

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Lidija Kanižaj i Damir Žuljević

**Ispitivanje utjecaja antiseptika na korozijsku stabilnost
ortodontskih žica**

Zagreb, 2014.

*Ovaj rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju pod vodstvom
doc. dr.sc. Helene Otmačić Ćurković, i predan je na natječaj za dodjelu
Rektorove nagrade u akademskoj godini 2013./2014.*

Popis kratica

- AC Izmjenična struja (engl. *Alternatig current*)
- DC Istosmjerna struja (engl. *Direct current*)
- EIS Elektronska impendancijska spektroskopija (engl. *Electrochemical impedance spectroscopy*)
- SEM Skenirajući elektronski mikroskop (engl. *Scanning electron microscope*)

1. UVOD.....	1
2. TEORIJA I CILJEVI RADA.....	2
2.1. CILJEVI RADA.....	2
2.2. MATERIJALI ZA IMPLANTATE.....	3
2.2.1. Prva generacija biomaterijala (bioinertni materijali).....	4
2.2.2. Biomaterijali druge generacije (bioaktivni i resorbirajući materijali).....	5
2.2.3. Treća generacija biomaterijala.....	6
2.2.4. Materijali koji se koriste u dentalnoj medicini.....	6
2.2.4.1. Nitinol.....	7
2.3. KOROZIVNOST LJUDSKOG ORGANIZMA.....	8
2.3.1. Slina kao korozivan medij.....	9
2.3.2. Utjecaj fluorida na nitinolne žice.....	9
2.4. ELEKTROKEMIJSKE METODE ISPITIVANJA KOROZIJSKIH PROCESA.....	10
2.4.1. Mjerenje potencijala.....	10
2.4.2. Određivanje brzine elektrokemijske korozije.....	11
2.4.2.1. Tehnike s istosmjernom strujom.....	11
2.4.2.1.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije.....	11
2.4.2.2. Tehnike s izmjeničnom strujom.....	14
3. MATERIJALI I METODE RADA.....	15
3.1. ISPITIVANI MATERIJALI.....	15
3.2. ISPITIVANJE KOROZIJSKOG PONAŠANJA ELEKTROKEMIJSKIM METODAMA.....	17
3.3. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM).....	17
4. REZULTATI.....	19
4.1. REZULTATI DOBIVENI METODOM CIKLIČKE POLARIZACIJE.....	19
4.2. REZULTATI DOBIVENI ELEKTRONSKOM IMPEDANCIJSKOM SPEKTROSKOPIJOM (EIS).....	25
4.3. REZULTATI (SEM) ANALIZE (povećanje – 1000x).....	26
5. RASPRAVA.....	29

5.1.	UZORCI U SLINI BEZ DODATKA ANTISEPTIKA.....	29
5.2.	UZORCI U ANTISEPTIČKIM SREDSTVIMA.....	30
5.3.	REZULTATI ELEKTROKEMIJSKE IMPENDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE (EIS).....	31
5.4.	REZULTATI SEM ANALIZE.....	31
5.5.	USPOREDBA REZULTATA S DOSADAŠNJIM ISTRAŽIVANJIMA.....	32
6.	ZAKLJUČCI.....	33
7.	ZAHVALE.....	34
8.	POPIS LITERATURE.....	35
9.	SAŽETAK.....	37
10.	SUMMARY.....	38
11.	ŽIVOTOPISI.....	39

1. UVOD

Ortodontska terapija primjenjuje se kako bi se ispravio položaj zuba i čeljusti. Provodi se i zbog zdravstvenih kao i estetskih razloga. Potreba za ovakvim postupcima prepoznata je već od davnih dana, kada su primjenjivani su različite naprave za ispravljanje zubi te širenje nepca ili donje vilice. Podaci govore kako su se primitivni dentalni aparatići koristili čak i nekoliko stotina godina prije Krista.¹

U današnje vrijeme ortodontski aparatići se izrađuju uglavnom od metala i njihovih legura. Korozija metala je proces kojim se oštećuje njegova površina što stvara velike probleme u industriji i medicini. To je proces spontanog prelaska metala u termodinamički stabilnije stanje u obliku korozijskih produkata. S obzirom na pojavni oblik, korozija može biti opća, lokalna, selektivna i interkristalna. Iako se u medicini, odnosno stomatologiji koriste materijali velike korozijske otpornosti i kod njih može u određenim okolišnim uvjetima doći do intenzivne korozije, najčešće u obliku lokaliziranog korozijskog oštećenja.

Dva su značajna problema koja se tada mogu pojaviti: štetan utjecaj korozijski produkti utjecati na organizam te utjecaj korozijskih produkata na fizikalna svojstva i izgled ortodontskih uređaja. Zbog korozije materijala dolazi zbog otpuštanja metalnih iona koji mogu izazvati različite zdravstvene probleme poput alergijskih reakcija. Iz tog razloga vrlo je važno predvidjeti u kojim uvjetima može doći do značajnije korozije ortodontskih aparatića koja bi mogla ugroziti zdravlje pacijenata.

U modernim dentalnim aparatićima najčešće se koristi nemagnetični nitinol, legura Ti i Ni zbog svojih izvanrednih mehaničkih svojstava te dobre korozijske otpornosti koja se temelji na činjenici da Ti stvara oksidni sloj, TiO_2 , na površini materijala čime se stvara kemijska i fizikalna barijera od vanjskih uvjeta. Na taj način spriječeno je otapanje Ni koji bi štetno djelovao na organizam. Iako nitinol pokazuje dobra korozijska zbog velikog sadržaja nikla u materijalu postoji bojazan da u slučaju mehaničkog ili kemijskog oštećenja površinskog sloja TiO_2 može doći do otpuštanja iona nikla i pojave alergijskih reakcija. Iz tog razlog važno je znati kako pojedine tvari koje dolaze u kontakt s ortodontskim aparatićima utječu na zaštitni površinski materijala.

U održavanju oralne higijene ortodontskih pacijenata, antiseptička sredstva u obliku vodica za ispiranje usta zauzimaju važno mjesto. Ova sredstva, u pravilu sadrže spojeve fluora koji preveniraju pojavu karijesa, ali mogu negativno utjecati na zaštitni oksidni sloj nitiola. Zbog toga je izuzetno važno provjeriti kako one utječu na korozijsku stabilnost materijala od kojeg je načinjen ortodontski aparatić.

2. TEORIJA I CILJEVI RADA

2.1. CILJEVI RADA

Cilj ovog rada bio je istražiti elektrokemijsko ponašanje različitih vrsta nitalnih žica koje se koriste za izradu ortodontskih aparatića. Ispitivano je u kojoj mjeri različita antiseptička sredstva mogu uzrokovati nastanak oštećenja na ortodontskim žicama u obliku pojave opće i lokalizirane (jamičaste) korozije.

Osim primjenom elektrokemijskih tehnika za određivanje brzine korozije, njezin učinak analizirao se i vizualnim pregledom površine uzoraka pod skenirajućim elektronskim mikroskopom.

Ovim radom se htjelo utvrditi kako pojedina vrsta antiseptika utječe na pojedinu vrstu ortodontskih žica te dati smjernice o upotrebi antiseptika ovisno o tome koja je vrsta žice upotrijebljena kod pojedinog pacijenta. Provođenjem ovih preporuka u ortodontskoj praksi smanjuje se mogućnost pojave neželjenih alergijskih reakcija.

2.2. MATERIJALI ZA IMPLANTATE

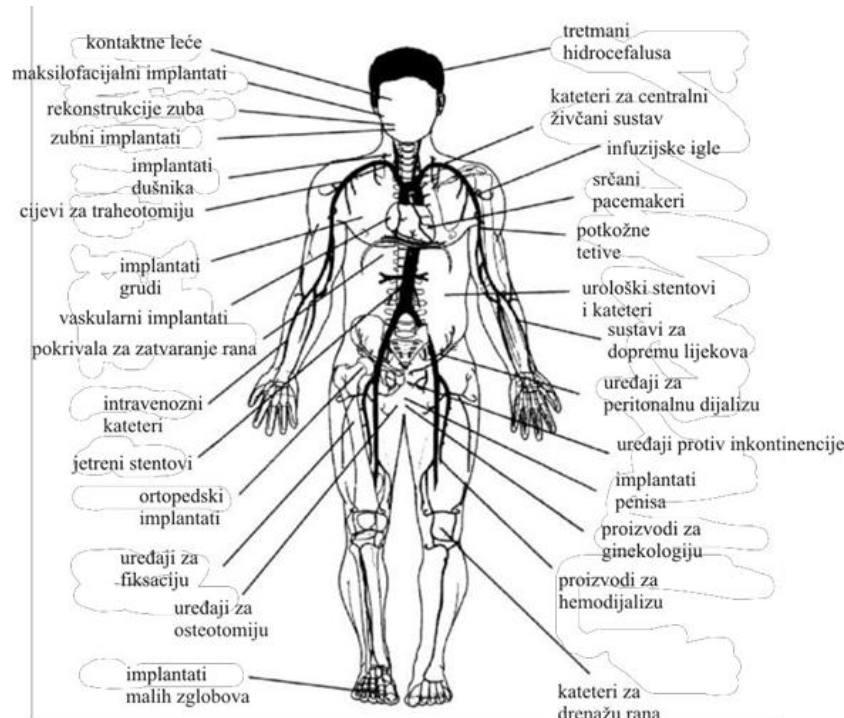
Oštećenja koštanog tkiva uzrokovana bolestima ili traumama svakodnevna su pojava i problem mnogih pacijenata. Taj je problem potrebno riješiti na što bezbolniji, učinkovitiji i dugotrajniji način. Jedno od rješenja je uporaba implantata, različitih polimernih, metalnih, biokeramičkih i kompozitnih materijala kao zamjena za oštećeno koštano tkivo. U tablici 1 dan je prikaz pojedinih materijala koji se koriste za izradu implantata kao i njihovih prednosti i nedostataka.

Tablica 1. Materijali koji se koriste za implantate kao i njihovi prednosti i nedostaci, te primjena u medicini²

Materijali	Prednosti	Nedostaci	Primjeri primjene
Polimeri (najlon, silikonske gume, poliesteri, politetrafluoretilen..)	Elastičnost, jednostavnost proizvodnje	Niske čvrstoće, deformiraju se tijekom vremena, degradacija	Šavovi, krvne posude mekih tkiva, uži, nos
Metali (titan i njegove legure, Co-Cr legure, Au, nehrđajući čelik)	Čvrstoća, kovkost	Korozivnost, visoka gustoća, otežana proizvodnja	Zamjena članka, implantati zubnog korjena, koštane ploče i vijci
Keramika [(Ca ₃ (PO ₄) ₂ uključujući i hidroksiapatit, ugljik]	Visoka biokompatibilnost	Lomljivost, krtost	Dentalni ili ortopedski implantati
Kompoziti (žice ili vlakna - ojačana koštana veziva)	Čvrstoća, prilagodljivost	Otežana proizvodnja	Koštana veziva, dentalne smole

Ovi tzv. biomaterijali pronalaze svoju primjenu u medicini za popravak ili zamjenu živog tkiva te dijelova ili cijelih organa, a temeljni kriterij koji moraju zadovoljiti jest biokompatibilnost, što se odnosi na svojstvo materijala da bude prihvaćen od strane živog organizma u koji se ugrađuje i ispunjava namjenu za koju je predviđen. Biomaterijali ne

smiju imati toksično, kancerogeno ili alergijsko djelovanje na živi organizam. U današnje vrijeme se gotovo svaki dio ljudskog organizma može uspješno zamijeniti prikladnim biomaterijalom (slika 1).³



Slika 1. Prikaz ljudskog tijela te pozicije na koje se ugrađuju implantati od biomaterijala koji imaju zadatak nadomještanja ili poboljšanja funkcija oštećenog ili uklonjenog tkiva ili organa²

Najpogodnije je biomaterijale uspoređivati prema odgovoru organizma jer je to temeljni kriterij njihove uspješne primjene. Prema tom kriteriju svi biomaterijali se dijele na: bioinertne (1. generacija biomaterijala) i bioaktivne tj. površinski reaktivne, odnosno biorazgradive ili biotopljive materijale (2. generacija biomaterijala).³

2.2.1. Prva generacija biomaterijala (bioinertni materijali)³

Jače zanimanje za uporabu biomaterijala započelo je krajem 60-ih godina prošlog stoljeća kad su otkrivene nove mogućnosti primjene keramike u biomedicinske svrhe. Ovoj skupini pripadaju kemijski izuzetno otporni materijali, koji podliježu gotovo neznatnim promjenama prilikom izlaganja fiziološkom okruženju, tj. zadržavaju svoja fizička i kemijska svojstva u organizmu domaćina. Međutim, tradicionalna krtoš, niska otpornost na lom i slaba udarna čvrstoća u početku su predstavljali velika primjenska ograničenja biokeramičkih materijala. Isprva su korišteni samo kao alternativa metalnim materijalima s

ciljem poboljšanja biokompatibilnosti implantata, ali s njihovim razvojem polako postaju najvažnija skupina biomaterijala. Nove generacije biokeramičkih materijala s višestruko poboljšanim mehaničkim svojstvima znatno su doprinijele širenju njihove primjene, naročito u posljednjih 50-ak godina. Visoka kemijska stabilnost i visoka otpornost na tlak uz neprikosnovenu estetiku otvorili su puteve primjene ovih materijala, ponajprije u stomatologiji, a kasnije i na polju ortopedije.

