

MEDICAL METALS SCIENCE

PACS numbers: 81.65.Kn, 81.65.Mq, 81.65.Rv, 82.45.Bb, 87.85.jj

Корозійна стійкість стоматологічних коронок, виготовлених з Co–Cr стопів методами лиття та CAD/CAM фрезерування

М. О. Васильєв, В. С. Філатова, І. М. Макеєва, П. О. Гурін*

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

**Національна медична академія післядипломної освіти ім. П. Л. Шупика,
вул. Дорогожицька, 9,
04112 Київ, Україна*

Мета дослідження було вивчити та порівняти корозійну стійкість у розчині штучної слини з різним рівнем рН реальних, готових до використання стоматологічних коронок, що виготовлені з Co–Cr стопів методами CAD/CAM фрезерування (Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing) та традиційного лиття. Корозійні випробування виконували у два етапи за допомогою потенціостат-гальваностату MTechPGP-550M. На першому етапі вимірювали стаціонарні потенціали корозії на одиницю площі в умовах розімкнутого ланцюга відносно стандартного хлорсрібного електрода порівняння залежно від часу занурення в електроліт. На другому етапі записували потенціодинамічні катодно-анодні поляризаційні криві зі швидкістю 2 мВ/с у трьохелектродній комірці, що складалась з робочого електрода (коронки), стандартного хлорсрібного електрода порівняння та допоміжного платиного електрода. Із потенціодинамічних кривих одержані значення потенціалів корозії, густини струму корозії, потенціалів та густини струму руйнування оксидної плівки, визначено область пасивації. Морфологічні і хемічні зміни поверхні дослі-

Corresponding author: Vira Sergiyivna Filatova
E-mail: tcudo55@hotmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine
*P. L. Shupyk National Medical Academy of Postgraduate Education,
9 Dorohozhytska Str., UA-04112 Kyiv, Ukraine*

Citation: M. O. Vasylyev, V. S. Filatova, I. M. Makeeva, and P. O. Gurin, Corrosion Resistance of Dental Crowns Fabricated of Co–Cr Alloys by Casting and CAD/CAM Milling Methods, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 9: 1139–1153 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.09.1139](https://doi.org/10.15407/mfint.43.09.1139).

джували на растровому електронному мікроскопі TESCANVEGO 3 з енергодисперсійним аналізатором BRUKER за прискорювальної напруги 20 кеВ. Встановлено, що стоматологічні коронки, виготовлені за новою методою CAD/CAM фрезерування, мають більшу корозійну стійкість порівняно з виготовленими методом лиття. Відмінності в електрохімічній поведінці пояснюються різною мікроструктурою та морфологією поверхні. Рівень рН слини впливає на електрохімічні параметри корозії. У кислому середовищі за рН = 5,4 швидкість корозії для обох типів коронок має найбільші значення, тобто корозійна стійкість коронок знижується. У лужному середовищі за рН = 8,2 фрезерована коронка має найбільшу область пасивації, що особливо важливо для матеріалів, які використовують в ортопедичній стоматології.

Ключові слова: корозійна стійкість, електрохімічна корозія, стоматологічна коронка, стоматологічні Co–Cr стопи, CAD/CAM фрезерування, лиття під тиском.

The aim of this study is to investigate and compare the corrosion resistance of real, ready-to-use dental crowns, fabricated of Co–Cr alloys by CAD/CAM milling and conventional melting-casting technology, in a solution of artificial saliva with different pH levels. All electrochemical corrosion measurements are carried out with MTechPGP-550M potentiostat/galvanostat in two stages. The temperature is kept constant at 37°C. In the first stage, an open circuit potential are measured relative to a standard silver chloride reference electrode as a function of the immersion time in the electrolyte. In the second stage, a potentiodynamic cathode-anode polarization curves are recorded with a velocity of 2 mV/s in a three-electrode cell consisting of a working electrode (crown), a standard silver chloride reference electrode and an auxiliary platinum electrode. The values of corrosion potentials, corrosion current density, potentials and current density of oxide film destruction, as well as a passivation region are obtained from potentiodynamic curves. Morphological and chemical changes of the surface are analysed by scanning electron microscope TESCANVEGO 3 with BRUKER energy dispersive analyser at an accelerating voltage of 20 keV after performing corrosion testing. As found, the dental crowns fabricated by the new method of CAD/CAM milling have greater corrosion resistance compared to the ones obtained by melting-casting technology. Some changes in microstructure and surface morphology are observed and this fact influenced the corrosion behaviour for the dental crowns. The pH level of artificial saliva affects the electrochemical parameters of corrosion. In an acidic environment at pH = 5.4, the corrosion rate for both types of crowns is highest, *i.e.* the corrosion resistance of crowns is reduced. In an alkaline environment at pH = 8.2, the milled crowns have the largest area of passivation, which is especially important for materials used in orthopaedic dentistry.

Key words: corrosion resistance, electrochemical corrosion, dental crown, dental Co–Cr alloys, CAD/CAM milling, melting-casting technology.

(Отримано 12 травня 2021 р.)

