokým obsahem mědi (non γ_2)

Typické složení: 40-60 % Ag, 12-30 % Cu, 27-30 % Sn

a) Směsné „blended/admix/dispersion“

Pilinové částice z nízkoměďnaté slitiny Ag_3Sn

Směs se sférickými částicemi eut. slitiny Ag_3Cu_2

b) Sférické částice Ag/Sn/Cu (jednosložkový/unicompositional)

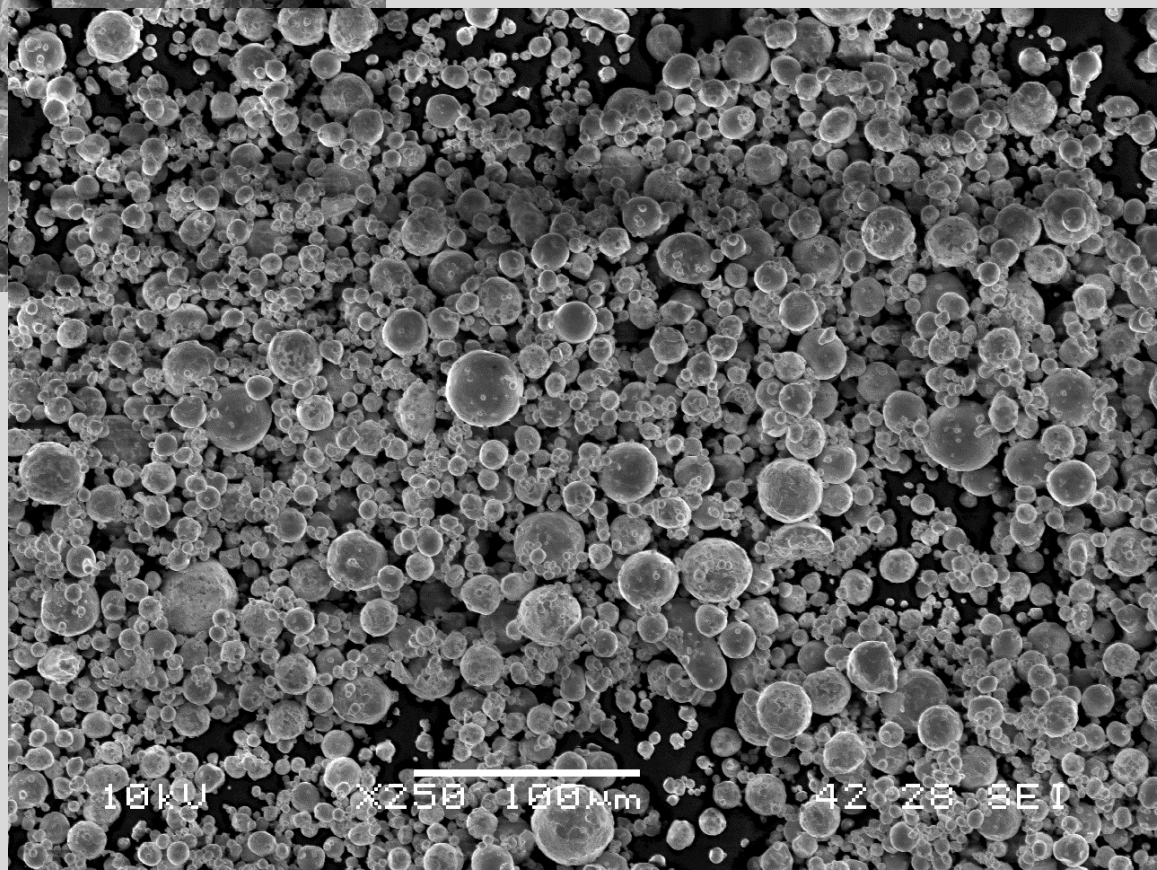
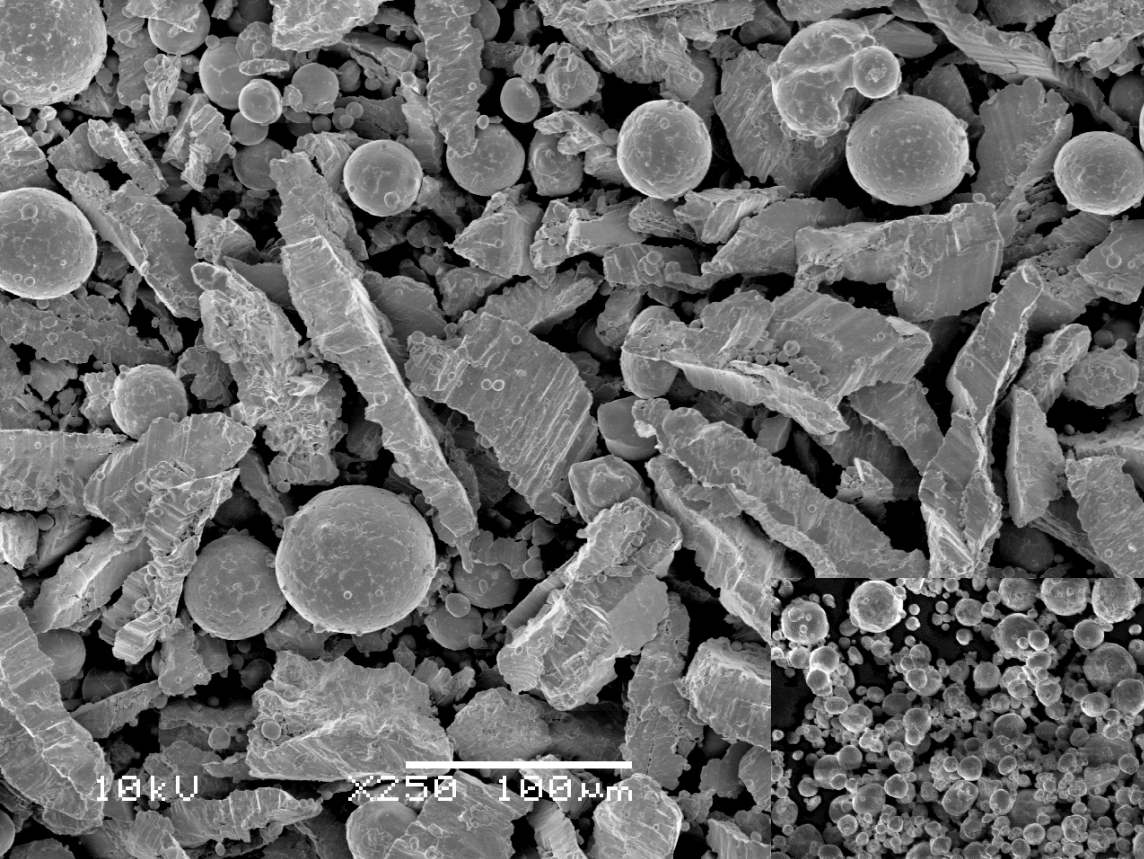
Příklad: tuhnutí „jednosložkového“ typu:



(částice slitiny s
fázemi Ag_3Sn a
 Cu_3Sn)



(velké množství malých částic fáze
 η_1 (odolných korozi) v matici γ_1)



1. Koroze amalgámů

Fáze **Ag₂Hg₃(γ_1)** – stabilní,

Stabilní v ústní dutině jsou i částice fází **Ag₃Sn(γ)**
a Cu₃Sn.

- **U nízkoměd'natých** amalgámů se povrch málo odolné fáze **Sn₈Hg(γ_2)** pokrývá pasivační vrstvou SnO₂ ale:

tato vrstva má **nízkou pevnost** a díky tomu se snadno z povrchu amalgámové výplně **odstraní** abrazí za vzniku **Sn-oxychloridů a SnO/SnO₂,** chloridy, oxidy, sulfidy **Hg.**

Ve struktuře amalgámu může být i **volná rtuť**, která se z povrchu výplně uvolňuje odpařováním.

Poznámka: částice amalgámu a Hg byly nalezeny i ve **sklovině, dentinu i pulpě**, nebo jako pigmentace "**amalgam tattoo**" (tetováž, tetování) měkkých tkání v okolí amalgámových výplní.

- **U vysokoměd'natých** amalgámů má fáze **$\text{Cu}_6\text{Sn}_5(\eta_1)$** vyšší **chemickou** odolnost, než fáze **$\text{Sn}_8\text{Hg}(\gamma_2)$** . Mezi jejími korozními produkty se vyskytují především soli $(\text{Cl})\text{Cu}$.