Inertnim biomaterijalima koji se danas najčešće upotrebljavaju u protetici i ortopediji pripadaju keramike metalnih oksida α - Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , vlakna staklastog ugljika i njegovi kompoziti, metali ili čelici presvučeni tankim filmovima npr.: TiN , SiC , ZrO_2 , BN , B_4C , flogopitna staklokeramika i feldspatni porculani. Biokompatibilnost tih materijala proizlazi iz njihovog sastava s obzirom da su građeni su od istih iona koje sadrži tjelesna tekućina (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), kao i od iona koji ne izazivaju toksične reakcije u tijelu (Zr^{4+} , Ti^{4+}).

Aluminijev oksid visoke gustoće i čistoće (99.5% α - Al_2O_3) najvažniji je bioinertni keramički materijal. Razvijen je kao nadomjestak metalnim legurama, ugrađuje se na mjesta na kojima je potrebna visoka nosivost tereta (proteze kuka) te za zubne implantate, pokazujući pritom odličnu biokompatibilnost te visoku otpornost prema koroziji. Na ugradnju implantata od aluminijevog oksida organizam reagira vrlo finom vlaknastom ovojnicom koja ima nizak koeficijent trenja, dobre otpornost prema trošenju i dobra mehanička svojstva (čvrstoću).

Problemi s implantatima od Al_2O_3 i ZrO_2 keramike javljaju se kao spori, no konstantni rast pukotina što čime se oni sve češće trebaju zamjenjivati. To je bio razlog istraživanja $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ nanokompozitnih biokeramika nove generacije koje imaju visoku otpornost na stvaranje i razvoj pukotina, što produžuje vijek trajanja implantata te njegovu pouzdanost, a doprinosi kvaliteti života pacijenata te sniženju troškova liječenja.

2.2.2. Biomaterijali druge generacije (bioaktivni i resorbirajući materijali)³

Nakon implantacije bioinertnog materijala organizam reagira tako da okruži implantat mekim vlaknastim tkivom, kako bi ga izoliralo od okolnog tkiva. To je normalna reakcija organizma s namjerom da se zaštiti od stranih tvari. Međutim, u ranim 70-im godinama prošlog stoljeća otkriveni su neki tipovi stakala i staklokeramika koji se direktno vežu sa živim koštanim tkivom. Materijali koji pokazuju takvo ponašanje nazivaju se bioaktivni materijali. Glavni predstavnik ovakve vrste biomaterijala je hidroksiapatit koji jedini tvori direktnu vezu sa živim koštanim tkivom, dok se ostali bioaktivni materijali vežu s

domaćinskim tkivom preko sloja karbonatnog hidroksiapatita koji je biološki vrlo aktivan i tvori međupovršinsku vezu.

Premda se implantati od bioaktivnih keramičkih materijala koriste već godinama za rekonfiguraciju anatomskih struktura iz estetskih i terapijskih razloga, problem njihove potpune osteointegracije u ljudskom tijelu još uvijek nije riješen. Kod ugradnje bioaktivnih materijala u živi organizam, interakcija između koštanog tkiva i implantata se uobičajeno zbiva samo na površini, dok se ostali dio mase ne mijenja što uzrokuje štetna smična naprezanja.

Topiva keramika prvi je puta korištena u medicini 1969. godine. Ovaj tip biokeramike se s vremenom otapa i postepeno nadomješta prirodnim tkivom. Ovakvi materijali bi bili teoretski idealni implantati, budući da u organizmu ostaju samo dok su neophodni i nestaju s obnovom tkiva. Veliki im je nedostatak mehanička stabilnost koja slabi tijekom procesa obnavljanja domaćinskog tkiva.

2.2.3. Treća generacija biomaterijala

Dok je druga generacija biomaterijala dizajnirana ili kao bioaktivna ili kao resorbirajuća, kod treće generacije biomaterijala ta se dva svojstva isprepliću s namjerom da novi materijal ne služi kao zamjena oštećenog tkiva, već kao pomoć da se ono samo obnovi. Drugim riječima, treća generacija biomaterijala dizajnira se tako da potiče stanični odgovor na molekularnoj razini, kako bi se aktivirali geni koji pomažu obnovu živog tkiva. Istraživanja tih biomaterijala idu u smjeru stvaranja nove grane biomedicine, tzv. inženjerstva tkiva.

2.2.4. Materijali koji se koriste u dentalnoj medicini

Dentalni materijali su posebna vrsta sintetskih materijala dizajniranih za dentalnu primjenu. Različite su vrste ovakvih tipova materijala čija svojstva ovise o namjeni.

Ortodontski aparatići mogu biti izrađeni od različitih materijala, poput plastike, metala, keramike ili njihovih kompozita. Tradicionalni metalni aparatići su izrađeni od nehrđajućeg čelika, dok su žice najčešće izgrađene od legura na bazi nikla, bakra ili titanija, no u upotrebi su i žice od čistog titanija ili molibdena. Moderne žice su napravljene od nehrđajućeg čelika, nitinola, molibdena, bakra i tragova mnogih drugih rijetkih elemenata. Konstrukcija aparatića na koje su pričvršćene navedene žice najčešće je izgrađena od gume, lateksa ili vinila.⁴

Najčešće korištene žice na bazi titanijevih legura odnose se na legure TMA, TiNb, NiTi te CuNiTi koje imaju vrlo zanimljiva fizikalna svojstva poput elastičnosti i efekta pamćenja oblika, zahvaljujući čemu se najčešće koriste u različitim dentalnim tretmanima.⁵

U dentalnoj medicini česta je uporaba privremenih navlaka, tj. kratkotrajnih dentalnih plombi koje imaju terapeutska svojstva. Mogu se koristiti kao kao punila za zubne kanale s ciljem zaštite unutrašnjosti zuba od oralne kontaminacije.

Dentalna veziva su najčešće korištena za vezivanje zubne krune za prirodnu površinu zuba. Primjerice, nakon postavljanja veziva na bazi cinkovog oksida, dolazi do njegovog otvrdnjavanja u kontaktu sa slinom. Najpoznatiji komercijalni primjeri ovakvih veziva su Cavit i Coltosol. Polikarboksilatno vezivo također dobro prijanja za zubnu caklinu, a komercijalni primjer je PoliF.

Danas je u dentalnoj medicini vrlo značajna primjena kompozitnih materijala koji su potpuno zamijenili dentalne amalgame, a razlozi tomu su estetika, niska toplinska provodnost, mehanička adhezija za tvrdo zubno tkivo, zato što ne sadržavaju živu, mogu ojačati tvrdo zubno tkivo te se njima lakše rukuje. Kompoziti imaju i neke nedostatke, kao što je dulje vrijeme pripreme, stezanje prilikom polimerizacije, što može uzrokovati naprezanje, te malo kraće vrijeme upotrebe. Zbog toga se intenzivno istražuju novi kompozitni materijali koji će ukloniti navedene nedostatke. Može se ići u smjeru primjene drugih procesa sinteze materijala, npr. sol-gel procesa, ili prema upotrebi novih materijala poput bioaktivnih organskih matrica, odnosno prema uključivanju amorfnoga kalcijeva fosfata u punilo kako bi došlo do selektivnog otpuštanja aktivnih iona potrebnih za obnavljanje tvrdoga zubnog tkiva, čime bi se povećalo zaštitno djelovanje kompozitnog materijala.⁶

2.2.4.1 Nitinol

Legura nikla i titana, poznata kao nitinol, sadrži navedene elemente s približno jednakim omjerom. Pojam nitinola je izveden od njegovog sastava i njegovog mjesta otkrivanja: *Nickel Titanium – Naval Ordnance Laboratory*. William J. Buehler⁷ uz Fredrick Wanga⁸ su otkrili njegova svojstva tijekom istraživanja u Naval Ordnance Laboratory 1959.⁹ Nitinol posjeduje dva vrlo srodna i jedinstvena svojstva: efekt pamćenja oblika i superelastičnost (tzv. pseudoelastičnost). Pod pamćenjem oblika podrazumijeva se svojstvo nitinola da se nakon deformacije na određenoj povišenoj temperaturi materijal oporavlja i vraća u svoj prvobitni nedeformirani oblik. Superelastičnost se pojavljuje u uskom

temperaturnom intervalu nešto iznad temperaturne transformacije, tj. deformacije. U ovom slučaju temperatura nije potrebna za povratak u nedeformirani oblik, a materijal pokazuje enormnu elastičnost, 10-30 puta veću od običnih metala.

Efekt pamćenja oblika može biti povezan s transformacijom martenzitne faze koja je po prirodi termoelastična. Ovakve legure se koriste kao ortodontalne žice.

Kako bi se razvio takav materijal, potrebno je potpuno razumjeti mehanička i toplinska svojstva povezana s transformacijom martenzitne faze. Široko poznata legura je 55-Nitinol (w=55% Ni), koji ima jednu fazu i „mehaničku memoriju“, kao i druga svojstva, primjerice, visoko zvučno prigušenje, direktnu konverziju toplinske energije u mehaničku energiju, dobru otpornost na habanje i nisku temperaturnu duktilnost. Povećanjem udjela Ni u leguri doprinosi stvaranju sekundarne grupe legura koje su također u potpunosti nemagnetične, ali drugačije od 55-Nitinola kada govorimo o svojstvu termičkog očvršćivanja prema višim stupnjevima očvršćivanja. Sposobnost toplinskog oporavka pada, a toplinska obradivost naglo raste kako se udio Ni približava 60 % mas. Obje legure, 55- i 60-Nitinol, imaju relativno niski modul elastičnosti, a mogu biti čvršće i elastičnije od nehrđajućeg čelika. Općenito govoreći, legure Ni-Ti pokazuju vrlo dobru biokompatibilnost i korozivnu otpornost u živom organizmu.²

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) se mjeri toplinski kapacitet materijala u funkciji temperature. Analizom Nitinola pri 0°C i sobnoj temperaturi, uočeno je da se uzorci deformirani pri sobnoj temperaturi gotovo potpuno oporavljaju na prvobitni oblik, što ukazuje na to da je temperatura transformacije blizu sobne temperature. Također je potvrđeno kako modul elastičnosti raste s povećanjem temperature.

2.3. KOROZIVNOST LJUDSKOG ORGANIZMA

Kako je već spomenuto, najčešći materijali od kojih su izgrađeni implantati jesu nehrđajući čelik, Co-Cr legura, titanij i njegove legure, od kojih je najznačajija nitinol. Prilikom implantacije bilo kojeg od ovih materijala mogući su mnogi problemi, no jedan od najbitnijih jest interakcija između okolnog fiziološkog medija i površine samog implantata. Ove interakcije mogu dovesti do gubitka funkcionalnosti implantata ili do nepovoljnog utjecaja na organizam pacijenta što rezultira odbacivanjem implantata od strane okolnog tkiva nakon čega se takav implantat najčešće mora eksplantirati iz organizma.¹⁰

Uvjeti u ljudskom organizmu predstavljaju negostoljubiv okoliš za implantirane metalne legure: slani elektrolit uz pH oko 7,4 i temperaturom od 37°C. Odavno je poznat

izrazito agresivan i korozivan učinak kloridnih otopina prema metalima, a ionski sastav i koncentracija proteina u tjelesnim tekućinama dodatno kompliciraju razumijevanje biomedicinske korozije.