1. ВСТУП

Co–Cr стопи широко використовують у сучасній ортопедичній стоматології для виготовлення знімних і незнімних протезів як в чистому вигляді, так і з нанесенням керамічного покриття. Широке використання Co–Cr стопів в стоматології обумовлено їхньою високою міцністю, зносостійкістю і порівняно малою біологічною активністю. Однак вони не є повністю індиферентними для організму людини. Під час функціонування металевих конструкцій зубних протезів у порожнині рота відбуваються складні корозійні електрохімічні процеси, що пов'язані із взаємодією металевих включень зі слиною, яка є електролітично корозійно-активним середовищем [1, 2]. В ряді випадків це може викликати різні патологічні явища, що проявляються у вигляді алергічних і токсико-хімічних реакцій з боку організму людини [3, 4]. В останні роки потенційний шкідливий вплив Co–Cr стопів на організм людини визиває занепокоєння щодо їх використання як біоматеріали. У зв'язку з цим у розвинутих країнах приділяють значну увагу дослідженню електрохімічної корозії Co–Cr стоматологічних стопів з метою розробки способів підвищення їхньої корозійної стійкості [1, 2, 5–18]. Встановлено, що кінетика електрохімічних реакцій істотно залежить не тільки від матеріалу електрода, а й від фізико-хімічних властивостей його поверхні. Різні види механічної обробки або вплив хімічно активних середовищ, які застосовують у зубопротезній технології, можуть призводити до специфічних змін фізико-хімічного складу поверхневого шару. Такі зміни можуть впливати на корозійну поведінку стопів, а отже, на їх біосумісність і різні патологічні прояви. Електрохімічні характеристики стоматологічних стопів змінюються залежно від технології виготовлення протеза [5, 6] та умов його експлуатації [7]. Було відзначено, що корозійна стійкість зразків Co–Cr стопів, виготовлених методами лазерного спікання або CAD/CAM фрезерування, була більшою, ніж у зразків стопів, які відливають традиційно [6]. Відомо, що склад та кислотність слини є індивідуальними для кожної людини та її рівень pH змінюється протягом доби від значень лужного до кислого середовища [7]. Таким чином, стоматологічні коронки в порожнині рота людини використовують в агресивному середовищі з різним рівнем pH. Вплив значення pH на корозійну стійкість Co–Cr стопів у різних середовищах вивчали у роботах [7, 8], але одержані результати були неоднозначні. Варто зазначити, що автори в своїх дослідженнях використовували відполіровані зразки стопів, хоча реальна, готова до використання стоматологічна коронка, має розвинуту шорстку контактну поверхню. Для отримання оптимальної шорсткості поверхні найчастіше використовують піскоструменеву обробку частками Al_2O_3 [19]. Така обробка може

знімати з поверхні значну частину матеріалу (метал, оксидну плівку) та залишати на поверхні частинки абразиву, що може впливати на корозійні властивості.

Метою даної роботи було дослідити та порівняти корозійну стійкість готових до використання стоматологічних коронок, виготовлених із Co–Cr стопів, методами традиційного лиття та CAD/CAM фрезерування в нормальному, лужному та кислому середовищах.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Об'єктами досліджень обрано готові до використання стоматологічні коронки з кобальт-хромових стопів, що були виготовлені за різною методою. Хімічний склад вихідних стоматологічних стопів представлено в табл. 1. Перша група коронок була виготовлена за стандартною методою лиття [19] зі стопу LukachromC, Lukadent GmbH, Німеччина. Друга група коронок була виготовлена методом CAD/CAM фрезерування [20] із заготовки MoguCera C Disc, що відповідає стандарту DIN EN ISO 22674. Обидві групи після виготовлення обробляли порошком Al_2O_3 розміром 125 мкм під тиском 4 атм. і відпалювали протягом 10 хв за температури 990°C, що відповідає технології нанесення керамічної маси [19].

Для оцінки електрохімічної поведінки та корозійної стійкості зразків вимірювали стаціонарні потенціали корозії та знімали анодні і катодні потенціодинамічні криві після занурення протягом 18 годин в розчин штучної слини (pH = 7,4) наступного складу: KCl — 0,0380 г, CaCl_2 — 0,0194 г, NaHCO_3 — 0,0210 г, Na_2HPO_4 — 0,1000 г на 1 л води [21]. Для наближення дослідження корозійних властивостей коронок, виготовлених різними методами, до реальних умов використання зубних протезів, всі вимірювання поверхневих потенціалів та вольт-амперних характеристик проводили у нейтральному, лужному та кислому середовищах за температур $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Рівень pH електроліту (штучної слини) коригували за допомогою харчової соди до значень pH = 7,0 та pH = 8,2, що відповідає нейтральному і лужному середовищу, відповідно, та ли-

ТАБЛИЦЯ 1. Хімічний склад стоматологічних стопів Co–Cr (% мас.).

TABLE 1. The chemical composition of dental alloys Co–Cr (% wt.).

Стоп	Елемент							
	Co	Cr	Mo	W	Nb	Si	Mn	Fe
Lukachrom C	61,0	25,0	3,0	6,0	1,0	1,0	–	–
MoguCera C Disc	65,0	28,0	5,0	–	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0

монної кислоти — до значень $\text{pH} = 5,4$, що відповідає кислому середовищу. Перед випробуваннями зразки, на яких природнім чином була сформована пасивна плівка, знежирювали спиртом та промивали водою. Зразки захищали хемічностійким лаком, за виключенням робочої (внутрішньої) поверхні площею $1,539 \text{ см}^2$ (лита коронка) та $1,868 \text{ см}^2$ (фрезерована коронка).