Galvanická koroze

V přítomnosti **dvou odlišných kovů/slitin** v ústní dutině nebo jejich **přímým** kontaktem vzniká **galvanický článek**.

Amalgám obvykle **anoda** (méně ušlechtilý) – **roz-
pouští** se a to v přítomnosti **ušlechtilých** kovů (Au, Ag, Pd), ale i **obecných** kovů (Ni-Cr slitin).

Galvanický článek vzniká i při rozdílném **složení elektrolytu**:

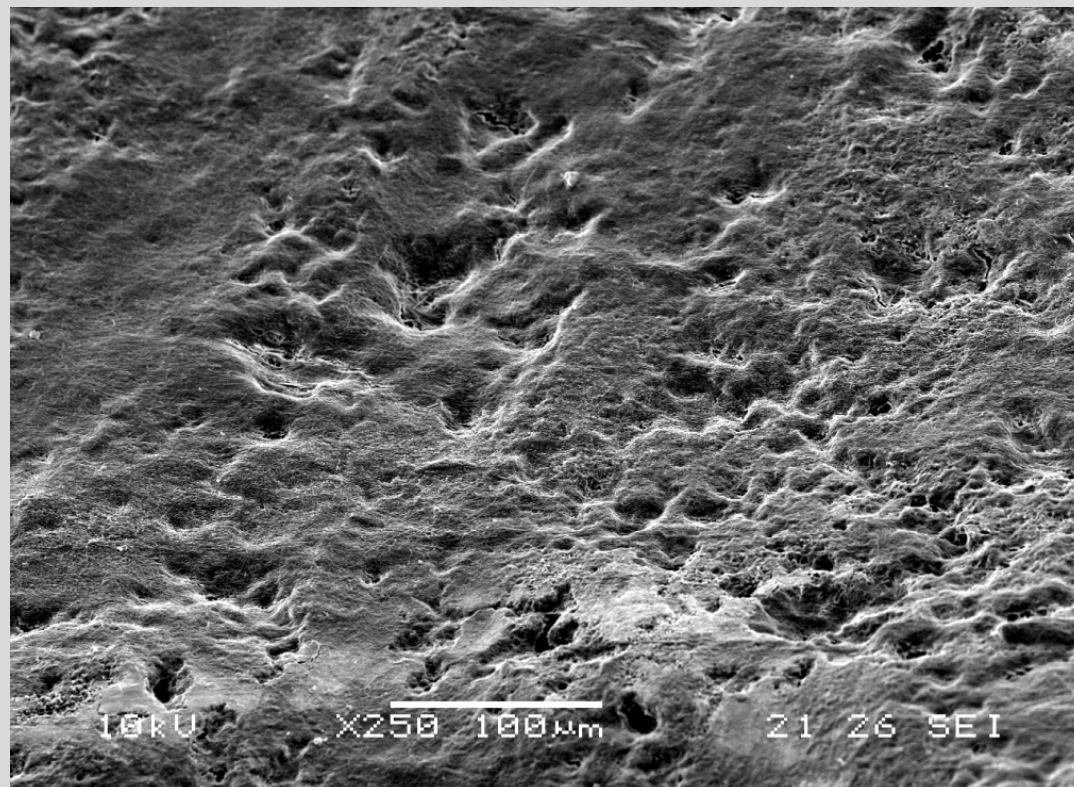
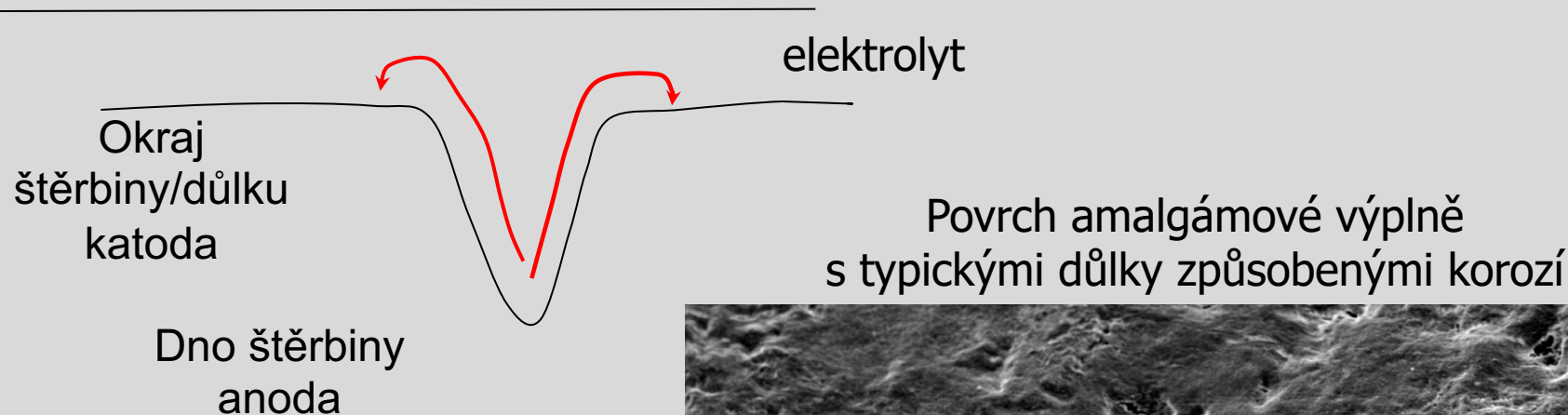
1. Mezi **stěnou** amalgámové výplně a **okluzním povrchem** výplně - přispívá k rychlejší korozi amalgámů na **rozhraní kavita-výplň**.
2. Při rozdílném složení elektrolytu v **aproximálním** prostoru se zbytky plaku, potravy atd. proti **volným plochám výplně** v kontaktu se slinou.

