

Krystian Szumiński

**Badania mikrostruktury oraz aktywności elektrochemicznej
wybranych stopów dentystycznych w układach modelowych**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Promotor

prof. dr hab. Wiesław Hędzelek

Klinika Protetyki Stomatologicznej Uniwersytetu Medycznego
im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu

Poznań 2012

*Rodzicom moim kochanym dedykuję,
Profesorowi Wiesławowi Hędzelkowi za wszystko dziękuję...*

SPIS TREŚCI

1.	Wstęp i przegląd piśmiennictwa	5
2.	Cel pracy	13
3.	Szczegółowy plan pracy	14
4.	Materiał i metodyka badań	15
4.1	Materiał i metodyka badań wstępnych	15
4.2	Materiał i metodyka badań <i>in vitro</i> i <i>in vivo</i>	21
4.2.1	Materiał i metodyka badań <i>in vitro</i>	21
4.2.2	Materiał i metodyka badań <i>in vivo</i>	27
4.3	Analiza statystyczna	30
5.	Wyniki badań i ich omówienie	31
5.1	Wyniki badań wstępnych i ich omówienie	31
5.1.1	Wyniki I etapu badań wstępnych	31
5.1.2	Wyniki II etapu badań wstępnych	34
5.2	Wyniki badań <i>in vitro</i> i <i>in vivo</i> oraz ich omówienie	39
5.2.1	Wyniki badań <i>in vitro</i>	39
5.2.1.1	Wyniki pomiaru potencjałów elektrogalwanicznych chromowo-kobaltowych stopów protetycznych po elektropolerowaniu	39
5.2.1.2	Analiza zdjęć w mikroskopie skaningowym i metalograficznym powierzchni próbek po elektropolerowaniu	46
5.2.1.3	Wyniki analizy metodą rentgenowskiej dyfraktometrii polikrystalicznej powierzchni próbek po elektropolerowaniu	51
5.2.2	Wyniki badań <i>in vivo</i>	61
5.2.2.1	Wyniki pomiarów napięć i natężeń prądów galwanicznych wykonanych u pacjentów urządzeniem Odontologic 2000	61

6.	Dyskusja	64
7.	Wnioski	77
8.	Spis rycin	78
9.	Spis tabel	81
10.	Streszczenie	83
11.	Streszczenie w języku angielskim – Summary	85
12.	Piśmiennictwo	87

1. Wstęp i przegląd piśmiennictwa

Rehabilitacja układu stomatognatycznego uwzględnia wykorzystanie różnych metali i stopów dentystycznych, zarówno w protetyce stomatologicznej jak i stomatologii zachowawczej czy ortodoncji (9, 42, 60, 63, 68, 121, 122, 134).

Stopy dentystyczne dzielą się na szlachetne i nieszlachetne (21, 119). Pomimo, iż stosowanie nieszlachetnych stopów dentystycznych wzbudza kontrowersje, nadal są one często używane w leczeniu protetycznym (26-28). O wyborze takiego rozwiązania decydują: dostępność technologii, nieskomplikowana obróbka, dobre właściwości mechaniczne, mniejsza waga uzupełnienia protetycznego oraz kalkulacja ekonomiczna (26, 35-38, 41, 43-45). Wykonanie wszystkich rodzajów elementów uzupełnień protetycznych, czy też wypełnień z jednego stopu jest technologicznie trudne (106, 130). W rehabilitacji protetycznej często wymagane jest użycie kilku elementów metalowych, a do ich wykonania wykorzystywane są różne stopy (71, 105). Stąd pacjenci zgłaszający się do leczenia często posiadają np.: wypełnienia z amalgamatu srebra wykonane w różnym czasie, stałe i ruchome uzupełnienia protetyczne z różnych materiałów, także z tych rzadziej stosowanych (24, 91, 92, 98).

Ogólnoświatowe tendencje zmierzają do minimalizacji stosowania w leczeniu metali i ich stopów jako materiałów ostatecznych, bądź do ujednoczenia ich składów (125, 130). W celu zmniejszenia liczby użytych materiałów oraz z powodu niezaprzeczalnych zalet coraz częściej stosowanym materiałem są stopy tytanu. Wprawdzie są one podstawowym składnikiem implantów, ale również stanowią materiał, z którego wykonuje się elementy protetyczne (np.: wkłady koronowo-korzeniowe, struktury koron, mostów i protez szkieletowych, czy też łączniki protetyczne standardowe oraz indywidualne) (114, 115, 130). Wymagania jakie stawia się stopom

dentystycznym są takie same jak w przypadku leków i dotyczą przede wszystkim obojętności lub co najmniej tolerancji biologicznej (24-28). W piśmiennictwie bardzo rzadko można znaleźć informacje, które w udokumentowany, naukowy sposób określałyby działania uboczne wywołane przez stopy. Jak podaje Rothaut (106) „jedna z niewielu potwierdzonych naukowo publikacji na ten temat pochodzi z roku 1991 (Kallus i Mjörn). Wynika z niej, że 137 szwedzkich lekarzy, po odbyciu specjalnego przeszkolenia, zbadało i przeprowadziło ankietę wśród ponad 13000 pacjentów. Badania te wykazały, że działania uboczne wywoływane przez stopy i materiały dentystyczne występują sporadycznie.”

Biologiczna ocena stopów w znacznym stopniu zależy od ich poszczególnych składników (24, 35-38, 106). Pierwiastki oraz związki chemiczne będące podstawowymi składnikami stopów mogą wywoływać reakcje alergiczne (np. metaliczny kobalt) lub bywają toksyczne i karcinogenne (np. związki chromu o wyższym stopniu utlenienia) (24, 116-118, 120). W związku z niekorzystnymi cechami biologicznymi, przed dopuszczeniem stopów do użytku poddawane są one próbom klinicznym i badaniom odporności korozyjnej (5, 6, 16, 19, 25, 81, 116). Wybór najbezpieczniejszego i najlepszego stopu może być trudny także z powodu ich szerokiej oferty na rynku (ponad 1000). Dodatkowo sytuację może komplikować obecność ponad 100, w większości małych producentów, którzy bez udokumentowanych kwalifikacji i odpowiedniego doświadczenia mogą wprowadzać do sprzedaży nowe, tańsze stopy (106).

Odporność na korozję oraz biologiczna zgodność stopu są ze sobą ściśle powiązane (12, 29, 91-93, 104). Uwalnianie jonów metalu z uzupełnienia protetycznego jest uwarunkowane nie tylko właściwościami wykorzystanego stopu, ale również sposobem jego przygotowania i opracowania w pracowni protetycznej oraz oddziaływaniem środowiska jamy ustnej pacjenta (7, 58, 59, 69, 78, 80). Rothaut (106) podaje: „aby określić liczbę jonów, jaka

w najbardziej niekorzystnych warunkach może uwolnić się ze stopu dentystycznego, opracowano przy współpracy Niemieckiego Instytutu Normalizacyjnego (DIN), szkół wyższych oraz zakładów przemysłowych statyczny test immersyjny, który włączono do nowych niemieckich oraz międzynarodowych norm, np. DIN EN ISO 1562 (1995)”. Dzięki zastosowaniu tego testu określono, iż w przypadku metali szlachetnych ilość uwolnionych jonów metali wynosi poniżej $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ po 7 dniach, natomiast identyczne testy, przeprowadzone w Stanach Zjednoczonych na stopach niklowych z zawartością berylu wykazały, że współczynnik korozyjności wynosi nawet do $500\mu\text{g}/\text{cm}^2$ po 7 dniach (106). Badania Urbanek-Brychczyńskiej i wsp. (129) w jednoznaczny sposób dowodzą uwalniania jonów metali ciężkich: niklu, chromu i kobaltu ze stopów dentystycznych nawet po 30 i 60 dniach ich obecności w środowisku sztucznej śliny.

Ślina stanowi naturalne środowisko, w którym w przebiegu leczenia osadzone zostają różne metale i stopy dentystyczne (8, 32, 74). Odczyn pH śliny spoczynkowej waha się w granicach od 6,35 do 6,85 i odgrywa ważną rolę w przebiegu różnych procesów bio-fizyko-chemicznych w jamie ustnej (85, 89, 113). Stężenie jonów wodorowych śliny uwarunkowane jest zawartością elektrolitów i układów buforowych: dwuwęglanów, fosforanów i całkowitych protein (138,139). Ślina jest więc elektrolitem o bardzo złożonym i niestałym składzie chemicznym, zmieniającym się pod wpływem różnych czynników (1-3, 76). Na zmianę pH śliny może wpływać rodzaj pobieranych pokarmów, proces rozkładu resztek pokarmowych w jamie ustnej, cykl dobowy dzień – noc, jakość i ilość flory bakteryjnej, ilość wydzielanej śliny, czy też wiek badanych osób (34, 70). Ponadto w badaniach wykazano, iż własności elektrolityczne śliny dziecięcej są większe niż śliny osób dorosłych (76, 79). Różne wartości pH śliny przedstawiają także poszczególne odcinki jamy ustnej, zwłaszcza leżące w pobliżu ujść przewodów ślinianek (89). Zmiana odczynu w kierunku kwaśnym następuje przy małej szybkości wydzielania śliny, natomiast

w kierunku zasadowym przy stymulacji jej wydzielania (8). Na zmianę wartości pH mogą również wpływać czynniki ogólnoustrojowe, takie jak stan napięcia układu wegetatywnego, zaburzenia równowagi kwasowo-zasadowej ustroju, bodźce psychiczne oraz niektóre choroby ogólne (67, 88, 95, 101, 103, 109). Wydzielanie śliny odgrywa istotną rolę w prawidłowej przemianie i wchłanianiu produktów pokarmowych, podtrzymaniu homeostazy oraz realizacji funkcji wydzielniczej i obronnej. Ostatecznie jama ustna stanowi drogę przenikania wielu drobnoustrojów do organizmu człowieka, a ślina odgrywa główną rolę w powszechnie rozumianej obronie przed bakteriami (8, 89).

Oceny stopów można dokonać *in vitro* w warunkach zbliżonych do tych panujących w jamie ustnej (46, 83, 104). W takim przypadku pożądane jest wybranie roztworu najbardziej odpowiedniego do przeprowadzanych badań. Wydaje się, że sztuczna ślina sporządzona wg przepisu Fusayamy w modyfikacji Hollanda (47), stosowana m. in. w badaniach nad uwalnianiem rtęci z wypełnień amalgamatowych, jest właściwym rozwiązaniem (121). Ocenę odporności korozyjnej badanych stopów można przeprowadzić nie tylko w warunkach zbliżonych do środowiska jamy ustnej, ale również w zmieniających się, aż po ekstremalne (135). Pozwala to na ocenę stopów ze względu na rodzaj elektrolitu, którego stabilność w warunkach *in vitro* stwarza jednocześnie możliwość porównania odporności korozyjnej różnych stopów w takich samych warunkach (136).

Proces technologiczny oraz prawidłowość postępowania podczas opracowywania stopów dentystycznych mają wpływ na ich odporność korozyjną (24, 78, 133). Obróbka termiczna, chemiczna i mechaniczna to procesy, które wywierają wpływ na cechy fizyczne stopów oraz na ich budowę strukturalną (7, 27, 28, 107). Obróbka mechaniczno-elektrochemiczna jest jednym z etapów przetwarzania stopów podczas wykonywania uzupełnień stałych i ruchomych (21, 119). Postępowanie przygotowawcze do obróbki elektrochemicznej (elektropolerowania), opiera się na piaskowaniu, frezowaniu

i szlifowaniu stopu dentystycznego, podczas których powierzchnia stopu ulega deformacji plastycznej (17, 27). W wyniku tarcia i temperatury powstaje cienka warstwa, określana mianem zgniotu powierzchniowego. Posiada ona uszkodzoną strukturę krystaliczną i silnie rozdrobnione ziarna metaliczne. Dzięki końcowemu elektropolerowaniu warstwa zgniotu powierzchniowego materiału metalicznego ulega eliminacji, przez co następuje podwyższenie twardości stopu i znaczne obniżenie współczynnika tarcia. Cechy te korzystnie wpływają na długotrwałą sprawność mechaniczną tzw. precyzyjnych elementów retencyjnych w protezach, jak np.: korony teleskopowe czy rygle (100). Ponadto metale i ich stopy w wyniku obróbki elektrochemicznej wykazują większą odporność na korozję niż poddawane wyłącznie procesom mechanicznym (14, 75). Jak już wspomniano, właściwość ta ma istotne znaczenie w obserwowanej klinicznie aktywności środowiska jamy ustnej, która sprzyja powierzchniowemu uwalnianiu lub elektrodepolaryzacji pierwiastków metalicznych (20, 31, 123, 125). Stąd tak ważne jest przestrzeganie wszystkich reżimów procesów technologicznych oraz właściwe obchodzenie się ze stopami na etapie obróbki, jak również podczas ostatecznego ich użytkowania w formie uzupełnień protetycznych (119).

Metal zanurzony w elektrolicie – ślinie wykazuje tendencję do wysyłania swoich jonów do roztworu (127-129). Zjawisko to nazwano „prężnością roztwórczą” (14). Metale szlachetne jak złoto, srebro, pallad mają tę tendencję znacznie mniejszą niż metale nieszlachetne. W zależności od tych cech sporządzono szereg napięciowy, wyrażający kolejność, w którym metale wykazują zdolność do wypierania się z roztworu. Im dalej metale leżą od siebie w szeregu napięciowym, tym intensywniejsze będzie wypieranie metalu o wyższym potencjale przez metal o potencjale niższym, który sam w postaci jonów przechodzi wtedy do roztworu (77). Największa różnica potencjałów występuje pomiędzy stopami szlachetnymi a amalgamatem, który, jeśli jest

obecny w jamie ustnej, może wywoływać korozję wszystkich równocześnie w niej występujących metali (130, 131).

Uwzględniając zasadę ograniczenia ilości stopów wykorzystywanych w leczeniu trudno jest niekiedy uniknąć powstania ogniwa stężeniowego, do którego dochodzi po zanurzeniu jednego rodzaju metalu w dwóch roztworach zawierających różne stężenia jonów tego metalu (52, 53). Takimi dwoma różnymi elektrolitami mogą być ślina i płyny tkankowe (w obwodzie zewnętrznym w składzie: zębina, tkanki miękkie, krew) (14). Dodatkowo przy złym stanie higieny jamy ustnej, w miejscach trudno dostępnych zbierają się resztki pokarmowe, które ulegają rozkładowi (33). Takie środowisko może być również jednym z dwóch różnych elektrolitów (116). Podobnie może być w przypadku zaawansowanych chorób przyzębia, kiedy w głębokich kieszonkach dziąsłowych i kostnych dochodzi do tworzenia się wysięku o odmiennym składzie chemicznym i różnym pH niż ślina (95, 97). Przenikające do śliny przyjmowane środki farmakologiczne oraz współistniejące zakażenia miejscowe i ogólnoustrojowe przy istnieniu różnych metali w jamie ustnej są w stanie także przyczynić się do niekorzystnych reakcji występujących w ustroju (130, 137). Również w obrębie samej konstrukcji protetycznej mogą występować miejsca niehomogenne, o odmiennym składzie chemicznym i różnej budowie krystalicznej. Pojawiają się one na skutek błędów w wykonawstwie laboratoryjnym uzupełnień, jak również są wynikiem dopasowania protez podczas ich kontroli w gabinecie dentystycznym (78, 96). Obróbka taka wywołuje deformacje w obrębie budowy krystalicznej stopu, co stwarza dogodne warunki dla powstania tzw. ogniw lokalnych. Prawidłową strukturę metalu zniekształconą obróbką mechaniczną można skutecznie przywrócić jedynie właściwą obróbką cieplną (91, 92). Nieprawidłowe przygotowanie stopów zwiększa niebezpieczeństwo wystąpienia wewnętrznej różnicy potencjałów, a każdorazowe przerwanie (pod wpływem obróbki laboratoryjnej lub normalnego użytkowania protez) ochronnej osłonki

pasywacyjnej, która tworzy się na powierzchni stopu na skutek absorpcji tlenu lub innych gazów, może doprowadzić do stopniowego uwalniania jonów w środowisku jamy ustnej (43-45, 84, 143).

Obecność metali mających różny potencjał elektrochemiczny zanurzonych w elektrolicie, jakim jest ślina może wpływać na powstanie ogniwa galwanicznego, a napięcie elektryczne oraz przepływ prądu mogą powstawać nie tylko pomiędzy elementami metalowymi, ale również pomiędzy błoną śluzową, dziąsłem czy językiem (13, 18, 53, 54, 146). Zjawisko to występujące przez dłuższy czas może powodować powstanie zmian chorobowych określanych głównie jako galwanozy lub elektrometalozy (elektrozy) (14, 97, 141). Najistotniejszym kryterium w ocenie występowania elektrometaloz jest obecność napięć elektrycznych i stwierdzony przepływ prądu pomiędzy elementami metalowymi i innymi strukturami jamy ustnej (49-52, 72, 75). Najbardziej typowe objawy to: zapalenie tkanek przyzębia, stan zapalny języka, nieżyt błony śluzowej dziąseł i policzków oraz w różnym stopniu nasilone inne zmiany miejscowe i ogólne organizmu (64, 65, 86, 140). Wśród objawów subiektywnych wyróżniamy natomiast odczucie metalicznego smaku oraz pieczenie języka i błony śluzowej (39, 55, 102, 110, 124, 141). Uwalniane, na skutek reakcji elektrochemicznych, jony metali mogą wywoływać zmiany miejscowe, takie jak: przebarwienia, zapalenie języka czy kątów ust, bądź zaczerwienienie i nadżerki nabłonka jamy ustnej (42, 130). Niekiedy pacjenci podają nadwrażliwość na pokarmy słodkie, słone czy przyprawy, a także pieczenie warg i języka lub suchość bądź nadmierne wydzielanie śliny. Przebarwienia pojawiające się na błonie śluzowej w sąsiedztwie wypełnienia lub uzupełnienia stałego uważa się za wynik korozji ortęcia bądź stopu protetycznego (10, 11, 41, 94).

Wójciak (142) w swoich badaniach określał korelację pomiędzy występowaniem prądów galwanicznych, a obrazem krwi badanych pacjentów i stwierdził, że „dla krwinek czerwonych, cukru we krwi i sodu w surowicy

różnice przed i po leczeniu nie są statystycznie istotne, natomiast liczba krwinek białych wykazuje istotne zmiany”. Uzyskane przez niego wyniki nie były jednak statystycznie znamienne, stąd zaobserwowanych zmian we krwi nie można było uznać za objaw patognomiczny w elektrozach jamy ustnej.

Przy stosowaniu metalowych uzupełnień w jamie ustnej obserwuje się w sposób ciągły słabe prądy galwaniczne, których nie można wyeliminować. Cementy dentystyczne, mimo iż są dobrymi izolatorami, nie zmniejszają jednak przepływu prądu do miazgi (14). Ważnym spostrzeżeniem jest stwierdzenie osobniczej wrażliwości i podatności lub odporności na działanie prądu. Tłumaczy to występowanie u niektórych osób objawów o dużym nasileniu, podczas gdy u innych nie obserwuje się żadnych reakcji (143). Badania wykonane przez różnych autorów pozwalają określić próg odczucia dolegliwości na około 1000 mV, jednakże u niektórych pacjentów próg ten może być obniżony nawet poniżej 250 mV (56, 141). Doświadczalnie udowodniono, że gdy napięcie na elementach metalowych w jamie ustnej jest wyższe niż 200 mV, a natężenie prądu, indukowanego przez różnicę tych potencjałów, jest większe niż 5 μ A to dolegliwości występują bardzo często, natomiast gdy napięcie mierzone pomiędzy różnymi stopami w jamie ustnej jest niższe niż 80 mV (lub 100 mV), a natężenie mniejsze niż 5 μ A, to opisywane dolegliwości (subiektywne i obiektywne) nie występują (22).

Złożoność zależności pomiędzy różnorodnymi stopami dentystycznymi jako materiałami ostatecznymi, z których wykonywane są wypełnienia i uzupełnienia protetyczne, a środowiskiem jamy ustnej wpłynęły na podjęcie badań dotyczących mikrostruktury oraz aktywności elektrochemicznej tychże stopów w ich dostępnych konfiguracjach i środowiskach uwzględniających różne warunki panujące w jamie ustnej.

2. Cel pracy

Cel główny

Próba wykazania różnej aktywności elektrochemicznej stopów dentystycznych w wybranych układach modelowych, w zależności od rodzaju mikrostruktury ich powierzchni.

Cele szczegółowe

- Zbadanie wpływu pH sztucznej śliny na wielkości potencjałów galwanicznych wybranych stopów protetycznych.
- Określenie wpływu pH sztucznej śliny na napięcie i natężenie prądów galwanicznych indukowanych obecnością różnych stopów protetycznych i amalgamatu srebra.
- Zbadanie wpływu elektropolerowania na potencjały galwaniczne oraz mikrostrukturę powierzchni wybranych stopów chromowo-kobaltowych.
- Ocena napięcia i przepływu prądu w jamie ustnej pacjentów.

3. Szczegółowy plan pracy

W niniejszej pracy przeprowadzono badania wstępne oraz badania *in vitro* i *in vivo*.

Badania wstępne zostały podzielone na dwa etapy i przeprowadzone w całości w warunkach *in vitro*.

W I etapie badań wstępnych dokonano pomiaru potencjałów elektrogalwanicznych wybranych stopów protetycznych.

II etap badań obejmował natomiast pomiar napięć i natężeń prądów indukowanych obecnością różnych stopów protetycznych oraz amalgamatu srebra.

W badaniach *in vitro* wykonano pomiary potencjałów galwanicznych oraz dokonano analizy mikrostruktury stopów chromowo-kobaltowych, poddanych elektropolerowaniu w czasie 5 lub 15 lub 30 minut.

W badaniach *in vivo* zarejestrowano pomiary napięcia oraz przepływu prądu w jamie ustnej pacjentów. Badaniom tym poddano łącznie 68 osób, które zostały zakwalifikowane do dwóch grup badawczych.