Корозійні випробування виконували в два етапи за допомогою потенціостат-гальваностату MTechPGP-550M. На першому етапі вимірювали стаціонарні потенціали корозії на одиницю площі в умовах розімкнутого ланцюга відносно стандартного хлорсрібного електрода порівняння залежно від часу занурення в електроліт як $E_{\text{оср}} = f(t)$. На другому етапі записували потенціодинамічні катодно-анодні поляризаційні криві зі швидкістю 2 мВ/с у трьох-електродній комірці, що складалась з робочого електрода (коронки), стандартного хлорсрібного електрода порівняння та допоміжного платиного електрода. Із потенціодинамічних кривих одержані значення потенціалів корозії ($E_{\text{кор}}$), густини струму корозії ($i_{\text{кор}}$), потенціалів (E_{bd}) та густини струму (i_{bd}) руйнування оксидної плівки та область пасивації $\Delta E_{\text{p}} = E_{\text{bd}} - E_{\text{кор}}$. Густина струму корозії (струм корозії на одиницю площі) корелює зі швидкістю корозії. Висока густина струму корозії за відповідного потенціалу вказує на високу швидкість корозії металу. Потенціал руйнування оксидної плівки E_{bd} — це потенціал, за якого сильно підвищується анодний струм, тобто різко посилюються корозійні процеси. Область пасивації $\Delta_{\text{p}} = (E_{\text{bd}} - E_{\text{кор}})$ — область, в якій корозія мінімальна [22].

Морфологічні і хемічні зміни поверхні досліджували на растровому електронному мікроскопі (РЕМ) TESCAN VEGO 3 (Чехія). Для РЕМ-вимірювань був обраний режим як вторинних електронів (режим SEI), так і відбитих електронів (режим ВЕС). Якісний і кількісний рентгеноспектральний мікроаналіз досліджуваних зразків виконували за допомогою енергодисперсійного аналізатора BRUKER за прискорювальної напруги 20 кеВ .

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Еволюція потенціалів, що реєструють в умовах розімкнутого ланцюга ($E_{\text{оср}}$), для коронок залежно від часу витримки у розчині штучної слини з різним рівнем pH представлена на рис. 1. На основі літературних даних та власних попередніх досліджень [2] нами було обрано оптимальний час вимірювання протягом 20 хвилин. Загальна тенденція для коронок полягала в тому, що як тільки коронки занурювали в розчин, від'ємні значення потенціалів розімкнутого ланцюга злегка збільшувалися, що ймовірно пов'язано з руйнуванням поверхневої окисної захисної плівки хлоридами, що

входять до складу штучної слини. Потім значення потенціалів стабілізуються. Стабілізовані значення $E_{\text{оср}}$ відповідають стаціонарному потенціалу корозії, коли швидкості катодних і анодних реакцій однакові [22].

Важливо відзначити, що для фрезерованих коронок у всіх середовищах спостерігається більш додатний потенціал, що свідчить про менший рівень виходу металевих йонів в електроліт [22]. Так початкові значення потенціалу для фрезерованої коронки в нормальному середовищі в 2 рази менші, ніж для литої (рис. 1, а). В подальшому поведінка $E_{\text{оср}}$ для литих і фрезерованих коронок в різних середовищах різниться. Корозійна поведінка литої коронки в нейтральному та лужному середовищах майже однакова, а саме, в перші 10 секунд після контакту з електролітом потенціал дещо зростає, а потім процес сповільнюється і виходить на постійний рівень, що говорить про пасивацію поверхні зразків та уповільнення процесів корозії. Що стосується фрезерованої коронки, то

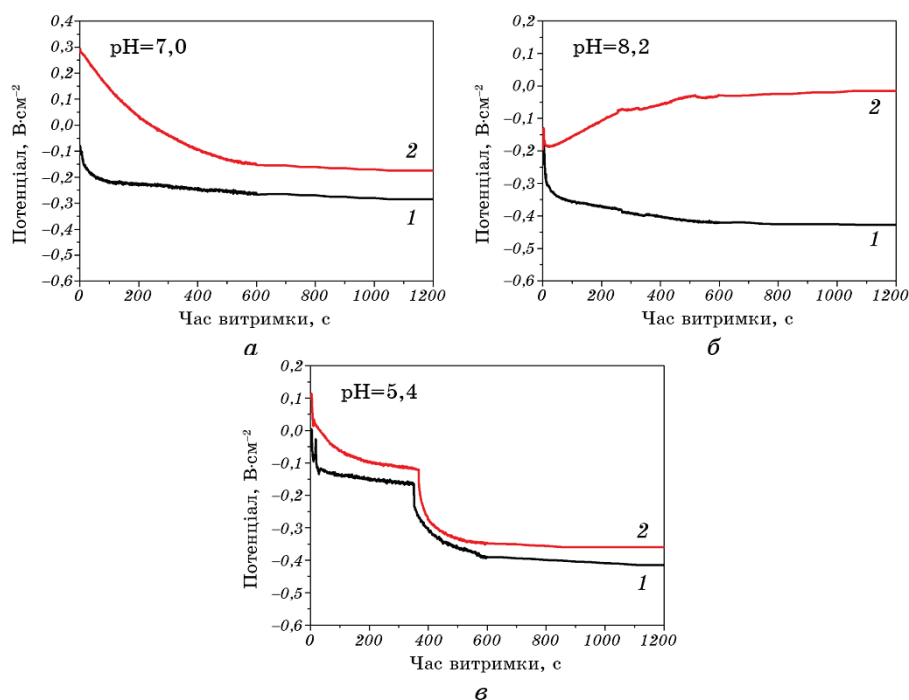


Рис. 1. Еволюція потенціалу розімкнутого ланцюга з часом для литої (1) та фрезерованої (2) коронок в різних середовищах: нейтральне (а), лужне (б), кисле (в).