Nakon što je metalni uređaj implantiran u ljudski organizam, kontinuirano je izložen izvanstaničnim fluidima iz tkiva. Površina metala je podvrgnuta elektrokemijskoj razgradnji metala koja se odvija određenom brzinom prilikom interakcija s okolnim medijem koji općenito sadrži vodu, kompleksne organske tvari, otopljeni kisik, natrij, kloride, bikarbonate, kalij, kalcij, magnezij, fosfate, aminokiseline, proteine, plazmu, limfe, slinu itd.

Iako su metalni implantati izrađeni od materijala koji pokazuju izvrsnu korozijsku otpornost, moguća je pojava lokaliziranih oblika korozije uslijed promjene uvjeta na površini metala, primjerice zbog stvaranja lokaliziranih elektrokemijskih članaka koji uzrokuju jamičastu koroziju, ili korozije u zazoru između ploča i vijka ili drugih oblika lokalizirane korozije.¹¹

2.3.1. Slina kao korozivan medij

Slina je vodena supstanca koja se nalazi u ustima organizama nastala u žlijezdama slinovnicama. Ljudsku slinu čini 99,5 % vode, dok preostalih 0,5 % čine elektroliti, sluz, glikoproteini, enzimi i antibakterijske tvari. Zbog prisutnosti kloridnih iona, blago kiselog pH i otopljenog kisika, slina predstavlja pogodan medij za odvijanje korozijskih procesa. Za razliku od drugih izvanstaničnih tekućina sastav i svojstva sline mogu se značajnije mijenjati ovisno o konzumaciji hrane i pića, sredstvima za oralnu higijenu i dr.¹²

2.3.2. Utjecaj fluorida na nitinolne žice

Antiseptičke tekućine, „vodice“ za ispiranje, vrlo su korisno dodatno sredstvo za održavanje oralne higijene. Cilj ispiranja vodicama je uklanjanje bakterija koje preostanu nakon četkanja i usporavanje ponovnog stvaranja plaka. Kao popratna pojava smanjenja broja bakterija, sprječava se i neugodni zadah.²⁴ Fluoridi iz antiseptičkih sredstava djeluju na način da potiču nastanak globula kalcijevog fluorida koje prijanjaju za zube i stimuliraju remineralizaciju istovremeno štiteći od djelovanja kiselina. Vodice za ispiranje usta na bazi fluorida pomažu u prevenciji nastanka karijesa i zaštiti zubne cakline.⁵

S obzirom da se u antiseptičkim sredstvima, zubnim pastama i drugim pripravcima za oralnu higijenu nalaze fluoridi, vrlo je bitno poznavanje utjecaja fluorida na nitinolne žice pri njihovoj primjeni.

Titanij je karakterističan po tome što se na njemu stvara zaštitni sloj TiO_2 koji štiti materijal od vanjskih utjecaja. Neka istraživanja su pokazala kako bakterijske vrste stvaraju fermentirane ugljikohidrate u oralnom okruženju, kao i mliječnu, acetatnu i propionsku kiselinu. Mala količina fluorida u otopini uzrokuje izdvajanje vodikovih atoma, nakon čega se stvara HF. Formirane molekule HF pasiviraju prisutne bakterije i usporavaju stvaranje karijesa. No, HF može reagirati s TiO_2 otapajući taj zaštitni sloj te stvarajući TiF_2 ili TiOF_2 na površini NiTi. Budući da su dobra korozivna svojstva nitinola utemeljena na postojanju pasivnog sloja TiO_2 , ovakvim njegovim otapanjem nitinol postaje izložen mogućnosti nastanka korozije. Konkretno, dolazi do pojave jamičaste korozije (pittinga) nakon doseganja određenog potencijala pucanja oksidnog sloja (breakdown).¹³ Pucanje oksidnog sloja rezultira gubitkom fizičkih svojstava nitinolne žice, čime je uspješnost dentalne primjene ovakvih žica značajno smanjena, a omogućeno je i otpuštanje iona nikla koji ima toksičan efekt na organizam.¹⁴

Ken'ichi Yokohama¹⁵ je objavio kako je razlog gubitka duktilnosti i smanjenja rastezne čvrstoće NiTi u prisutnosti fluora formiranje krhkog sloja na rubnim dijelovima presjeka povezanog s apsorpcijom vodika. Ioni fluora aktiviraju površinu materijala te zbog toga mogu prouzrokovati brzu koroziju tako što stvaraju fluorovodičnu kiselinu, HF, što dovodi do slabljenja NiTi. Apsorpcija vodika i slabljenje legure Ni-Ti nakon izlaganja fluoridu je objašnjeno činjenicom da, iako oksidni sloj titanija poznat po visokoj otpornosti od penetracije vodika, različiti fluoridi poput NaF i HF, aktiviraju površinu i mogu uzrokovati brzu koroziju.¹⁶

U posljednje vrijeme sve je više istraživanja usmjereno ka otkrivanju korozivnog ponašanja nitinolnih žica u fluoridnoj okolini, međutim ovakva su istraživanja i dalje dosta ograničena.¹⁷

2.4. ELEKTROKEMIJSKE METODE ISPITIVANJA KOROZIJSKIH PROCESA

2.4.1. Mjerenje potencijala¹⁸

Pri elektrokemijskom ispitivanju obično se mjeri vremenska promjena potencijala između elektroda galvanskog članka pomoću voltmetra kroz koji prolazi minimalna električna struja. Za određivanje elektrodnog potencijala potrebno je mjeriti elektromotornu silu između radne elektrode i neke referentne elektrode poznatog i konstantnog potencijala, koja služi kao standard prema kojem se mjeri potencijal radne elektrode.

Potencijali elektroda se obično izražavaju prema standardnoj vodikovoj elektrodi čiji je potencijal, prema konvenciji, Međunarodni dogovor u Internacionalnoj uniji za čistu i primijenjenu kemiju, IUPAC, 1953., stalan i jednak nula volta kod svih temperatura. Međutim, ova se elektroda zbog složenosti izrade i održavanja pri mjerenju u praksi ne upotrebljava kao referentna, već se upotrebljavaju neke druge referentne elektrode poput zasićene kalomel elektrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), Ag/AgCl elektroda, Cu/CuSO_4 elektroda i dr. Mjerenjem razlike potencijala utvrđuje se da li je korozija upravljana anodno ili katodno i mijenja li se s vremenom njen mehanizam. Međutim, na temelju dobivenih rezultata nije moguće dobiti kvantitativne podatke o brzini korozije.

2.4.2. Određivanje brzine elektrokemijske korozije¹⁸

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje primjenu različitih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC tehnike) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC tehnike).

2.4.2.1. Tehnike s istosmjernom strujom

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja, potenciostatička i galvanostatička polarizacija. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon te na temelju anodnih i katodnih krivulja dobivanje slike o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju.

Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode, i to radne, tj. ispitivanog materijala, referentne te pomoćne elektrode. U ovom radu korištena je kalomel referentna elektroda te platinska žica kao protuelektroda. Elektrode se spajaju na potenciostat, elektronički uređaj pomoću kojeg se kontrolira električni napon, ili na galvanostat pomoću kojeg se kontrolira tok električne struje. Na potenciostatičkoj polarizaciji zasniva se više metoda za određivanje brzine korozije, kao što su Tafelova ekstrapolacija i određivanje polarizacijskog otpora.

2.4.2.1.1. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Ova se metoda temelji na Butler-Volmerovoj jednačbi, osnovnoj jednačbi elektrokemijske kinetike koja pokazuje ovisnost struje o potencijalu (1):

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] \right\} \quad (1)$$

gdje je: j – gustoća struje [$A \cdot m^{-2}$];

j_0 – gustoća struje izmjene [$A \cdot m^{-2}$];

η – prenapon (elektrodni potencijal) [V], $\eta = E - E^0$

z – broj elektrona

F – Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

α – koeficijent prijenosa (ima vrijednost od 0 do 1)

U svakom je sustavu ukupna struja jednaka razlici anodne i katodne komponente struje. Povećanjem prenapona reakcija redukcije se usporava, a ubrzava se reakcija oksidacije. Kod vrlo visokih prenapona, struja redukcije se može zanemariti te Butler-Volmerova jednadžba poprima oblik prikazan jednadžbom (2):

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] \right\} \quad (2)$$

koji se logaritmiranjem prevodi u oblik:

$$\eta = \left[\frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1 - \alpha)} \right] \log j_0 + \left[\frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1 - \alpha)} \right] \log j \quad (3)$$

što se može pisati na sljedeći način:

$$\eta = a + b \log j \quad (4)$$

Jednadžba prikazana u ovom obliku naziva se Tafelova jednadžba. Parametri Tafelove jednadžbe su:

$$a_a = \left[\frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1 - \alpha)} \right] \log j_0 \quad (5)$$

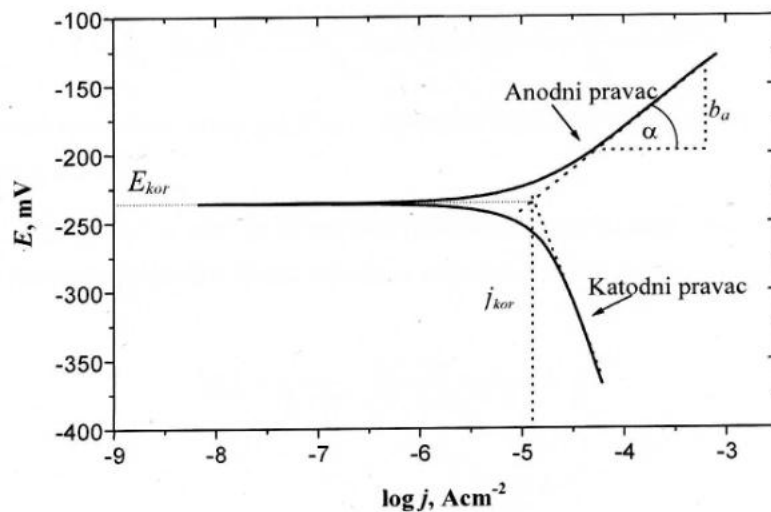
$$b_a = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot (1 - \alpha)} \quad (6)$$

$$a_k = \left[\frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot \alpha} \right] \log j_0 \quad (7)$$

$$b_k = \frac{-2,303 \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot \alpha} \quad (8)$$

i predstavljaju nagib (b) i odsječak (a) anodnog, odnosno katodnog Tafelovog pravca.

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 250$ mV) prikazuju se grafički u polulogaritamskom obliku ovisnosti potencijala o logaritmu gustoće struje. Ekstrapolacijom anodnog i katodnog dijela krivulje, u sjecištu pravaca određuje se vrijednost korozijskog potencijala i gustoće korozijske struje. Na slici 2 prikazuje se postupak određivanja korozijskih parametara metodom Tafelove ekstrapolacije.



Slika 2. Princip Tafelove ekstrapolacije

U ovom radu korištena je ciklička polarizacija kao mjerna metoda kojim su se snimale polarizacijske krivulje metala pri čemu se nakon prelaska potencijala pucanja pasivnog filma polarizacija nastavlja u suprotnom smjeru (od anodnih prema katodnim potencijalima). Ova tehnika mjeri tendenciju prema jamičastoj koroziji uzorka u sustavu metal-otopina, te osigurava informacije o korozijskom ponašanju materijala i korozijskom mehanizmu. Iz oblika povratne polarizacijske krivulje može se zaključiti o tome da li je vjerojatna pojava jamičaste korozije. Materijali koji pokazuju veće vrijednosti potencijala pucanja pasivnog filma i repasivacijskog potencijala su otporniji na jamičastu koroziju. Razlika između potencijala pucanja pasivnog filma i potencijala repasivacije predstavlja histerezu na cikličkoj potenciodinamičkoj polarizacijskoj krivulji. Generalno, legure koje su osjetljive na jamičastu koroziju pokazuju veliku histerezu.¹⁹

2.5.2.2. Tehnike s izmjeničnom strujom

Polarizacijski otpor se mjeri pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), metode koja se osniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije.