4. Materiał i metodyka badań

4.1 Materiał i metodyka badań wstępnych

W ramach badań wstępnych dokonano:

1. pomiaru potencjałów elektrogalwanicznych stopów protetycznych (etap I) przy użyciu mikrokomputerowego pH-metru model CP-551 (producent Elmetron, Polska);
2. pomiaru napięć i natężeń prądów elektrogalwanicznych indukowanych obecnością różnych stopów protetycznych oraz amalgamatu srebra (etap II) za pomocą urządzenia Digitalvoltmeter G1002.500 (producent Funkwerk Erfurt, Niemcy).

Środowiskiem, w którym wykonywano pomiary była sztuczna ślina sporządzona według przepisu Fusayamy w modyfikacji Hollanda, o składzie: 0,4 g NaCl; 0,4 g KCl; 0,795 g $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$; 0,78 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$; 0,005 g $\text{Na}_2\text{S} \times 9 \text{H}_2\text{O}$; 1g mocznika na 1 litr wody destylowanej.

Sztuczna ślinę traktowano buforami: 0,1 M HCl i 0,1 M NaOH w celu uzyskania odpowiedniego pH w zakresie od pH 3 do pH 11. Roztwory sztucznej śliny o pH od 3 do 11 (z odstępem co jeden) stanowiły swoisty układ modelowy do przeprowadzonych badań wstępnych oraz badań *in vitro*.

Do I etapu badań wstępnych użyto pojedyncze próbki wykonane z następujących stopów protetycznych:

1. stop srebrowo-palladowy Spall WT 52 o składzie chemicznym: Ag-58%; Pd-25%; Cu-9%; Au-4%; Zn-1; Id-0,1% (producent Mennica Państwowa w Warszawie);
2. stop chromowo-nikłowy Heraenium NA (producent Heraeus-Kulzer, Niemcy) o składzie chemicznym: Ni-59,3%; Cr-24%; Mo-10%;
3. stop chromowo-kobaltowy Remanium CD (producent Dentaurum, Niemcy) o składzie chemicznym: Co-65%; Cr-28%; Mo-4,5%; Si-1,6%;

4. stop chromowo-kobaltowy Remanium GM 800 (producent Dentaurum, Niemcy) o składzie chemicznym: Co-63,3%; Cr-30%; Mo-5%.

Próbkami poddanymi analizie były: kanały odlewowe ze stopów Spall WT 52 i Remanium CD, struktura metalowa mostu ze stopu Heraenium NA i struktura protezy szkieletowej ze stopu Remanium GM 800.

W I etapie badań wstępnych dokonywano pomiaru potencjałów elektrogalwanicznych stopów protetycznych w środowisku sztucznej śliny o różnym pH. Po uzyskaniu temperatury 37°C roztworu sztucznej śliny o odpowiednim pH i przy stałym mieszaniu mieszadłem elektromagnetycznym (w celu usunięcia wpływu polaryzacji stężeniowej na wielkość potencjału), dokonywano dla każdej próbki stopu 5-krotnego pomiaru potencjału elektrogalwanicznego mikrokomputerowym pH-metrem, model CP-551. W tym celu w zlewkach z roztworami sztucznej śliny (o temp. 37°C i pH w zakresie od 3 do 11) umieszczano dwie elektrody: pierwszą stanowiła elektroda kalomelowa, czyli wzorcowa, która nie ulegała polaryzacji, a drugą elektrodę stanowił element z badanego stopu.

Mikrokomputerowy pH-metr model CP-551 mierzył napięcie w zakresie +/- 1999,9 mV, z dokładnością +/- 0,1 mV.

Poprzez 5-krotny pomiar potencjałów galwanicznych każdego z 4 stopów w każdym z 9 roztworów śliny o pH od 3 do 11 uzyskano w sumie 180 wyników. Do analizy przedstawiono średnią arytmetyczną z pomiarów uzyskaną dla każdego badanego stopu w każdym z roztworów sztucznej śliny.



Ryc. 1 Zestaw pomiarowy do określania potencjałów elektrogalwanicznych stopów protetycznych (badania wstępne, etap I).



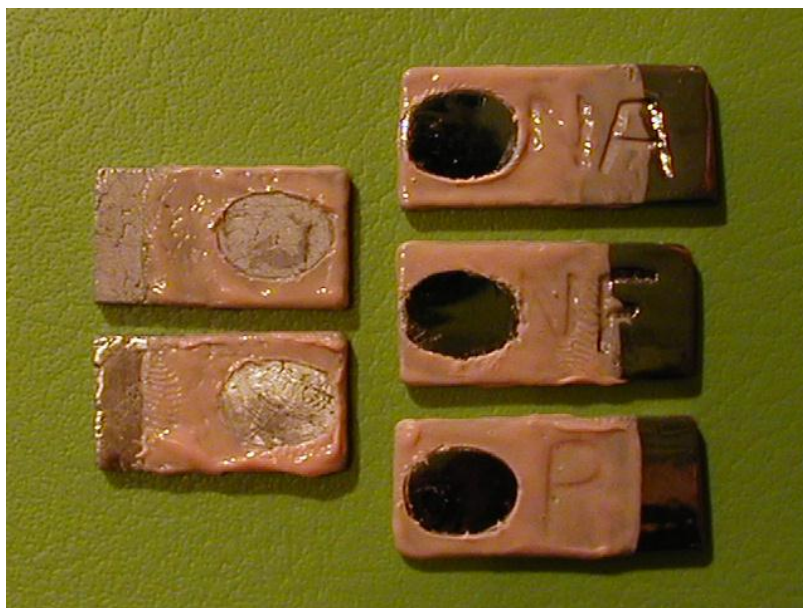
Ryc. 2 Próbki stopów Spall WT 52, Heraenium NA, Remanium CD, Remanium GM 800 użyte w I etapie badań wstępnych.

Do II etapu badań wstępnych wykorzystano 4 stopy dentystyczne:

1. amalgamat srebra Permite (producent SDI, Australia), o składzie chemicznym: Ag-56%; Sn-27,9%; Cu-15,4%; In-0,5%; Zn-0,2%;
2. stop chromowo-niklowy Heraenium NA (producent Heraeus-Kulzer, Niemcy), o składzie chemicznym: Ni-59,3%; Cr-24,0%; Mo-10,0%;
3. stop chromowo-kobaltowy Heraenium NF (producent Heraeus-Kulzer, Niemcy), o składzie chemicznym: Co-63,4%; Cr-29,0%; Mo-5,0%;
4. stop chromowo-kobaltowy Heraenium P (producent Heraeus-Kulzer, Niemcy), o składzie chemicznym: Co-59,0%; Cr-25,0%, Mo-4,0%, W-10,0%.

Z badanych stopów dentystycznych wykonano (zgodnie ze wskazaniem producenta) próbki, w ilości 3 sztuk dla każdego stopu protetycznego i 6 sztuk dla amalgamatu (łącznie 15 sztuk). Miały one kształt płytek o wymiarach: 15mm długości, 11mm szerokości i 1,52mm grubości. Próbki wykonane z amalgamatu Permite dodatkowo podzielono na dwie grupy. W grupie I znalazły się płytki wykończone ostatecznie przez polerowanie (3 sztuki), natomiast do grupy II zaliczono płytki amalgamatu niepolerowanego (również 3 sztuki).

Wszystkie próbki stopów dentystycznych stanowiły jednocześnie elektrody badawcze. Elektrody te pokrywano izolatorem – lakierem acetonowym z pozostawieniem dwóch wolnych obszarów. Jeden obszar – w kształcie prostokąta, służył do kontaktu z przewodem doprowadzającym miernika, drugi w kształcie owalu o ściśle określonej powierzchni, zanurzany był w roztworze sztucznej śliny.



Ryc. 3 Próbki - elektrody (jeden zestaw) wykonane ze stopów Heraenium NA, NF i P oraz amalgamatu srebra Permite polerowanego i niepolerowanego wykorzystane w II etapie badań wstępnych.

W II etapie badań wstępnych dokonywano pomiaru napięć i natężeń prądów elektrogalwanicznych pomiędzy amalgamatem srebra polerowanym i niepolerowanym, a każdym badanym stopem protetycznym. W tym celu utworzono 6 różnych par stopów dentystycznych w 3 zestawach. W każdej parze stopów był amalgamat srebra polerowany lub niepolerowany i jeden z 3 badanych stopów protetycznych.

W zlewkach z roztworami sztucznej śliny (o temp. 37°C i pH w zakresie od 3 do 11), przy stałym mieszaniu mieszadłem elektromagnetycznym (w celu usunięcia wpływu polaryzacji stężeniowej), umieszczano każdą parę badanych stopów i dokonywano 3-krotnego pomiaru napięcia i natężenia prądu elektrogalwanicznego za pomocą urządzenia Digitalvoltmeter G1002.500. Błąd urządzenia pomiarowego wynosił 0,1%, w zakresie +/- 1000 mV, dla mierzonych napięć oraz 0,4%, w zakresie +/- 100 μ A dla oznaczanych natężeń prądów.

Poprzez 3-krotny pomiar napięcia i natężenia prądów galwanicznych każdej z 6 par stopów (w 3 zestawach, bo tyle było próbek każdego stopu)

i w każdym z 9 roztworów śliny o pH od 3 do 11 uzyskano w sumie 972 wyniki. Do analizy przedstawiono średnią arytmetyczną z pomiarów uzyskaną dla każdej badanej pary stopów, w każdym z roztworów sztucznej śliny.



Ryc. 4 Panel sterujący urządzenia Digitalvoltmeter G1002.500.

4.2 Materiał i metodyka badań *in vitro* i *in vivo*

4.2.1 Materiał i metodyka badań *in vitro*

W badaniach *in vitro* wykorzystano następujące narzędzia badawcze:

1. pomiar potencjałów elektrogalwanicznych, z wykorzystaniem mikrokomputerowego pH-metru model CP-551 (Elmetron, Polska), chromowo-kobaltowych stopów protetycznych poddanych elektropolerowaniu;
2. SEM (skaningowa mikroskopia elektronowa) – do analizy geometrii powierzchni próbek stopów chromowo-kobaltowych poddanych elektropolerowaniu wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy Philips, model 515 (Holandia);
3. mikroskop metalograficzny – do oceny powierzchni próbek stopów chromowo-kobaltowych po elektropolerowaniu wykorzystano model Neophot 32 firmy Carl Zeiss Jena (Niemcy);
4. XRD (rentgenowska dyfraktometria polikrystaliczna) – do analizy powierzchni stopów po elektropolerowaniu wykorzystano skomputeryzowany dyfraktometr TUR-M62 wyposażony w goniometr HZG4 firmy Freiburger Präzisionsmechanik (Niemcy).

Materiałem w części badań *in vitro* były 3 chromowo-kobaltowe stopy protetyczne:

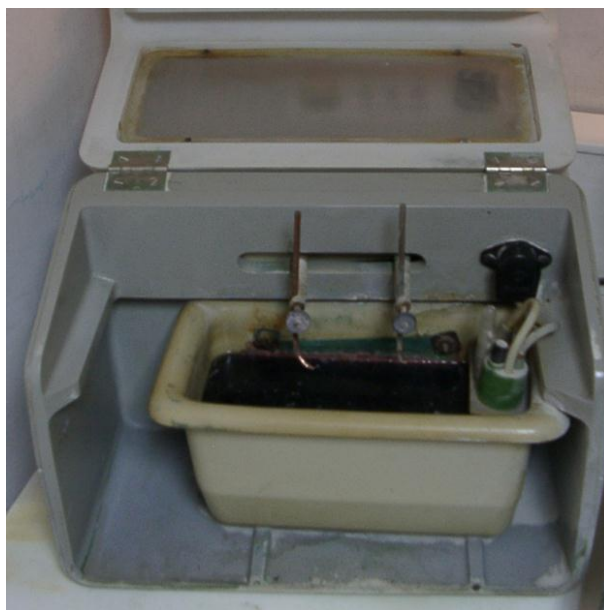
1. Wironit extrahart (producent Bego, Niemcy), o składzie chemicznym: Co-63%; Cr-30%; Mo-5%; Si-1,1%; Mn-0,5%; C-0,4%;
2. Remanium GM 800 (firmy Dentaurum, Niemcy), o składzie chemicznym: Co-63,3%; Cr-30%; Mo-5%; reszta Si; C; Mn; N;
3. Biosil f (firmy Degudent, Niemcy), o składzie chemicznym: Co-64,8%; Cr-28,5%; Mo-5,3%; Si; Mn; C.

Z badanych stopów odlano płytki, o wymiarach: 30 mm długości, 12 mm szerokości i grubości 1,52 mm. Z każdego stopu wykonano 10 sztuk płytek-próbek (łącznie 30 sztuk). Następnie w ramach każdego z badanych stopów, dokonano podziału próbek na 3 podgrupy, z których każda zawierała 3 płytki. Płytki z każdej podgrupy zostały poddane elektropolerowaniu odpowiednio przez 5 lub 15 lub 30 minut, w temperaturze 30-40°C, pod natężeniem prądu 2A, w urządzeniu Eltropol SL firmy Bego z zastosowaniem, każdorazowo świeżej porcji elektrolitu „Elektrol 1” (producent Chema Rzeszów, Polska), składającego się z glikolu etylenowego, kwasu siarkowego i kwasu solnego. Ostatnia, 10-ta próbka, z każdego rodzaju stopu nie została poddana obróbce elektrochemicznej.

Wszystkie próbki badawcze odlewane były z nowego, przetworzonego pierwszy raz stopu dentystycznego.



Ryc. 5 Próbki stopów wykorzystanych w badaniach *in vitro*: Wironit extrahart (W), Remanium GM 800 (R) oraz Biosil f (B) po elektropolerowaniu przez 5 (1) lub 15 (2) lub 30 (3) minut.



Ryc. 6 Urządzenie do elektropolerowania konstrukcji wykonanych ze stopów chromowo-kobaltowych – Eltropol SL firmy Bego.

Środowiskiem, w którym dokonano pomiarów potencjałów galwanicznych była, podobnie jak w przypadku badań wstępnych, sztuczna ślina sporządzona według przepisu Fusayamy w modyfikacji Hollanda.

Również w tym przypadku sztuczną ślinę traktowano buforami: 0,1 M HCl i 0,1 M NaOH w celu uzyskania odpowiedniego pH w zakresie od pH 3 do pH 11 (z odstępem co jeden). Następnie w środowisku sztucznej śliny o pH od 3 do 11 mierzono potencjały elektrogalwaniczne stopów protetycznych poddanych wcześniej elektropolerowaniu w czasie 5 lub 15 lub 30 minut.

Po uzyskaniu temperatury 37°C roztworu sztucznej śliny o odpowiednim pH i przy stałym mieszaniu mieszadłem elektromagnetycznym (w celu usunięcia wpływu polaryzacji stężeniowej na wielkość potencjału), dokonywano dla każdej próbki stopu 3-krotnego pomiaru potencjału elektrogalwanicznego mikrokomputerowym pH-metrem, model CP-551.

W tym celu, w zlewkach z roztworami sztucznej śliny (o temp. 37°C i pH w zakresie od 3 do 11) umieszczano dwie elektrody: pierwszą stanowiła elektroda kalomelowa, czyli wzorcowa, która nie ulegała polaryzacji, a drugą

elektrodę stanowiła płytka badanego stopu, która została wcześniej poddana elektropolerowaniu w czasie 5 lub 15 lub 30 minut.

Mikrokomputerowy pH-metr model CP-551 mierzył napięcie w zakresie +/- 1999,9 mV, z dokładnością +/- 0,1 mV.

Poprzez 3-krotny pomiar potencjałów galwanicznych każdej z 3 próbek, każdego z 3 rodzajów stopów, w każdym z 9 roztworów śliny o pH od 3 do 11 uzyskano w sumie 243 wyniki.

Do analizy przedstawiono średnią arytmetyczną z pomiarów, uzyskaną dla każdego badanego stopu, w każdym z roztworów sztucznej śliny.

W celu zobrazowania powierzchni próbek stopów chromowo-kobaltowych poddanych procesowi obróbki elektrochemicznej przez 5 lub 15 lub 30 minut przeprowadzono badania metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), jak również metodą tradycyjnej mikroskopii optycznej z wykorzystaniem mikroskopu metalograficznego.

Badania SEM przeprowadzono w Pracowni Mikroskopii Elektronowej Wydziału Biologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Wykorzystano do tego skaningowy mikroskop elektronowy marki Philips, model 515. Zdjęcia wszystkich próbek wykonywane były pod kątem 60° (powierzchni próby względem strumienia elektronów), przy powiększeniu 500x, 1000x, 2000x, 5000x. Wstępnie oglądano całą powierzchnię próbki w celu sprawdzenia, czy cały obraz powierzchni jest jednolity. Sprawdzano również pod jakim kątem powierzchni próbki obraz był najbardziej kontrastowy, następnie wybierano miejsce reprezentujące powierzchnię próbki na zdjęciu SEM. Do analizy zestawiono zdjęcia o powiększeniu 500x porównując je z obrazami, o tym samym powiększeniu, uzyskanymi z mikroskopu metalograficznego.

Mikroskopem optycznym wykorzystanym w badaniach był odwrócony mikroskop metalograficzny Neophot 32 firmy Carl Zeiss Jena. Badania te zostały przeprowadzone w Laboratorium Nanotechnologii II Pracowni

Fizycznej Wydziału Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Mikroskop Neophot 32 jest wyposażony w rejestrację obrazów za pomocą kamery cyfrowej. Również w tym przypadku wstępnie oglądano całą powierzchnię próbki oraz wybierano miejsce reprezentujące jej powierzchnię do badań pod mikroskopem. Obrazy dla każdej próbki wykonano dla dwóch położań śruby mikrometrycznej strojąc ostrość odpowiednio dla minimum (dołka) i maksimum (górkę) na próbce (przy każdym obrazie została ta wartość zapisana). Wszystkie obrazy zarejestrowano przy jasnym świetle i powiększeniu 500x.

W końcowej fazie badań *in vitro*, w Zakładzie Chemii Materiałów Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, wykonano pomiary dyfrakcyjne próbek stopów chromowo-kobaltowych poddanych procesowi obróbki elektrochemicznej przez 5 lub 15 lub 30 minut. Dodatkowo pomiarom dyfraktometrycznym poddane zostały również próbki badanych stopów, które nie zostały poddane procesowi elektropolerowania.

Ze względu na wykorzystanie promieniowania rentgenowskiego badania dyfraktometryczne można zaliczyć do grupy metod radiograficznych. Jednak główne założenie fizyczne leżące u podstaw tej metody jest zasadniczo odmienne od idei klasycznej radiografii stosowanej dotychczas w badaniach nieniszczących. Odmienne jest również rodzaj informacji o materiale jaki można uzyskać w wyniku zastosowania tej metody. Dzięki zastosowaniu tej techniki badawczej można np. określić skład fazowy materiałów, oznaczyć pomiary naprężeń czy też wyznaczyć tekstury materiałów polikrystalicznych. Istotnym czynnikiem wpływającym na zwiększenie wykorzystania technik dyfraktometrycznych w laboratoriach materiałowych był postęp w dziedzinie budowy dyfraktometrów rentgenowskich (budowa urządzeń przenośnych) oraz stworzenie specjalistycznych baz danych i programów

komputerowych ułatwiających stosunkowo skomplikowaną analizę danych dyfraktometrycznych.

Do badań dyfraktometrycznych w niniejszej pracy wykorzystano skomputeryzowany dyfraktometr TUR-M62 wyposażony w goniometr HZG4. Dyfraktogramy proszkowe wykonano z zastosowaniem promieniowania $\text{Co K}\alpha$ i filtra żelaznego w zakresie kątowym $10^\circ - 123^\circ 2\Theta$. Pomiary wykonywano przy skokowym przesuwie goniometru co $0,04^\circ$ i czasie zliczania impulsów w każdym punkcie pomiarowym równym 3 sekundy. Próbki płytek stopów zostały zamocowane w specjalnie do tego celu przygotowanym uchwycie umożliwiającym umieszczenie ich środkowej części w osi optycznej goniometru. Obliczenia intensywności, położenia oraz szerokości połówkowej uzyskanych maksimów dyfrakcyjnych, po usunięciu parametrów $\text{K}\alpha_2$ w programie Powder4, wykonano za pomocą modułu WinPlotr. Moduł WinPlotr posłużył również do przygotowania prezentacji graficznej wyników badań dyfraktometrycznych.

4.2.2 Materiał i metodyka badań *in vivo*

W ramach badań *in vivo* dokonano pomiarów napięcia oraz natężenia prądu w jamie ustnej pacjentów. W badaniach tych wzięło udział łącznie 68 osób. Wszyscy badani posiadali stopy dentystyczne w jamie ustnej często jako elementy konstrukcyjne uzupełnień protetycznych, a czasami również jako wypełnienia wykonane z amalgamatu srebra.

Osoby te zostały zakwalifikowane do dwóch grup. W I grupie badaniom poddano 36 osób, w tym 32 kobiety i 4 mężczyzn. Osoby te zgłosiły się do Katedry Protetyki Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu z subiektywnymi objawami sugerującymi występowanie elektrogalwanoz. Najczęściej wymienianymi dolegliwościami były: odczucie metalicznego smaku i pieczenia w jamie ustnej.

W II grupie znalazło się 32 mężczyzn, pracowników produkcyjnych odlewni żeliwa. Pracownicy ci nie zgłaszali żadnych dolegliwości, ale wyodrębnienie ich jako grupy badawczej podyktowane zostało narażeniem na działanie szkodliwych czynników w miejscu pracy.