Fig. 1. Evolution of the open circuit potential over time for cast (1) and milled (2) crowns in different environment: neutral (a), alkaline (b), acidic (c).

в нейтральному середовищі потенціал виходить на постійне значення більш повільно в порівнянні з литою, а експозиція в лужному середовищі призводить до зміщення $E_{\text{оср}}$ у позитивну область у випадку збільшення часу витримки, що свідчить про формування на поверхні стопів адсорбційних і фазових захисних шарів (рис. 1, б) [2]. У кислому середовищі для обох зразків спостерігали стрибок потенціалу корозії, що, ймовірно свідчить про пробій оксидної плівки (рис. 1, в). Відповідний пробій можливий в місцях, де діелектричні властивості оксидної плівки послаблені і стає можливим розвиток піттингової корозії [23]. Для литих коронок стабілізований потенціал розімкнутого ланцюга $E_{\text{оср}}$ в різних середовищах знаходиться в межах $-0,4 - -0,2$ В для литої коронки та $-0,35 - 0$ В для фрезерованої.

Як правило, високі від'ємні значення потенціалу розімкнутого ланцюга вказують на високу схильність до корозії. Але для визначення корозійної стійкості недостатньо тільки враховувати потенціал розімкнутого ланцюга головним чином через короткий час занурення в розчин штучної слини. Тому на другому етапі дослідження були записані анодно-катодні потенціодинамічні криві коронок після 3 годин занурення в розчині штучної слини в діапазоні енергій $(-0,6) - (0,8)$ В, починаючи з потенціалу, що на $0,2$ В більше від'ємного зазначення $E_{\text{оср}}$.

Як приклад на рис. 2 наведено потенціодинамічні катодно-анодні поляризаційні криві для литої та фрезерованої коронок у лужному середовищі.

Особлива увага в роботі приділена вивченню анодних кривих, тому що зазвичай корозійні руйнування металів та металевих стопів викликані анодною реакцією металу. Анодні криві, що одержані

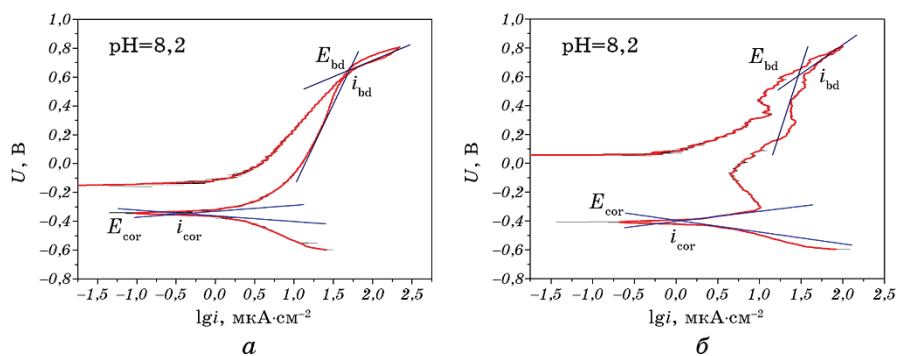


Рис. 2. Потенціодинамічні катодно-анодні поляризаційні криві для литої (а) та фрезерованої (б) коронок в лужному середовищі.

Fig. 2. Potentiodynamic cathode-anode polarization curves for cast (a) and milled (б) crowns in an alkaline environment.

ні експериментально, більшою чи меншою мірою відрізняються від ідеальної анодної кривої, що характеризує залежність швидкості розчинення металу від потенціалу. Різниця між реальними і ідеальними анодними поляризаційними кривими обумовлена, наприклад, наявністю в корозійному середовищі окислювачів. Катодна реакція відновлення окислювачів протікає одночасно з анодною реакцією розчинення металів і електричний струм, який вимірюють для кожного значення потенціалу, являє собою різницю швидкостей цих реакцій [22]. На зміну форми кривої сильний вплив має ряд таких факторів, як природа металу (неоднорідність металеві фази, макро- і мікрровключення), склад електроліту і температура [22]. Оскільки останні два фактори в обох випадках були однакові, то можна зробити висновок про значний вплив способу виготовлення коронки на процес розчинення металу в корозійному середовищі.

За анодної поляризації після досягнення максимального потенціалу спостерігали різкий спад швидкості анодного розчинення, відбувалася пасивація Co–Cr стопу. Механізми виникнення пасивації для литих і фрезерованих коронок відрізняються. Як видно з рис. 2, а, у випадку литої коронки пасивація відбувається в одну стадію, а у випадку фрезерованої коронки — у дві стадії (рис. 2, б). Перша і друга стадії пасивації обумовлені виникненням різних утворень, що відповідають різним значенням потенціалів [24].

