

ROLUL PASIVĂRII ÎN PRELUCRAREA SUPRAFEȚELOR IMPLANTELOR DENTARE

Rezumat

La unele metale trecerea în stare ionică, din rețea în soluție poate stagna, atunci când ele se găsesc în contact cu un electrolit puternic oxidant sau la o anumită valoare a polarizării. Fenomenul este explicat prin pasivarea metalului, în urma acoperirii suprafeței acestuia cu un strat de oxid aderent și compact, care izolează metalul de mediul coroziv. În aceste condiții viteza de corozivare scade la valori foarte mici, disparente. În lucrare este realizat un studiu asupra surselor literare precum și un material experimental propriu.

Summary

The role of passivity in processing the surfaces of dental implants

For some metals passing into the ionic state, from network to a solution can be stagnated, when they are into a contact with a strong oxidized electrolyte or to some value of polarization. The phenomenon is explained by the passive activity of metal, at least its surface is covered with a layer of oxide adherent and compact that isolates the metal from corrosive medium. In these conditions corrosive speed is decreased to very low values, are lost to sight. In this report is realized the study under literary sources, also private experimental material.

Actualitatea temei

Afinitatea pentru oxigen a titanului duce la formarea unei pelicule protectoare de oxid de titan, stabilă și inertă. Cercetările și experiența practică au evidențiat calitățile cicatrizante ale oxidului de titan, fiind folosit la ora actuală în tratarea multor afecțiuni dermatologice, el fiind lipsit complet de toxicitate pe de o parte, iar pe de altă parte asigură stabilitatea titanului la corozivare în medii biologice. Astfel se evidențiază importanța soluționării pasivării titanului cu utilizarea practică în implantologia dentară, fără riscuri de deteriorare a stratului de oxid la implantare sau nemijlocit la suportarea sarcinilor ciclice în timpul exploatării implantului.

Materiale și metode

Termenul de pasivitate a metalelor se întrebuințează în prealabil pentru definierea unei astfel de stări când metalele își pierd capacitatea de a intra în unele reacții, care le sînt caracteristice în stare normală. La aceste reacții se atribuie:

1. procese electrochimice de trecere a metalelor în stare ionică și invers, ca în sisteme galvanice în timpul lucrului, ca și la electroliză;
2. reacții chimice, ca dizolvarea metalelor în diferite lichide (acizi, baze), ca și corozivare.

Fenomenul pasivării în procese electrochimice se evidențiază prin aceea că, metalul electrodului pasivat, pierzînd într-o măsură mai mare sau mai mică proprietate de a trece în soluție, obține un potențial, ce nu îi este caracteristic, dar care-l apropie de potențialele altora, mai electropozitive (nobile) metale. Astfel, pasivitatea electrochimică favorizează păstrarea metalului, deoarece ea reține corodarea electrochimică a metalului. În raport cu reacții chimice o importanță majoră o are, bineînțeles pierderea de către metale a proprietății de oxidare și-n particular, de dizolvare în rezultatul trecerii lor în stare pasivă.

Pasivitatea metalelor poate fi superficială, evidențiindu-se doar în straturile superficiale a metalelor și care poate fi înlăturată la curățirea mecanică a suprafeței sau la acționarea cu diferiți agenți chimici pe suprafața metalului. Dar pasivitatea poate fi și internă repartizîndu-se pe toată grosimea metalului și ce nu poate fi înlăturată la acțiunea mecanică și chimică asupra suprafeței. Astfel de cazuri sînt legate de structura internă a aliajului.

Gheorghe NICOLAU,
Iurie MARINA,
Mihai ENACHE,
Mihai BARBUȚ

Catedra stomatologie
terapeutică USMF
„N. Testemițanu”,
Centrul național de
studiu și testare a
materialelor UTM.

Pasivare este un proces de formare a unei pelicule de oxid pe suprafața metalelor pentru prevenirea coroziunii. Scopul pasivării constă în obținerea unui strat de oxid uniform de pe suprafața implantului. Conform părerii unor autori, formarea spontană a peliculei de oxid cu grosimea cuprinsă între 4 și 20 nm pe suprafața titanului sau metalelor nu pot crea o stabilitate la coroziune suficientă în medii biologice.

Alți cercetători, din contra, socot că pelicula de oxid apărută spontan asigură stabilitatea titanului la coroziune în medii biologice, dacă stratul de oxid nu este supus deteriorării mecanice nemijlocit pînă la implantare sau după ea, de exemplu, în rezultatul frecării la mobilitatea părților componente a implantului una față de alta.