Pomiaru zjawisk elektrycznych w jamie ustnej pacjentów dokonywano za pomocą Odontologic 2000. Jest to przenośne i w pełni niezależne urządzenie wyprodukowane przez firmę Embitron z Republiki Czeskiej. Najważniejsze części składowe aparatu to panel sterujący wyposażony w klawiaturę oraz elektrody pomiarowe, wykonane z nierdzewnej stali chirurgicznej klasy 17248, służące do bezpośredniego badania w jamie ustnej. Elektrody badawcze zakończone są w formie kulki o średnicy ok. 2,5 mm. Pozostała ich część pokryta jest teflonowym izolatorem w celu uniknięcia błędów pomiarowych. Elektrody, podobnie jak przełącznik nożny, głośnik i ładowarka są na wyposażeniu urządzenia i wchodzi w skład zestawu w formie walizki typu „aktówka”. Poręczność to zdecydowany atut tego urządzenia. Przygotowanie

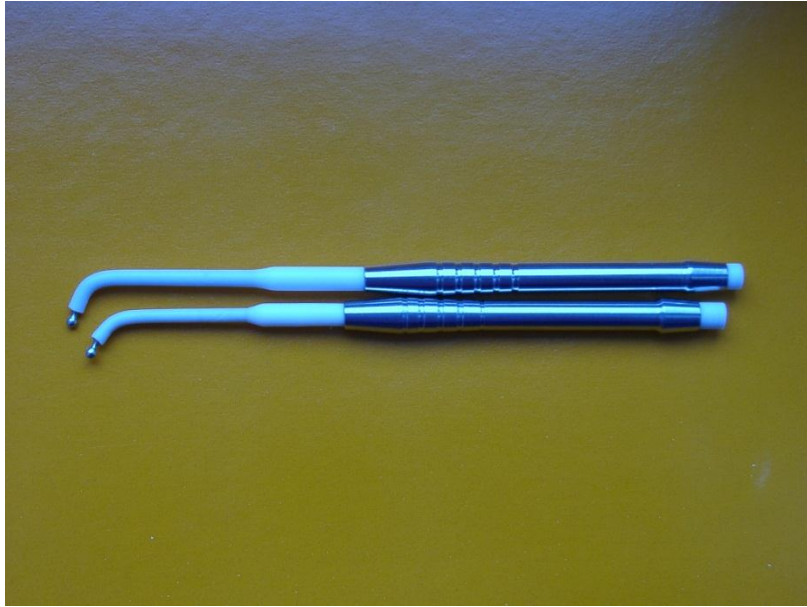
do pracy nie zajmuje dużo czasu i polega jedynie na odpowiednim podłączeniu do panelu sterującego elektrod oraz urządzeń peryferyjnych.

W celu określenia napięcia oraz natężenia prądu w jamie ustnej, kulistą końcówkę jednej jak i drugiej elektrody przykładano bezpośrednio do różnych elementów metalowych oraz obszarów błony śluzowej w obrębie jamy ustnej. Zmierzone wartości napięcia i natężenia prądu odczytywano z wyświetlacza ciekłokrystalicznego na panelu sterującym urządzenia. W ten sposób dokonywano pomiarów pomiędzy różnymi metalami (wypełnienia amalgamatowe, elementy metalowe protez dentystycznych) oraz metalami i błoną śluzową dziąseł, podniebienia, policzków jak również języka. W trakcie badania zwracano uwagę, by elektrody dotykały badane struktury przez cienką warstwę śliny. Zapewniało to prawidłowy odczyt mierzonych wartości. Dla pewności uzyskanych wyników w czasie badania pacjentów dokonywano trzykrotnego odczytu z każdego badanego miejsca.

Do analizy przedstawiono średnią arytmetyczną z pomiarów uzyskanych dla wyszczególnionych badanych elementów w obrębie jamy ustnej.



Ryc. 7 Urządzenie Odontologic 2000.



Ryc. 8 Elektrody badawcze aparatu Odontologic 2000.

4.3 Analiza statystyczna

W opracowaniu statystycznym wyników badań wstępnych i badań *in vitro*, do oszacowania siły zależności pomiędzy zmierzonymi wartościami napięcia i natężenia prądów elektrogalwanicznych, a pH sztucznej śliny, w której dokonane były pomiary, wykorzystany został współczynnik korelacji liniowej Pearsona.

W opracowaniu statystycznym badań *in vivo*, przeprowadzonych na dwóch grupach osób posłużono się testem dla dwóch wskaźników struktury. Test ten pozwolił zweryfikować różnicę częstości występowania zmierzonego, podwyższonego parametru napięcia i/lub natężenia prądu w jamie ustnej badanych pacjentów w każdej z dwóch grup badawczych.

Test dla dwóch wskaźników struktury oblicza poziom istotności statystycznej różnicy między dwiema frakcjami (wyrażonymi w procentach) uwzględniając jednocześnie liczebność grup, z których te frakcje pochodzą. Poziom istotności statystycznej jest to największe dopuszczalne prawdopodobieństwo popełnienia błędu polegającego na niesłusznym odrzuceniu hipotezy zerowej. Jako graniczny poziom istotności w tej analizie przyjęta została wartość 0,05, co oznacza, że wynik testu przy $p < 0,05$ jest uznany za istotny statystycznie.

Obliczenia wykonane zostały z użyciem funkcji zaimplementowanych w pakiecie Microsoft Excel 2010.

5. Wyniki badań i ich omówienie

5.1 Wyniki badań wstępnych i ich omówienie

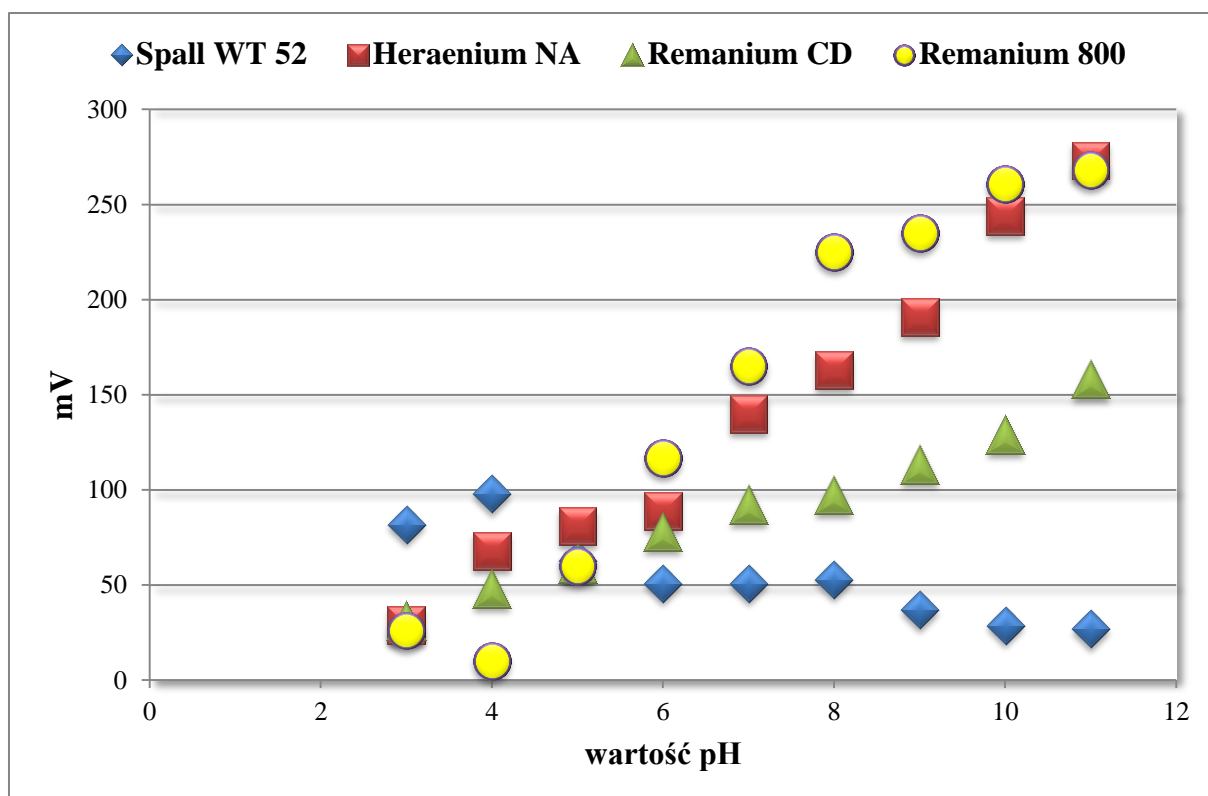
5.1.1 Wyniki I etapu badań wstępnych

Wyniki pomiarów potencjałów galwanicznych badanych stopów protetycznych względem elektrody kalomelowej w środowisku sztucznej śliny o pH w zakresie od 3 do 11 zostały zawarte w tabeli nr 1 oraz przedstawione na rycinie nr 9.

Tab. 1 Potencjały elektrogalwaniczne badanych stopów w zależności od pH sztucznej śliny.

pH sztucznej śliny	Wartości potencjałów galwanicznych stopów protetycznych (w mV)			
	Spall WT 52	Heraenium NA	Remanium CD	Remanium GM 800
3	82	29	31	26
4	98	68	48	10
5	63	81	61	60
6	51	89	78	117
7	51	140	92	165
8	53	163	97	225
9	37	191	113	235
10	29	244	129	261
11	27	273	158	268
współczynnik korelacji liniowej r pomiędzy pH a potencjałem	-0,9221	0,9881	0,9913	0,9738

*Błąd pomiarów nie przekraczał 4%.



Ryc. 9 Wartości potencjałów elektrogalwanicznych stopów w zależności od odczynu pH sztucznej śliny.

Stop szlachetny, srebrowo-palladowy Spall WT 52 po początkowym wzroście potencjału z 82 mV przy pH 3 do 98 mV przy pH 4 wykazywał wraz ze wzrostem pH sztucznej śliny długotrwałą tendencję do spadku potencjału elektrogalwanicznego, mierzonego względem elektrody kalomelowej.

W zakresie fizjologicznego pH od 6 do 8 wartości zmierzonych potencjałów wynosiły odpowiednio 51, 51 oraz 53 mV, by ostatecznie osiągnąć najniższą wartość 27 mV w środowisku sztucznej śliny o pH 11.

Inaczej przedstawiały się zmierzone wartości potencjałów galwanicznych stopów nieszlachetnych Heraenium NA, Remanium CD oraz Remanium GM 800. Stop chromowo-nikłowy Heraenium NA wykazywał długotrwały wzrost wartości potencjałów galwanicznych wraz z alkalizowaniem środowiska. W sztucznej ślinie o pH 3 wartość zmierzonego potencjału wyniosła 29 mV, w zakresie pH od 6 do 8 wartości potencjałów wynosiły odpowiednio 89, 140

i 163 mV, by osiągnąć ostatecznie najwyższą, zmierzoną wartość 273 mV w środowisku sztucznej śliny o pH 11. Stop chromowo-kobaltowy Remanium GM 800, po początkowym spadku wartości potencjału z 26 do 10 mV przy pH środowiska 3 i 4, również, podobnie jak stop chromowo-niklowy Heraenium NA, wykazywał długotrwałą tendencję do wzrostu potencjału galwanicznego, wraz ze wzrostem pH sztucznej śliny. Wartości potencjałów uzyskane przy pH 6, 7, 8 wynosiły odpowiednio 117, 165 i 225 mV, natomiast największą wartość potencjału zanotowano dla tego stopu w środowisku sztucznej śliny o pH 11 i wynosiła ona 268 mV.

Najniższe zbadane wartości potencjałów galwanicznych spośród stopów nieszlachetnych zanotowano w obecności stopu chromowo-kobaltowego Remanium CD. Również i w tym przypadku wraz ze wzrostem pH środowiska następował wzrost wielkości potencjałów galwanicznych. W zakresie pH fizjologicznego od 6 do 8 notowane potencjały wynosiły odpowiednio 78, 92 i 97 mV. Najwyższy zmierzony potencjał dla stopu Remanium CD zaobserwowano w środowisku sztucznej śliny o pH 11 i wynosił on tylko 158 mV.

Wartości współczynników korelacji liniowej wskazują na bardzo silną zależność pomiędzy pH sztucznej śliny, a wartościami potencjałów galwanicznych badanych stopów, przy czym jedynie dla stopu Spall WT 52 jest to korelacja ujemna. W pozostałych przypadkach korelacja jest dodatnia, najwyższa dla stopu Remanium CD, jednak różnice pomiędzy wartościami bezwzględnymi współczynników korelacji są znikome.

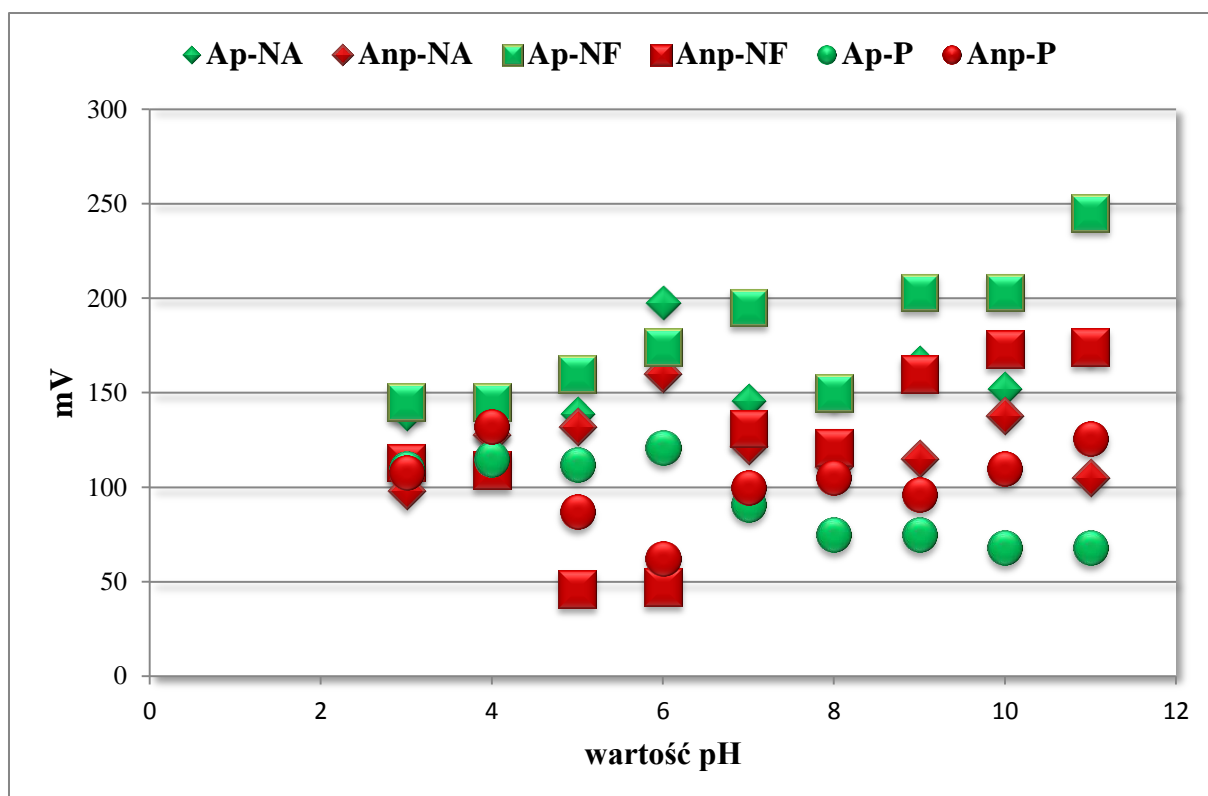
5.1.2 Wyniki II etapu badań wstępnych

Wyniki pomiaru napięcia prądu pomiędzy amalgamatem srebra polerowanym i niepolerowanym, a każdym z badanych stopów protetycznych Heraenium (NA, NF i P) w środowisku sztucznej śliny o różnym pH zostały przedstawione w tabeli nr 2 i na rycinie nr 10.

Tab. 2 Wyniki pomiaru napięć pomiędzy stopami dentystycznymi w środowisku sztucznej śliny o różnym pH.

pH sztucznej śliny	Wartości napięć pomiędzy stopami dentystycznymi (mV)					
	Ap-NA	Anp-NA	Ap-NF	Anp-NF	Ap-P	Anp-P
3	139	98	145	113	110	108
4	128	128	145	109	115	132
5	139	132	160	46	112	87
6	198	160	174	47	121	62
7	146	122	195	131	91	100
8	150	111	150	121	75	105
9	166	115	203	160	75	96
10	152	138	203	173	68	110
11	174	105	245	174	68	126
współczynnik korelacji liniowej r pomiędzy pH a napięciem	0,4636	-0,0604	0,8517	0,7020	-0,8961	0,1474

*Błąd pomiarów nie przekraczał 4%.



Ryc. 10 Wyniki pomiaru napięć pomiędzy stopami dentystycznymi w zależności od odczynu pH sztucznej śliny.

Przedstawione w tabeli nr 2 i na rycinie nr 10 oznaczenia to: Ap – amalgamat polerowany, Anp – amalgamat niepolerowany, NA – stop chromowo-niklowy Heraenium NA, NF – stop chromowo-kobaltowy Heraenium NF, P – stop chromowo-kobaltowy Heraenium P.

Po wyznaczeniu współczynnika korelacji liniowej pomiędzy pH sztucznej śliny a napięciem zmierzonym w układzie stopów można stwierdzić, że dla stopu chromowo-niklowego Heraenium NA oraz amalgamatu polerowanego zachodzi korelacja o umiarkowanej sile, natomiast dla tego samego stopu oraz amalgamatu niepolerowanego wartości napięcia nie zależą od pH sztucznej śliny. W przypadku stopu chromowo-kobaltowego Heraenium NF oraz amalgamatu polerowanego i niepolerowanego stwierdza się wysoką korelację liniową między pH sztucznej śliny a napięciem, natomiast dla stopu Heraenium P oraz amalgamatu polerowanego zachodzi bardzo wysoka, ujemna korelacja

między pH sztucznej śliny a napięciem, zaś dla tego stopu i amalgamatu niepolerowanego korelacja jest bardzo słaba.

W środowisku sztucznej śliny o pH 3 najniższą wartość napięcia – 98 mV zmierzono pomiędzy amalgamatem niepolerowanym i stopem chromowo-niklowym Heraenium NA, natomiast najwyższą wartość napięcia zanotowano w układzie: amalgamat polerowany i stop chromowo-kobaltowy Heraenium NF i wynosiła ona 145 mV.

W zakresie pH fizjologicznego od 6 do 8 najniższą wartość napięcia zmierzono pomiędzy amalgamatem niepolerowanym i stopem Heraenium NF, w środowisku sztucznej śliny o pH 6 i wynosiła ona 47 mV. Była to również najniższa zanotowana wartość napięcia w tej serii badań. Najwyższe wartości napięć zostały zmierzone pomiędzy amalgamatem polerowanym i stopem chromowo-niklowym Heraenium NA w sztucznej ślinie o pH 6 oraz pomiędzy amalgamatem polerowanym i stopem chromowo-kobaltowym Heraenium NF w środowisku o pH 7 i wynosiły odpowiednio 198 i 195 mV.

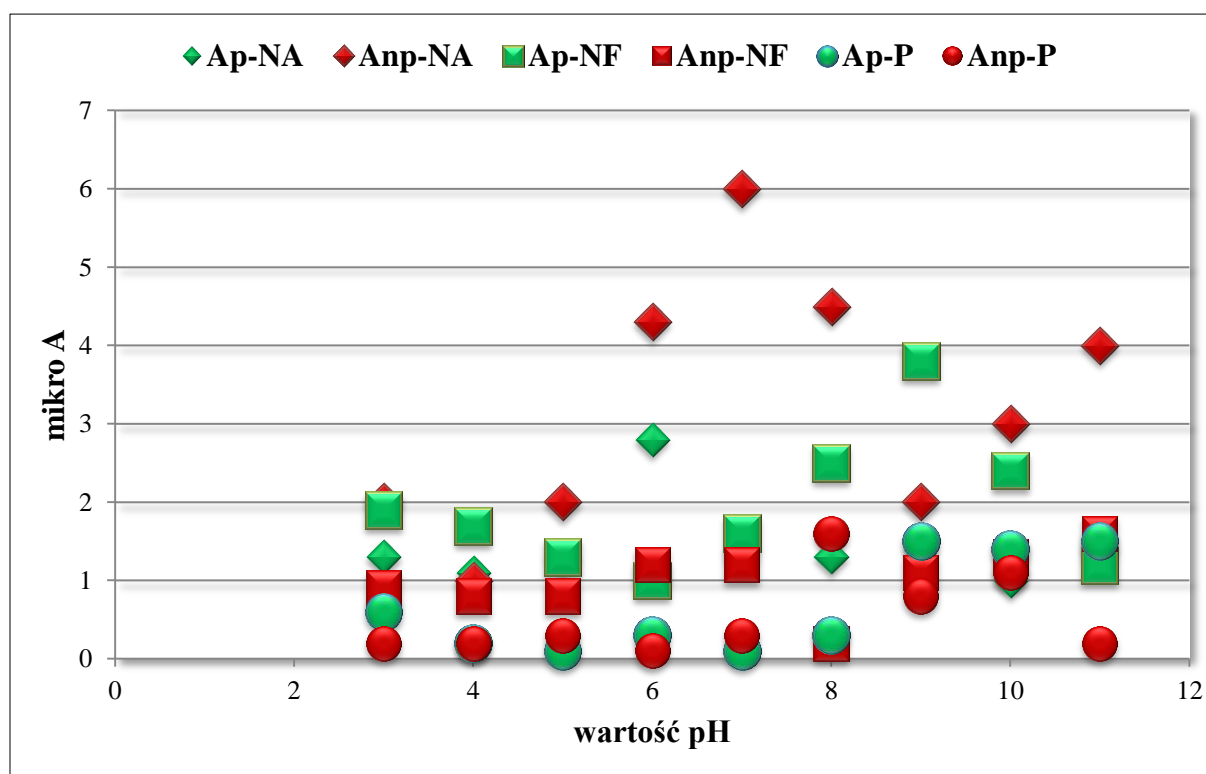
W sztucznej ślinie o pH 11 najniższą wartość napięcia zmierzono pomiędzy amalgamatem polerowanym i stopem chromowo-kobaltowym Heraenium P – 68 mV, natomiast najwyższą pomiędzy amalgamatem polerowanym i stopem Heraenium NF i wynosiła ona 245 mV.

Wyniki pomiarów natężeń prądów elektrogalwanicznych indukowanych obecnością amalgamatu srebra polerowanego i niepolerowanego oraz stopów Heraenium (NA, NF i P) przedstawione zostały w tabeli nr 3 oraz na rycinie nr 11.