Для оцінки корозійної стійкості литих і фрезерованих коронок в різних середовищах, було проаналізовано наступні параметри: потенціал корозії (E_{cor}), густина струму корозії (i_{cor}), потенціал (E_{bd}) та струм (i_{bd}) руйнування оксидної плівки та область пасивації $\Delta_p = (E_{\text{bd}} - E_{\text{cor}})$, в якій корозія мінімальна. Усереднені дані по трьом вимірюванням представлені в табл. 2.

Відповідно до даних таблиці 2 випливає, що густина струму корозії, а значить і швидкість корозії для фрезерованих коронок у всіх середовищах має менші значення в порівнянні з литими коронками. Водночас підвищується потенціал E_{bd} та збільшується область пасивації Δ_p . Таким чином, за результатами електрохімічних досліджень можна зробити висновок, що коронки, які виготовлені методом CAD/CAM фрезерування, мають більшу корозійну стійкість в порівнянні з коронками, що виготовлені традиційним методом лиття. Для біомедичного застосування бажано, щоб область потенціалів, в якій метал знаходиться в пасивному стані, була якомога ширше, тобто, щоб критичний потенціал пасивації E_{cor} був якомога більш негативним, а потенціал руйнування оксидної плівки E_{bd} якомога більш позитивним. Природно, чим менше величини критичного струму пасивації і струму в пасивній області, тим краще. Важливо відзначити, що в кислому середовищі густина

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри корозії стоматологічних коронок, виготовлених за методом лиття та фрезерування в різних середовищах.**TABLE 2.** Corrosion parameters of dental crowns fabricated by casting and milling in different environments.

Параметри корозії	Середовище та метод виготовлення					
	Лужне (pH = 8,2)		Нейтральне (pH = 7,0)		Кисле (pH = 5,4)	
	Лиття	Фрезерування	Лиття	Фрезерування	Лиття	Фрезерування
E_{cor} , В	-0,344	-0,404	-0,229	-0,214	-0,363	-0,335
i_{cor} , мкА·см ⁻²	0,186	0,074	0,223	0,153	1,070	0,562
E_{bd} , В	0,600	0,62	0,591	0,686	0,530	0,612
i_{bd} , мкА·см ⁻²	15,850	9,27	16,44	13,180	22,39	16,22
Δ_p , В	0,944	1,024	0,820	0,900	0,893	0,947

струму корозії для обох типів коронок має найбільші значення, тобто корозійна стійкість коронок знижується. Згідно з аналізом Мотта–Шоттки зі зменшенням значення рН штучної слини, збільшується густина дефектів [25]. Зазвичай посилення корозії там, де є дефекти структури, «виступи», на яких ослаблений зв'язок деяких атомів з сусідніми атомами кристалічної ґратниці. Отримані результати добре корелюють з висновками робіт [4, 5].

У механізмі електрохімічної корозії визначальну роль відіграє морфологія і фізико-хімічний стан поверхні [1, 2]. У зв'язку з цим для пояснення корозійної поведінки коронок, виготовлених різними методами, проведено дослідження морфології їхньої поверхні. На рисунку 3 представлено РЕМ-зображення внутрішньої поверхні готових до використання стоматологічних коронок, виготовлених методами лиття та фрезування після корозійних досліджень в режимах вторинних та відбитих електронів. Поверхня обох коронок має рівномірну шорсткість, яка обумовлена піскоструминною обробкою, проте добре помітно, що виступи є більш гострими у литій коронки в порівнянні з поверхнею фрезерованої. В цьому випадку можна прогнозувати збільшення електроактивності поверхні готового виробу. Ймовірно, що сама технологія лиття впливає на якість коронок, до того ж дефекти лиття, мікротріщини, дендритні структури, призводять до більш високої тенденції розчинення металів, тобто до вивільнення йонів металів в електроліт, і як наслідок, до погіршення корозійних властивостей [19]. Метод фрезерування позбавлений таких недоліків, як перегрів металу, наявність пір та непролитої ділянок [20], з іншого боку, обробка поверхні фрезами забезпечує додаткове деформаційне зміцнення поверхневого ша-

ру, що в свою чергу призводить до більш рівномірної його морфології та покращення корозійних властивостей [12].

Аналіз поверхні у відбитих електронах показав забруднення поверхні коронок неметалевими вclusions (темні ділянки) (рис. 3). Якщо порівняти фрезеровані коронки з литими можна сказати, що таких включень більше у литих коронках і вони більш локалізовані. На рисунку 4 ці зображення представлено у збільшеному масштабі. ЕДС-спектри з центрів відповідних ділянок вказують на наявність в литих коронках до 50,35% мас. алюмінію та 45,96% мас. кисню, а у фрезерованих — 43,10% мас. алюмінію та 37,44% мас. кисню, що з великою ймовірністю відповідає оксиду Al_2O_3 (табл. 3). Джерелом Al_2O_3 є піскоструминна обробка корундовим порошком.