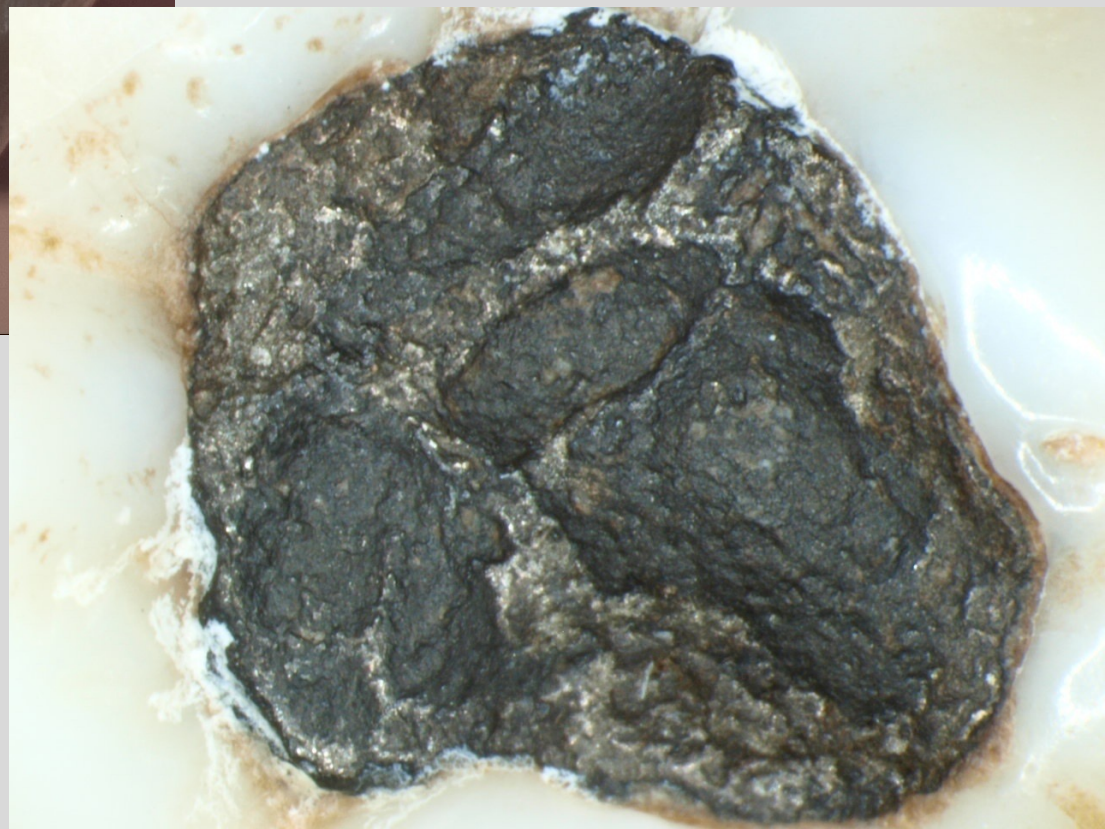
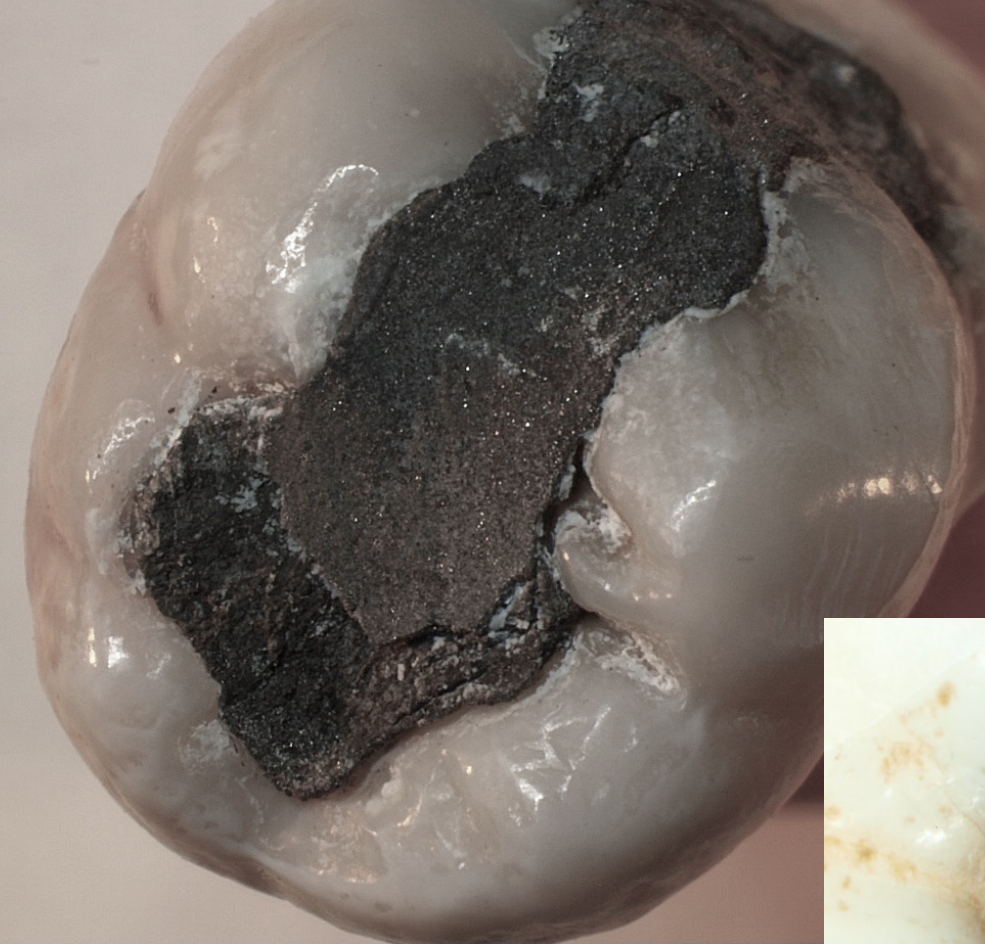
Projevy koroze amalgámů:

1. **Ztráta lesku a ztmavnutí** „tarnishing“ povrchu amalgámu reakcí se sulfidy v přítomnosti bakterií.
2. **Rozpouštění** zrn **málo odolných** fází na povrchu amalgámových výplní, čímž dochází k **bodové/důlkové** korozi („dipping“). Jejím šířením do hloubky výplně vzniká **štěrbinová** koroze („crevice“).

Štěrbinová koroze se vyskytuje nejenom na okluzním povrchu, ale zejména na **rozhraní zubních tkání a výplní**, kde je v důsledku obtížné výměny elektrolytu ve štěrbině s vnějším prostředím (slinou), rozdílná koncentrace iontů.

Důlková a štěrbinová koroze





3. Korozí se **zvyšuje drsnost** povrchu amalgámu (snazší zachycení bakterií, zbytků potravy), **snižuje se tvrdost** povrchu, odolnost proti abrazi a **pevnost** amalgámu.

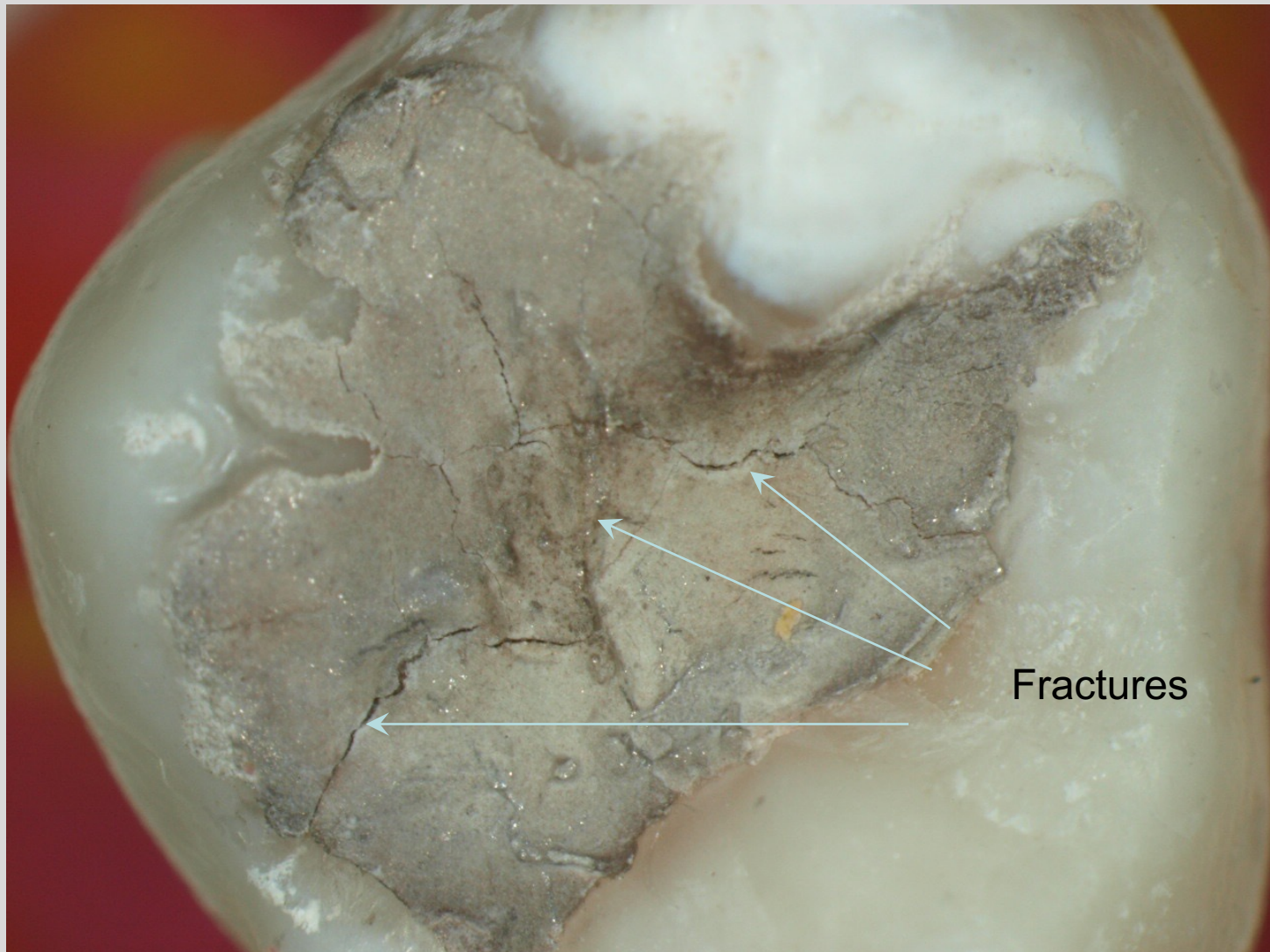
4. Do sliny a okolních tvrdých a měkkých tkání se **uvolňují** korozní produkty amalgámu obsahující ionty (Hg, Ag, Sn, Cu, Zn a další).