Tab. 3 Wyniki pomiaru natężeń prądów indukowanych obecnością stopów dentystycznych w środowisku sztucznej śliny o różnym pH.

pH sztucznej śliny	Wartości natężeń prądów indukowanych obecnością stopów dentystycznych (μA)					
	Ap-NA	Anp-NA	Ap-NF	Anp-NF	Ap-P	Anp-P
3	1,3	2,0	1,9	0,9	0,6	0,2
4	1,1	1,0	1,7	0,8	0,2	0,2
5	1,3	2,0	1,3	0,8	0,1	0,3
6	2,8	4,3	1,0	1,2	0,3	0,1
7	1,3	6,0	1,6	1,2	0,1	0,3
8	1,3	4,5	2,5	0,2	0,3	1,6
9	1,4	2,0	3,8	1,1	1,5	0,8
10	1,0	3,0	2,4	1,3	1,4	1,1
11	1,3	4,0	1,2	1,6	1,5	0,2
współczynnik korelacji liniowej r pomiędzy pH a natężeniem	-0,1375	0,4041	0,3057	0,4470	0,7380	0,4568

*Błąd pomiarów nie przekraczał 1%.



Ryc. 11 Wyniki pomiaru natężeń prądów indukowanych obecnością stopów dentystycznych w środowisku sztucznej śliny o różnym pH.

Po wyznaczeniu współczynnika korelacji liniowej pomiędzy pH sztucznej śliny a natężeniem zmierzonym w poszczególnych parach stopów można stwierdzić, że dla stopu chromowo-niklowego Heraenium NA i amalgamatu polerowanego zachodzi bardzo słaba, ujemna korelacja, natomiast dla tego samego stopu oraz amalgamatu niepolerowanego wartość współczynnika korelacji świadczy o umiarkowanie silnej zależności liniowej. W przypadku stopu Heraenium NF oraz amalgamatu polerowanego jak i niepolerowanego istnieje umiarkowanie silna korelacja liniowa między pH sztucznej śliny a natężeniem prądu, natomiast dla stopu Heraenium P i amalgamatu polerowanego zachodzi bardzo wysoka korelacja między pH a natężeniem, zaś dla tego stopu i amalgamatu niepolerowanego korelacja jest umiarkowanie silna.

W środowisku sztucznej śliny o pH 3 najniższe wartości natężeń prądów zmierzono pomiędzy amalgamatem niepolerowanym i polerowanym oraz stopem chromowo-kobaltowym Heraenium P. Wynosiły one odpowiednio 0,2 oraz 0,6 μA . Najwyższą wartość natężenia prądu zanotowano w układzie amalgamat niepolerowany – stop chromowo-niklowy Heraenium NA i wynosiła ona 2 μA . Zresztą ten układ stopów generował najwyższe natężenia prądów również w roztworach sztucznej śliny o pH 6, 7 i 8, odpowiednio 4,3; 6 i 4,5 μA . W zakresie pH od 6 do 8 najniższe wartości natężeń prądów zaobserwowano również między amalgamatami: polerowanym i niepolerowanym i stopem Heraenium P. Wynosiły one 0,1 μA w środowisku sztucznej śliny o pH 6 i 7.

W roztworze o pH 11 po raz kolejny najwyższą wartość natężenia prądu zanotowano pomiędzy amalgamatem niepolerowanym i stopem Heraenium NA – 4 μA , natomiast najniższą znowu między amalgamatem niepolerowanym a stopem Heraenium P – 0,2 μA .

5.2 Wyniki badań *in vitro* i *in vivo* oraz ich omówienie

5.2.1 Wyniki badań *in vitro*

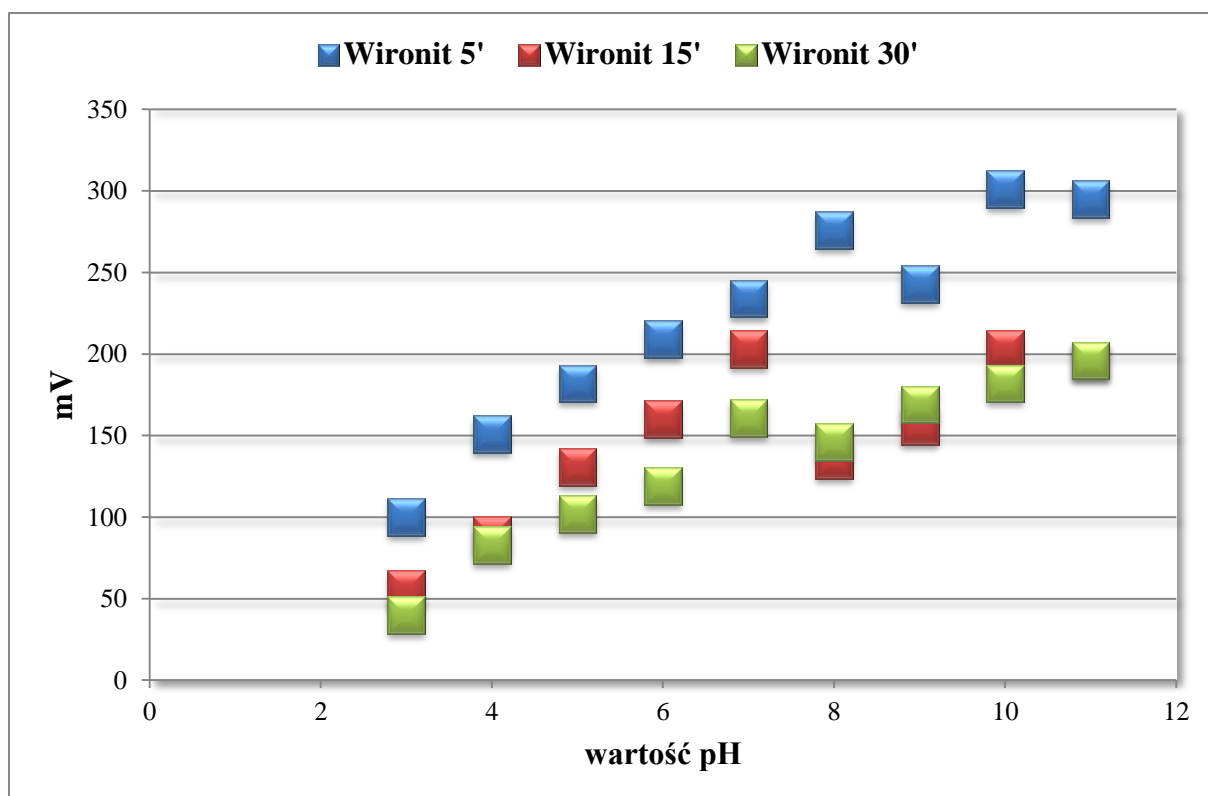
5.2.1.1 Wyniki pomiaru potencjałów elektrogalwanicznych chromowo-kobaltowych stopów protetycznych po elektropolerowaniu

Wyniki badania potencjałów galwanicznych próbek stopu Wironit extrahart, po elektropolerowaniu przez 5 lub 15 lub 30 minut, w zależności od pH sztucznej śliny przedstawione zostały w tabeli nr 4 oraz na rycinie nr 12.

Tab. 4 Wartości potencjałów galwanicznych stopu Wironit extrahart po elektropolerowaniu przez 5 lub 15 lub 30 minut, w zależności od pH sztucznej śliny.

pH sztucznej śliny	Wartości potencjałów galwanicznych stopu Wironit extrahart poddanego elektropolerowaniu (mV)		
	5'	15'	30'
3	100	56	40
4	151	89	83
5	182	131	102
6	209	160	119
7	234	203	161
8	276	135	146
9	243	156	169
10	301	203	182
11	295	196	196
współczynnik korelacji liniowej r pomiędzy pH a potencjałem	0,9555	0,8265	0,9657

*Błąd pomiarów nie przekraczał 4%.



Ryc. 12 Potencjały stopu Wironit extrahart po elektropolerowaniu, w zależności od pH sztucznej śliny.

Korelacja (dodatnia) pomiędzy pH sztucznej śliny, a potencjałem elektrogalwanicznym stopu Wironit extrahart po elektropolerowaniu przez 15 minut jest wysoka, a dla stopu polerowanego przez 5 i 30 minut – bardzo wysoka.

W środowisku sztucznej śliny o pH 3 najniższą wartość potencjału galwanicznego zanotowano dla stopu Wironit extrahart, wobec którego zastosowano 30-minutową obróbkę elektrochemiczną. Wynosiła ona 40 mV, natomiast w przypadku stopu elektropolerowanego przez 5 lub 15 minut wartości potencjałów wyniosły odpowiednio 100 lub 56 mV.

W zakresie pH fizjologicznego od 6 do 8 zaobserwowano wzrost wartości potencjałów w porównaniu do wielkości zanotowanych w sztucznej ślinie o pH 3. Najniższą wartość potencjału w tym zakresie zaobserwowano również dla stopu elektropolerowanego 30 minut – 119 mV, przy pH 6 sztucznej śliny.

Natomiast najwyższą wartość napięcia, w tym zakresie pH, zmierzono w obecności stopu polerowanego elektrochemicznie przez 5 minut. W środowisku sztucznej śliny o pH 8 wyniosła ona 276 mV.

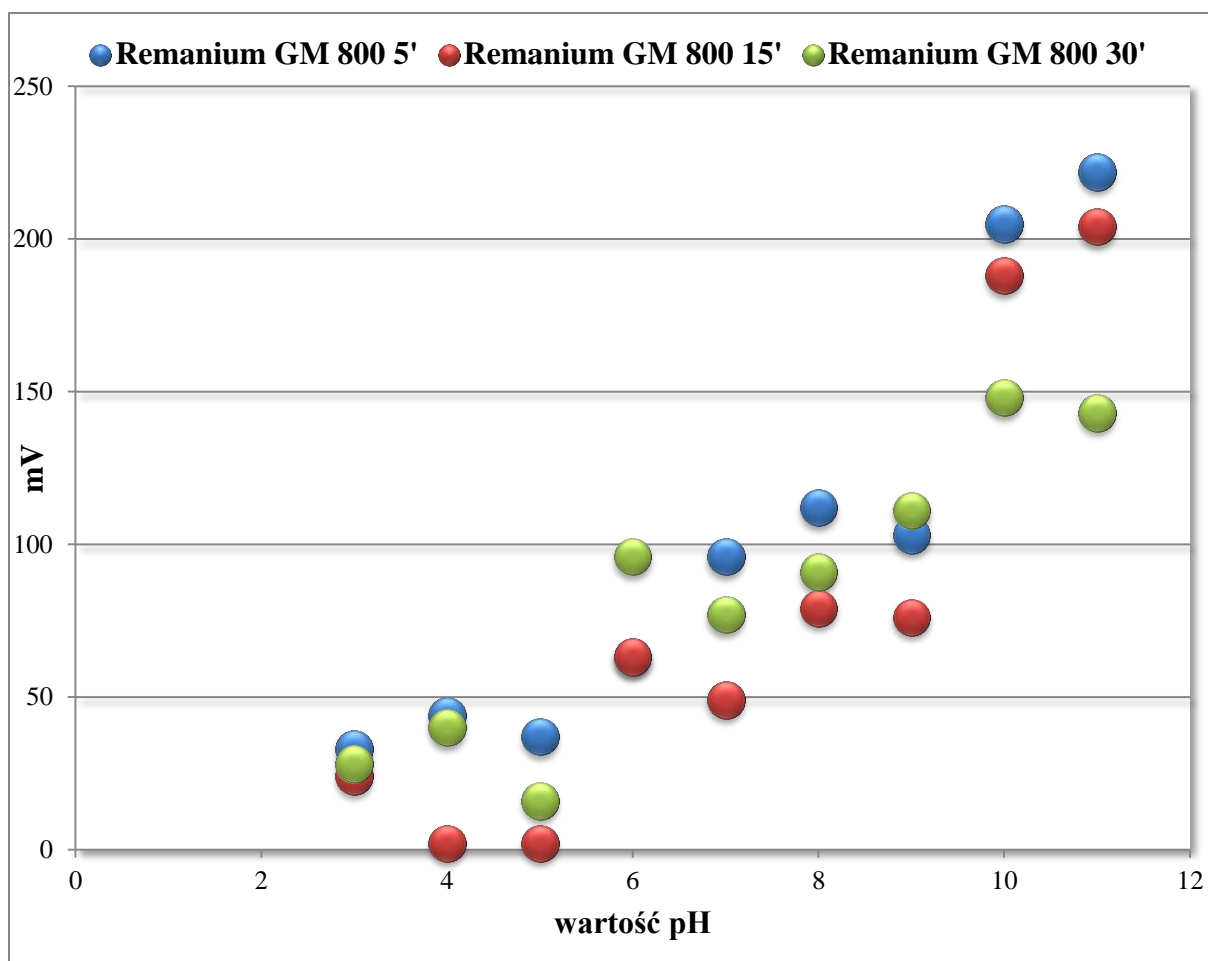
Przy pH 11 zanotowano dalszy wzrost wartości potencjałów elektrogalwanicznych. Wyniosły one odpowiednio 295 mV dla stopu polerowanego przez 5 minut i była to najwyższa wartość zmierzonego napięcia, oraz po 196 mV dla stopów polerowanych przez 15 lub 30 minut.

Wyniki badania potencjałów galwanicznych próbek stopu Remanium GM 800, po elektropolerowaniu przez 5 lub 15 lub 30 minut, w zależności od pH sztucznej śliny przedstawione zostały w tabeli nr 5 oraz na rycinie nr 13.

Tab.5 Wartości potencjałów galwanicznych stopu Remanium GM 800 po elektropolerowaniu przez 5 lub 15 lub 30 minut, w zależności od pH sztucznej śliny.

pH sztucznej śliny	Wartości potencjałów galwanicznych stopu Remanium GM 800 poddanego elektropolerowaniu (mV)		
	5'	15'	30'
3	33	24	28
4	44	2	40
5	37	2	16
6	63	63	96
7	96	49	77
8	112	79	91
9	103	76	111
10	205	188	148
11	222	204	143
współczynnik korelacji liniowej r pomiędzy pH a potencjałem	0,9281	0,8927	0,9263

*Błąd pomiarów nie przekraczał 4%.



Ryc. 13 Potencjały stopu Remanium GM 800 po elektropolerowaniu, w zależności od pH sztucznej śliny.

Korelacja (dodatnia) pomiędzy pH, a potencjałem galwanicznym przy elektropolerowaniu stopu przez 15 minut jest wysoka, a dla czasu polerowania 5 lub 30 minut - bardzo wysoka, jednak w odróżnieniu od stopu Wironit extrahart wartości współczynników korelacji są mniej zróżnicowane.

W środowisku sztucznej śliny o pH 3 najniższą wartość potencjału galwanicznego – 24 mV zanotowano dla stopu Remanium GM 800, który był elektropolerowany przez 15 minut. Natomiast najwyższą wartość zmierzono w obecności stopu elektropolerowanego przez 5 minut, wynosiła ona 33 mV.

W zakresie pH od 6 do 8, podobnie jak w przypadku stopu Wironit extrahart, również i tutaj zaobserwowano wzrost wielkości mierzonych potencjałów. Najwyższą wartość uzyskano w obecności stopu

elektropolerowanego przez 5 minut, wynosiła ona 112 mV, w pH 8, natomiast najniższa zmierzona wartość potencjału została oznaczona w środowisku sztucznej śliny o pH 7 w obecności stopu wcześniej poddanego obróbce elektrochemicznej przez 15 minut.

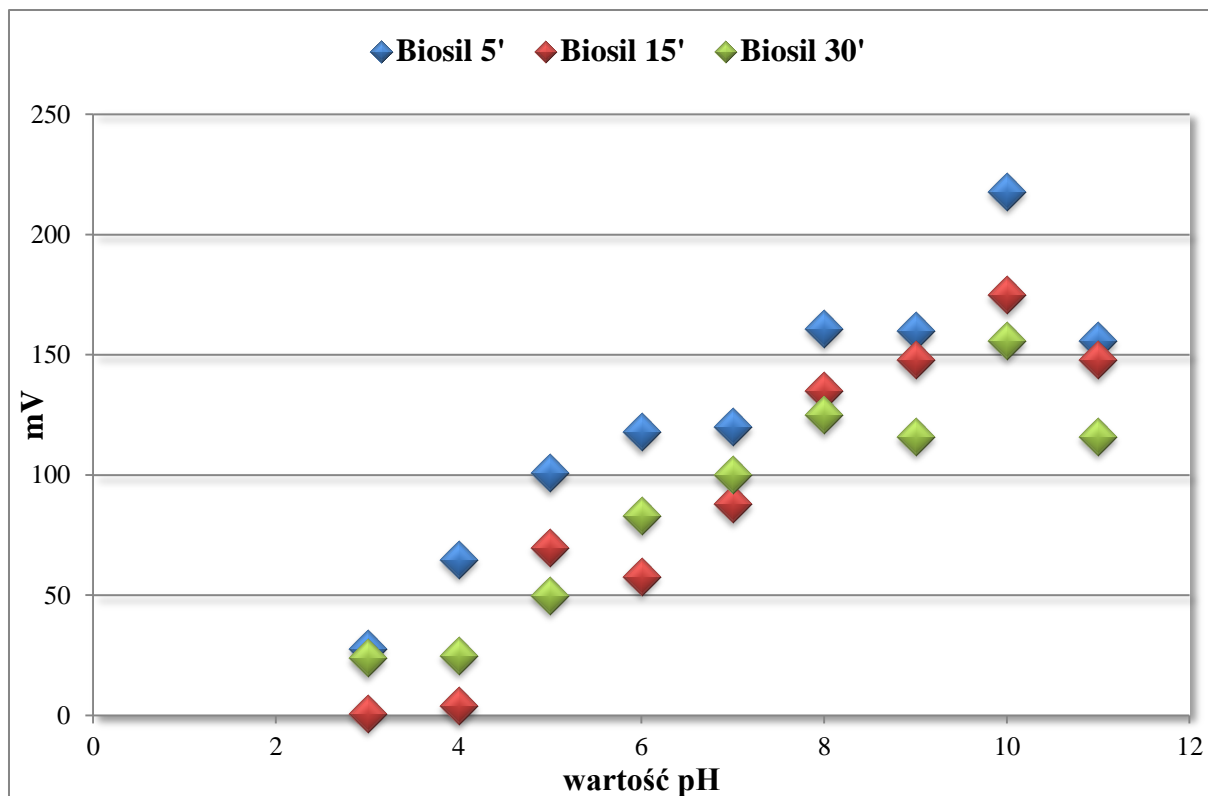
Przy pH 11 sztucznej śliny zaobserwowano dalszy wzrost wielkości potencjałów galwanicznych. Najwyższą wartość – 222 mV, zmierzono dla stopu polerowanego przez 5 minut, natomiast najniższą – 143 mV, dla stopu elektropolerowanego 30 minut.

Wyniki badania potencjałów galwanicznych próbek stopu Biosil f, po elektropolerowaniu przez 5 lub 15 lub 30 minut, w zależności od pH sztucznej śliny zostały przedstawione w tabeli nr 6 oraz na rycinie nr 14.

Tab. 6 Wartości potencjałów galwanicznych stopu Biosil f po elektropolerowaniu przez 5 lub 15 lub 30 minut, w zależności od pH sztucznej śliny.

pH sztucznej śliny	Wartości potencjałów galwanicznych stopu Biosil f poddanego elektropolerowaniu (mV)		
	5'	15'	30'
3	28	1	24
4	65	4	25
5	101	70	50
6	118	58	83
7	120	88	100
8	161	135	125
9	160	148	116
10	218	175	156
11	156	148	116
współczynnik korelacji liniowej r pomiędzy pH a potencjałem	0,9100	0,9525	0,9194

*Błąd pomiarów nie przekraczał 4%.



Ryc. 14 Potencjały stopu Biosil f po elektropolerowaniu, w zależności od pH sztucznej śliny.

Dla wszystkich trzech czasów elektropolerowania stopu Biosil f zachodzi bardzo wysoka dodatnia korelacja pomiędzy pH sztucznej śliny a potencjałem elektrodgalwanicznym. W przypadku tego stopu współczynnik korelacji odpowiadający 15 minutom czasu elektropolerowania ma wartość najwyższą.

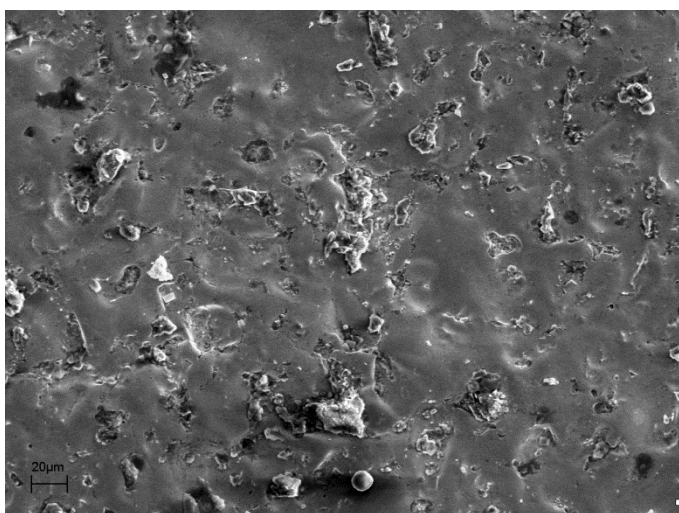
W środowisku sztucznej śliny o pH 3 najniższą wartość potencjału zanotowano dla stopu, który był polerowany elektrolitycznie przez 15 minut – 1 mV, natomiast najwyższą dla stopu polerowanego przez 5 minut i wynosiła ona 28 mV.

Również w roztworach sztucznej śliny w zakresie pH od 6 do 8, najniższą wartość potencjału uzyskano w obecności stopu elektropolerowanego przez 15 minut – 58 mV (pH 6), natomiast najwyższą dla stopu polerowanego przez 5 minut i wynosiła ona 161 mV w sztucznej ślinie o pH 8.