Ova metoda prednjači nad DC tehnikama zbog male amplitude pobude i mogućnosti proučavanja mehanizma elektrokemijskih procesa. Osnovna teorijska prednost ove metode jest što omogućava korištenje čistog elektroničkog modela za predočavanje nekog elektrokemijskog sustava, dok se kao nedostatak navodi individualni pristup analizi.

U DC teoriji otpor je definiran Ohmovim zakonom:

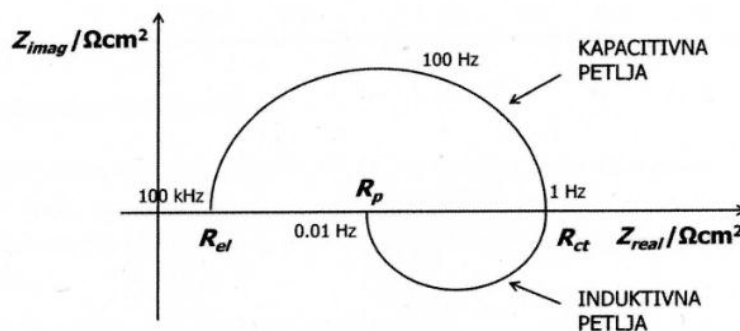
$$E = I \times R \quad (9)$$

gdje je E/V potencijal, I/A struja i R/Ω otpor. Dakle, u DC elektrolitičkom krugu otpornik je jedini element koji zaustavlja, odnosno sprječava protjecanje elektrona. U AC teoriji, gdje je frekvencija različita od nule, analogna jednadžba je:

$$E = I \times Z \quad (10)$$

gdje je Z/Ω impedancija koja je AC ekvivalent otporu R . U AC električnom krugu, osim otpornika, zavojnice i kondenzatori sprječavaju prolaz elektrona. U nekom elektrokemijskom sustavu protok elektrona mogu sprječavati spora elektroдна kinetika, sporo odvijanje kemijske reakcije i difuzija, koji se mogu razmatrati analogno otpornicima, kondenzatorima i zavojnicama koji pružaju otpor protjecanju elektrona u AC krugu.

Nyquistov grafički prikaz je jedan od najpopularnijih grafičkih prikaza za izračunavanje elektrokemijskih impedancijskih podataka poznat i kao Cole-Cole, ili kompleksni impedancijski prikaz u ravnini. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije, Z_{imag} , o realnoj komponenti, Z_{real} , za svaku izmjerenu frekvenciju.



Slika 3. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav¹⁸

Iz jednadžbe (11) se može odrediti gustoća korozivne struje, j_{kor} .

$$j_{kor} = \frac{B}{R_{ct}} \quad (11)$$

Bodeov grafički prikaz se koristi za iste podatke kao i Nyquistov prikaz. Bodeov prikaz omogućuje određivanje apsolutne vrijednosti impedancije, $|Z|$ te faznog pomaka impedancije, kao i funkciju frekvencije.²⁰

3. MATERIJALI I METODE RADA

3.1. ISPITIVANI MATERIJALI

U ovom radu ispitivane su nitinolne žice koje su dio strukture zubnih aparata. Zbog izloženosti potencijalno agresivnom mediju u ustima, žice mogu biti dodatno obrađene ili obložene tankim zaštitnim kako bi se osigurala bolja zaštita od moguće korozije i eventualnog otpuštanje Ni^{2+} iona koji su toksični za ljudski organizam. U ovom su istraživanju korišteni sljedeći materijali:

1. neobložena nitinolna žica
2. nitrirana nitinolna žica
3. rodirana nitinolna žica

Korištene su komercijalne ortodontske žice BioForce Sentalloy (Dentsply GAC Int., NY, USA).

Korozivnu stabilnost ovih vrsta žica ispitivana je u različitim antisepticima koji se koriste u ortodontskoj praksi (tablica 2.)

Tablica 2. Vrsta i sastav antiseptika korištenim u istraživanjima

antiseptik	sastav
Listerin	Pročišćena voda, etanol (96 %-tni), sorbitol, benzoatna kiselina, eukaliptol, mentol, metilsilicilat, natrijev benzoat, timol, natrijev fluorid (0,02 %), cinkov klorid.
Curasept	Pročišćena voda, ksilitol, propilen glikol, Peg-40 hidrogenirano ricinisovo ulje, L-askorbinska kiselina, klorheksidin diglukonat, natrijev fluorid (0,05 %), natrijev benzoat, natrijev metabisulfid, natrijev citrat.
Gengigel	Hijaluronska kiselina (0,025 %), ksilitol, pomoćne tvari, natrijev fluorid (0,02 %)

Ispitivana je mogućnost pojave korozije gore navedenih uzoraka žica u mješavini umjetne sline te navedenih antiseptika u omjeru 1:1 (75 ml sline i 75 ml antiseptika).

Sastav pripravljene umjetne sline:

$$m(\text{NaHCO}_3) = 3,021 \text{ g}$$

$$m(\text{KCl}) = 3,011 \text{ g}$$

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,144 \text{ g}$$

$$m(\text{KSCN}) = 1,022 \text{ g}$$

$$m(\text{mliječna kiselina}) = 1.818 \text{ g}$$

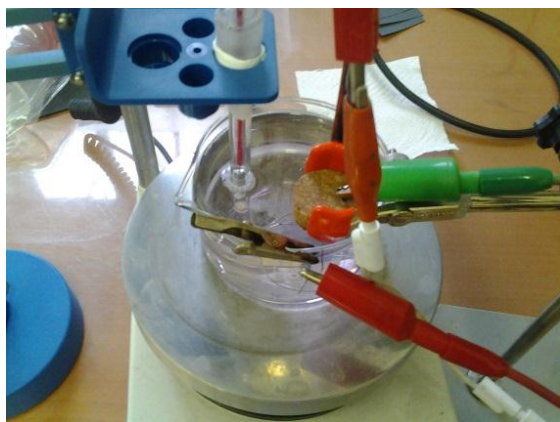
$$V(\text{umjetne sline}) = 2 \text{ L}$$

$$\text{pH} = 4,48$$

3.2. ISPITIVANJE KOROZIJSKOG PONAŠANJA ELEKTROKEMIJSKIM METODAMA

Ispitivanje mogućnosti pojave korozije na površini istraživanih uzoraka žica uronjenih u odgovarajući antiseptik provodilo se na tri uzorka s ciljem dobivanja ponovljivih rezultata. Provedena su elektrokemijska ispitivanja, koja uključuju mjerenje potencijala otvorenog kruga te mjerenje brzine korozivskih procesa. Brzina korozivskih procesa određivana je metodama cikličke polarizacije i Tafelove ekstrapolacije koji predstavljaju tehnike s istosmjernom strujom, dok je od tehnika koje koriste izmjeničku struju u ovom radu korištena metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Provedenom ispitivanju prethodilo je postavljanje troelektrodnog sustava, prikazanog na slici 4, koji se pri svakoj analizi sastojao od referentne, zasićene kalomel elektrode, platinaste protuelektrode i radne elektrode koju je predstavljao određeni uzorak.



Slika 4. Troelektrodni sustav

3.3. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM)

Osnove rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Snop elektrona pobuđuje elektrone u sastavu atoma uzorka. Energija elektrona iz snopa izravno je proporcionalna interaktivno pobuđenim elektronima iz uzorka.



Slika 5. Pretražni elektronski mikroskop (SEM)

U ovom je radu skenirajućom elektronskom mikroskopijom analiziran izgled površine ortodontskih žica prije i nakon elektrokemijskih mjerenja s ciljem uvida u mikrostrukturu i površinsku strukturu uzorka kako bi se vizualno utvrdilo u kolikoj je mjeri zastupljena korozija u određenom uzorku. Kako su ranija istraživanja pokazala²¹, jamičasta korozija se na površini nitinola najčešće manifestira na slabim mjestima određene površine. Ovakav tip korozije je prepoznatljiv po brazdama na površini materijala kao rezultatu otapanja određenog dijela površine. S obzirom da je nitinol kristalne strukture, granice kristalnih zrna mogu biti slaba mjesta koja popuštaju pod pitting-om.²³

4. REZULTATI

4.1. REZULTATI DOBIVENI METODOM CIKLIČKE POLARIZACIJE

U tablicama 3. i 4. prikazani su elektrokemijski polarizacijski parametri te su metodom Tafelovih pravaca izračunate vrijednosti brzine korozije za različite uzorke u pojedinim medijima. Za svaku žicu i određeni medij mjerenja su ponovljena tri puta radi statističke obrade rezultata (tablica 3.), dok je prikaz srednjih vrijednosti vidljiv u tablici 4.

Tablica 3. Prikaz vrijednosti korozijske struje i potencijala te anodnog i katodnog nagiba Tafelovih pravaca, potencijala repasivacije i pucanja pasivnog filma (breakdown)

uzorak	$j_{kor}/$ $nAcm^{-2}$	$E_{kor}/$ mV	$B_a/$ $mVdek^{-1}$	$-B_k/$ $mVdecada^{-1}$	$E_{rp}/$ mV	$E_{bd}/$ mV
NiTi, slina	55,9	-249	550	191	1200	1293
	44,0	81	293	257	1218	1300
	37,0	94	386	146	1201	1359
	13,0	54	246	153	1196	1295
nitrirana, slina	19,0	33	433	307	1218	1350
	7,0	-31	388	103	1201	1398
	47,0	-97	600	269	1160	1238
rodirana, slina	144,0	123	312	143	-	796
	93,0	185	781	123	-	803
	65,0	178	728	113	-	695
NiTi, listerin 10 %	2,3	-166	222	117	1240	1341
	7,7	-38	159	79	-	1067
	15,8	-15	315	86	-	936
NiTi, listerin 50 %	43,5	-188	1142	70	1308	1331
	15,4	-144	372	71	1316	1344
	*28,7	-185	976	196	-	755
NiTi, gengigel 50 %	23,1	-271	1492	188	1139	1214
	25,9	-256	900	106	1134	1191
	*264,1	36	186	195	1038	1368
NiTi, curasept 50 %	88,7	-302	1363	371	1193	1342
	36,5	-245	1647	135	1202	1371

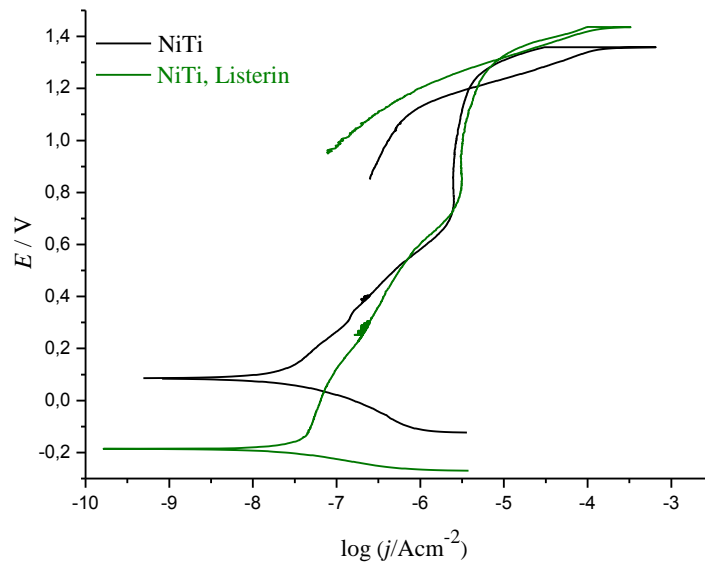
	28,9	-223	1159	118	1199	1381
nitirana, listerin 50 %	*120,9	-148	383	149	-	1156
	86,1	-145	477	134	1412	1473
	101,8	-150	343	159	1354	1444
nitirana, curasept 50 %	83,6	-303	996	186	1257	1346
	17,8	-294	916	112	1234	1449
	60,2	-287	2784	185	1279	1361
nitirana, gengigel 50 %	32,4	-195	1784	157	918	1010
	12,0	-204	774	72	922	1037
	30,5	-244	515	113	1155	1346
rodirana, listerin 50 %	258,9	62	509	136	-	948
	74,6	199	397	95	-	917
	75,9	205	3481	131	-	906
rodirana, curasept 50 %	51,7	4	178	163	1095	1338
	264,1	36	186	195	1038	1368
	308,5	36	310	192	982	140
rodirana, gengigel 50 %	160,5	139	459	126	948	987
	45,9	149	402	93	1194	1234
	*28,1	173	267	88	-	1035