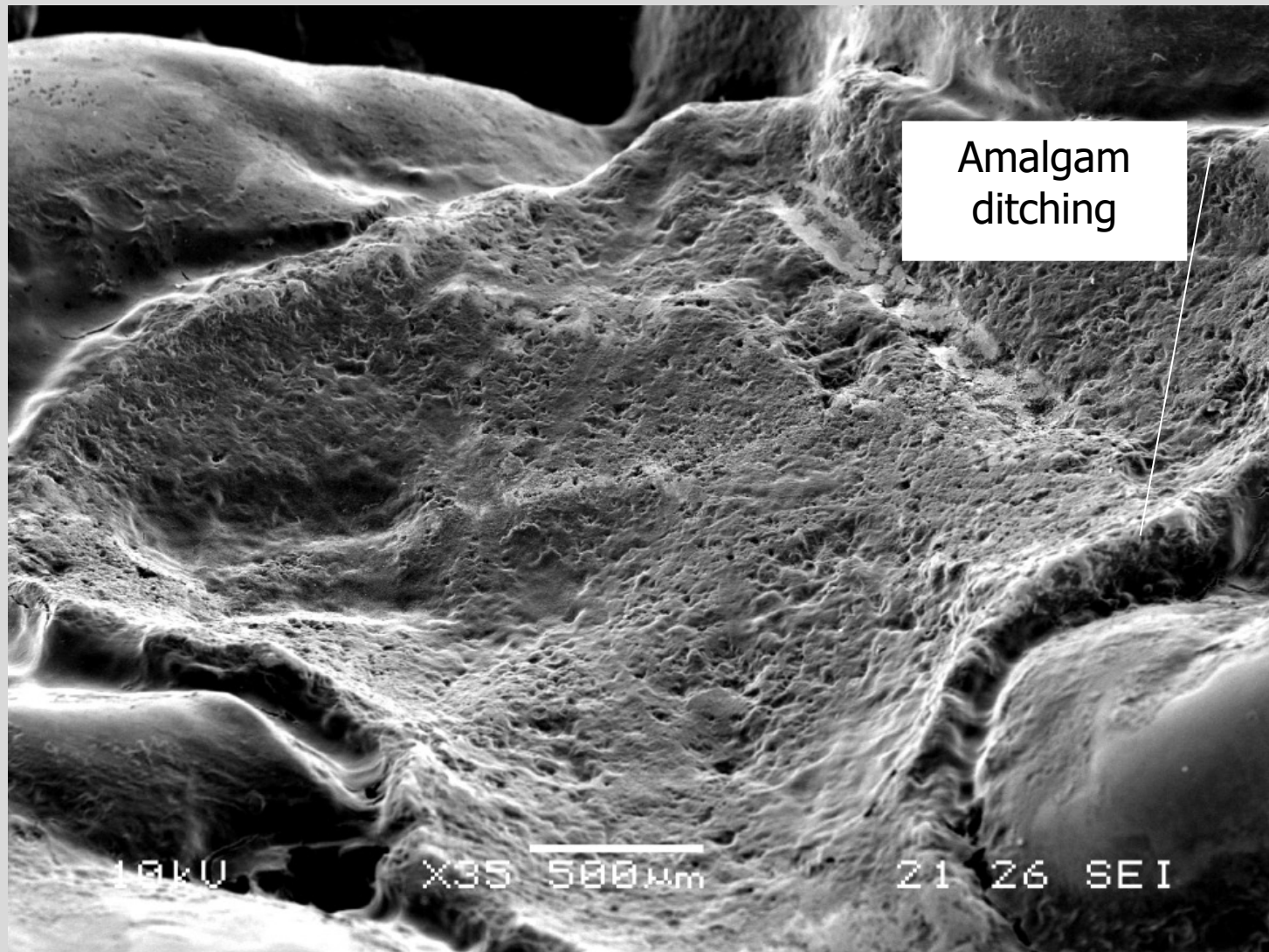
Pro minimalizaci koroze amalgámů je doporučováno jejich vyleštění.

Projevem vzniku galvanických článků je **galvanismus** – generace elektrického proudu a urychlení rozpadu amalgámu v přítomnosti jiných kovů - negativně vnímán pacienty.

Pevnost a abraze azubních amalgámů

1. V průběhu tuhnutí se zvyšuje podíl fáze $\text{Ag}_2\text{Hg}_3(\gamma_1)$
– zvýšení tvrdosti, pevnosti a odolnosti proti abrazi (hodiny, dny), ale zvyšuje se křehkost,
2. Po úplném ztuhnutí mají vyšší pevnost a odolnost abrazi než kompozity a GIC,
3. V důsledku krípu může docházet k „vyzdvižení“ okrajů amalgámových výplní nad úroveň okolních tkání (ditching-marginální diskrepance), vytváří podmínky pro zachycování zbytků potravy a usazování plaku,
4. Galvanická koroze vede ke vzniku hlubokých trhlin s dopadem na pevnost amalgámu.





Srovnání vybraných mechanických vlastností

Materiál	Pevnost v tlaku [MPa]	Pevnost v ohybu [MPa]	Tvrdost ² [MPa]	Relativní abraze [%]
Amalgám	380-420 ¹	120	100	100
Kompozit	280-350	120	50-80	200-300
GIC	200 ¹	40	20-30	500
Sklovina	384	-	310-360	50-80
Dentin	297	-	50-60	<sklovina

¹Měřeno po 7 dnech, ²tvrdost Knoop (Knoop hardness number).

Stárnutí keramických materiálů

Dvoufázová struktura – skelná matrice a krystalická fáze (převážně skelné keramické materiály, naplněné sklo-keramické materiály), nebo polykrystalická struktura bez skelné fáze.

Matrice – např. živcové sklo (KAlSi_3O_8)

Krystalická fáze:

Krystalická fáze		Pevnost v ohybu [MPa]
leucit	KAlSi_2O_6	60-150
alumina	Al_2O_3	300-600
lithiumdisilikát	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	300-500
spinel	MgAl_2O_4	400
Zirkonium oxid	ZrO_2	600-1000

1. Koroze keramických materiálů

- Obecně **výborná** odolnost proti působení vody, chemických látek a kyselin. V případě **APF** gelů a přípravků s vyšší koncentrací fluoridů, např. **SnF_2** – **napadení skelné živcové matrice** a uvolňování iontů z její struktury. Rozpouštění matrice vede ke **zvýšení drsnosti povrchu a narušení povrchové struktury** keramiky (zbarvování, akumulace plaku, nárůst abrazivity..).
- V přítomnosti **kyselých** nápojů dochází k **vyluhování** iontů Na, K, Mg, Y, Al, Ca, Li a dalších, byť v **menších koncentracích**, než u ostatních rekonstrukčních materiálů.

2. Pevnost a abraze keramických materiálů

Závisí zejména na:

1. **Podílu krystalické fáze - zvyšuje odolnost proti šíření trhlin.**
2. **Defektech** – vznikajících při výrobě bloků keramických materiálů pro CAD/CAM, zpracování v laboratoři – nedodržení pracovních postupů,
3. **Defektech** – dutinách, pórech, **ostrých hranách** po úpravách náhrady broušením a air-abrazí,

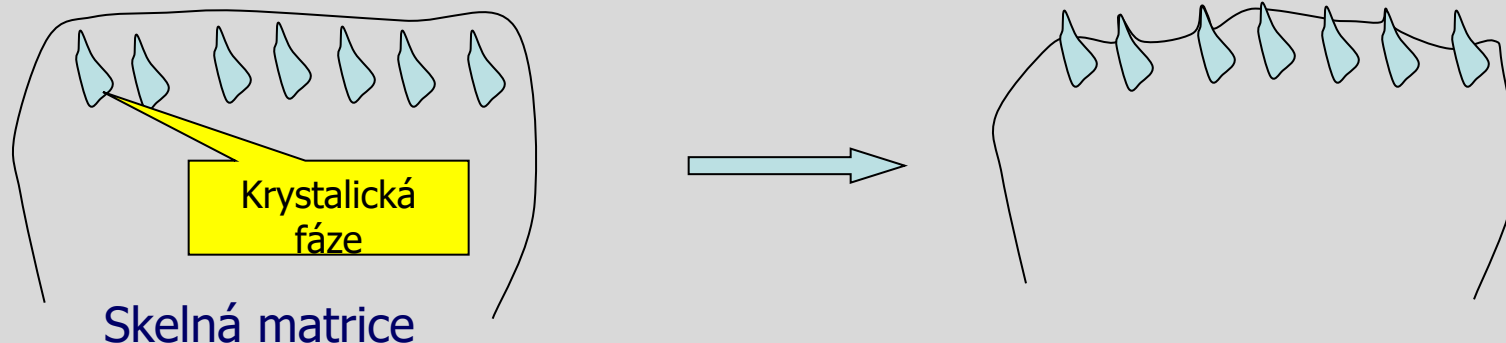
Působí jako koncentrátoři napětí a **iniciátory lomu.**

Odolnost proti abrazi

V důsledku **křehkého** chování **skelné matrice** je keramika náchylná k frakturám již při malém zatížení.