Поверхня світлих ділянок обох коронок, що відповідає матриці

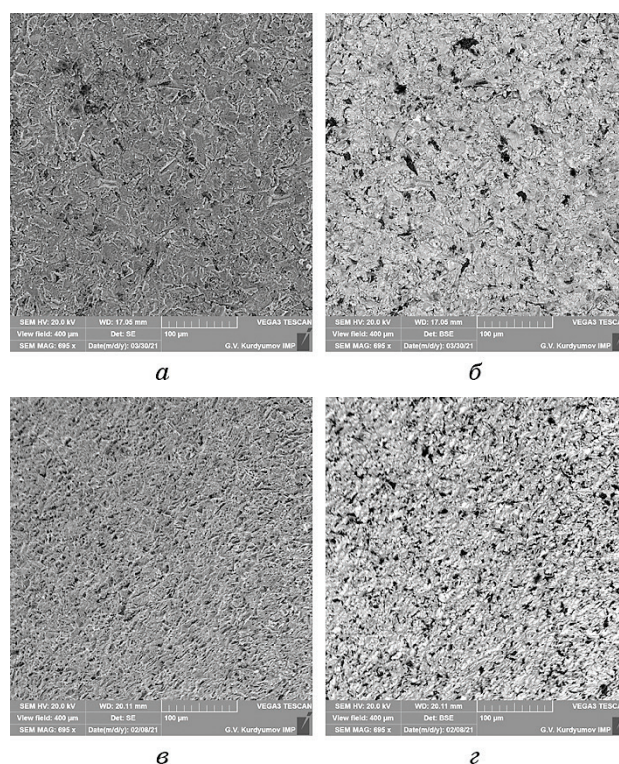


Рис. 3. РЕМ-мікрофотографії поверхні коронок, виготовлених методом лиття (*а* — режим SEI, *б* — режим BEC) та фрезування (*в* — режим SEI, *г* — режим BEC) після корозійних досліджень.

Fig. 3. SEM-micrographs of dental crown surfaces fabricated by casting (*a*—SEI, *b*—BEC) and milling (*в*—SEI, *г*—BEC) after corrosion tests.

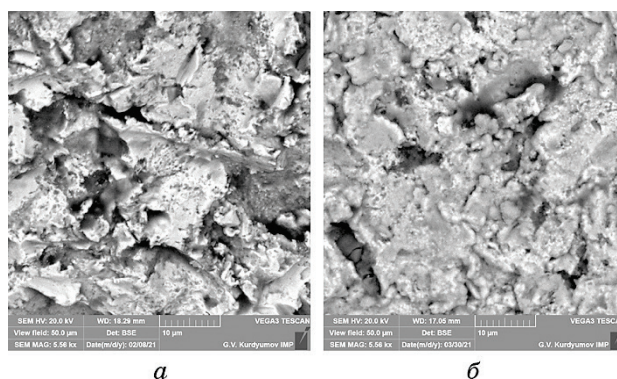


Рис. 4. РЕМ-мікрофотографії поверхні коронок, виготовлених методом лиття (*а*) та фрезування (*б*), у відбитих електронах.

Fig. 4. SEM-micrographs of crown surfaces fabricated by casting (*a*) and milling (*b*) in backscattered electrons.

стопу, збагачена хромом та киснем (до 28% мас.). Хоча в досліджуваних стоматологічних стопах переважає кобальт, вміст його в поверхневому шарі майже вдвічі менший за паспортні дані. Звертає на себе увагу незначний вміст Al та Si (разом приблизно 1% мас.) у світлих ділянках фрезерованих коронок, натомість на поверхні коронок, отриманих методом лиття, — до 5% мас. Al та Si. Корозійну стійкість, найімовірніше, забезпечує утворення пасивного оксидного шару за контакту стопу з атмосферним киснем та сегрегація як основних елементів, так і домішок з об'єму.

Ймовірно, поверхневий пасивний шар для фрезерованих коронок складається в основному з оксидів хрому. Як домішки присутні оксиди кобальту та молібдену. В литих коронках можуть бути прису-

ТАБЛИЦЯ 3. Хемічний склад темних та світлих ділянок поверхні коронок після електрохімічних досліджень.

TABLE 3. Chemical composition of dark and light areas of crown surfaces after electrochemical studies.

Метода виготовлення	Ділянка поверхні	Елемент, % мас.									
		Co	Cr	Mo	W	Nb	Si	Mn	Fe	Al	O
Лиття	Світла	34,39	30,63	2,86	2,88	0,4	2,07	—	—	2,64	24,13
	Темна	1,60	2,04	0,05						50,35	45,96
Фрезерування	Світла	35,5	29,46	3,73	—	0,43	0,55	0,39	0,20	0,98	28,73
	Темна	11,32	6,18	1,4			0,35		0,21	43,10	37,44

тні ще оксиди алюмінію та кремнію. Раніше в роботі [26] було показано, що після окислення в повітряній атмосфері для різного типу Co–Cr стопів спостерігається незначна різниця в будові оксидного шару. Поверхневий окислений шар складається в основному з Cr_2O_3 та CoO , або за незначного вмісту хрому в стопі — зі змішаного оксиду $\text{CoO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$. Можлива також поява тонкого підшару Al_2O_3 для стопів з 3% мас. Al. Таким чином, зміни складу або мікроструктури початкового стопу можуть призвести до значних змін у морфології та хемії утвореного пасивуючого оксидного шару, отже, суттєво впливати на біосумісність використовуваних стопів. Відзначимо, що між ділянками поверхні литих коронок, збагаченими алюмінієм, та іншими частинами поверхні стопу можуть виникати гальванічні пари, що буде призводити до корозії. Крім того, йони Алюмінію можуть проникати в тканини й наносити шкоду здоров'ю людини.