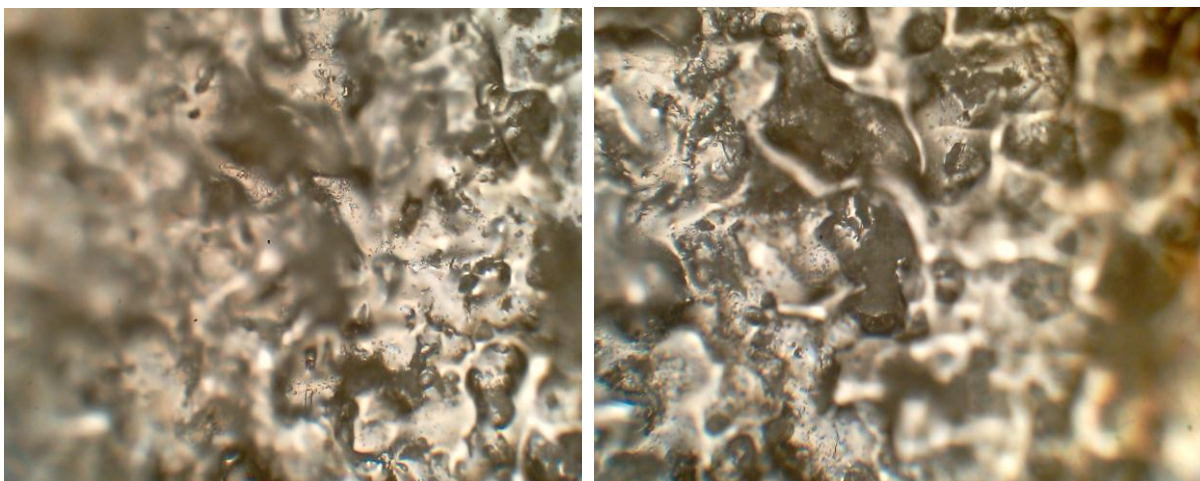
Wraz z alkalizowaniem środowiska rosły wartości mierzonych potencjałów elektrogalwanicznych. Najwyższa wartość – 218 mV została zarejestrowana w sztucznej ślinie o pH 10, dla stopu polerowanego przez 5 minut. W sztucznej ślinie o pH 11 dla stopu polerowanego 5 lub 15 lub 30 minut, wartości zmierzonych potencjałów wynosiły odpowiednio 156, 148 i 116 mV.

5.2.1.2 Analiza zdjęć w mikroskopie skaningowym i metalograficznym powierzchni próbek po elektropolerowaniu

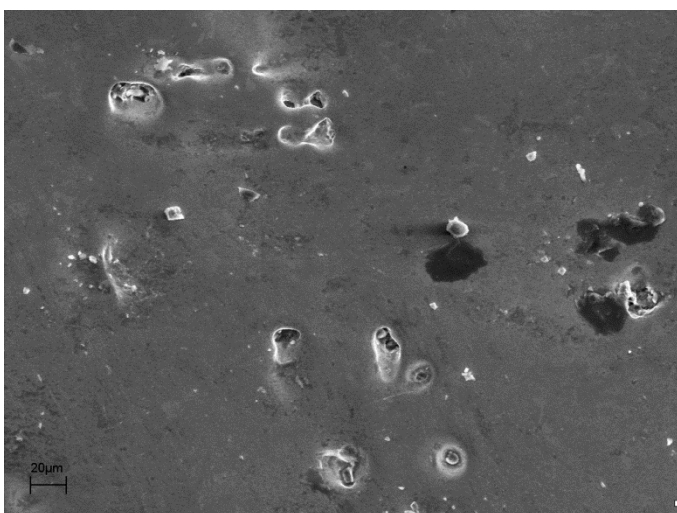
Na rycinach 15-32 zestawiono przykładowe zdjęcia badanych próbek stopów chromowo-kobaltowych poddanych procesowi elektropolerowania przez 5 lub 30 minut. Dla porównania zestawiono ze sobą zdjęcia o podobnym powiększeniu z mikroskopu skaningowego i mikroskopu metalograficznego. Analiza zdjęć dowodzi, że wzrost czasu elektropolerowania wpływa na wygląd powierzchni próbki stopu, doprowadzając do jej wyczyszczenia i wygładzenia. W trakcie tego procesu wszelkie nierówności, wierzchołki chropowatej powierzchni stają się miejscami o wyższej gęstości prądu i są preferencyjnie rozpuszczane. W czasie tego procesu dochodzi również do usuwania zanieczyszczeń takich jak resztki masy ogniotrwalej, czy drobiny piasku użytego do piaskowania struktury protezy. W przypadku mikropęknięć bądź wżerów zaburzających jednorodną strukturę powierzchni stopu na skutek wzrostu czasu elektropolerowania, dochodzi do powiększenia tych szczelin co może doprowadzić do osłabienia struktury protezy.



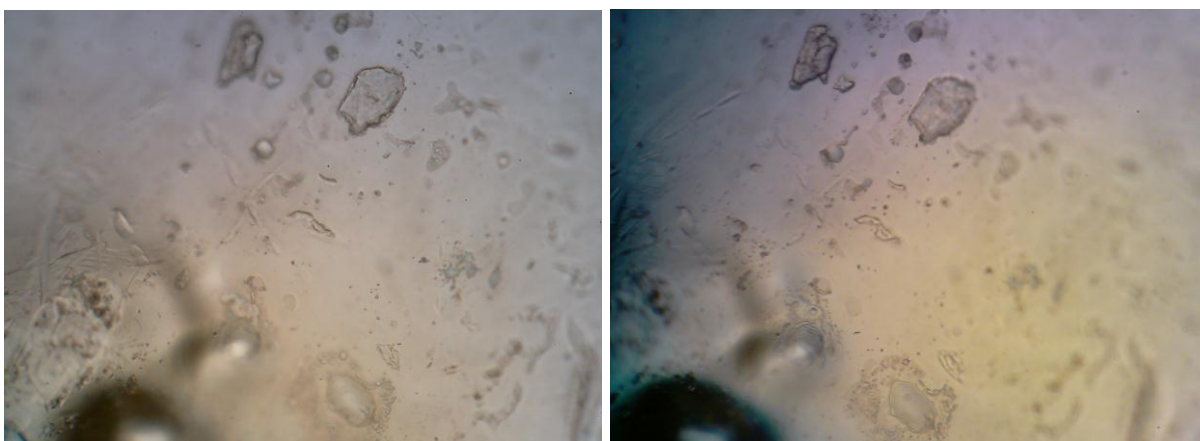
Ryc. 15 Stop Wironit extrahart po 5-minutowym polerowaniu (SEM).



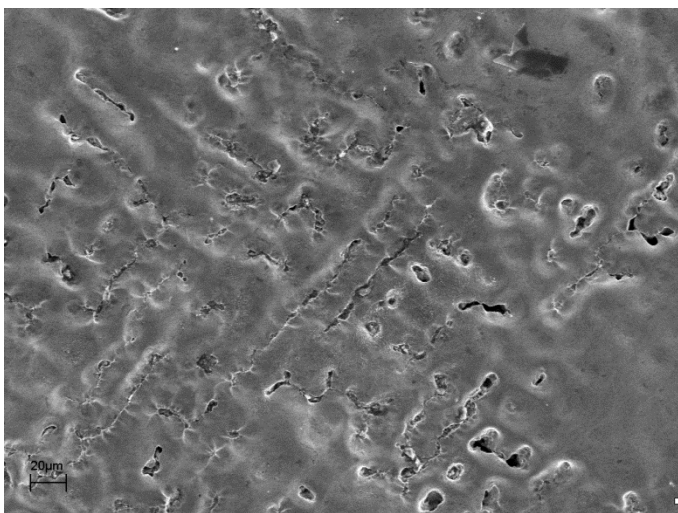
Ryc. 16 i 17 Stop Wironit extrahart po 5-minutowym polerowaniu – 13 i 3 μm (mikroskop metalograficzny).



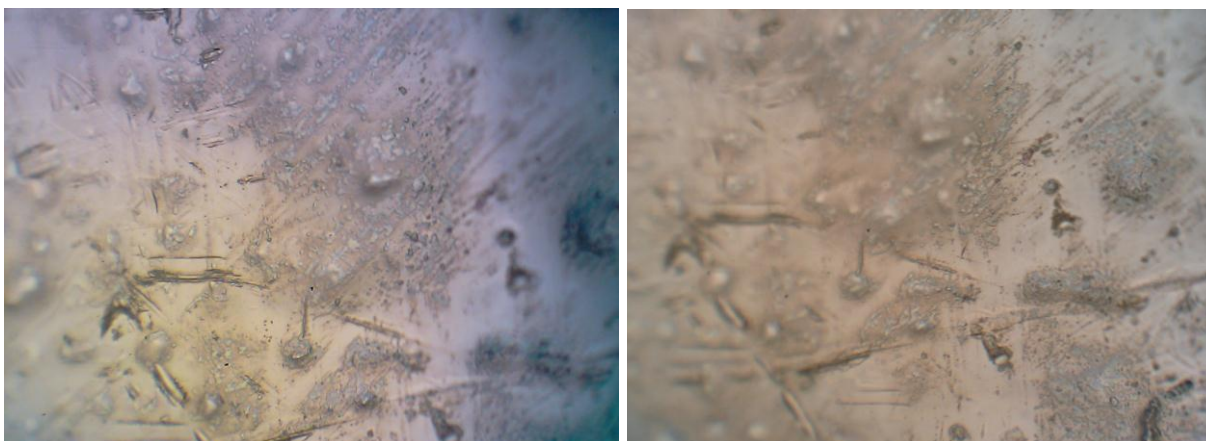
Ryc. 18 Stop Wironit extrahart po 30-minutowym polerowaniu (SEM).



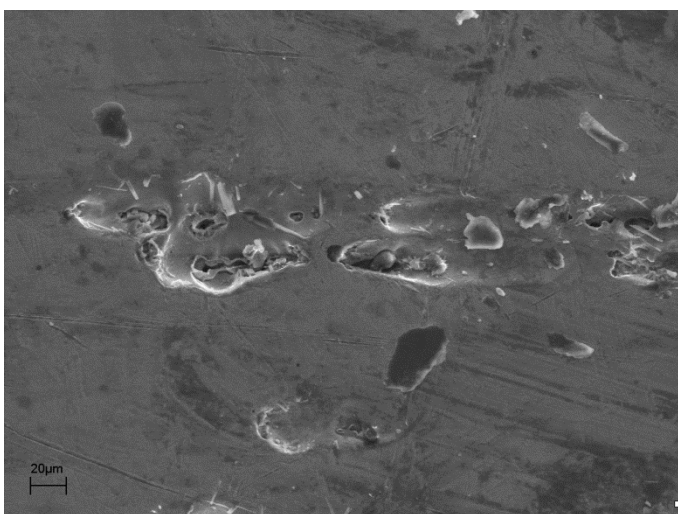
Ryc. 19 i 20 Stop Wironit extrahart po 30-minutowym polerowaniu – 19 i 22 μm (mikroskop metalograficzny).



Ryc. 21 Stop Remanium GM 800 po 5-minutowym elektropolerowaniu (SEM).



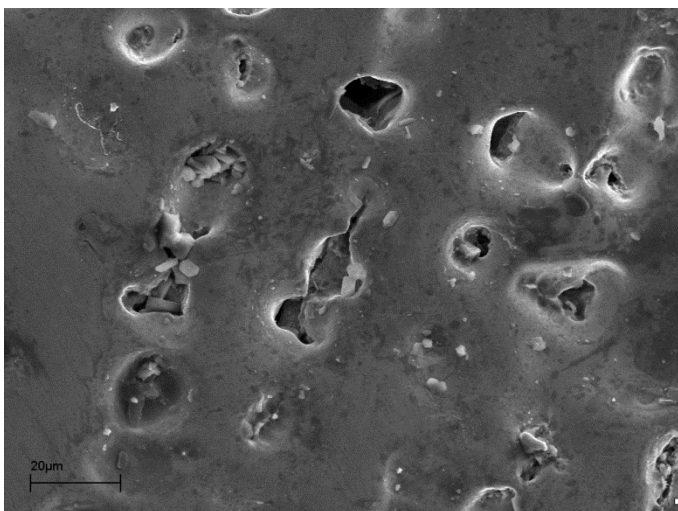
Ryc. 22 i 23 Stop Remanium GM 800 po 5-minutowym polerowaniu – 37 i 39 μm (mikroskop metalograficzny).



Ryc. 24 Stop Remanium GM 800 po 30-minutowym polerowaniu (SEM).



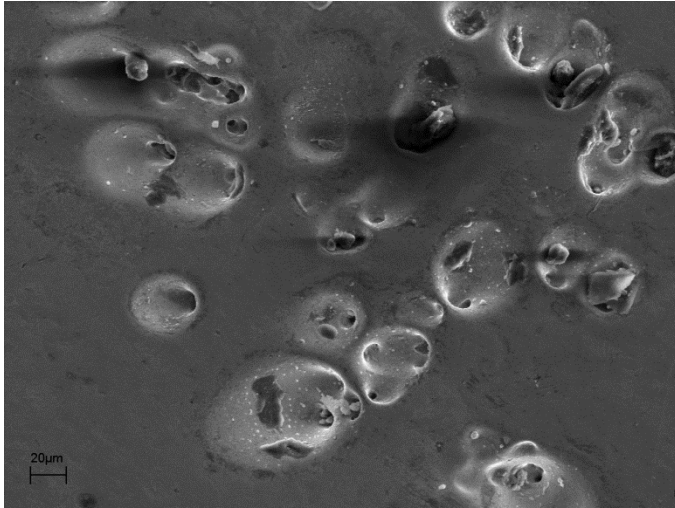
Ryc. 25 i 26 Stop Remanium GM 800 po 30-minutowym polerowaniu – 17 i 29 μm (mikroskop metalograficzny).



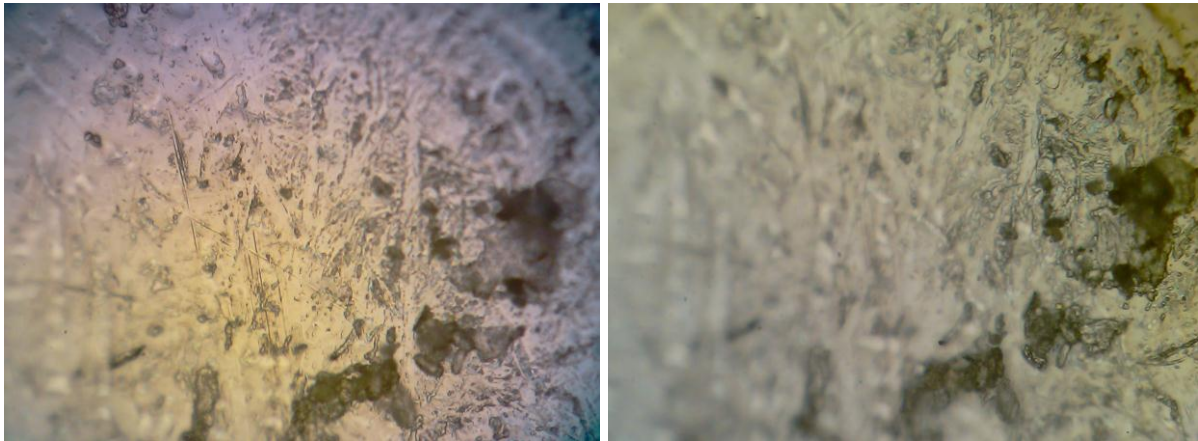
Ryc.27 Stop Biosil f po 5-minutowym elektropolerowaniu (SEM).



Ryc. 28 i 29 Stop Biosil f po 5-minutowym polerowaniu – 0 i 11 μm (mikroskop metalograficzny).



Ryc. 30 Stop Biosil f po elektropolerowaniu przez 30 minut (SEM).



Ryc. 31 i 32 Stop Biosil f po elektropolerowaniu przez 30 minut – 2 i 1 μm (mikroskop metalograficzny).

5.2.1.3 Wyniki analizy metodą rentgenowskiej dyfraktometrii polikrystalicznej powierzchni próbek po elektropolerowaniu

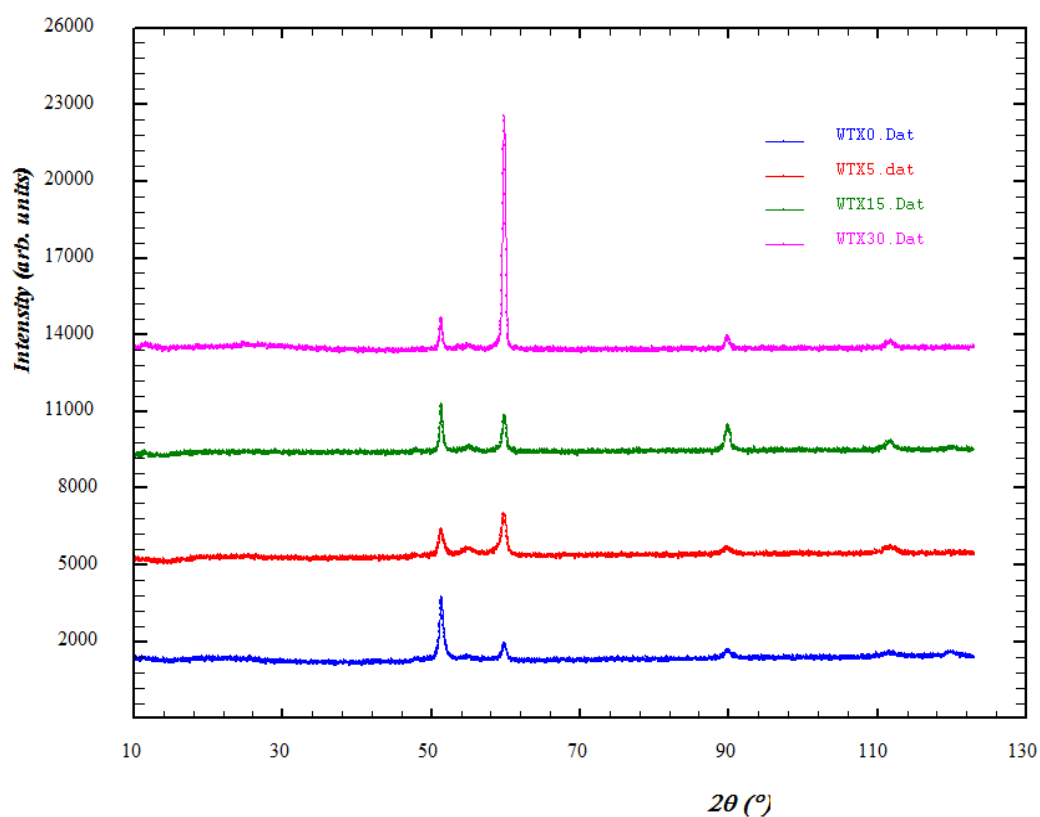
W czasie badania zarejestrowano położenia kątowe oraz natężenia odbić dyfrakcyjnych od różnych grup płaszczyzn sieciowych badanych próbek stopów. We wszystkich przypadkach otrzymane wyniki – refleksy, scharakteryzowano względem wzorcowych wskaźników płaszczyzn sieciowych hkl, zwanych wskaźnikami Millera. Dla badanych stopów przyjęto wzorcowe hkl, typ F o wartościach 111, 200, 220 i 311.

Na rycinach 33-35 przedstawiono dyfraktogramy próbek badanych stopów, po elektropolerowaniu w czasie 5 lub 15 lub 30 minut wraz z dyfraktogramem próbki „0”, tj. takiej, która nie została poddana temu procesowi. Celem takiej prezentacji wyników było ukazanie metodą dyfraktometryczną zmian zachodzących pod wpływem obróbki elektrochemicznej w możliwie najszerszej, pełnej postaci, mimo, iż stop chromowo-kobaltowy nie poddany elektropolerowaniu nie może być osadzony w jamie ustnej pacjenta. Dlatego dalszą analizę i omówienie wyników przeprowadzono w oparciu o dyfraktogramy stopów, wobec których zastosowano elektropolerowanie.

W ramach każdego omawianego stopu poddanego obróbce elektrochemicznej, dla każdego zarejestrowanego odbicia dyfrakcyjnego – refleksu, po ustaleniu jego wskaźnika Millera (hkl), określono jego położenie kątowe, intensywność, jak również szerokość połówkową. Położenia kątowe, oznaczone w stopniach kąta 2Θ , określały pozycje maksimum dyfrakcyjnych ($2\Theta_{max}$), po dopasowaniu profilu dyfrakcyjnego programem WinPlotr. Intensywności maksimum dyfrakcyjnych zostały określone w zliczeniach na sekundę (cps) natomiast szerokości połówkowe – w stopniach.

Do analizy i porównania w niniejszej pracy wybrano tylko powtarzalne maksima dyfrakcyjne jednoznacznie powiązane z procesem elektropolerowania.

Dyfraktogramy pokazujące położenia kątowe oraz natężenia odbić dyfrakcyjnych od poszczególnych rodzin płaszczyzn sieciowych próbek stopu Wironit extrahart, polerowanych elektrochemicznie 5 lub 15 lub 30 minut i próbki „0” zostały ujęte na rycinie nr 33. Cechy odbić dyfrakcyjnych, takie jak pozycja, intensywność i szerokość połówkowa stopu Wironit extrahart zostały przedstawione w tabelach 7-9.



Ryc. 33 Dyfraktogramy stopu Wironit extrahart polerowanego elektrochemicznie przez 5 lub 15 lub 30 minut oraz nie poddanego tej obróbce (próbka „0”).

Tab. 7 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Wironit extrahart polerowanego elektrochemicznie przez 5 minut.

Wironit extrahart elektropolerowany przez 5 minut						
hkl	$2\Theta_{\max}$ (°)	Błąd dopasowania σ (°)	Intensywność (cps)	Błąd dopasowania σ (cps)	Szerokość połówkowa (°)	Błąd dopasowania σ (°)
111	51,29	0,01	739	17	0,66	0,02
200	59,66	0,01	1221	18	0,64	0,02
220	89,62	0,03	332	19	1,16	0,02
311	111,46	0,04	611	31	2,01	0,02

Tab. 8 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Wironit extrahart polerowanego elektrochemicznie przez 15 minut.

Wironit extrahart elektropolerowany przez 15 minut						
hkl	$2\Theta_{\max}$ (°)	Błąd dopasowania σ (°)	Intensywność (cps)	Błąd dopasowania σ (cps)	Szerokość połówkowa (°)	Błąd dopasowania σ (°)
111	51,27	0,01	801	13	0,38	0,06
200	59,74	0,01	738	14	0,41	0,07
220	89,73	0,01	715	15	0,62	0,07
311	111,47	0,02	459	20	1,15	0,1

Tab. 9 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Wironit extrahart polerowanego elektrochemicznie przez 30 minut.