Drobné povrchové fraktury vedou k vylamování částí keramického materiálu, čímž zvyšují **drsnost** povrchu a jeho **abrazivní vlastnosti**. V důsledku toho lze u některých typů keramických materiálů pozorovat výraznou **abrazi** antagonisty.

Schéma odhalené krystalické

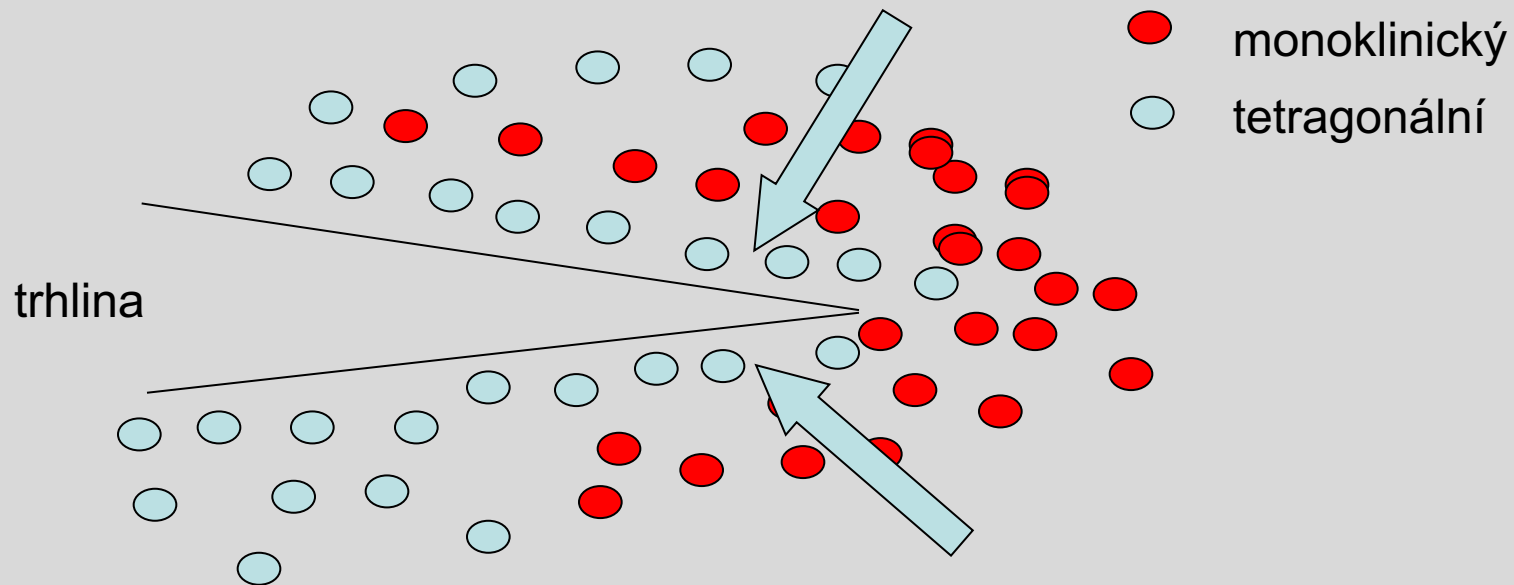


Stárnutí zirkoničité keramiky

ZrO_2 – monoklinický (m) do 1170°C
tetragonální (t) do 2370°C
kubický při vyšších teplotách

Transformace **tetragonální – monoklinický** (t-m) je spojena s nárůstem objemu (**expanzí**) o cca **4,5 %** - vyvolává tlakové pole – lze využít k zastavení **růstu trhlin**.

Transformace t-m je iniciována i **napět'ovým polem** v čele trhliny. Expanzí je generováno tlakové pole, které uzavírá rostoucí trhlínu a zastavuje její růst. Podmínkou je **stabilizace t** modifikace **za normální teploty - oxidy Y, Mg, Ca**.



Problém: transformace t-m nastává i při mechanickém zatížení **broušením, air-abrazí** a samovolně i v přítomnosti vody (**low temperature aging**) vždy se **zhoršením mechanické odolnosti** této keramiky.

Stárnutí protetických slitin

Klasifikace dentálních slitin

1. Slitiny s vysokým obsahem ušlechtilých kovů („high-noble alloys“),
2. Slitiny ušlechtilých kovů („noble alloys“),
3. Slitiny zejména obecných kovů („predominantly base metals“)

Slitiny s vysokým obsahem ušlechtilých kovů

Ušlechtilé kovy $\geq 60 \%$

Au $\geq 40 \%$

Au-Ag-Pt

Au-Cu-Ag-Pd-I

Au-Cu-Ag-Pd-II

Slitiny ušlechtilých kovů

Ušlechtilé kovy $\geq 25 \%$

Obsah Au obsah není specifikován

Au-Cu-Ag-Pd-III

Au-Ag-Pd-In

Pd-Cu-Ga

Ag-Pd

Slitiny zejména obecných kovů

Ušlechtilé kovy < 25 %

Na bázi kobaltu – kobaltové slitiny

Co $\geq$ 60 %

Cr $\geq$ 30 %

Příklady složení

Co-Cr-Mo-Si-Mn

Co-Cr-Mo-W-Si

Co-Cr-Mo-Ti

Cr a Mo zvyšují tvrdost

Na bázi niklu – niklové slitiny

Ni $\geq$ 60 %

Cr $\geq$ 20 %

Příklady složení

Ni-Cr-Mo-Si

Ni-Cu-Mo

Pro obsah niklu toxičtější a **alergizující**
vysoká teplota tání (1400 – 1600 °C)