4. ВИСНОВКИ

Корозійна стійкість готових до використання стоматологічних коронок, виготовлених із Co–Cr стопів, залежить від методи виготовлення. Коронки, що виготовлені за новою методою CAD/CAM фрезерування мають більшу корозійну стійкість в розчині штучної слини в порівнянні з коронками, що виготовлені традиційним методом лиття. Відмінності в електрохімічній поведінці пов'язані з різною мікроструктурою та морфологією поверхні. Рівень pH слини впливає на електрохімічні параметри корозії. У кислому середовищі за $\text{pH} = 5,4$ швидкість корозії для обох типів коронок має найбільші значення, тобто корозійна стійкість коронок знижується. У лужному середовищі за $\text{pH} = 8,2$ фрезерована коронка має найбільшу область пасивації, що особливо важливо для матеріалів, які використовують у стоматології.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. C. Wataha, *J. Prosthet. Dent.*, **83**, No. 2: 223 (2000).
2. М. А. Васильєв, И. Н. Макеева, П. А. Гурин, *Усп. физ. мет.*, **20**, № 2: 310 (2019).
3. А. И. Воложин, А. А. Бабакин, Л. В. Дубова, Д. А. Сорокин, *Стоматология*, № 5: 57 (2004).
4. L. Porojan, C. E. Savencu, L. V. Costea, M. L. Dan, and S. D. Porojan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**: 410 (2018).
5. S. H. Tuna, N. Ö. Pekmez, and I. Kürkçüoğlu, *J. Prosthet. Dent.*, **114**, No. 5: 725 (2015).
6. C. E. Savencu, L. V. Costea, M. L. Dan, and L. Porojan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**: 3588 (2018).

7. G. L. Turdean, A. Craciun, D. Popa, and M. Constantiniuc, *Mat. Chem. Phys.*, **233**: 390 (2019).
8. F. Contu, B. Elsener, and H. Bohni, *Cor. Sci.*, **47**, No. 8: 1863 (2005).
9. F. Golgovici, M. Prodana, F. G. Ionascu, and I. Demetrescu, *Metals*, **11** 256 (2005).
10. D. Rylska, G. Sokołowski, J. Sokołowski, and M. Łukomska-Szymańska, *Acta Bioeng. Biomech.*, **19**, No. 2: (2017).
11. W. A. Uriciuc, H. Vermeşan, A. B. Boşca, and A. Plea, *Curr. Trends Biomed. Eng. Biosci.*, **14**, No. 2: 555882 (2018).
12. Yu. N. Petrov, G. I. Prokopenko, B. N. Mordyuk, M. A. Vasylyev, S. M. Voloshko, V. S. Skorodzievski, and V. S. Filatova, *Mater. Sci. Eng., C*, **58**: 1024 (2016).
13. S. P. Chenakin, V. S. Filatova, I. N. Makeeva, and M. A. Vasylyev, *Appl. Surf. Sci.*, **408**: 11 (2017).
14. A. L. Ramírez-Ledesma, P. Roncagliolo, M. A. Álvarez-Pérez, H. F. Lopez, and J. A. Juárez-Islas, *JMEPEG*, **29**: 1657(2020).
15. T. Yavuz, A. Acar, S. Akman, and A. N. Ozturk, *Mater. Sci. Appl.*, **3**: 163 (2012).
16. D. Renita, S. Rajendran, and A. Chattree, *Ind. J. Advanc. Chem. Sci.*, **4**, No. 4: 478 (2016).
17. A. Vaicelyte, C. Janssen, M. Le Borgne, and B. Grosogoeat, *Crystals*, **10**, No. 12: 1151 (2020).
18. М. А. Васильев, В. С. Филатова, П. А. Гурин, *Журнал функциональных материалов*, **1**, № 2: 42 (2007).
19. А. И. Абдурахманов, О. Р. Курбанов, *Материалы и технологии в ортопедической стоматологии* (Москва: Медицина: 2002).
20. H. R. Kim, Y. K. Kim, J. S. Son, B. K. Min, K. H. Kim, and T. Y. Kwon, *Mater. Lett.*, **178**: 300 (2016).
21. В. С. Онищенко, *Непереносність сплавів металів зубних протезів (клініко-лабораторні дослідження)* (Автореф. дис. докт. мед. наук) (Київ: Національний медичний університет ім. О. О. Богомольця: 1995).
22. Ю. Пучков, М. Орлов, С. Березина, *Теория коррозии и методы защиты металлов* (Москва: МГТУ им. Баумана: 2014).
23. А. Г. Атанасян, *Анодное поведение металлов: учебное пособие для вузов* (Москва: Металлургия: 1989).
24. В. В. Скорчеллетти, *Теоретические основы коррозии металлов* (Ленинград: Химия: 1973).
25. G. Cooper, J. A. Turner, and A. J. J. Nozik, *Electrochem. Soc.*, **129**: 1973 (1982).
26. М. А. Омельчук, *Розробка та клініко-експериментальне обґрунтування нових кобальт-хромових сплавів «Пластокрист» і «Керадент» в ортопедичній стоматології* (Автореф. дис. докт. мед. наук) (Київ: Національний медичний університет ім. О. О. Богомольця: 1997).
27. В. С. Онищенко, М. О. Васильев, В. С. Филатова, П. О. Гурин, І. Ю. Савчук, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 4: 312 (2006).