Cea mai răspîdită părere este că pasivarea poate mări rezistența la coroziune a metalelor, întrebuițate pentru fabricarea implantelor și este argumentată din punctul de vedere al termodinamicii, fizico-chimiei și biologiei.

Cu toate acestea grosimea, uniformitatea și stabilitatea peliculei de oxid optimală, pînă în prezent nu se știe. În afară de aceasta, mărirea grosimii ei poate să se petreacă datorită formării nu numai a celei mai stabil compus TiO_2 , dar și celor mai puțin stabile TiO și Ti_2O_3 , în rezultat poate avea loc o disociere accelerată a stratului de oxid, însoțită de pigmentare a țesuturilor înconjurătoare și respingerea implantului. De asemenea se știe că mărirea grosimii stratului de oxid poate să ducă la distrugerea, stratificarea și fisurarea lui sub acțiunea sarcinilor ciclice.

Grosimea stratului de oxid pe suprafața titanului crește la prelucrarea termică, prin sablare, cu ultrasunet, poleirii plasmatică, gravajului acid și la sterilizarea implantelor.

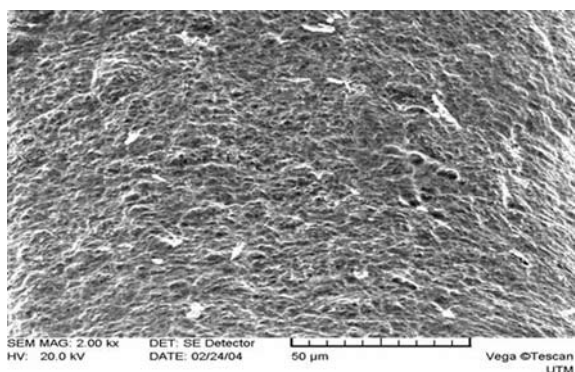


Fig. 1. Peliculă de oxid a suprafeței de titan obținută prin metoda electrochimică în soluție de Ca_2CO_3 de 15%, curent 0,5 A, timp de 4 min.

La interacțiunea de durată cu țesuturile organismului grosimea stratului de oxid de titan poate să se mărească pînă la 200 nm.

Trecerea metalelor din stare pasivă în activă se petrece sau prin polarizare catodică, ce inițiază ruperea peliculei pasive restabilirii oxizilor cu hidrogen sau prin trecerea peliculei (sub acțiunea altor factori) din stare amorfă în cristalină. În rezultat între cristale apar pori, care de regulă determină desfășurarea nor-

mală a proceselor de dizolvare și metalul astfel devine activ.



Procese electrolice periodice sînt determinate de alternarea proceselor de reînnoire neîntreruptă a oxizilor amorfi, ca rezultat al oxidării metalului și proceselor cristalizării lor.

Primele observații s-au făcut asupra pasivării fierului (Hisinger, Berzelius, Schonbein); demonstrarea ei este simplă și constă în scufundarea unei piese de fier în soluție concentrată de HNO_3 ; în aceasta metalul se păstrează săptămîni întregi cu suprafața lucioasă, ca un metal nobil. Spre deosebire de soluția concentrată, soluția diluată de acid azotic atacă vehement fierul. Informații detaliate despre fenomenul de pasivare se pot obține cu ajutorul tehnicii potențiostatice de trasare a curbelor curent potențial. O dată cu mărirea potențialului anodic, curentul înregistrează o creștere, trece printr-un maxim (starea activă), după care se constată o scădere bruscă a intensității (pasivare), care se menține la o valoare minimă (stare pasivă) pînă cînd apare un nou proces de electrood, care se asociază cu o nouă creștere a curentului.

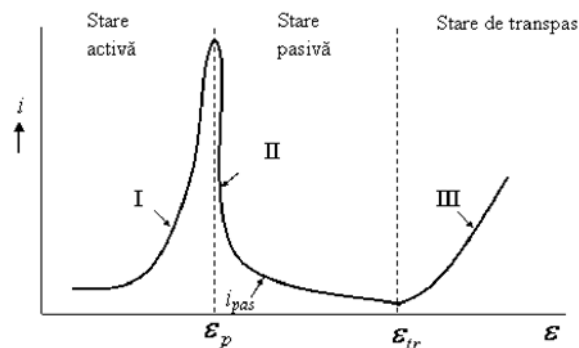


Fig. 2 Pasivarea unui metal prin polarizare anodică I dizolvarea metalului, II pasivare, III degajarea oxigenului.