Wironit extrahart elektropolerowany przez 30 minut						
hkl	$2\Theta_{\max}$ (°)	Błąd dopasowania σ (°)	Intensywność (cps)	Błąd dopasowania σ (cps)	Szerokość połówkowa (°)	Błąd dopasowania σ (°)
111	51,23	0,01	460	10	0,39	0,02
200	59,68	0,01	3418	18	0,35	0,02
220	89,71	0,01	277	11	0,56	0,04
311	111,49	0,03	324	17	1,31	0,09

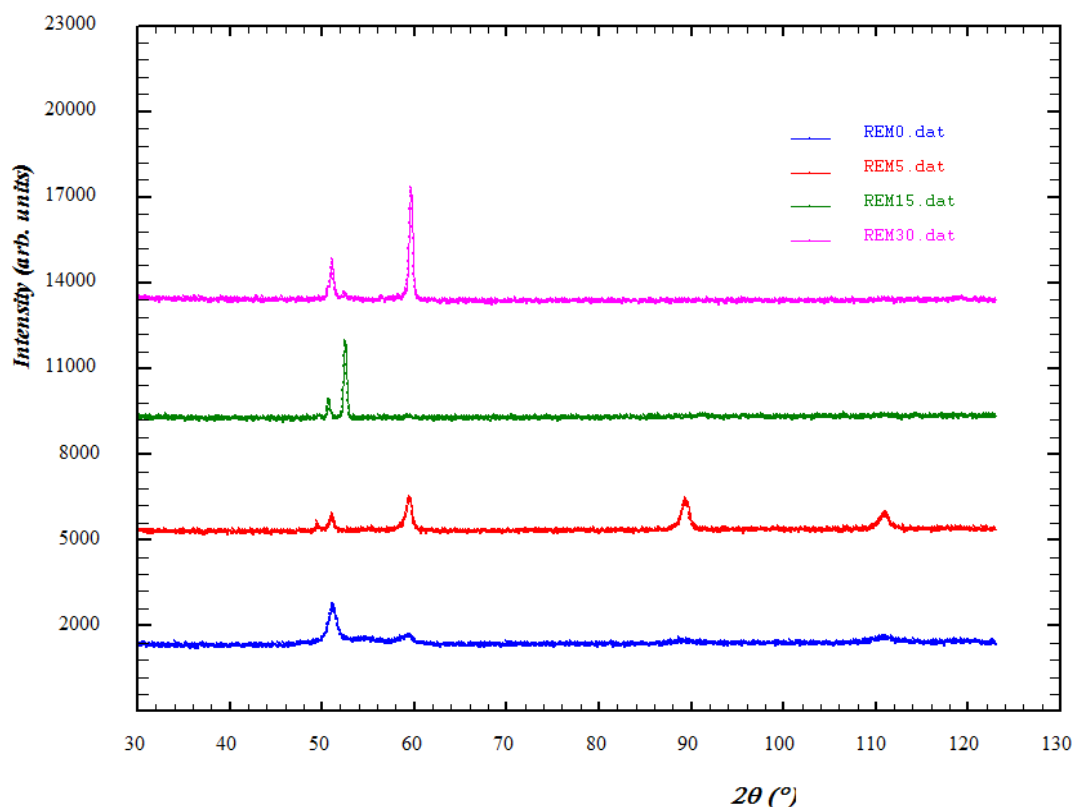
Dla próbki stopu Wironit extrahart elektropolerowanej przez 5 minut uzyskano 4 maksima dyfrakcyjne. Intensywność największego maksimum dyfrakcyjnego wyniosła 1221 (cps) w pozycji $59,66^\circ$ kąta 2Θ dla pików o wskaźniku hkl 200.

W przypadku stopu Wironit extrahart polerowanego elektrochemicznie przez 15 minut także uzyskano 4 maksima dyfrakcyjne. Intensywność pików o wskaźniku hkl 200 zmniejszyła się, w tym przypadku, do wartości 738 (cps) (w pozycji $59,74^\circ$ kąta 2Θ). Dla tego stopu maksymalną intensywność – 801 (cps) – uzyskał pik o wskaźniku hkl 111, w pozycji $51,27^\circ$ kąta 2Θ , który z kolei w przypadku stopu polerowanego przez 5 minut miał wartość niższą, wynoszącą 739 (cps), w pozycji $51,29^\circ$ kąta 2Θ . Dla wskaźnika hkl 220 intensywność pików dyfrakcyjnego wynosiła 715 (arb. units) w położeniu $89,73^\circ$ kąta 2Θ i była to najwyższa wartość uzyskana dla tego wskaźnika płaszczyzny sieciowej podczas badania stopu Wironit extrahart.

Dla próbki stopu Wironit extrahart elektropolerowanej przez 30 minut uzyskano również 4 maksima dyfrakcyjne. Intensywność maksimum dyfrakcyjnego o wskaźniku hkl 200 była największa i wyniosła 3418 (cps), w pozycji $59,68^\circ$ kąta 2Θ .

Na rycinie nr 34 przedstawiono dyfraktogramy próbek stopu Rermanium GM 800, polerowanych elektrochemicznie 5 lub 15 lub 30 minut i próbki „0”.

Cechy odbić dyfrakcyjnych, takie jak pozycja, intensywność i szerokość połówkowa stopu Rermanium GM 800, z uwzględnieniem wzorcowych wskaźników hkl, zostały przedstawione w tabelach 10-12.



Ryc. 34 Dyfraktogramy stopu Rermanium GM 800 polerowanego elektrochemicznie przez 5 lub 15 lub 30 minut oraz nie poddanego tej obróbce (próbka „0”).

Tab. 10 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Remanium GM 800 polerowanego elektrochemicznie przez 5 minut.

Remanium GM 800 elektropolerowany przez 5 minut						
hkl	$2\Theta_{\max}$ (°)	Błąd dopasowania σ (°)	Intensywność (cps)	Błąd dopasowania σ (cps)	Szerokość połówkowa (°)	Błąd dopasowania σ (°)
111	50,99	0,01	303	12	0,48	0,01
200	59,35	0,01	823	16	0,63	0,01
220	89,19	0,01	938	17	0,77	0,01
311	110,71	0,02	664	20	1,01	0,01

Tab. 11 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Remanium GM 800 polerowanego elektrochemicznie przez 15 minut.

Remanium GM 800 elektropolerowany przez 15 minut						
hkl	$2\Theta_{\max}$ (°)	Błąd dopasowania σ (°)	Intensywność (cps)	Błąd dopasowania σ (cps)	Szerokość połówkowa (°)	Błąd dopasowania σ (°)
111	50,66	0,01	172	21	0,25	0,03

Tab. 12 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Remanium GM 800 polerowanego elektrochemicznie przez 30 minut.

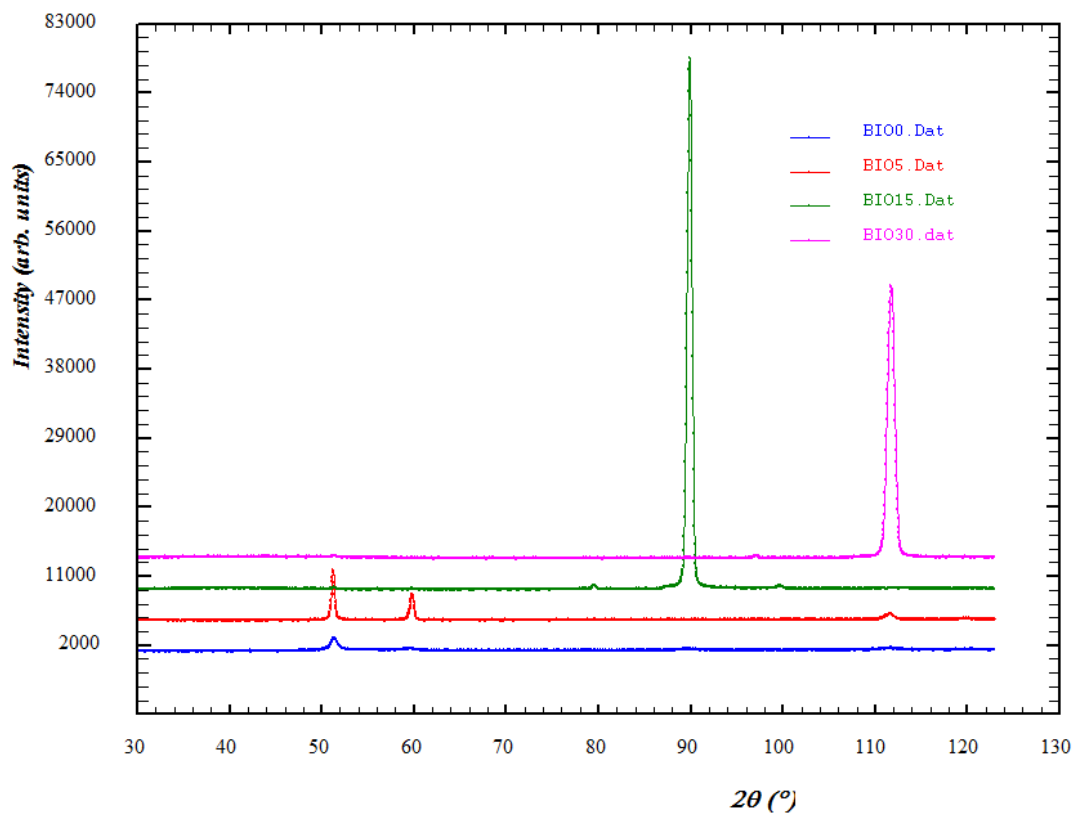
Remanium GM 800 elektropolerowany przez 30 minut						
hkl	$2\Theta_{\max}$ (°)	Błąd dopasowania σ (°)	Intensywność (cps)	Błąd dopasowania σ (cps)	Szerokość połówkowa (°)	Błąd dopasowania σ (°)
111	51,01	0,01	511	13	0,4	0,03
200	59,53	0,01	1461	16	0,3	0,03

Dla próbki stopu Remanium GM 800 elektropolerowanej przez 5 minut uzyskano 5 maksimumów dyfrakcyjnych. Po analizie określono wskaźnikami hkl 4 z nich. Największa intensywność maksimum dyfrakcyjnego wyniosła 938 (cps), w pozycji $89,19^\circ$ kąta 2Θ , dla wskaźnika płaszczyzny sieciowej 220.

W przypadku stopu Remanium GM 800 elektropolerowanego przez 15 minut zarejestrowano 2 maksima dyfrakcyjne, przy czym udało się przypisać wskaźnik hkl 111 tylko dla jednego z nich. Intensywność oznaczonego (na podstawie dopasowania) maksimum dyfrakcyjnego wyniosła 172 (cps), w pozycji $50,66^\circ$ kąta 2Θ .

Dla próbki tego stopu elektropolerowanej w czasie 30 minut otrzymano 2 maksima dyfrakcyjne. Intensywność pierwszego maksimum dyfrakcyjnego, przypisano odbiciu od płaszczyzny sieciowej 111 i wyniosła ona 511 (cps), w pozycji $51,01^\circ$ kąta 2Θ , natomiast intensywność drugiego (wskaźnik hkl: 200) wyniosła 1461 (cps), w pozycji $59,53^\circ$ kąta 2Θ i była znacznie wyższa od maksimum dyfrakcyjnego zarejestrowanego dla tego samego wskaźnika Millera w przypadku stopu polerowanego przez 5 minut.

Dyfraktogramy próbek stopu Biosil f, polerowanych elektrochemicznie 5 lub 15 lub 30 minut oraz próbki „0” przedstawiono na rycinie nr 35, natomiast pozycja, intensywność i szerokość połówkowa maksimumów dyfrakcyjnych, w zależności od poszczególnych płaszczyzn sieciowych, zostały ujęte w tabelach 13-15.



Ryc. 35 Dyfraktogramy stopu Biosil f polerowanego elektrochemicznie przez 5 lub 15 lub 30 minut oraz nie poddanego tej obróbce (próbka „0”).

Tab. 13 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Biosil f polerowanego elektrochemicznie przez 5 minut.

Biosil f elektropolerowany przez 5 minut						
hkl	$2\Theta_{\max}$ (°)	Błąd dopasowania σ (°)	Intensywność (cps)	Błąd dopasowania σ (cps)	Szerokość połówkowa (°)	Błąd dopasowania σ (°)
111	51,16	0,01	2293	15	0,33	0,02
200	59,71	0,01	1400	13	0,36	0,02
311	111,34	0,01	713	16	0,88	0,04

Tab. 14 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Biosil f polerowanego elektrochemicznie przez 15 minut.

Biosil f elektropolerowany przez 15 minut						
hkl	$2\Theta_{\max}$ (°)	Błąd dopasowania σ (°)	Intensywność (cps)	Błąd dopasowania σ (cps)	Szerokość połówkowa (°)	Błąd dopasowania σ (°)
220	89,69	0,01	31073	48	0,45	0.01

Tab. 15 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Biosil f polerowanego elektrochemicznie przez 30 minut.

Biosil f elektropolerowany przez 30 minut						
hkl	$2\Theta_{\max}$ (°)	Błąd dopasowania σ (°)	Intensywność (cps)	Błąd dopasowania σ (cps)	Szerokość połówkowa (°)	Błąd dopasowania σ (°)
311	111,45	0,01	23886	48	0,64	0,01

W przypadku stopu Biosil f obserwowane są diametralnie różne obrazy dyfrakcyjne. Efekt ten związany jest prawdopodobnie z silnym zjawiskiem teksturowania materiału podczas przygotowania próbek i obróbki elektrochemicznej. W związku z tym opis efektów dyfrakcyjnych może mieć tylko charakter ilościowy, powiązany z daną próbką. Niestety nie jest możliwe porównanie uzyskanych dyfraktogramów między sobą.

Dla próbki stopu Biosil f elektropolerowanego przez 5 minut zarejestrowano 3 maksima dyfrakcyjne. Największa intensywność maksimum dyfrakcyjnego wyniosła 2293 (cps), w pozycji $51,16^\circ$ kąta 2Θ , dla wskaźnika płaszczyzny sieciowej 111. Maksimum dyfrakcyjne o najniższej intensywności zarejestrowano dla tej próbki stopu przy wskaźniku sieciowym 311 i wynosiło ono 713 (cps), w pozycji $111,34^\circ$ kąta 2Θ .

W przypadku stopu Biosil f elektropolerowanego w czasie 15 minut zarejestrowano tylko jedno maksimum dyfrakcyjne. Wystąpiło ono przy wskaźniku płaszczyzny sieciowej 220 a jego intensywność wynosiła 31073 (cps), w pozycji $89,69^\circ$ kąta 2Θ .

Dla próbki elektropolerowanej przez 30 minut również wystąpiło jedno maksimum dyfrakcyjne. Jego intensywność wynosiła 23886 (cps), w pozycji $111,45^\circ$ kąta 2Θ , dla wskaźnika Millera 311. Maksimum dla tego wskaźnika było znacznie wyższe niż to zarejestrowane dla stopu elektropolerowanego przez 5 minut.

5.2.2 Wyniki badań *in vivo*

5.2.2.1 Wyniki pomiarów napięć i natężeń prądów galwanicznych wykonanych u pacjentów urządzeniem Odontologic 2000

Wyniki pomiarów podwyższonych napięć i natężeń prądów galwanicznych w obu badanych grupach pacjentów zostały przedstawione w tabelach nr 16 i 17.

Tab. 16 Podwyższone wartości napięcia i natężenia prądów galwanicznych u pacjentów z I grupy badawczej liczącej 36 osób.

Lp.	Badane obszary	Napięcie	Natężenie
Podgrupa A			
1	Most metalowo-ceramiczny – język	336 mV	14 μ A
2	Amalgamat – dziąsło	304 mV	9 μ A
3	Most metalowo-akrylowy – język	302 mV	6 μ A
4	Most metalowo-ceramiczny – amalgamat	222 mV	23 μ A
5	Most metalowo-ceramiczny – amalgamat	219 mV	6 μ A
Podgrupa B			
1	Proteza szkieletowa – dziąsło	312 mV	
2	Korona metalowa – amalgamat	302 mV	
3	Proteza szkieletowa – dziąsło	253 mV	
4	Most metalowo-ceramiczny – dziąsło	238 mV	
5	Most metalowo-ceramiczny – dziąsło	202 mV	
6	Amalgamat – język i dziąsło		9 μ A
7	Amalgamat – amalgamat i dziąsło		7 μ A
8	Amalgamat – język		7 μ A

*Błędy pomiarów nie przekraczały: 3% w przypadku napięć i 1% w przypadku natężeń.

Tab. 17 Podwyższone wartości napięcia i natężenia prądów galwanicznych w II grupie badawczej liczącej 32 osoby.

Lp.	Badane obszary	Napięcie	Natężenie
1	Amalgamat – amalgamat	242 mV	
2	Amalgamat – błona śluzowa	216 mV	
3	Amalgamat – błona śluzowa		11 μ A

*Błędy pomiarów nie przekraczały: 3% w przypadku napięć i 1% w przypadku natężeń.

W tabeli 16 zawarto wyniki grupy I, tzn. osób, które z własnej inicjatywy zgłosiły się na badania. Zmierzone wartości zestawiono w taki sposób, że najpierw przedstawiono przypadki, w których oba badane parametry: napięcie i natężenie prądu przekroczyły wartości graniczne – 200 mV i 5 μ A (podgrupa A), następnie przypadki, w których tylko jeden z parametrów napięcie lub natężenie przekroczył podczas pomiaru wartość określoną jako bezpieczną (podgrupa B). Wielkości zmierzonych napięć uszeregowano w kolejności od największego do najmniejszego, przyporządkowując im zmierzone pomiędzy tymi samymi strukturami w obrębie jamy ustnej wartości prądów.

Spośród 36 osób z pierwszej grupy badawczej w 5 przypadkach stwierdzono przekroczenie uznanych za bezpieczne wartości napięcia i natężenia prądu w jamie ustnej. Największe napięcie – 336 mV oraz natężenie prądu wynoszące 14 μ A zmierzono pomiędzy mostem metalowo-ceramicznym a językiem. Bardzo dużą wartość natężenia prądu – 23 μ A, przy jego napięciu wynoszącym 222 mV zmierzono także pomiędzy mostem metalowo-ceramicznym a wypełnieniem amalgamatowym. Najniższe w tej podgrupie wartości napięcia 219 mV i natężenia 6 μ A zmierzono również pomiędzy mostem metalowo-ceramicznym a wypełnieniem amalgamatowym.

U kolejnych 8 osób z pierwszej grupy badawczej (podgrupa B) stwierdzono podwyższenie tylko jednej z dwóch mierzonych wartości: napięcia lub natężenia prądu galwanicznego w jamie ustnej. Największą wartość napięcia – 302 mV zmierzono w obecności protezy szkieletowej w korelacji z dziąsłem, natomiast największą wartość natężenia prądu – 9 μ A oznaczono pomiędzy wypełnieniem amalgamatowym a dziąsłem i językiem.

Wśród 32 osób zbadanych w ramach II grupy (tab. 17) jedynie w trzech przypadkach zarejestrowano podwyższenie wartości napięć lub natężeń prądów galwanicznych. Należy podkreślić, że w ani jednym przypadku wśród osób w tej grupie nie wystąpiło jednoczesne podwyższenie obu parametrów: napięcia i natężenia prądu galwanicznego.

W grupie I spośród 36 osób podwyższenie co najmniej jednego parametru stwierdzono u 13 (36%).

W grupie II podwyższenie co najmniej jednego parametru (i tylko jednego) stwierdzono u 3 z 32 osób (9%). Różnica między tymi częstościami jest istotna statystycznie ($p=0,012$).

6. Dyskusja

Z przeprowadzonych przez autora badań wynika, że procesy elektrochemiczne zachodzące w obecności stopów dentystycznych, również tych odmiennie przygotowanych laboratoryjnie, mają złożony charakter fizykochemiczny. Środowisko jamy ustnej, czyli głównie ślina oraz jej istotny parametr taki jak odczyn pH, mają znaczenie w wielkości zmierzonych potencjałów galwanicznych w obecności stopów nieszlachetnych oraz stopu srebrowo-palladowego. Dotychczasowe badania nad śliną jako elektrolitem polegały na próbie oceny wpływu jej kwasowości na napięcie pomiędzy metalami w jamie ustnej (82, 136). Jedni autorzy uważali, że ślina bardziej kwaśna zwiększa to napięcie, inni natomiast nie stwierdzali takiej współzależności (73, 76, 142).

W badaniach wstępnych niniejszej pracy wykazano, że wraz ze wzrostem pH sztucznej śliny wzrastały potencjały galwaniczne generowane w obecności stopów nieszlachetnych, natomiast malał potencjał szlachetnego stopu srebrowo-palladowego. Niskie wartości potencjałów galwanicznych stopów szlachetnych srebrowo-palladowych i stopów na bazie złota w obecności różnych roztworów sztucznej śliny o pH zbliżonym do fizjologicznego potwierdzają również inni badacze w swoich publikacjach. Makowska i Walczyńska (77) w pracy polegającej na wyznaczeniu potencjałów normalnych podstawowych stopów dentystycznych, zmierzyły wielkość tego potencjału dla stopu srebrowo-palladowego i wynosiła ona 61,6 mV. Jako elektrolit zastosowano w tym badaniu roztwór o pH 7,4 składający się z czterech związków nieorganicznych występujących w ślinie (NaHCO_3 , K_2HPO_4 , NaCl , CaCl_2). Piwarski (99) badając wielkości potencjałów elektrycznych, m. in. stopu srebrowo-palladowego w „ślinie syntetycznej”, określił jego wielkość na 10 mV.

Autor przedstawianej dysertacji określił potencjał normalny tegoż samego stopu, w roztworze sporządzonym wg przepisu Fusayamy w modyfikacji Hollanda i wyniósł on 51 mV przy pH 7 oraz 53 mV przy pH 8 sztucznej śliny. Jednoznacznie pozytywne wyniki potencjałów galwanicznych stopów srebrno-palladowych uzyskane przez różnych autorów wydają się potwierdzać słuszność stosowania ich w rehabilitacji protetycznej, a bezpieczeństwo ich stosowania zostało docenione m. in. w japońskim narodowym systemie ubezpieczeń społecznych, który refunduje koszty leczenia tym materiałem (40).