*odbačena mjerenja radi nereprezentativnog uzorka

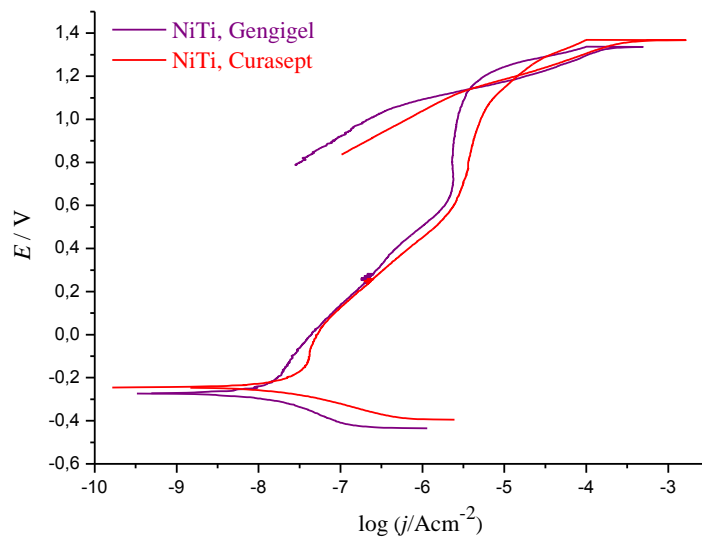
Tablica 4. Proračun srednjih vrijednosti podataka iz tablice 3.

uzorak	$j_{kor}/ nAcm^{-2}$	E_{kor}/ mV	$B_a/ mVdek^{-1}$	$-B_k/ mVdecada^{-1}$	E_{rp}/ mV	E_{bd}/ mV
NiTi, slina	37,5	-5	308	187	1204	1312
nitirana, slina	24,3	-32	474	226	1193	1329
rodirana, slina	100,7	162	607	126	-	765
NiTi, listerin 10 %	8,6	-73	232	94	-	1115
NiTi, listerin 50 %	29,5	-166	757	71	1312	1338
NiTi, gengigel 50 %	24,5	-263	1196	147	1137	1203
NiTi, curasept 50 %	51,4	-257	1390	208	1198	1364
nitirana, listerin 50 %	94,0	-148	410	147	1383	1459
nitirana, curasept 50 %	53,9	-295	1565	161	1257	1385
nitirana, gengigel 50 %	25,0	-214	1024	114	998	1131
rodirana, listerin 50 %	136,5	155	1462	121	-	924
rodirana, curasept 50 %	208,1	25	225	183	1038	949
rodirana, gengigel 50 %	103,2	144	430	110	1071	1110

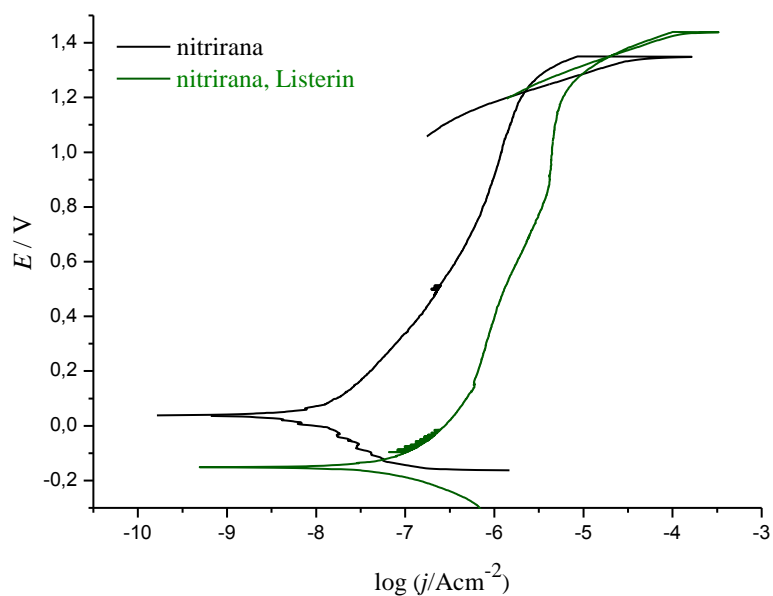
Polarizacijske krivulje za svaku pojedinu kombinaciju žica-medij dane su na slikama 6-11.



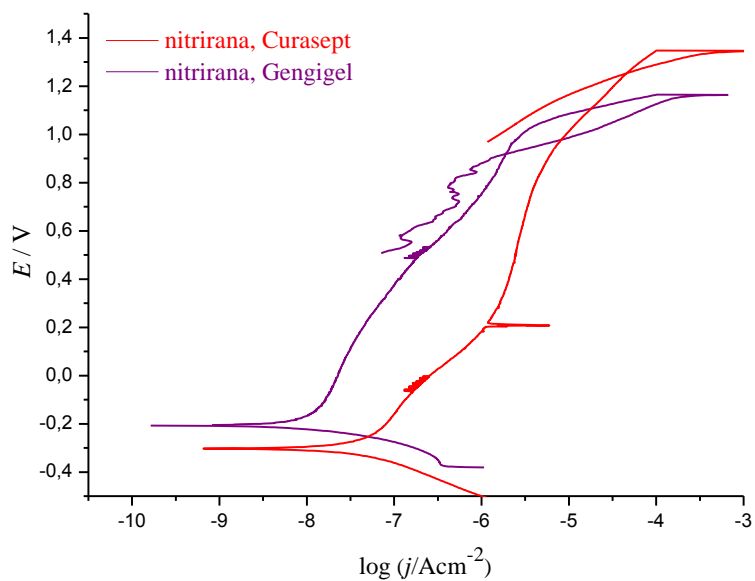
Slika 6. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije za neobloženi nitinolni uzorak u čistoj slini (crno) te isti uzorak u Listerinu (zeleno)



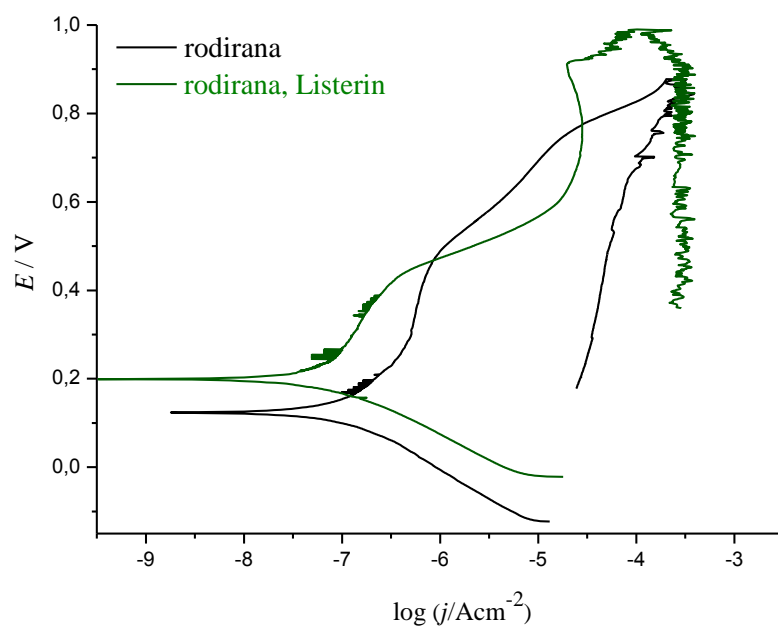
Slika 7. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije za neobloženi nitinolni uzorak u Gengigel-u (ljubičasto) te isti uzorak u Curasept-u (crveno)



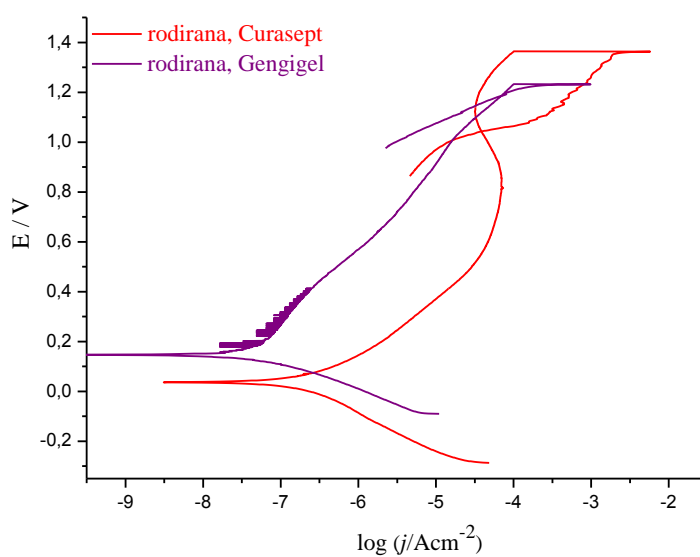
Slika 8. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije za nitrirani nitinolni uzorak u čistoj slini (crno) te isti uzorak u Listerin-u (zeleno)



Slika 9. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije za nitrirani nitinolni uzorak u Gengigel-u (ljubičasto) te isti uzorak u Curasept-u (crveno)



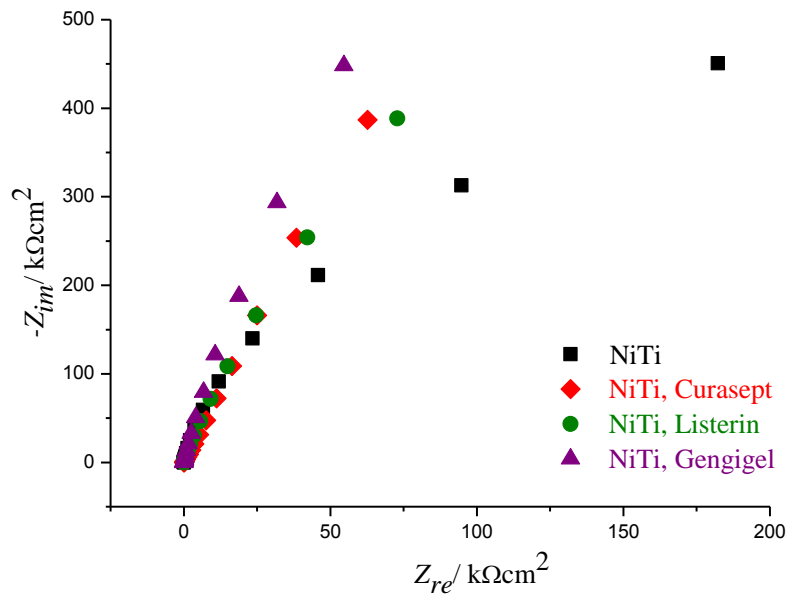
Slika 10. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije za rodirani nitinolni uzorak u čistoj slini (crno) te isti uzorak u Listerin-u (zeleno)