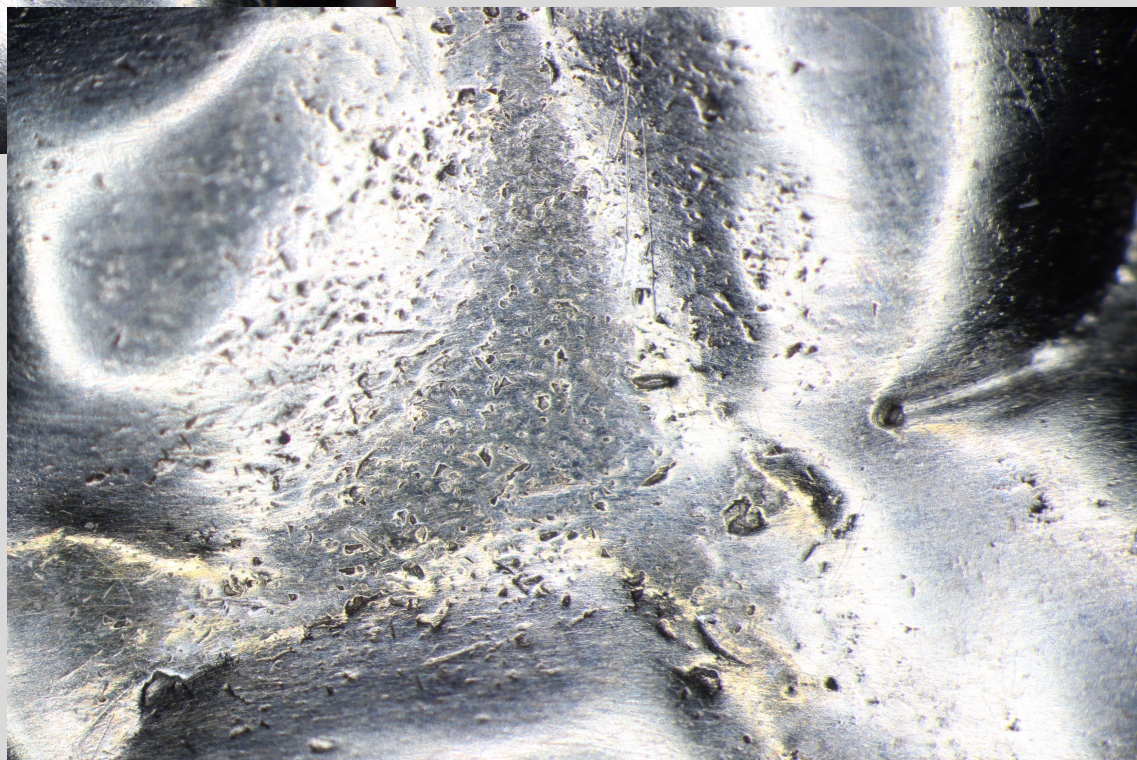
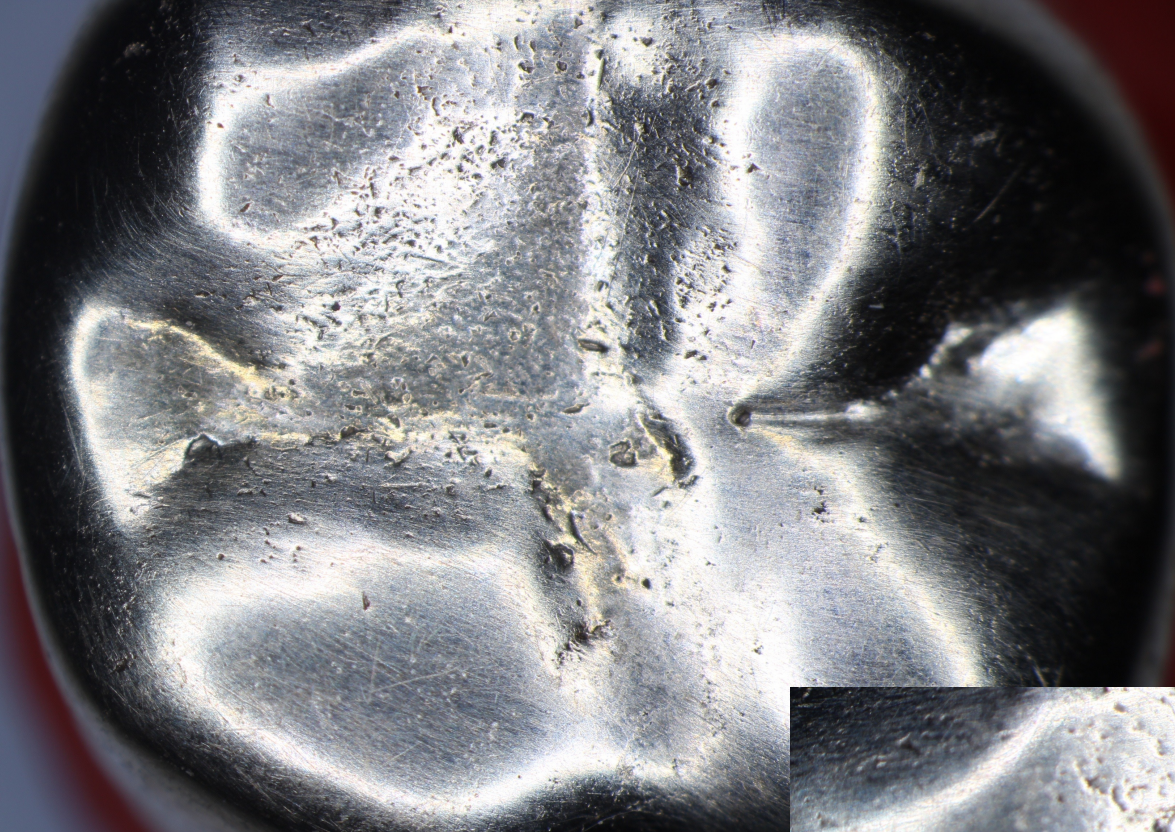
1. Koroze protetických slitin

Projevuje se obdobně jako u amalgámů **zmatovatěním** povrchu, **bodovou a štěrbinovou** korozí.

Galvanický článěk může vznikat i mezi **nečistotami** (zejména zbytky méně ušlechtilých kovů) v odlitku, či **rozdílů v jeho složení** na různých místech.

Koroze za napětí (stress corrosion)

Kombinací korozního prostředí a mechanického napětí může docházet k frakturám **slitiny**. Obzvláště při tváření za studena (ohýbání za normální teploty) vznikají ve struktuře takto namáhaných míst pnutí, která usnadňují anodickou oxidaci.



Faktory ovlivňující korozi slitin

Hlavními faktory jsou - složení slitiny (obsah neúšlechtilých kovů), způsob jejího zpracování (vnitřní struktura), povrchové vlastnosti slitiny (případná pasivace), **přítomnost dalších kovů v ústní dutině.**

Elektrochemická koroze slitin závisí na postavení konstitučních kovů v „elektrochemické řadě kovů“

- Kovy jsou seřazeny podle jejich elektrodového potenciálu (vzhledem k vodíkové elektrodě).

Kovy stojící **vlevo** od **H** jsou označovány jako **neušlechtilé** a **vpravo** stojící jako **ušlechtilé**.

- Kov stojící vlevo – **anoda**, oxiduje se a **rozpouští se**, kov stojící vpravo – **katoda** se redukuje, tj. **vylučuje se**.
- Množství uvolněných iontů nemusí vždy odpovídat koncentraci kovů ve slitině.

Elektrochemická řada kovů:

Li K Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Sn Pb H Cu Ag Hg Pt Au
 <- neušlechtilé kovy ušlechtilé kovy ->

Elektrochemická řada kovů s hodnotami elektrodových potenciálů proti vodíkové elektrodě.

Kov	Elektrochemický potenciál [V]
Ca	-2,9
Al	-1,7
Ti	-1,6
Zn	-0,8
Cr	-0,7
Fe	-0,4
Co	-0,3
Ni	-0,3
Sn	-0,1
H	0
Cu	+0,2
Ag	+0,8
Hg	+0,8
Pt	+1,2
Au	+1,5

Kovy s vysokými zápornými hodnotami (stojící vlevo od H) **jsou náchylné** ke korozi, kovy vpravo jsou odolnější.

Nežádoucí účinky koroze slitin

Rozpouštění a **uvolňování** iontů konstitučních **kovů** a jejich příměsí do organismu (alergizující účinek Ni, Cr, Pd...), **ztráta lesku a barvy**, nárůst **drsnoti** a snížení **mechanické odolnosti**.

Riziko může představovat i uvolňování částic slitiny do organismu abrazí nebo vdechováním jejich částic při úpravách broušením v laboratoři, či ordinaci.

Koroze Ti a Ti–slitin

Ti a Ti-slitiny vynikají korozní odolností v důsledku rychlé a spontánní reakce Ti povrchu s kyslíkem za tvorby oxidů Ti (zejména TiO_2). Tyto oxidy vytvářejí na povrchu Ti ochranou, **pasivační** vrstvu, díky níž **vzrůstá korozní odolnost** Ti a Ti-slitin na úroveň **korozní odolnosti ušlechtilých kovů**.

Pasivační vrstva o tloušťce 1 – 10 nm **vzniká** za normálních fyziologických podmínek již **během** několika **milisekund**.

Poškození pasivační vrstvy:

větším mechanickým zatížením, vzájemným **mikropohybem** v kontaktu s jinými tvrdými povrchy (vibrační koroze),

v kyselém prostředí, či při vyšší **koncentraci fluoridových** iontů.

Důsledkem je zpřístupnění povrchu Ti elektrolytům v ústní dutině, jeho koroze a rozpouštění (např. reakcí s chloridy) obdobnou rychlostí jako u obecných kovů.

Typy koroze Ti a Ti-slitin

- **Plošná/celková koroze** – ve velmi kyselém prostředí (kyselé potraviny a nápoje), přítomnost plaku a zánětlivých procesů může docházet k porušení pasivační vrstvy za vzniku **žlutě a fialově (TiCl_3)** zbarvených korozních produktů.

- **Štěrbínová koroze** – lokální koroze v místech štěrbin např. mezi fixturou a abutmentem či abutmentem a nástavbou. **V důsledku snížené koncentrace O_2** vznikají přednostně **chloridy Ti**, které hydrolyzují za uvolnění HCl. Pomalá výměna prostředí ve štěrbině s okolím vede k silně kyselému prostředí a rozpouštění Ti.
- **Vibrační koroze** – vzniká vzájemným vibračním /kmitavým pohybem (i mikropohybem v rozsahu μm i nm) mechanicky zatížených povrchů v kontaktu. Tento mikropohyb vede k porušení vrstvy TiO_2 a uvolňování částic Ti a TiO_2 , které působí jako abrazivum, dále urychlující proces koroze.

- **Korozní napadení fluoridovými ionty** – obsaženými v preventivních přípravcích (koncentrace 200-20 000 ppm F⁻). V přítomnosti zejména vyšších koncentrací F⁻ iontů dochází k porušení pasivační vrstvy. Tento efekt může být obzvláště výrazný při nízkém pH, např. vlivem aplikace **APF** gelů.