Podczas pomiaru potencjałów galwanicznych niektórych badanych stopów, w środowisku sztucznej śliny o różnym pH, zaobserwowano fluktuację mierzonych wartości. Mimo, iż wartości współczynników korelacji liniowej, zarówno w przypadku stopu szlachetnego Spall WT 52 jak i stopu nieszlachetnego Remanium GM 800, wykazały bardzo silną zależność pomiędzy pH sztucznej śliny a wartościami ich potencjałów galwanicznych, to można zaobserwować, że w przypadku stopów: Spall WT 52 oraz Remanium GM 800 występują zarówno wzrosty jak i spadki potencjałów ogniwa otwartego. Potwierdzają to badania Masalskiego (84), który uznał, że świadczy to o skomplikowanej naturze procesów zachodzących na powierzchni tych materiałów. Zmiany potencjału ogniwa otwartego (korozyjnego), w zależności od ekspozycji w roztworze sztucznej śliny o odpowiednim pH, mogłyby posłużyć do prześledzenia kinetyki wzrostu filmów pasywnych, gdyż wiadomo, że zmniejszenie aktywności elektrochemicznej stopów związane jest z pokrywaniem ich metalicznej powierzchni przez „film barierowy”.

Zjawisko to ma szczególne znaczenie, gdy w środowisku sprzyjającym procesom elektrochemicznym znajdują się różne stopy o odmiennym potencjale elektrodowym. Dlatego też kolejnym etapem badań były pomiary napięcia i natężenia prądu pomiędzy amalgamatem srebra (polerowanym i niepolerowanym) oraz stopami: chromowo-niklowym oraz dwoma stopami chromowo-kobaltowymi. Badania *in vitro* innych autorów nad aktywnością

elektrogalwaniczną i odpornością na korozję amalgamatów polerowanych i niepolerowanych dowodzą, że występują między nimi różnice na korzyść amalgamatów polerowanych (134). Potwierdziły to Pietrzyk i Majer (98), które stosując w swoich badaniach *in vivo* pomiary potencjałów na powierzchniach wypełnień amalgamatowych wykazały, że aktywność zarówno wypełnień polerowanych jak i niepolerowanych była w ciągu rocznej obserwacji dość wysoka. Potencjał powierzchniowy pewnej części amalgamatów bezpośrednio po polerowaniu wykazywał wzrost, a jego wartość była początkowo większa, niż w przypadku amalgamatów niepolerowanych. Natomiast badanie po okresie 6 miesięcy wykazało znaczny spadek mierzonego potencjału w przypadku amalgamatów polerowanych, natomiast wypełnienia niepolerowane zachowywały jego wartości wyższe, zbliżone do początkowych.

Obserwacje poczynione przez innych badaczy znajdują potwierdzenie również w niniejszej pracy. Badając *in vitro* potencjały galwaniczne w układach różnych stopów nieszlachetnych oraz amalgamatu srebra zwrócono uwagę na to, że w przypadku dwóch pierwszych ocenianych układów stopów: stopu chromowo-niklowego Heraenium NA oraz chromowo-kobaltowego Heraenium NF w korelacji z amalgamatem polerowanym i niepolerowanym odnotowano wyższe wartości potencjałów w obecności amalgamatu polerowanego i wynosiły one odpowiednio 146 mV i 195 mV w sztucznej ślinie o pH 7. Może to wynikać z faktu, że amalgamat został osadzony w roztworze i pomiar został wykonany bezpośrednio po polerowaniu mechanicznym. Natomiast w przypadku trzeciego badanego stopu – chromowo-kobaltowego Heraenium P, zmierzone wartości napięcia w układzie z amalgamatem polerowanym były najniższe ze wszystkich zarejestrowanych w tej serii badań (91 mV). Może to być spowodowane tym, że ostatni pomiar został wykonany w kilka dni po końcowej obróbce mechanicznej i powierzchnia amalgamatu wysokomiedziowego w tym czasie zdążyła się pokryć warstwą ochronną

(na skutek np. pasywacji) izolującą go podczas pomiaru potencjału w środowisku sztucznej śliny.

Złożoność procesów elektrochemicznych zachodzących w obecności nowoczesnych amalgamatów wysokomiedziowych pozbawionych fazy gamma 2 opisują również inni autorzy w swoich badaniach, podkreślając jednocześnie bezpieczeństwo stosowania tych wypełnień w przypadku pacjentów i personelu (131). Holland (47) badając przepływ prądu pomiędzy stopami złota oraz amalgamatami: konwencjonalnym i bez fazy gamma 2 zarejestrował większe wartości natężenia prądu w obecności amalgamatu konwencjonalnego (zawierającego fazę gamma 2) i stopu złota. Podał również, iż wartość tego prądu ulegała znacznym wahaniom w czasie, a wpływ na to miało zwiększanie stosunku powierzchni stopu złota do amalgamatu, czego nie zaobserwowano przy użyciu amalgamatu pozbawionego fazy gamma 2. Autor rozprawy zarejestrował natężenia prądów występujące pomiędzy amalgamatami: polerowanym i niepolerowanym oraz stopami: chromowo-niklowym i dwoma chromowo-kobaltowymi. Były one zmierzone tuż po zanurzeniu w roztworze sztucznej śliny i choć zasadniczo ich wartości nie przekraczały $5\mu\text{A}$, to w jednym przypadku, w układzie stopu chromowo-niklowego Heraenium NA oraz amalgamatu srebra niepolerowanego wartość natężenia prądu wyniosła $6\mu\text{A}$ w środowisku sztucznej śliny o pH 7. Badania innych autorów nad procesami elektrochemicznymi zachodzącymi pomiędzy stopem chromowo-niklowym i amalgamatem srebra (w układzie dwóch stopów) jak również stopem tym i amalgamatem srebra oraz stopem srebrowo-palladowym (w układzie trzech stopów) w środowisku sztucznej śliny dowodzą, że ilość uwalnianych jonów z badanego stopu niklu systematycznie wzrasta w ciągu pierwszych siedmiu dni przeprowadzania eksperymentu (43-45). W związku z uwalnianiem jonów niklu oraz aktywnością elektrochemiczną stopu chromowo-niklowego w obecności amalgamatu srebra, przejawiającą się podwyższonymi wartościami napięcia i natężenia prądu generowanego w tym

układzie, należałoby unikać jednoczesnego stosowania tych stopów w rehabilitacji układu stomatognatycznego.

Jak już wspomniano we wstępie dysertacji, proces technologiczny oraz obowiązkowe zachowanie reżimów obróbki stopów dentystycznych mają wpływ nie tylko na ich odporność korozyjną, ale również wytrzymałość, precyzję i dopasowanie konstrukcji z nich wykonanych (30). Nie bez znaczenia jest również takie odpowiednie przygotowanie przyszłej protezy, by zminimalizować ryzyko osadzania drobnoustrojów na jej powierzchni (7, 15, 33, 126). Sinclair i wsp. (112) badając wpływ elektropolerowania na chromowo-kobaltową strukturę protezy szkieletowej wykazali, że stosując odpowiedni roztwór oraz określone parametry elektropolerowania można wpływać na ilość usuniętego metalu z jej powierzchni, a tym samym na precyzję i dopasowanie otrzymanej konstrukcji. Według powyższych badaczy 10-minutowe elektropolerowanie w roztworze Nobilium pod wpływem prądu o natężeniu 1A powoduje usunięcie najmniejszej ilości metalu z obrabianej struktury protezy, a optymalne wygładzenie jej powierzchni zostało potwierdzone podczas oceny w skaningowym mikroskopie elektronowym. Angelini i Zucchi (6) badając wpływ obróbki cieplnej stopów chromowo-kobaltowych na ich aktywność elektrochemiczną udowodnili, że obróbka w temperaturze 880°C niekorzystnie wpływa na odporność korozyjną stopów w roztworach takich jak płyn Ringera oraz sztuczna ślina. Również i w tym przypadku badania SEM mikrostruktury ocenianych stopów uwidocznily zmiany powstałe pod wpływem obróbki cieplnej, a odpowiedzialne za spadek odporności korozyjnej ocenianych stopów chromowo-kobaltowych.

Przeprowadzone przez autora badania aktywności elektrochemicznej stopów: Wironit extrahart, Remanium GM 800 i Biosil f wykazały we wszystkich przypadkach dodatnią korelację pomiędzy wzrostem pH sztucznej śliny, stanowiącej środowisko badań, a potencjałem elektrogalwanicznym mierzonym w obecności tych stopów. Dodatkowo można

zaobserwować, że najwyższe wartości mierzonych potencjałów osiągnęły w obecności stopów elektropolerowanych, w najkrótszym, bo 5-minutowym czasie. W miarę wydłużania czasu elektropolerowania badanych stopów chromowo-kobaltowych do 15 i 30 minut ich aktywność elektryczna malała, a rejestrowane potencjały utrzymywały się na niskim, bezpiecznym poziomie. Potwierdzają to również badania innych autorów, którzy wskazywali iż odpowiednie, ostateczne opracowanie stopów ma wpływ na ich zachowanie (aktywność korozyjną, uwalnianie jonów) w środowisku jamy ustnej (78, 96).

Do oceny wizualnej, na poziomie mikroskopowym, jakości powierzchni opracowanych stopów stosuje się często skaningową mikroskopię elektronową (112). Ta nieniszcząca metoda badawcza pozwala wielokrotnie oceniać te same struktury i powierzchnie poddawane różnym procesom fizycznym i chemicznym. W niniejszej rozprawie obrazy uzyskane w skaningowym mikroskopie elektronowym dodatkowo zestawiono z wynikami uzyskanymi z mikroskopu metalograficznego, który podobnie, jak mikroskop elektronowy, służy do badań na próbkach nieprzeźroczystych (62). Stosując mikroskop metalograficzny można dokonać obserwacji na zglądach metalowych (powierzchnie próbek odpowiednio oszlifowane i wypolerowane w celu oglądania ich pod mikroskopem). Pozwala on także na sprawdzenie czystości próbek, wykrycie mikropęknięć, ziaren, udziałów fazowych i innych cech materiałowych. Obserwacje można przeprowadzać zarówno na próbkach nietrawionych, jak i trawionych specjalnymi odczynnikami chemicznymi. W pierwszym przypadku badania mikroskopowe mają na celu określenie ilości i rozmieszczenia wszelkiego rodzaju wtrąceń niemetalicznych, wykrycie drobnych pęcherzy gazowych, mikropęknięć itp. Obserwacje próbek trawionych pozwalają zidentyfikować strukturę metalu (rodzaj i ilość poszczególnych faz), kształt i wielkość ziaren, grubość i jakość powłok metalicznych itd.

Wykorzystany w badaniach mikroskop Neophot 32 umożliwiał badania obiektów w świetle jasnym, ciemnym i spolaryzowanym w zakresie powiększeń

50x-2000x. W wynikach badań przedstawiono obrazy z obu mikroskopów: elektronowego i metalograficznego. Zdjęcia SEM wykonane pod kątem 60° dały czytelny i wyrazisty obraz poglądowy powierzchni i zestawiono je z obrazami z mikroskopu metalograficznego o tym samym powiększeniu (500x). Wyniki analizy obrazów potwierdzają obserwacje innych autorów, że stosowanie odpowiednich technik obróbki końcowej protez powinno doprowadzić do optymalnego przygotowania powierzchni struktury metalowej przed jej osadzeniem w jamie ustnej pacjenta (112).

Ostatnim etapem badań *in vitro* były pomiary dyfrakcyjne próbek stopów poddanych elektropolerowaniu przez 5 lub 15 lub 30 minut. Dyfraktometria rentgenowska (XRD) jest techniką badawczą stosowaną w dziedzinie fizyki ciała stałego, krystalografii oraz w badaniach materiałowych (61, 81). Wykorzystuje się ją głównie do badań związanych z określaniem struktury sieci krystalograficznych różnych substancji, wyznaczaniem parametrów ich komórek elementarnych, symetrii oraz stałych sieciowych. Obecnie, w zakresie materiałoznawstwa stomatologicznego, technika dyfraktometrii rentgenowskiej stosowana jest w badaniach nad stopami dentystycznymi wykorzystywanymi w protetyce stomatologicznej i stomatologii zachowawczej oraz ortodoncji (stopy szlachetne i nieszlachetne, stopy tytanu, amalgamaty, stopy wykorzystywane w aparatach ortodontycznych) (87, 111, 144, 145).

Wykorzystanie tej techniki badawczej w niniejszej pracy miało na celu wykazanie różnic w strukturze krystalicznej stopów powstających pod wpływem obróbki elektrochemicznej polegającej na elektropolerowaniu w czasie 5 lub 15 lub 30 minut. Sang-Hak Lee i wsp. (108) badali metodą XRD strukturę metalograficzną bezniklowego i bezwęglowego chirurgicznego stopu chromowo-kobaltowo-molibdenowego, poddanego obróbce cieplnej w temperaturach: 1170, 1200, 1230 i 1260 °C przez 2, 6 i 15 godzin. Ustalili oni, że względne natężenia pików dyfrakcyjnych zmierzonych w zakresie 40°-80° kąta 2Θ , są powiązane z fazami γ i ϵ kobaltu. Jednocześnie nie stwierdzili,

w tym zakresie kąta 2Θ , żadnych innych pików, co według autorów sugeruje brak innych istotnych faz tego stopu. Godny uwagi jest fakt, że nie tylko wyżarzanie tego stopu w temperaturach wyższych niż $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ wpływało pozytywnie na stabilizację fazy γ , ale również znaczenie miała długość trwania tego procesu. Wyżarzanie w temperaturze $1260\text{ }^{\circ}\text{C}$ w czasie 6 i 15 godzin powodowało wzrost objętości frakcji fazy γ badanego stopu odpowiednio o 65,8 i 76%. Krasicka-Cydzik i wsp. (62) badali wpływ różnych metod obróbki (synteryzacji, kucia na zimno, obróbki cieplnej w wysokich temperaturach) na odporność korozyjną stopu Co-Cr-Mo (Vitalium) wykorzystywanego powszechnie w chirurgii kostnej. Ustalili oni, że pod wpływem obróbki kucia na zimno gęstość próbek wzrastała o 86-88% oraz, że wskutek deformacji plastycznej dochodziło do zmian faz stopu. Po dodatkowej obróbce cieplnej (1h w temperaturze $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ w osłonie argonu) nie zaobserwowano natomiast znaczących zmian w gęstości próbek, wielkości ziaren, jak również rozłożenia głównych komponentów w sieci krystalicznej. Ujawniono natomiast, w badaniach XRD, fazę α kobaltu obecną jedynie w próbkach, które zostały poddane dodatkowej obróbce cieplnej.

Obserwacje własne poczynione na podstawie uzyskanych dyfraktogramów stopów poddanych elektropolerowaniu w czasie 5 lub 15 lub 30 minut wydają się potwierdzać wyniki uzyskane przez innych autorów. W przypadku stopu Wironit extrahart, wraz z wydłużaniem czasu elektropolerowania, można zaobserwować wzrost intensywności natężenia pików dyfrakcyjnych dla odpowiednich hkl. Podobnie wygląda sytuacja w przypadku stopów Remanium GM 800 i Biosil f, gdzie w miarę wydłużania czasu elektropolerowania również dochodzi do wzrostu intensywności niektórych obserwowanych maksimum dyfrakcyjnych. Obserwowany na dyfraktogramach proces można wiązać ze stabilizacją, wraz z wydłużaniem czasu elektropolerowania, odpowiednich faz stopów, jak również

z rozpuszczaniem podczas elektropolerowania warstwy zanieczyszczeń obecnych na powierzchni próbki a powstałych podczas procesu odlewania.

Karaali i wsp. (57) opierając się na obserwacjach Diddricha i wsp. (23), którzy badali wpływ innych pierwiastków (Al, Nb, Ti, Fe, Zr, W, Ta, Cr, Ni) na fazę fcc czystego kobaltu, postanowili określić wpływ dodatku wolframu w zakresie 0-8% wagowych na strukturę stopów chromowo-kobaltowych. Ustalili oni, że procentowy udział fazy fcc kobaltu w badanych próbkach zawierających 0 lub 4 lub 8% wolframu wynosił odpowiednio 4, 8 lub 11% oraz, że z jednej strony piki dyfrakcyjne stopu zawierającego dodatek 4 lub 8% wolframu były przesunięte w kierunku mniejszych kątów 2Θ , natomiast z drugiej strony nie zaobserwowano innych pików dyfrakcyjnych, które pochodziłyby od innych związków zawierających wolfram. Na podstawie przeprowadzonych badań wspomniani badacze wysnuli wniosek, że dodatek wolframu powodował wzrost objętości frakcji sigma i fcc kobaltu w badanym stopie Co-Cr. Alapati i wsp. (4) wykorzystali z kolei technikę XRD do badań nad nikłowo-tytanowymi pilnikami rotacyjnymi wykorzystywanymi w leczeniu endodontycznym, a poddany wcześniej obróbce termicznej polegającej na stopniowym podgrzewaniu i ponownym ochładzaniu instrumentów w zakresie temperatur minus 80 do plus 100 °C. Analiza XRD narzędzi ProFile GT i ProTaper w okolicy ich czubka pokazała, że charakteryzujący się niską intensywnością, główny pik dyfrakcyjny dla głównej płaszczyzny austenicznej o $hkl=110$, wskazuje na większy poziom zahartowania stali nikłowo-tytanowej w tym odcinku w porównaniu do innych obszarów pilnika.

Technika dyfraktometrii rentgenowskiej, jak wykazano w cytowanych pracach, umożliwia zatem nie tylko doraźną ocenę mikrostruktury krystalicznej stopów wykorzystywanych w rehabilitacji protetycznej, ale również jej wyniki mogą być przydatne w projektowaniu i produkcji wielu skomplikowanych narzędzi wykorzystywanych w zabiegach w innych dziedzinach stomatologii i medycyny.

Choć użycie metali i ich stopów kojarzono od dawna z ujemnym wpływem na ustrój człowieka, to jak podaje Wójciak (143), dopiero prace Laina (66) w latach 30-tych XX wieku, w których przedstawił on wpływ ogniów galwanicznych powstałych w jamie ustnej, demonstrując 30 spostrzeżonych przez siebie przypadków, rzuciły właściwe światło na to zagadnienie. O ważności jego odkrycia może świadczyć fakt, że począwszy od tego okresu wszystkie podręczniki chorób jamy ustnej i dermatologii oraz te dotyczące materiałoznawstwa stomatologicznego zaczęły poświęcać całe rozdziały ujemnemu wpływowi prądów elektrycznych na organizm człowieka. Obecnie badacze zajmujący się tą problematyką zgodni są co do tego, że niewłaściwe zestawienie metali w obecności śliny doprowadza do tworzenia ogniów galwanicznych. Jednakże istnieje rozbieżność poglądów co do bezpośredniej przyczyny powstawania zmian miejscowych i ogólnoustrojowych, które mogłyby być efektem elektrometalozy, a objawy chorobowe, które można łączyć z obecnością metali w jamie ustnej nie występują bez czynników usposabiających, np. spadku sił odpornościowych oraz osobniczej wrażliwości. Bergman i wsp. (12) przebadali 16 pacjentów, którzy zgłosili się z objawami bólu i ogólnego dyskomfortu w jamie ustnej, którego przyczyną mogły być zjawiska elektrogalwaniczne. Grupę porównawczo-kontrolną stanowiło 9 pracowników Wydziału Stomatologii Uniwersytetu w Malmö, którzy nie skarżyli się na żadne subiektywne dolegliwości mogące mieć związek z elektrogalwanizmem. Wyniki pomiarów potencjałów elektrochemicznych w jamie ustnej pacjentów obu grup pokazały, że zarówno w grupie badanej jak i kontrolnej istniały warunki do zaistnienia schorzenia nazywanego elektrometalozą jamy ustnej. Dodatkowo zaobserwowano, iż w obrębie metalowych uzupełnień czy też wypełnień istniały miejsca, odizolowane od siebie, o różnej aktywności elektrochemicznej. Największy potencjał elektrogalwaniczny Bergman i wsp. zarejestrowali pomiędzy wypełnieniem amalgamatowym, a elektrodą odniesienia u pacjenta z grupy badanej i wyniósł

on 304 mV, natomiast największą wartość prądu – 11 μ A oznaczono podczas kontaktu w okluzji dwóch wypełnień amalgamatowych w zębach przeciwstawnych.

Badania pacjentów przeprowadzone urządzeniem Odontologic 2000 wykazały również wysoką aktywność elektrochemiczną wypełnień amalgamatowych. Jedną z najwyższych wartości zanotowaną w badaniach było napięcie pomiędzy amalgamatem a dziąsłem i wynosiło ono 304 mV, natomiast natężenie prądu płynącego pomiędzy tymi strukturami wynosiło 9 μ A. W grupie pacjentów, którzy zgłosili się na badania aż w 3 przypadkach z 5 zarejestrowano podwyższone wartości napięć i natężeń prądów pomiędzy amalgamatami, a innymi strukturami w jamie ustnej.

Sutow i wsp. (123) zbadali u 106 osób reakcje elektrogalwaniczne zachodzące pomiędzy kontaktującymi się ze sobą amalgamatami i innymi wypełnieniami, również tymi wykonanymi ze stopów metali szlachetnych. Ustalili oni, że największy prąd przepływa pomiędzy badanymi elementami w chwili ich kontaktu i spada on do relatywnie niskich wartości po 15 sekundach oraz, że wielkość prądu zależy od wieku wypełnienia i powierzchni całkowitej kontaktujących się ze sobą struktur. W badanej grupie osób wyżej wymienieni badacze zanotowali największe, chwilowe wartości prądu pomiędzy amalgamatami założonymi w okresie do 6 miesięcy przed badaniem (nawet 102,54 μ A). Ustalili również, że najmniejsza różnica potencjałów pomiędzy wypełnieniami amalgamatowymi, która może już powodować przepływ prądu galwanicznego to 24 mV. Obserwacje Sutowa częściowo potwierdzają również badania Opydo i wsp. (90), którzy określili w ludzkiej ślinie siłę elektromotoryczną ogniwa złożonego z wypełnienia ze złota oraz amalgamatu, na przekraczającą wartość 500 mV. Dodatkowo mierząc różnicę potencjałów elektrogalwanicznych pomiędzy amalgamatami tego samego rodzaju, ale pochodzącymi od różnych producentów ustalili, że może wynosić ona nawet 300 mV. Dlatego, według tych autorów, częściowe

uszkodzenie lub całkowite usunięcie warstwy pasywnej z powierzchni wypełnienia metalowego na skutek np. szcztokowania lub zucia bardzo twardych pokarmów może doprowadzić do sytuacji, w której siła elektromotoryczna ogniwa może znacznie przekroczyć wartości przytoczone wyżej. Stąd konieczne wydaje się, w przypadku użycia stopów dentystycznych o różnych potencjałach normalnych, zastosowanie zasady unikania bezpośredniego kontaktu między nimi, a także między stopami i błoną śluzową jamy ustnej. Wpływa to bowiem na ograniczenie występowania prądów galwanicznych, a więc i redukcję czynników szkodliwych pogarszających komfort i stan zdrowia pacjenta.