REFERENCES

1. J. C. Wataha, *J. Prosthet. Dent.*, **83**, No. 2: 223 (2000).

2. M. O. Vasylyev, I. M. Makeeva, and P. O. Gurin, *Usp. Fiz. Met.*, **20**, No. 2: 310 (2019) (in Russian).
3. A. I. Volozhin, A. A. Babakhin, L. V. Dubova, and D. A. Sorokin, *Stomatologiya*, No. 5: 57 (2004) (in Russian).
4. L. Porojan, C. E. Savencu, L. V. Costea, M. L. Dan, and S. D. Porojan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**: 410 (2018).
5. S. H. Tuna, N. Ö. Pekmez, and I. Kürkcüoğlu, *J. Prosthet. Dent.*, **114**, No. 5: 725 (2015).
6. C. E. Savencu, L. V. Costea, M. L. Dan, and L. Porojan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**: 3588 (2018).
7. G. L. Turdean, A. Craciun, D. Popa, and M. Constantiniuc, *Mat. Chem. Phys.*, **233**: 390 (2019).
8. F. Contu, B. Elsener, and H. Bohni, *Cor. Sci.*, **47**, No. 8: 1863 (2005).
9. F. Golgovici, M. Prodana, F. G. Ionascu, and I. Demetrescu, *Metals*, **11**: 256 (2005).
10. D. Rylska, G. Sokołowski, J. Sokołowski, and M. Łukomska-Szymańska, *Acta Bioeng. Biomech.*, **19**, No. 2: 73 (2017).
11. W. A. Uriciuc, H. Vermesan, A. B. Bosca, and A. Ilea, *Curr. Trends Biomed. Eng. Biosci.*, **14**, No. 2: 555882 (2018).
12. Yu. N. Petrov, G. I. Prokopenko, B. N. Mordyuk, M. A. Vasylyev, S. M. Voloshko, V. S. Skorodzievski, and V. S. Filatova, *Mater. Sci. Eng., C*, **58**: 1024 (2016).
13. S. P. Chenakin, V. S. Filatova, I. N. Makeeva, and M. A. Vasylyev, *Appl. Surf. Sci.*, **408**: 11 (2017).
14. A. L. Ramirez-Ledesma, P. Roncagliolo, M. A. Álvarez-Pérez, H. F. Lopez, and J. A. Juárez-Islas, *JMEPEG*, **29**: 1657 (2020).
15. T. Yavuz, A. Acar, S. Akman, and A. N. Ozturk, *Mater. Sci. Appl.*, **3**: 163 (2012).
16. D. Renita, S. Rajendran, and A. Chattree, *Ind. J. Advanc. Chem. Sci.*, **4**, No. 4: 478 (2016).
17. A. Vaicelyte, C. Janssen, M. Le Borgne, and B. Grosogeat, *Crystals*, **10**, No. 12: 1151 (2020).
18. M. A. Vasil'ev, V. S. Filatova, and P. A. Gurin, *Zhurnal Funktsionalnykh Materialov*, **1**, No. 2: 42 (2007) (in Russian).
19. A. I. Abdurahmanov and O. R. Kurbanov, *Materialy i Tekhnologii v Ortopedicheskoy Stomatologii* [Materials and Technologies in Prosthetic Dentistry] (Moscow: Medicine: 2002) (in Russian).
20. H. R. Kim, Y. K. Kim, J. S. Son, B. K. Min, K. H. Kim, and T. Y. Kwon, *Mater. Lett.*, **178**: 300 (2016).
21. V. S. Onyshchenko, *Neperenosnist' Splaviv Metaliv Zubnykh Proteziv (Kliniko-Laboratorni Doslidzhennia)* [Intolerance of Metal Alloys of Dentures (Clinical and Laboratory Investigations)] (Thesis of Dissert. for Dr. Med. Sci.) (Kyiv: O. O. Bogomolets National Medical University: 1995) (in Ukrainian).
22. Yu. Puchkov, M. Orlov, and S. Berezina, *Teoriya Korrozii i Metody Zashchity Metallov* [Theory of Corrosion and Methods of Protection of Metals] (Moscow: Bauman Moscow State Tech. University: 2014) (in Russian).
23. A. G. Atanasjan, *Anodnoe Povedenie Metallov: Uchebnoe Posobie dlya Vuzov* [Anodic Behaviour of Metals: A Textbook for Universities] (Moscow: Metallurgiya, 1989) (in Russian).

24. V. V. Skorchelletti, *Teoreticheskie Osnovy Korrozii Metallov* [Theoretical Principles of Metal Corrosion] (Leningrad: Chemistry: 1973) (in Russian).
25. G. Cooper, J. A. Turner, and A. J. Nozik, *Electrochem. Soc.*, **129**: 1973 (1982).
26. M. A. Omelchuk, *Rozrobka ta Kliniko-Ehksperymental'ne Obgruntuvannya Novykh Kobalt-Khromovykh Splaviv 'Plastokryst' i 'Keradent' v Ortopedychniy Stomatologii* [Development and Clinical and Experimental Substantiation of New Cobalt–Chrome Alloys 'Plastocryst' and 'Keradent' in Orthopedic Stomatology] (Thesis of Dissert. for Dr. Med. Sci.) (Kyiv: O. O. Bogomolets National Medical University: 1997) (in Ukrainian).
27. V. S. Onishchenko, M. O. Vasylyev, V. S. Filatova, P. O. Gurin, and I. Yu. Savchuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **28**, No. 4: 312 (2006) (in Ukrainian).