Galvanická koroze

V kontaktu s ušlechtilými kovy vystupují Ti a Ti-slity jako **anoda** (náchylné ke korozi), avšak jako **katoda** (odolné korozi) vzhledem k Fe a Ni-slitinám.

To znamená, že:

- Slitiny ušlechtilých kovů (**Au, Pd, Ag**), ale i **slitiny Co** jsou v kontaktu s Ti a Ti-slitinami **málo náchylné** ke galvanické korozi, zatímco **Ni-slitiny** korodují rychle.
- **Pasivační vrstva SnO_2** pokrývající povrch dentálních amalgámů je **méně odolná** než vrstva **TiO_2** , což vede v přítomnosti Ti a Ti-slitin k jejich korozi. Vysokoměďnaté amalgámy jsou odolnější galvanické korozi v přítomnosti Ti než nízkoměďnaté typy.

Mechanické vlastnosti a odolnost Ti a Ti-slitin

- **Fraktura/lom** dentálního implantátu je vzácná. Dojde-li však k jeho **koroznímu napadení** výrazně se **snižuje jejich pevnost a zvyšuje se riziko únavového lomu**.
- Nebezpečnější je tzv. **koroze za napětí** vyvolávaná současným působením **korozního prostředí a tahových napětí**, např. dlouhodobého mechanického zatížení, či zbytkových pnutí v materiálu z výrobních postupů. Tyto podmínky urychlují korozi a tím zvyšují riziko fraktury implantátu.

Chování materiálů pro zubní implantáty v ústní dutině

Materiály pro zubní implantáty:

- Ti a Ti-slityny,
- Co-Cr-Mo slityny,
- nerezavějící/korozivzdorná ocel (Fe-Cr-Ni slityny),
- *méně často aluminová a zirkoničitá keramika, vláknové kompozity.*

Výběr materiálu závisí na typu implantátu, jeho tvaru a způsobu kotvení.

Nejčastěji používanými materiály pro dentální implantáty jsou v současné době **titan** a **slitiny titanu**.

K výrobě Ti implantátů se používá:

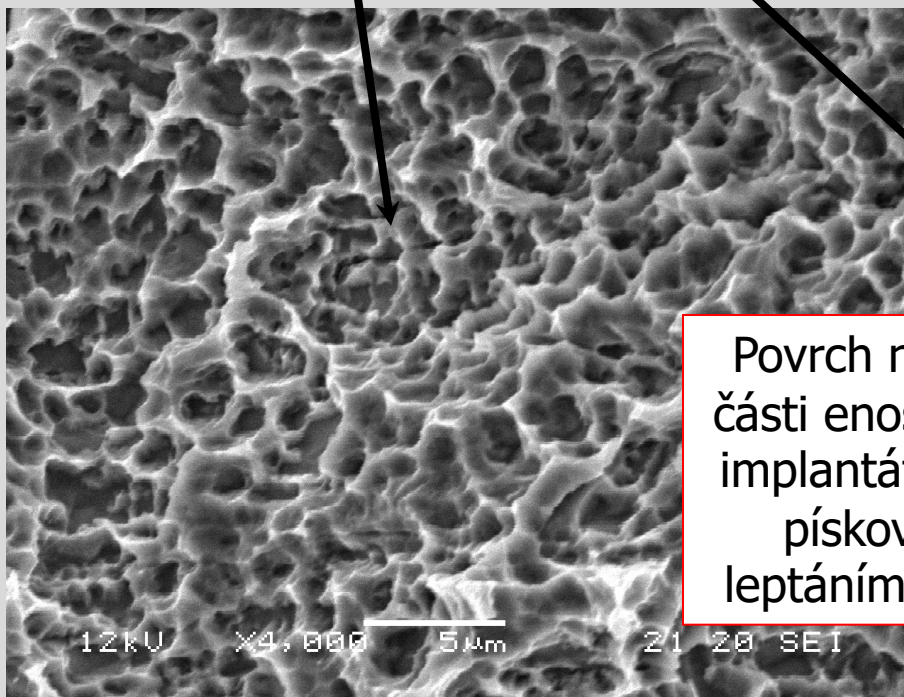
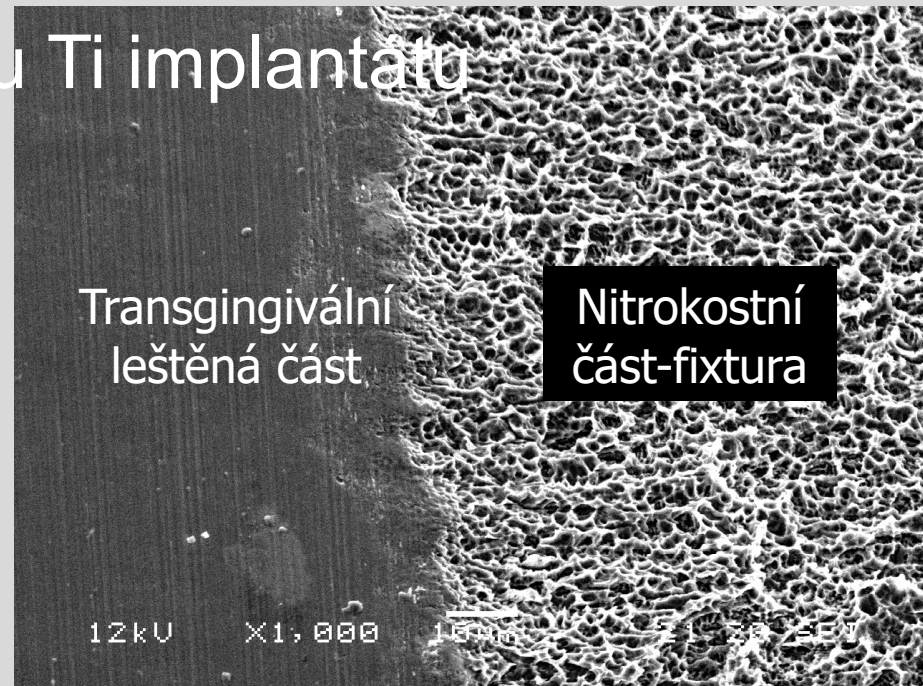
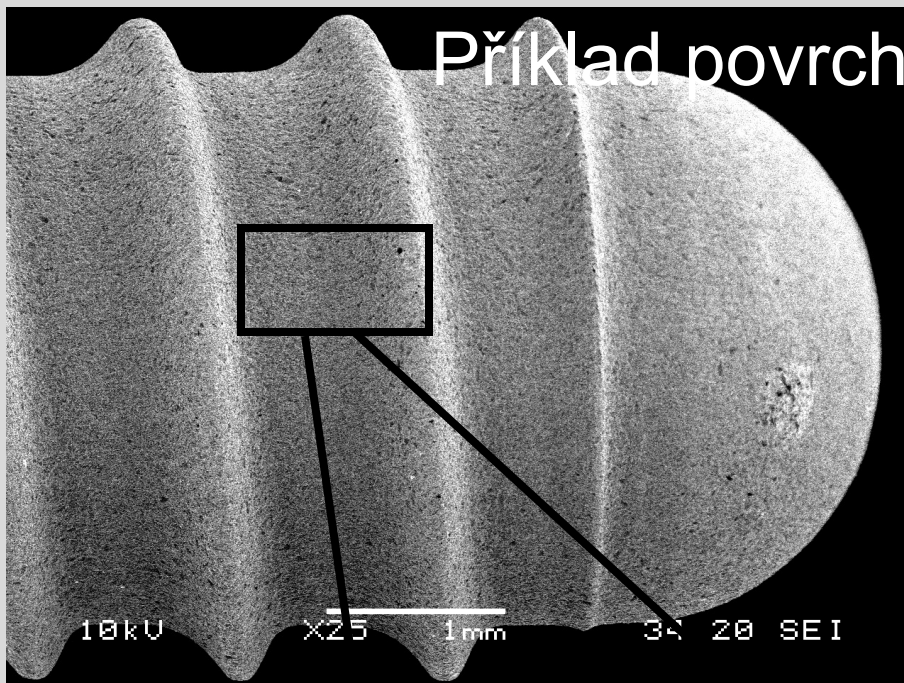