Acest nou proces este în general o ulterioară oxidare a filmului de oxid depus superficial sau așa numitul proces de transpasivare (degajarea oxigenului sau în general descompunerea soluției pe stratul de oxid pasiv format pe metal). Potențialul corespunzător pasivării se mai numește și potențial Flade, după numele celui care l-a observat cel dintîi, în 1911. Scăderea bruscă a densității de curent la potențialul Flade a fost propusă drept definiție fenomenologică a pasivării. Trebuie însă menționat faptul că scăderea bruscă de curent nu coincide exclusiv cu formarea stratului pasiv, uneori ea poate să corespundă la o altă transformare chimică.

Formarea anodică a stratului de oxid sau oxihidrat se observă și în soluții puternic acide, în care, chiar la densități mari de curent, ionii de hidrogen migrînd spre catod se micșorează considerabil în preajma anodului astfel că precipitarea hidroxidului sau oxihidratului devine posibilă.

Dezvoltarea și proprietățile stratului protector depind în principal de conductibilitatea electrică și de mecanismul de conducție, stratul poate fi:

- neelectroconductor
- predominant conductor ionic
- predominant conductor electronic.

Dacă stratul inițial format nu este electroconductor la o densitate de curent aparent constantă se înregistrează o creștere a densității de curent reale pe părțile încă libere ale suprafeței metalice. Astfel, în porii stratului apare o polarizare puternică ce poate determina o nouă reacție de electrood (de exemplu trecerea ionilor metalului într-o treaptă de oxidare superioară). Dar este posibilă și formarea unui strat superficial de altă natură decît cel primar și care va avea și proprietăți diferite.

Încetul cu încetul stratul protector se completează, iar potențialul de electrood crește pînă la valoarea disruptivă. O depolarizare printr-o degajare anodică de oxigen, după reacția



nu are loc în acest caz nici chiar la supratensiuni de ordinul a 100 V, deoarece ea este posibilă numai cînd electronii pot fi transportați prin stratul compact. Asemenea straturi formează Al, Ti și Ta. Electrozii pasivi de Al, Ti și Ta transportă curentul numai în sens anodic și de aceea se utilizează ca redresori de curent alternativ. O asemenea protecție mai exercită și unele săruri ca sulfură de zinc, clorură de zinc și altele.

Avînd în vedere că porii stratului sînt saturați cu electrolit, rezistența electrică a stratului va fi proporțională cu rezistența electrolitului.

Oxidul de titan este o substanță mult mai stabilă decît metalul titan sau ionii săi. Energia eliberată din reacția de oxidare a titanului este chiar mai mare decît cea necesară descompunerii apei, de aceea reacția de

formare a oxidului este întotdeauna spontană. Oxidul produs spontan formează întotdeauna o peliculă subțire pe suprafața metalului de aproximativ 3 nm sau de grosimea a 20 de straturi atomice.

Solubilitatea oxizilor metalici în electroliți variază. Oxidul de titan este solubil numai în acizi cu pH 2 și în soluții puternic alcaline. În soluții neutre solubilitatea este de numai 3 micromolar (echivalentul unei molecule de hidroxid de titan în 19 milioane de molecule de apă). Chimii susțin că speciile dizolvate sînt hidroxizii fără sarcină electrică.

Concluzii

Proprietatea titanului de a forma pe suprafața sa o peliculă de oxid, cu un pH cu valoarea 7, cu proprietăți osteoinductive moderat exprimate și o bună stabilitate la coroziune reprezintă o soluționare aproape perfectă de creare a suprafețelor implantelor dentare. Pasivarea titanului este o metodă cu mari perspective în implantologia dentară, dar și cu o serie de lacune atît de ordin teoretic cît și practic. Noi sîntem ferm convinși că numai printr-o colaborare strînsă între specialiști din domeniul medicinei, biochimiei și metalurgiei se poate de creat o suprafață ideală a metalului, care ar determina o osteointegrare completă și perfectă a implantului.

Bibliografia

1. В.Л. Параскевич — Дентальная имплантология, Минск 2002
2. Н.А. Изгарышев, С.В. Горбачёв — Курс теоретической электрохимии, Москва, 1951
3. Г.П. Лучинский — Химия титана, Москва 1970
4. Я. Горошенко — Химия титана, том II, Киев 1971
5. Л. Oniciu — Chimie fizică. Electrochimie, București 1973
6. R.G. Craig — Materiale dentare restaurative, București 2001

Prezentat la 7.11.2008