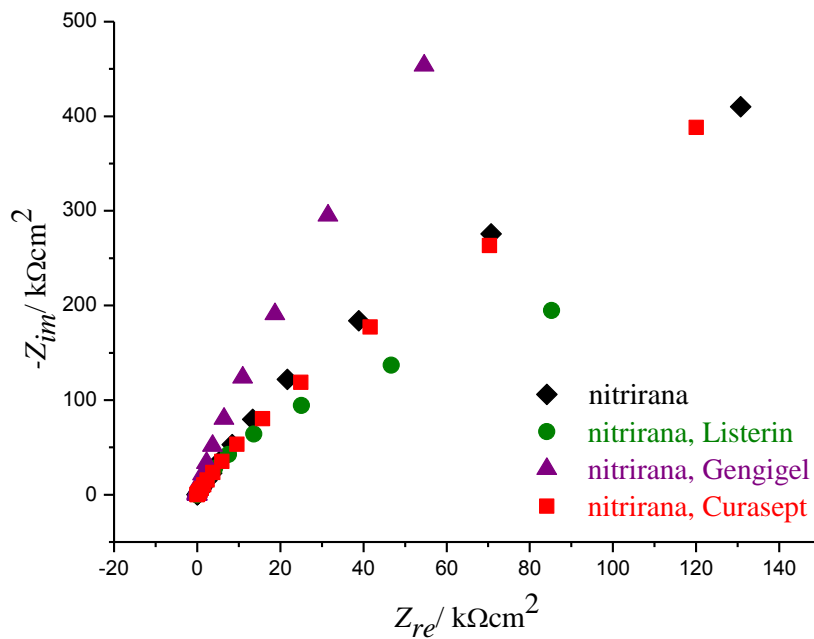
Slika 11. Rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije za rodirani nitinolni uzorak u Gengigel-u (ljubičasto) te isti uzorak u Curasept-u (crveno)

4.2. REZULTATI DOBIVENI ELEKTRONSKOM IMPEDANCIJSKOM SPEKTROSKOPIJOM (EIS)

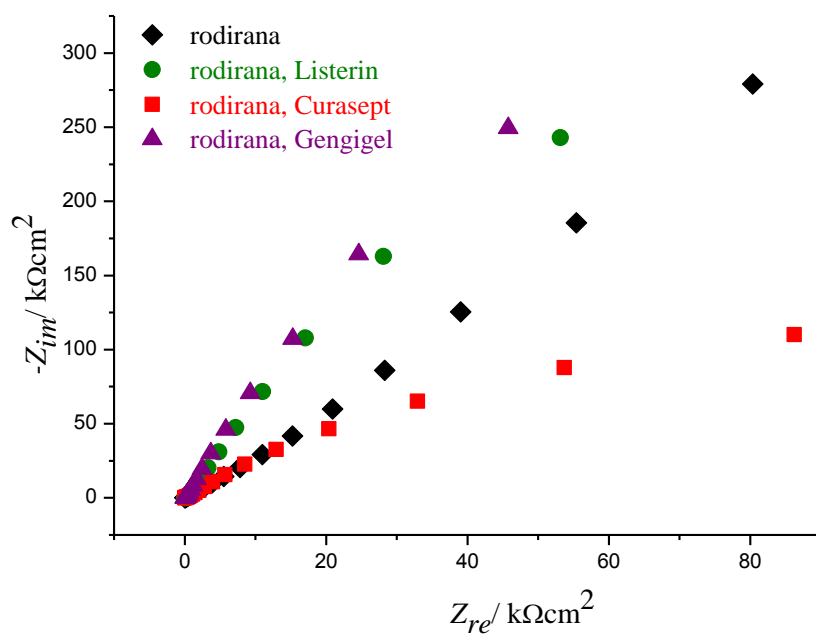
Ispitivanja su provedena i metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije na kako bi se utvrdila otpornost pojedine žice u svakom od ispitivanih medija (slike 12-14).



Slika 12. Rezultati EIS za neobloženu nitinolnu žicu u svim medijima

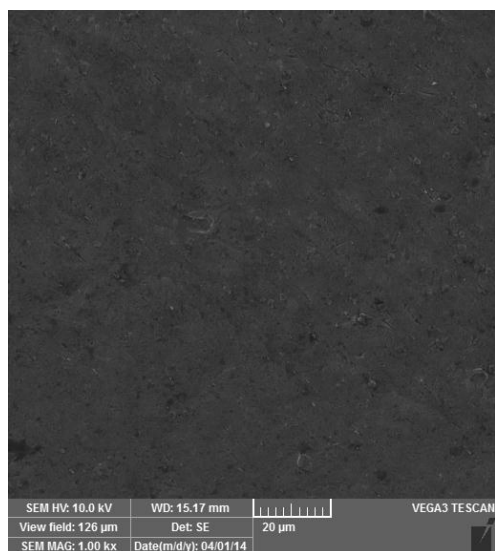


Slika 13. Rezultati EIS za nitriranu nitinolnu žicu u svim medijima

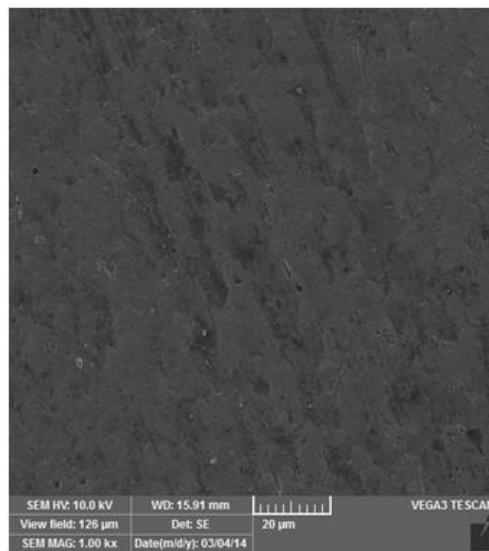


Slika 14. Rezultati EIS za rodiranu nitinolnu žicu u svim medijima

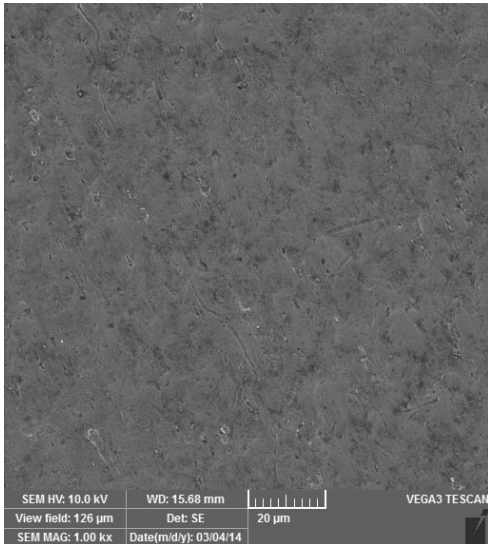
4.3. REZULTATI (SEM) ANALIZE (povećanje – 1000x)



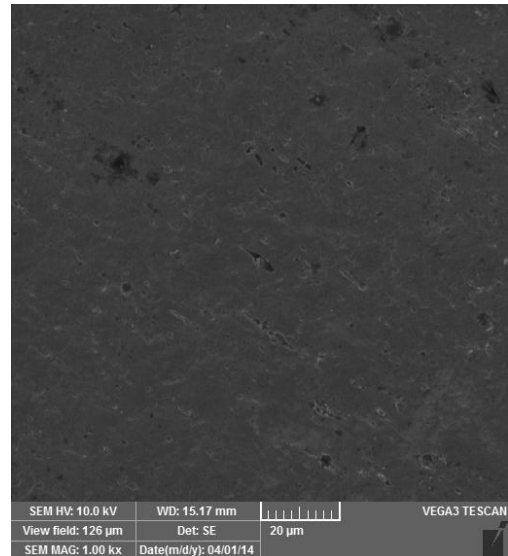
Slika 15. SEM snimka NiTi žice u početnom stanju



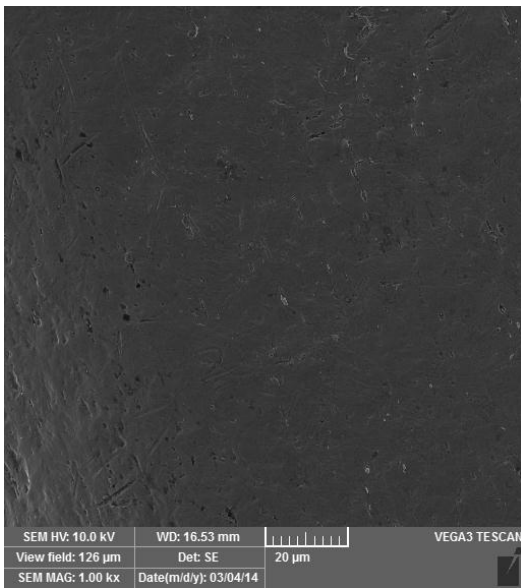
Slika 16. SEM snimka NiTi žice nakon mjerenja u Curasept-u



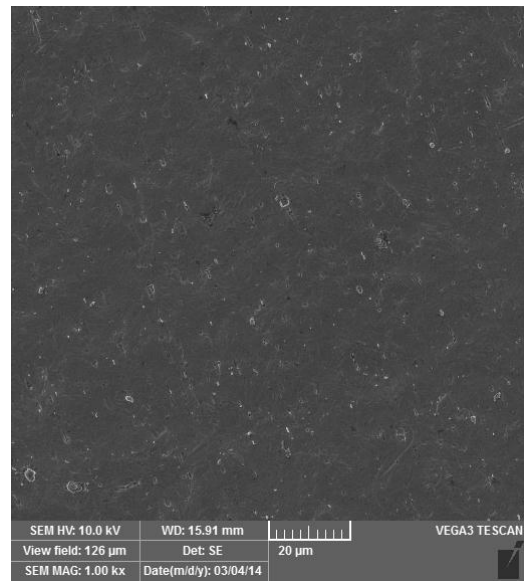
Slika 17. SEM snimka NiTi žice nakon mjerjenja u Listerin-u



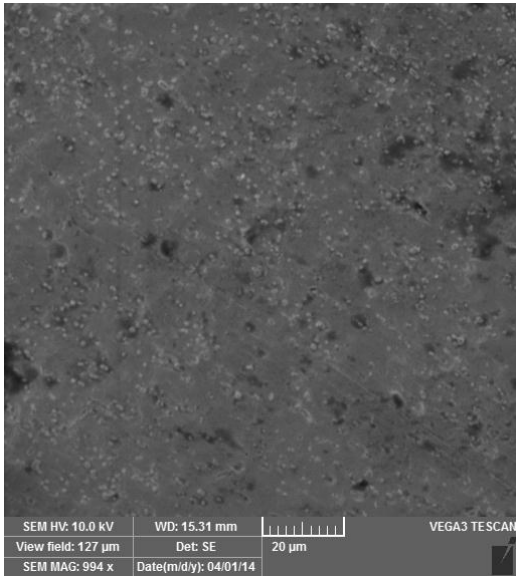
Slika 18. SEM snimka nitrirane NiTi žice u početnom stanju



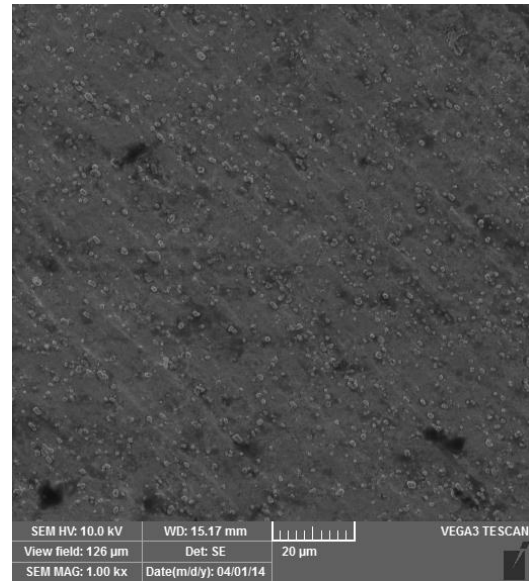
Slika 19. SEM snimka nitrirane NiTi žice nakon mjerjenja u Listerin-u



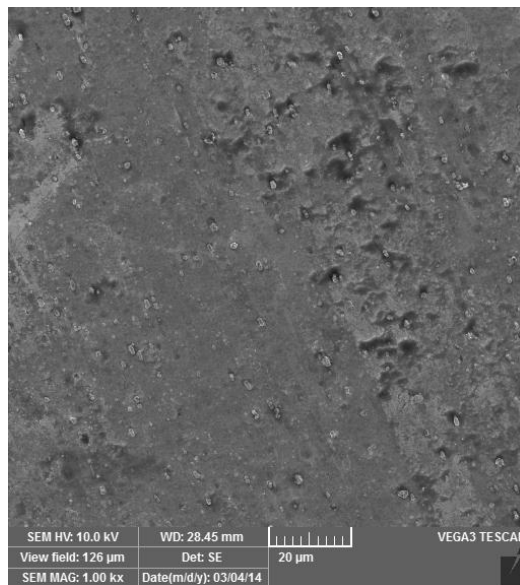
Slika 20. SEM snimka nitrirane NiTi žice nakon mjerjenja u Gengigel-u



Slika 21. SEM snimka nitrirane NiTi žice u početnom stanju



Slika 22. SEM snimka rodirane NiTi žice nakon mjerenja u Gengigel-u



Slika 23. SEM snimka rodirane NiTi žice nakon mjerenja u Listerin-u

5. RASPRAVA

U ovom radu provedena su istraživanja korozije ortodontskih metalnih žica pod utjecajem sline i različitih antiseptičkih sredstava. Istraživanja su provedena elektrokemijskim metodama pri čemu su simulirani realni uvjeti primjene spomenutih žica (sintetička slina, dodatak određenog antiseptika i temperatura od 37 °C). Dosadašnja su istraživanja otkrila velik utjecaj fluorida na materijal žice, što se manifestiralo kao pojava jamičaste korozije, tzv. *pitting*.¹³ S tim ciljem u ovom je radu ispitivano ponašanje triju vrsta uzoraka žica od nikal titanij legure, tj. nitinola (50Ni-50Ti), i to neobložena nitinolna žica, nitrirana nitinolna žica te rodirana nitinolna žica, u sljedećim medijima: Listerin-u, Gengigel-u i Curasept-u.