Enoseální
implantát

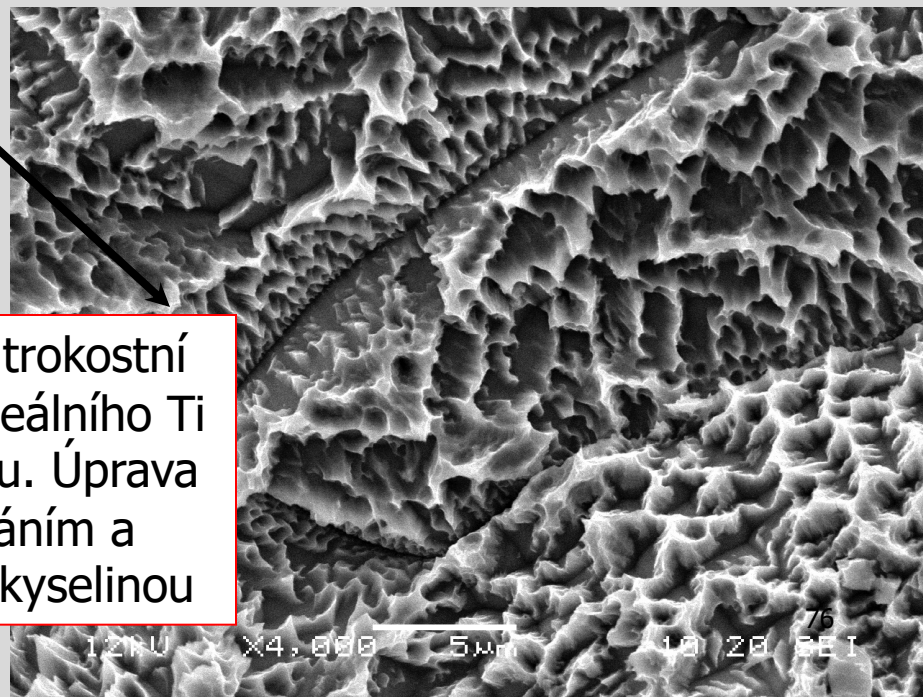
1. technicky čistý titan („commercially pure“ - cpTi - 99 % Ti a titan čistoty I-IV),
2. Ti slitina Ti6Al4V obsahující jako hlavní složky 6 % of hliníku a 4 % vanadu.

Pro zlepšení biokompatibility a oseointegrace implantátů je jejich povrch upravován pískováním, leptáním (kyselé leptání, anodické rozpouštění...), plasmovým nanášením Ti, povlakováním keramickými vrstvami, např. hydroxyapatitem (HAP) a dalšími materiály.

Příklad povrchu Ti implantátu



Povrch nitrokostní
části enoseálního Ti
implantátu. Úprava
pískováním a
leptáním kyselinou

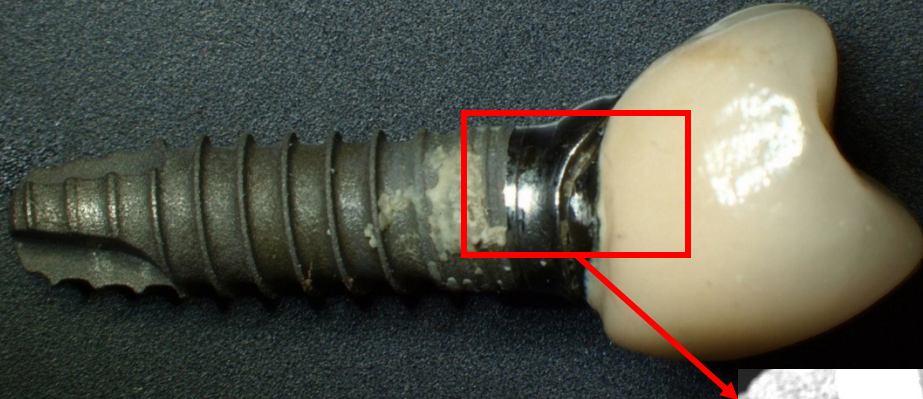


- **Bodová/důlková koroze** – díky protektivní vrstvě je v nitrokostní části implantátů vzácná. Častěji však postihuje transgingivální leštěnou část implantátů přístupnou orálnímu prostředí.



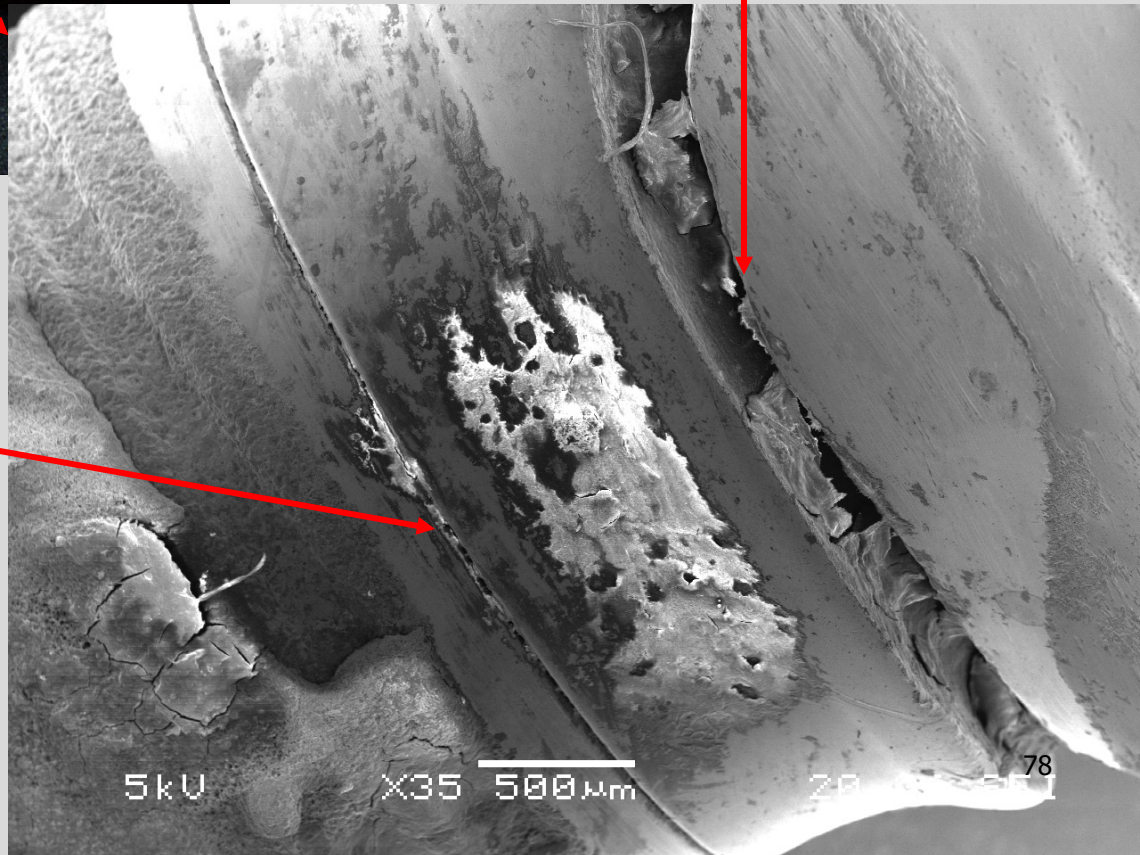
Defekty, porozita vznikající při výrobě může iniciovat bodovou korozi

Odhojený Ti implantát



Rozhraní abutment-korunka
s výraznou marginální
štěrbinou zaplněnou zbytky
plaku. Výrazné riziko celkové
a štěrbinové koroze.

Rozhraní fixtura-
abutment – podmínky
pro štěrbinovou a
vibrační korozi



Mechanické vlastnosti a hustota typických kovových a keramických materiálů pro dentální implantáty protetické náhrady.

Materiál	Pevnost v tahu [GPa]	Youngův modul [GPa]	Hustota [g/cm³]
Ti and Ti-slityny	240-930	103-114	4,5
Ni-Cr	400-1000	150-210	7,6
Co-Cr	520-820	145-220	7,5
Nerezavějící/korozi- vzdorná ocel Fe-Cr-Ni	600-1000	200	7,9
Au-Pt-Pd	480-500	81-96	18,0
Pd-Ag	550-730	95-117	11,0
Aluminium oxid	220	380	4,0
Zirkonium oxid (Y)	350	200	6,0
<i>Dentin</i>	<i>52</i>	<i>18</i>	<i>2,2</i>
<i>Sklovina</i>	<i>10</i>	<i>84</i>	<i>3,0</i>

Závěr

**Stárnutí zubních materiálů
v ústní dutině vede vždy
ke zhoršení jejich vlastností
včetně biologických.**

Je proto nutné znát základní vlastnosti
materiálů a dodržovat doporučené postupy
při jejich aplikaci.