Uvid u korozijsko ponašanje metalnih žica dale su tehnike cikličke polarizacije te elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) gdje se pratio polarizacijski otpor površina metala kroz određeno vrijeme izlaganja korozivnom mediju, dok je pregled stanja površine uzoraka proveden skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM). Metodom Tafelove ekstrapolacije određene su brzine korozije pojedinih vrsta žica u pojedinom korozivnom mediju.

5.1.UZORCI U SLINI BEZ DODATKA ANTISEPTIKA

Mjerenja brzine korozije u slini kao korozivnom mediju provedena su s ciljem ispitivanja utjecaja same sline na uzorke te se može zaključiti da žice korodiraju već i u ovakvom mediju bez prisutnosti antiseptika. Iz tablice 4. može se vidjeti da je najmanju brzinu korozije, odnosno najveću otpornost prema koroziji pokazala nitrirana žica uronjena u čistu slinu s obzirom da sloj nitrida povećava otpornost prema općoj koroziji. Otpornost prema jamičastoj koroziji slična je onoj za neobloženu nitinolnu žicu. Najveću brzinu korozije u čistoj slini pokazala je rodirana žica, a također pokazuje povećanu sklonost prema lokaliziranoj (jamičastoj) koroziji. Uzrok povećane brzine korozije je pojava galvanskog članka između plemenitije prevlake i nitinola u porama oštećenja prevlake, što je potvrđeno i u drugim znanstvenim radovima.²² Vrijednosti brzine korozije za neobloženu nitinolnu žicu nalaze se između vrijednosti dviju spomenutih žica. Dakle, najbolje rezultate i najveću otpornost prema koroziji pokazala je nitrirana žica, dok su najlošiji rezultati vidljivi kod rodirane žice. Neobložena i nitrirana nitinolna žica ne pokazuju sklonost prema lokaliziranoj koroziji, za razliku od rodirane žice.

5.2. UZORCI U ANTISEPTIČKIM SREDSTVIMA

Ispitivanja su provedena 50 vol % otopini pojedinog antiseptika u umjetnoj slini. Iz tablice 2. može se zaključiti da kod neobložene nitinolne žice najmanju brzinu korozije pokazuje žica uronjena u Gengigel, nakon čega neznatno veću brzinu koroziju pokazuje ista žica u Listerinu, dok se najveća brzina korozije neobložene žice može primijetiti u Curaseptu. Iz slika 6. i 2. također je vidljivo da neobložena nitinolna žica uronjena u Gengigel pokazuje najveću otpornost prema koroziji, čak i u odnosu na istu žicu uronjenu u čistu slinu, dok najlošije rezultate pokazuje žica uronjena u Curasept. Međutim, neobložena žica ni u jednom antiseptičkom sredstvu ne pokazuje sklonost lokaliziranoj ili jamičastoj koroziji.

Što se tiče nitriranih uzoraka, sva antiseptička sredstva povećavaju brzinu korozije u odnosu na nitrirani uzorak u čistoj slini, a najviše Listerin. Međutim, iz slika 8. i 9. vidljivo je da se upravo kod Listerina najviše poboljšala otpornost prema lokaliziranoj koroziji, što potvrđuje pomak potencijala pucanja pasivnog sloja prema pozitivnijim vrijednostima (tablica 4). Najmanja brzina korozije vidljiva je kod nitrirane žice uronjene u Gengigel, međutim upravo se kod nje primjećuje smanjenje otpornosti prema lokaliziranoj koroziji uslijed pomaka potencijala pucanja pasivnog sloja prema najnižim vrijednostima. Ova kontradiktorna činjenica primijećena je i kod ostalih uzoraka, stoga je postala više pravilom, a manje iznimkom. Što se tiče Curasepta kao korozivnog medija nitrirane žice, brzina korozije je nešto veća u odnosu na nitriranu žicu u Gengigelu, međutim prednost ovog medija je što ne uzrokuje moguće ubrzanje lokalizirane korozije, a i postoji određena sličnost vrijednosti s neobloženom žicom u Curaseptu, stoga se može zaključiti da je optimalni medij za primjenu nitriranih žica u dentalnoj medicini upravo Curasept.

Rodirana nitinolna žica uronjena u Listerin ne pokazuje značajnu promjenu svojstava u odnosu na rodiranu žicu uronjenu u čistu slinu, što znači da ovaj medij uzrokuje pojavu lokalizirane korozije pri određenom potencijalu, kako je vidljivo iz slike 10. Međutim, kod ostala dva medija je primijećena drugačija situacija, točnije, mogućnost pojave lokalizirane korozije nije ostvarena što se vidi na slici 11. U Gengigelu je primijećeno postojanje poboljšanog stanja pasivnog sloja metala s obzirom da je potencijal popuštanja tog sloja pomaknut prema pozitivnijim potencijalima, a k tome postoji i potencijal pri kojemu dolazi do potpune repasivacije pasivnog sloja metala čime on postaje iznova vrlo otporan na mogućnost nastanka lokalizirane korozije. Ovakva situacija je usporediva s onom u Curaseptu gdje je mogućnost pojave pittinga također ograničena na pozitivnije potencijale uz mogućnost repasivacije, međutim rezultati istraživanja su pokazali da je u ovom mediju

ukupna korozijska struja duplo veća u odnosu na struju ostvarenu u Gengigelu, što ovaj medij čini manje optimalnim izborom za uporabu rodiranih žica. Dakle, najbolji rezultati postignuti su u Gengigelu što ga čini optimalnim medijem za korištenjem rodiranih žica u stomatologiji.

5.3. REZULTATI ELEKTROKEMIJSKE IMPENDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE (EIS)

Mjerenjem polarizacijskog otpora i usporedbom neobloženih nitinolnih žica u svim spomenutim medijima (slika 12.) vidljivo je da najveći otpor nastanku korozije pruža uzorak u Gengigelu, što znači da se na ovoj žici korozija razvija najmanjom brzinom, dok je najmanji otpor koroziji pružila neobložena nitinolna žica u čistoj slini, odnosno na njoj se korozija odvija najvećom brzinom. Ovi rezultati su u skladu s rezultatima dobivenim Tafelovom metodom.

Što se tiče nitriranih uzoraka (slika 13), rezultati EIS-a pokazuju da je najveći otpor nastanku korozije ostvarila žica uronjena u Gengigel, stoga je brzina nastanka korozije u ovom slučaju najmanja, tj. korozija se u prisutnosti ovog medija usporava. Najlošija svojstva nitrirane žice uzrokuje prisutnost Listerina kao korozivnog medija, u kojem je brzina korozije najveća, odnosno postignut je najmanji otpor. Na ovaj način su potvrđeni rezultati dobiveni Tafelovom metodom.

Iz slike 14 može se vidjeti da rodirani uzorci ostvaruju najveći otpor u Gengigelu te je u ovom mediju korozija najsporija, dok je najmanji otpor postignut u Curaseptu gdje je brzina korozije bila najveća što je u skladu s Tafelovom metodom.

5.4. REZULTATI SEM ANALIZE

Pregled površine i nastalog stupnja oštećenja te mogućih korozijskih produkata na površini ispitivanih žica izvršen je snimanjem uzoraka skenirajućim elektronskim mikroskopom na povećanju od 1000x. Usporedbom izgleda površine neobložene nitinolne žice u početnom stanju (slika 15.) s izgledom površina žica nakon njihovog izlaganja antiseptičkim sredstvima (slike 16 i 17) može se zaključiti da i Listerin i Curasept uzrokuju blaga korozijska oštećenja na površini neobloženih žica, stoga su vizualni podaci u skladu s rezultatima dobivenim prethodnim dvjema metodama.

Slika 18 prikazuje površinu nitrirane žice prije tretmana antiseptičkim sredstvom, dok slike 19 i 20 prikazuju uvećanu površinu nakon uranjanja u korozivni medij te se može zaključiti da ni u jednom slučaju nije došlo do značajnije promjene u izgledu površine žice..

Na slici 22 i 23 može se primijetiti nešto veći stupanj oštećenja površine nitrirane žice nakon korozije u odnosu na nitrirane žicu u početnom stanju (slika 21).

5.5. USPOREDBA REZULTATA S DOSADAŠNJIM ISTRAŽIVANJIMA

Slična su istraživanja provedena i kod drugih autora. U istraživanjima Otmačić Ćurković i sur.²² također su istraživana korozijska svojstva nitinolnih žica koje su bile obložene na isti način kao i žice u ovom radu. Rezultati ovog rada pokazali su da su neobložena i nitrirana nitinolna žica sličnih mehaničkih i nekorozivnih svojstava, dok je kod rodirane nitinolne žice utvrđeno postojanje najveće gustoće struje i potencijala kod kojih se očitovala korozija. Zaključeno je da su primjenska svojstva nitinolnih žica nenarušena zahvaljujući njihovom oblaganju različitim materijalima. Nitrifikacija je djelovala izrazito povoljno na korozijsku otpornost, dok su rodirane žice pokazale manju otpornost na koroziju, odnosno primijećena je veća osjetljivost prema jamičastoj koroziji u umjetnoj slini zbog nastanka galvanskog članka između plemenite prevlake i same legure.²² Ovi su rezultati u skladu s dobivenim rezultatima u ovom radu.

U radu Schiffa i sur.⁵ vršena su slična istraživanja na 4 titanijeve legure, među kojima su i nitinolne žice, a analizirao se korozijski utjecaj iona iz triju različitih antiseptičkih sredstava elektrokemijskim metodama. Također su doneseni zaključci o optimalnoj uporabi određene vrste žica u određenom antiseptiku.

Huang¹⁷ je također ispitivao utjecaj različitih antiseptika na bazi fluorida na primjenska svojstva nitinolnih žica. Zaključio je da se s povećanjem koncentracije fluorida u sredstvima povećava i korozivni utjecaj na površinu žica.

6. ZAKLJUČCI

U ovome radu ispitivano je korozijsko ponašanje obloženih i neobloženih nitinolnih žica uronjenih u različite antiseptike na bazi flourida s ciljem saznavanja postoje li razlike u mogućnosti korištenju takvih žica u dentalnoj medicini ovisno o upotrebljavanom antiseptičkom sredstvu te koliki stupanj korozijskih oštećenja takva sredstva mogu uzrokovati, odnosno kolika je otpornost nitinolnih žica prema mogućnosti nastanka lokalizirane korozije uzrokovane flouridima. Mjerenja su provedena na tri vrste žica u tri različita antiseptika te u čistoj slini. Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama te kontrolom strukture površine metala pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa.

Rezultati ispitivanja pokazali su da dentalnu uporabu određenog antiseptičkog sredstva treba prilagoditi materijalu žice, kako bi se spriječila mogućnost ubrzanja opće korozije i nastanka lokalizirane korozije kojima bi se umanjila primjenska svojstva takvih žica.

Postojanje korozije vidljivo je već u prisutnosti same sline gdje najveću otpornost prema koroziji pokazuje nitrirana žica, dok su najlošiji rezultati vidljivi kod rodirane žice. Neobložena i nitrirana nitinolna žica ne pokazuju sklonost lokaliziranoj koroziji u čistoj slini.

Brzina i stupanj korozije se dodatkom primjenjivanih antiseptika u većini slučajeva povećala. Najbolje rješenje za primjenu neobloženih nitinolnih žica pružio je Listerin, dok je optimalno rješenje za primjenu nitriranih žica Curasept, a za primjenu rodiranih žica Gengigel.

7. ZAHVALE

Na kraju želimo posebno zahvaliti našoj mentorici, doc. dr.sc. Heleni Otmačić Ćurković, na nesebičnim i strpljivim stručnim savjetima, podršci i ukazanom povjerenju prilikom izrade ovog rada te na mnogim korisnim raspravama i dobronamjernim sugestijama.

Veliko hvala želimo uputiti i dr. sc. Katarini Marušić te Zani Hajdari, mag. ing. Cheming, zbog pomoći pri snimanju eksperimentalnih rezultata na skenirajućem elektronskom mikroskopu i općenitoj pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujemo i svim ostalim djelatnicima Zavoda za elektrokemiju na strpljenju, suradnji i ugodnom boravku na Zavodu.

Zahvaljujemo se mr.sc.Marijani Rinčić Mlinarić, dr.med.dent.spec. ortodont i Višnji Katić dr.med.dent na doniranim žicama i antisepticima.

Zahvaljujemo i našim obiteljima i prijateljima na podršci, ljubavi i vjeri u naš uspjeh.

Hvala Vam svima!

8. POPIS LITERATURE

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Dental_braces#cite_ref-archwired1_1-0
2. J. Park, R.S. Lakes, Biomaterials, Springer, USA, **2-3**, 2007.
3. S. Orlić, Biomimetički pristup sintezi visokoporozne hidroksiapatitne biokeramike, Doktorska disertacija, Zagreb, 2012.
4. <http://www.sharecare.com/health/orthodontic-braces/orthodontic-braces-made-of>
5. N.Schiff, B. Grosogeat, M. Lissac, F. Dalard, Influence of fluoridated mouthwashes on corrosion resistance of orthodontics wires, Biomaterials, **25** (2004) 4535-4542
6. I. Štefanac, Kompozitni materijali u stomatologiji, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Polimeri 32 (2011) 3-4, **137-138**
7. W.J. Buehler, J.W. Gilfrich & R.C. Wiley, „Effects of low temperature phase changes On the mechanical properties of alloys near composition TiNi“, Journal of applied Physics 34 (1963.), str. **475**
8. F.E. Wang, W.J. Buehler & S.J. Pickart, „Crystal structure and a unique martensitic transition of TiNi“, Journal of Applied Physics **36** (1965.)
9. Kauffman, B. George, Mayo, Isaac (1997), „The storry of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and its Applications“, The Chemical Educator 2:1
10. D.F. Williams, Annu.Rev.Mater.Sci., 6, str. **237** (1976)
11. https://www.electrochem.org/dl/interface/sum/sum08/su08_p31-34.pdf
12. <http://en.wikipedia.org/wiki/Saliva>
13. K. Hera, W.J. Jeffery, Corrosion of stainless steel, nickel titanium, coated nickel titanium and titanium orthodontic wires. Angle Orthod 1999;69:39-44
14. S. Nicholas, Influence of fluoridated mouthwashes on corrosion resistance of orthodontic wires. Journal of Biomaterials 2004.
15. K. Yokohama, Hydrogen emrittlement of work hardened NiTi alloy in fluoride Soludions, Journal of Biomaterials 2005.
16. R.P. Kusy, A review of contemporary archwires, their properties and characteristics, Angle Orthod 1997;67:197-207
17. H.H. Huang, Variation in surface topography of different NiTi orthodontic archwires in various commercial fluoride-containing environments, Dental materials, 23 (2007) str. **24-33**

18. E. Supnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2007., str. **75-92**, 107-118.
19. <http://www.corrosionpedia.com/definition/1377/cyclic-polarization>
20. http://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Jukic_EM_5.pdf
21. T. Hu, X.C. Xin, S.L. Wu, C.I. Chu, J. Lu, I. Cuan, H.M. Chen, T.F. Hung, K.W.K. Yeung, P.K. Chu, Mater.Chem.Phys 126 (2011) str. **102-107**
22. Katić, V., Otmačić Ćurković, H., Semenski, D., Baršić, G., Marušić, K., Špalj, S., Influence of surface layer on mechanical and corrosion properties of nickel-titanium orthodontic wires, Angle Orthodontist, u tisku.
23. M. Mirjalili, M. Momeni, N. Ebrahimi, M.H. Moayed, Materials science and engineering C 33 (2013), 2084-2093.
24. <http://www.mojstomatolog.com.hr/oralna-higijena/>

9. SAŽETAK

[ISPITIVANJE UTJECAJA ANTISEPTIKA NA KOROZIJSKU STABILNOST ORTODONTSKIH ŽICA]

Lidija Kanižaj i Damir Žuljević

Dentalni aparatići služe za poravnavanje zubi u usnoj šupljini čime se ujedno i poboljšava zdravlje zubi i usne šupljine. Moderni aparatići se rade od lučnih žica, najčešće nitinola koji predstavlja leguru nikla i titana izuzetnih svojstava koje karakterizira efekt pamćenja oblika te superelastičnost. Zbog stvaranja zaštitnog sloja TiO_2 na površini legure nitinol ima dobru korozijsku otpornost i ne oslobađaju se štetni Ni^{2+} ione. Stoga, od izuzetne je važnosti da ne dođe do oštećenja ovog sloja pod utjecajem različitih kemijskih i fizikalnih djelovanja. Slina koja se nalazi u usnoj šupljini je korozivan medij, posebice u prisutnosti kloridnih i fluoridnih iona, koji mogu uzrokovati pucanje zaštitnog sloja na površini legure, a time i otpuštanje Ni^{2+} iona koji mogu biti kancerogeni ili izazvati alergijske reakcije.

U ovom radu provedeno je ispitivanje korozijskog ponašanja gole nitinolne žice, kao i obložene rodirane i nitrirane žice u simuliranoj slini te u otopini umjetne sline i antiseptika. Antiseptici sadrže velike količine fluoridnih iona, najčešće u obliku natrijeva fluorida koji štite zube od karijesa, ali vrlo su agresivni za metale. Ispitivanje je provedeno elektrokemijskim metodama, odnosno elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) te cikličkom polarizacijom i Tafelovom ekstrapolacijom, a kontrola površine materijala napravljena je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Rezultati su pokazali kako u prisutnosti pojedinih antiseptika dolazi do smanjenja korozijske otpornosti nitinolnih žica, tj. pucanja zaštitnog sloja i do ubrzanja opće i pojave lokalne korozije. Rezultati ovog istraživanja pokazali su da gola žica ima najveću korozijsku otpornost u Listerinu, nitrirana žica u Curaseptu i rodirana žica u Gengigelu. Na temelju ovih rezultata može se pristupiti pravilnom odabiru kombinacije antiseptika i nitinolne žice u održavanju oralne higijene i zdravlja.

Ključne riječi: NiTi, korozija, elektokemijska ispitivanja, antiseptik

10. SUMMARY

[ASSESSMENT OF THE EFFECT OF ANTISEPTIC ON THE CORROSION STABILITY OF ORTODONTIC
WIRES]

Lidija Kanižaj i Damir Žuljević

Dental braces are used to align teeth in the oral cavity, which also improves the health of teeth and mouth. Modern braces have archwire made of the Nitinol which is an alloy of nickel and titanium with extraordinary properties characterized by shape memory effect and superelasticity. Due to the formation of a protective layer of TiO_2 on the nitinol surface this alloy has good corrosion resistance and it doesn't release harmful Ni^{2+} ions. Therefore, it is of great importance to ensure that this protective layer is not damaged by physical or chemical means. Saliva is an aggressive medium, especially in the presence of chloride and fluoride ions, which can cause breakdown of the protective layer on the surface of the alloy, and thus the release of Ni^{2+} ions, which can be cancerous or cause allergic reactions.

In this research, a survey of the corrosion behavior nitinol bare wires and coated rhodium and nitrated wires in simulated saliva solution and in the presence of antiseptics has been examined. Antiseptics contain large amounts of fluoride ions, usually in the form of sodium fluoride to protect teeth from cavities, but are very aggressive to metals. Testing was carried out by electrochemical methods, that is electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic polarization and Tafel extrapolation and a control surface material has been made by scanning electron microscopy (SEM). Results showed that the presence of certain antiseptics reduce corrosion resistance of nitinol wires, ie cracking of the protective layer and acceleration of the general and local corrosion phenomena. Results of this study showed that the bare wire has the highest corrosion resistance in Listerine, nitrated wire in Curasept and rhodium wire in Gengigel.

Based on these results, it can be accessed by selecting the proper combination of antiseptics and nitinol wires in maintaining oral hygiene and health .

Keywords: Ni-Ti, corrosion, electrochemical methods, antiseptic (mouthwash)

11. ŽIVOTOPISI

Lidija Kanižaj

Rođena je 20. veljače 1990. godine u Virovitici. Nakon završene opće gimnazije Petra Preradovića Virovitica 2009. g., upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Završila je sveučilišni preddiplomski studij kemije i inženjerstva materijala 2012. god., sa završnim radom pod nazivom Priprava i svojstva polimernih nanokompozita pod mentorstvom dr.sc. Marice Ivanković, red. prof. Stručnu praksu odradila je u Zavodu za javno zdravstvo Sveti Rok u Virovitici na Zavodu za zdravstvenu ekologiju. Nakon završenog preddiplomskog studija 2012. godine, svoje obrazovanje nastavlja na diplomskom studiju Kemije i inženjerstva materijala (FKIT) gdje trenutno završava posljednji semestar ovog studijskog programa. U akademskoj godini 2011./2012. te 2012./2013. sudjelovala je kao demonstratorica na vježbama iz kolegija Opća kemija, Opća i anorganska kemija te Anorganska kemija. Trenutne aktivnosti su joj uz izradu diplomskog rada usavršavanje znanja njemačkog jezika u školi jezika, sudjelovanje na Case Study Competition-u te izlaganje znanstvenog rada na ovogodišnjoj 18. Tehnologijadi, znanstveno-sportskom natjecanju studenata tehnoloških fakulteta.

Damir Žuljević

Rođen 12. listopada 1986. godine u Gornjem Vakufu (Bosna i Hercegovina) u kojem je pohađao osnovu i srednju školu. Nakon završene opće gimnazije Gornji Vakuf – Uskoplje 2005. godine, upisao je Poljoprivredni fakultet u Osijeku. Na trećoj godini preddiplomskog studija u Osijeku prekida studij i odlazi u Zagreb te upisuje, 2009. godine, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Završio je sveučilišni preddiplomski studij kemije i inženjerstva materijala 2013. godine, a tema završnog rada nosi naziv „Utjecaj punila na svojstva PLA“ pod mentorstvom dr.sc. Sanje Lučić Blagojević, red. prof. Stručnu praksu obavio je u farmaceutskoj tvrtki PLIVA na TAPI istraživanjima odjela za analitičku kemiju. U akademskoj godini 2011./2012., 2012./2013 te 2013./2014. bio je demonstrator na vježbama iz kolegija Opća kemija, Anorganska kemija te Opća i anorganska kemija na Zavodu za opću i anorgansku kemiju. Nakon završenog sveučilišnog preddiplomskog studija, nastavlja svoje školovanje na diplomskom studiju Kemije i inženjerstva materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Također je sudjelovao na Sajmu ideja 23.10.2013. godine

predstavljajući svoj završni rad s temom Utjecaja punila na svojstva PLA. Trenutne aktivnosti su studentski posao u službi za korisnike Hrvatskog Telekomu i dr.