Kucerova i wsp. (65) z Uniwersytetu Karola w Pradze przebadali 162 osoby, u których jako wstępną diagnozę postawiono: „występowanie dolegliwości mających związek z elektrogalwanizmem”. Pomiary napięć i natężeń prądów galwanicznych przeprowadzono również przy pomocy aparatu Odontologic 2000. Spośród wszystkich osób, które zgłosiły się na badania prądy galwaniczne wykryto u 57 pacjentów (co stanowiło 35% ogółu pacjentów). W 126 przypadkach zmierzono prądy galwaniczne pomiędzy wypełnieniami amalgamatowymi, a innymi stopami w jamie ustnej (chromowo-kobaltowo-niklowymi, srebrowo-palladowymi, stopami złota), natomiast w 42 przypadkach pomiędzy stopami i błoną śluzową. Po usunięciu aktywnych elektrochemicznie wypełnień u 37 pacjentów nastąpiła wyraźna poprawa w postaci zaniku nieprzyjemnego odczucia i dyskomfortu w jamie ustnej.

W przeprowadzonych w niniejszej pracy badaniach własnych na grupie osób, które zgłosiły się do Kliniki z dolegliwościami mogącymi sugerować występowanie elektrogalwanozy, zaobserwowano podwyższenie przynajmniej jednego badanego parametru napięcia lub natężenia prądu u 36% z nich. Wynik ten koreluje z wartością uzyskaną przez badaczy z Uniwersytetu w Pradze.

Mając powyższe na uwadze można stwierdzić, że w dobie ciągłego i szybkiego rozwoju w dziedzinie materiałoznawstwa oraz procedur klinicznych

i laboratoryjnych istnieje potrzeba zachowania przejrzystości stosowanych materiałów i protokołów postępowania podczas wykonywania prac protetycznych. Aspekty te są przedmiotem prac nad nowelizacją Ustawy o Wyrobach Medycznych, dotyczącej między innymi klasyfikacji wyrobów medycznych, a więc i wszystkich rodzajów protez dentystycznych i aparatów ortodontycznych oraz zasad ich wprowadzania do obrotu i użytkowania (132). Zgodnie z dyrektywami europejskimi przepisy prawne nakładają na wytwórcę wyrobu medycznego obowiązek zgłoszenia rodzaju wykonywanych przez siebie produktów w Urzędzie Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych. Ponadto pracownia protetyczna jako wytwórca produktu ma obowiązek przekazania podmiotowi zlecającemu jego wykonanie, czyli lekarzowi dentyście, stosownego dokumentu zawierającego dane wytwórcy, pełną identyfikację wyrobu medycznego wraz ze wskazaniem jego użytkownika oraz oświadczenie o zgodności wyrobu z wymaganiami zasadniczymi. Celem tych wszystkich działań jest zapewnienie odpowiedniej jakości, skuteczności i bezpieczeństwa wyrobu medycznego przekazywanego pacjentowi w ramach leczenia stomatologicznego.

7. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników można sformułować następujące wnioski:

1. Badania wykazały różnice w aktywności elektrochemicznej stopów: szlachetnego i nieszlachetnych oraz amalgamatu srebra w środowisku sztucznej śliny o różnym pH.
2. Stwierdzono zmiany struktury powierzchni stopów protetycznych pod wpływem polerowania elektrolitycznego. Zwiększanie czasu tego procesu pomimo, iż prowadzi do optymalnego wygładzenia i usunięcia zanieczyszczeń z powierzchni stopów, powinno uwzględniać zachowanie dokładności i precyzji obrabianej konstrukcji.
3. Odmienne przygotowanie powierzchni stopów ma wpływ na ich aktywność galwaniczną. Jej obniżenie ma związek z wydłużeniem czasu elektropolerowania.
4. U osób z objawami odczucia metalicznego smaku oraz pieczenia w jamie ustnej stwierdzono większą częstość występowania prądów galwanicznych.
5. Badania potwierdziły konieczność certyfikowania prac protetycznych.

8. Spis rycin

- Ryc.1 Zestaw pomiarowy do określania potencjałów elektrogalwanicznych stopów protetycznych (badania wstępne, etap I).
- Ryc.2 Próbkki stopów Spall WT 52, Heraenium NA, Remanium CD, Remanium GM 800 użyte w I etapie badań wstępnych.
- Ryc.3 Próbkki – elektrody (jeden zestaw) wykonane ze stopów Heraenium NA, NF i P oraz amalgamatu srebra Permite polerowanego i niepolerowanego wykorzystane w II etapie badań wstępnych.
- Ryc.4 Panel sterujący urządzenia Digitalvoltmeter G1002.500.
- Ryc.5 Próbkki stopów wykorzystanych w badaniach *in vitro*: Wironit extrahart (W), Remanium GM 800 (R) oraz Biosil f (B) po elektropolerowaniu przez 5 (1) lub 15 (2) lub 30 (3) minut.
- Ryc.6 Urządzenie do elektropolerowania konstrukcji wykonanych ze stopów chromowo-kobaltowych – Eltropol SL firmy Bego.
- Ryc.7 Urządzenie Odontologic 2000.
- Ryc.8 Elektrody badawcze aparatu Odontologic 2000.
- Ryc.9 Wartości potencjałów elektrogalwanicznych stopów w zależności od odczynu pH sztucznej śliny.
- Ryc.10 Wyniki pomiaru napięć pomiędzy stopami dentystycznymi w zależności od odczynu pH sztucznej śliny.
- Ryc.11 Wyniki pomiaru natężeń prądów indukowanych obecnością stopów dentystycznych w środowisku sztucznej śliny o różnym pH.
- Ryc.12 Potencjały stopu Wironit extrahart po elektropolerowaniu, w zależności od pH sztucznej śliny.
- Ryc.13 Potencjały stopu Remanium GM 800 po elektropolerowaniu, w zależności od pH sztucznej śliny.
- Ryc.14 Potencjały stopu Biosil f po elektropolerowaniu, w zależności od pH sztucznej śliny.

Ryc.15 Stop Wironit extrahart po 5-minutowym polerowaniu (SEM).

Ryc.16 i 17

Stop Wironit extrahart po 5-minutowym polerowaniu – 13 i 3 μm
(mikroskop metalograficzny).

Ryc.18 Stop Wironit extrahart po 30-minutowym polerowaniu (SEM).

Ryc.19 i 20

Stop Wironit extrahart po 30-minutowym polerowaniu – 19 i 22 μm
(mikroskop metalograficzny).

Ryc.21 Stop Remanium GM 800 po 5-minutowym elektropolerowaniu
(SEM).

Ryc.22 i 23

Stop Remanium GM 800 po 5-minutowym polerowaniu – 37 i 39
 μm (mikroskop metalograficzny).

Ryc.24 Stop Remanium GM 800 po 30-minutowym polerowaniu (SEM).

Ryc.25 i 26

Stop Remanium GM 800 po 30-minutowym polerowaniu – 17 i 29
 μm (mikroskop metalograficzny).

Ryc.27 Stop Biosil f po 5-minutowym elektropolerowaniu (SEM).

Ryc.28 i 29

Stop Biosil f po 5-minutowym polerowaniu – 0 i 11 μm (mikroskop
metalograficzny).

Ryc.30 Stop Biosil f po elektropolerowaniu przez 30 minut (SEM).

Ryc.31 i 32

Stop Biosil f po elektropolerowaniu przez 30 minut 2 i 1 μm
(mikroskop metalograficzny).

Ryc.33 Dyfraktogramy stopu Wironit extrahart polerowanego
elektrochemicznie przez 5 lub 15 lub 30 minut oraz nie poddanego
tej obróbce (próbka „0”).

Ryc.34 Dyfraktogramy stopu Remanium GM 800 polerowanego elektrochemicznie przez 5 lub 15 lub 30 minut oraz nie poddanego tej obróbce (próbka „0”).

Ryc.35 Dyfraktogramy stopu Biosil f polerowanego elektrochemicznie przez 5 lub 15 lub 30 minut oraz nie poddanego tej obróbce (próbka „0”).

9. Spis tabel

- Tab.1 Potencjały elektrogalwaniczne badanych stopów w zależności od pH sztucznej śliny.
- Tab.2 Wyniki pomiaru napięć pomiędzy stopami dentystycznymi w środowisku sztucznej śliny o różnym pH.
- Tab.3 Wyniki pomiaru natężeń prądów indukowanych obecnością stopów dentystycznych w środowisku sztucznej śliny o różnym pH.
- Tab.4 Wartości potencjałów galwanicznych stopu Wironit extrahart po elektropolerowaniu przez 5 lub 15 lub 30 minut, w zależności od pH sztucznej śliny.
- Tab.5 Wartości potencjałów galwanicznych stopu Remanium GM 800 po elektropolerowaniu przez 5 lub 15 lub 30 minut, w zależności od pH sztucznej śliny.
- Tab.6 Wartości potencjałów galwanicznych stopu Biosil f po elektropolerowaniu przez 5 lub 15 lub 30 minut, w zależności od pH sztucznej śliny.
- Tab.7 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Wironit extrahart polerowanego elektrochemicznie przez 5 minut.
- Tab.8 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Wironit extrahart polerowanego elektrochemicznie przez 15 minut.
- Tab.9 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Wironit extrahart polerowanego elektrochemicznie przez 30 minut.
- Tab.10 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Remanium GM 800 polerowanego elektrochemicznie przez 5 minut.
- Tab.11 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Remanium GM 800 polerowanego elektrochemicznie przez 15 minut.
- Tab.12 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Remanium GM 800 polerowanego elektrochemicznie przez 30 minut.

- Tab.13 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Biosil f polerowanego elektrochemicznie przez 5 minut.
- Tab.14 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Biosil f polerowanego elektrochemicznie przez 15 minut.
- Tab.15 Parametry odbić dyfrakcyjnych stopu Biosil f polerowanego elektrochemicznie przez 30 minut.
- Tab.16 Podwyższone wartości napięcia i natężenia prądów galwanicznych u pacjentów z I grupy badawczej liczącej 36 osób.
- Tab.17 Podwyższone wartości napięcia i natężenia prądów galwanicznych w II grupie badawczej liczącej 32 osoby.

10. Streszczenie w języku polskim

Kompleksowa rehabilitacja układu stomatognatycznego wymaga stosowania różnych metali i stopów dentystycznych. Spośród całej gamy dostępnych rodzajów stopów nadal często stosowane są nieszlachetne stopy dentystyczne. Choć ich użycie pozostaje kontrowersyjne, o ich wyborze decydują m. in.: dostępność technologii, dobre właściwości mechaniczne oraz kalkulacja ekonomiczna. Różnorodne wypełnienia i uzupełnienia metalowe osadzone w środowisku jamy ustnej wykazują tendencję do korozji, a ich różny potencjał elektrochemiczny może doprowadzić do powstania ogniwa galwanicznego i przepływu prądu. Stan ten jest zależny od rodzaju użytych stopów, jak również od ich obróbki laboratoryjnej czy też warunków panujących w jamie ustnej. Zjawisko to występujące przez dłuższy czas może spowodować powstanie zmian chorobowych określanych głównie jako elektrometalozy.

Celem badań było określenie aktywności elektrochemicznej stopów dentystycznych w środowisku sztucznej śliny o różnym pH, w zależności od rodzaju mikrostruktury ich powierzchni.

W badaniach wstępnych określono wielkości potencjałów wybranych stopów protetycznych względem kalomelowej elektrody odniesienia oraz zmierzono napięcia i natężenia prądów elektrogalwanicznych indukowanych obecnością różnych stopów protetycznych i amalgamatu srebra.

W badaniach *in vitro* dokonano pomiaru potencjałów galwanicznych stopów chromowo-kobaltowych poddanych obróbce elektropolerowania w czasie 5 lub 15 lub 30 minut. Następnie przeprowadzono analizę mikrostruktury powierzchni próbek badanych stopów z wykorzystaniem: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), badań w mikroskopie metalograficznym oraz rentgenowskiej dyfraktometrii polikrystalicznej (XRD). W badaniach *in vivo* oznaczono wielkości napięć i natężeń prądów w jamie ustnej pacjentów z wykorzystaniem aparatu Odontologic 2000.

Uzyskane z przeprowadzonych doświadczeń wyniki pozwoliły na określenie aktywności elektrochemicznej badanych stopów w zależności od ich składu chemicznego oraz rodzaju eksponowanej powierzchni. Dodatkowo analiza mikrostruktury powierzchni ujawniła różnice pomiędzy stopami chromowo-kobaltowymi przygotowanymi w odmienny sposób.

Z kolei przeprowadzone badania pacjentów wykazały podwyższone napięcia i natężenia prądów galwanicznych u osób, które zgłosiły się z subiektywnymi dolegliwościami mogącymi sugerować elektrogalwanozę.

Mając powyższe na uwadze wysunięto postulat o potrzebie szczegółowego dokumentowania stosowanych materiałów, a także zachowania odpowiednich protokołów postępowania podczas wykonywania prac protetycznych.

11. Streszczenie w języku angielskim - Summary

A complex rehabilitation of stomatognathic system necessitates using different kinds of dental metals and metal alloys. From the whole spectrum of available alloys there are still used the non-precious ones. Although their using is still controversial, this choice depends on, inter alia, technology availability, positive mechanical properties and economical calculation. Various fillings and metal restorations integrated in the oral cavity environment tend to corrosion, and their different electrochemical potentials can lead to galvanic cells developing and current flow. This phenomenon depends on art of the used alloys, labor manufacturing or conditionals in oral cavity and over longer time can lead to pathological changes called in general as electrometalosis.

The aim of the study was the determination of the electromechanical activity of dental alloys in artificial saliva environment with different pH-value according to the art of their surface microstructure.

The objective of the preliminary study was the determination of potentials quantity of selected prosthetic alloys in regard to calomel reference electrode and measurement of tension and intensity of galvanic current, inducted by the presence of various prosthetic alloys and silver amalgam.

The objective of the *in vitro* study was the measurement of galvanic potentials of chromium-cobalt alloys, which were electro-polished during the time of 5 or 15 or 30 minutes. Afterward the surface microstructure of test samples has been analyzed using: scanning electron microscope (SEM), metallurgical microscope and X-ray diffraction (XRD).

The objective of the *in vivo* study was the determination of tension and intensity of electric current in patient's oral cavity using the Odontologic 2000 apparatus.

The experiment results allow to determinate the electrochemical activity of the examined alloys in regard to their chemical composition and art of the

exposed surface. Furthermore, the analysis of the surface microstructure has revealed the differences between chromium-cobalt alloys, which were manufactured in different ways.

The examinations of patients with subjective symptoms that may suggest the presence of electrogalvanosis have shown elevated level of tension and intensity of galvanic current.

Considering the above, there is a need of detailed documentation of used materials as well as proper procedure by realizing of prosthetic restorations.

12. Piśmiennictwo

1. Adamczyk E., Arnebrant T., Glantz P.O.: Krótkie doniesienie na temat wpływu obniżonego pH na napięcie powierzchniowe rozcieńczeń śliny. *Protet Stomatol*, 1992, XLII, 6, 233-234.
2. Adamczyk E., Arnebrant T., Glantz P.O.: Krótkie doniesienie na temat wpływu poszczególnych frakcji śliny na spadek napięcia powierzchniowego w czasie. *Protet Stomatol*, 1992, XLII, 6, 235-237.
3. Adamczyk E., Arnebrant T., Glantz P.O.: Badanie zależności czasowych spadku napięcia powierzchniowego roztworów zawierających ślinę. *Protet Stomatol*, 1992, 5, 156-161.
4. Alapati S.B., Brantley W.A., Iijima M., Schricker S.R., Nusstein J.M., Li U-E., Svec T.A.: Micro-XRD and temperature – modulated DSC investigation of nickel-titanium rotary endodontic instruments. *Dental materials*, 25 (2009), 1221–1229.
5. Amin W.M.: Comparative electrochemical investigation of the effect of aging on corrosion of dental amalgam. *Quintessence Int.* 2007 Jul-Aug; 38(7): 417-24.
6. Angelini E., Zucchi F.: In vitro corrosion of some Co-Cr and Ni-Cr alloys used for removable partial dentures: influence of heat treatments. *Journal of Materials Science: Materials in medicine*, 1991, 2 (1), 27-35.
7. Aydin AK.: Evaluation of finishing and polishing techniques on surface roughness of chromium cobalt castings. *J Prosthet Dent* 1991; 65: 763-767.
8. Bachanek T., Mielnik-Błaszczak M.: Ślina a stan zdrowia jamy ustnej – wybrane aspekty. *Prz Stomatol Wieku Rozw*, 1995, 3/4, 11/12: 41-43.

9. Bakhtari A., Bradley T.G., Lobb W.K., Berzins D.W.: Galvanic corrosion between various combinations of orthodontic brackets and archwires. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2011, 140, 25-31.
10. Bartkowiak H., Leda H., Włoch S.: Badania niektórych przebarwień protez stałych mikroskopem skaningowym i mikrosondą. *Protet Stomatol*, 1983, 23, 5-6, 279-284.
11. Bartkowiak H.: Wtrącenia niemetaliczne jako przyczyna przebarwień lub korozji stopów srebro-palladowych. *Protet Stomatol*, 1976, 26, 3, 169-175.
12. Bergman M.: Corrosion in the oral cavity – potential local and systemic effects. *Int Dent J.* 1986 Mar; 36(1): 41-4.
13. Bielski J., Kaśka M.: Wpływ metalowych uzupełnień protetycznych na procesy elektrochemiczne w jamie ustnej. *Protet Stomatol*, 1973, 23, 379-385.
14. Bieske R.H.: Korozja i prądy galwaniczne w jamie ustnej. *Pozn Stomatol*, 1980, 207-211.
15. Budtz-Jorgensen E., Bochet G.: Alternate framework designs for removable partial dentures. *J Prosthet Dent* 1998; 80: 58-65.
16. Canay S, Oktemer M.: In vitro corrosion behavior of 13 prosthodontic alloys. *Quintessence Int.* 1992 Apr; 23(4): 279-87.
17. *Canning Handbook of Electroplating*, ed 21. Birmingham, UK: W. Canning, 1970.
18. Certosimo A.J., O'Connor R.P.: Oral electricity. *Gen Dent.* 1996 Jul-Aug; 44(4): 324-6.
19. Chern Lin J.H., Lo S.J., Ju C.P.: Badania korozji biologicznej stopów tytanowo – niklowych. *Journal of Oral Rehabilitation*, 1996, 23, 2, 129-134.

20. Ciszewski A., Baraniak M., Urbanek-Brychczyńska M.: Corrosion by galvanic coupling between amalgam and different chromium-based alloys. *Dental Materials*, 2007, 23, 1256-1261.
21. Combe E.C.: Wstęp do materiałoznawstwa stomatologicznego. Sanmedica, Wyd. I, Warszawa 1997.
22. Diagnostický prístroj pro merení rusivých napětí a proudu v dutině ústní. *Odontologic 2000 – Embitron*.
23. Diederich E., Drapier J.M., Coutouradis D., Habraken L.: Cobalt 1 (1975) 7.
24. Dobies K.: Wymagania kliniczne stawiane stopom na osnowie kobaltu i stopom na osnowie niklu pod kątem oceny biologicznej. *Protet Stomatol*, 1991, XLI, 6, 286-292.
25. Dobies K.: Zastosowanie mikroanalizy rentgenowskiej przy ocenie stopów na osnowie niklu. *Protet Stomatol*, 1991, XLI, 6, 293-303.
26. Dobies K.: Kliniczne znaczenie badań laboratoryjnych stopów na osnowie kobaltu i stopów na osnowie niklu. Część I. Odporność korozyjna. *Protet Stomatol*, 1992, XLII, 1, 1-5.
27. Dobies K.: Kliniczne znaczenie badań laboratoryjnych stopów na osnowie kobaltu i stopów na osnowie niklu. Część II. Stopy na osnowie kobaltu – technologia obróbki. *Protet Stomatol*, 1992, XLII, 1, 6-8.
28. Dobies K.: Kliniczne znaczenie badań laboratoryjnych stopów na osnowie kobaltu i stopów na osnowie niklu. Część III. Stopy na osnowie niklu – technologia obróbki. *Protet Stomatol*, 1992, XLII, 1, 9-12.
29. Domka F., Szymańska K.: Biologiczna korozja materiałów. *Ekoprofit*, 1998, 6 (22), 46-51.

30. Fenlon M.R., Juszczak A.S., Hughes R.J., Walter J.D., Sherriff M.: Accuracy of fit of cobalt chromium removable partial dentures. *Eur J Prosthodont* 1993; 1: 127-130.
31. Fovet Y., Pourreyron L., Gala J-Y.: Corrosion by galvanic coupling between carbon fiber posts and different alloys. *Dental Materials* 2000; 16: 364-373.
32. Gąsiorowska I., Jachimowicz M.: Skład śliny. *Czas Stomatol*, 1977, XXX, 11, 931-935.
33. Gołębiowska M., Lewkowski A., Cylwik-Rokicka D.: Ocena higieny częściowych protez ruchomych. *Protet Stomatol*, 2009, 59 (3): XI Kongres Stomatologów Polskich, s. 202-203.
34. Górka R., Laskus-Perendyk A., Czerniuk M., Falkowski T., Kmiotek W.: Badania niektórych składników chemicznych śliny w chorobie przyzębia. *Czas Stomatol* 1996; XLIX; 12: 817-820.
35. Grochowski P.: Zastosowanie stopów zawierających nikiel w leczeniu protetycznym pacjentów uczulonych na metal. Część I. *Protet Stomatol*, 1992, XLII, 6, 206-209.
36. Grochowski P.: Zastosowanie stopów zawierających nikiel w leczeniu protetycznym pacjentów uczulonych na metal. Część II. *Protet Stomatol*, 1992, XLII, 6, 210-215.
37. Grochowski P.: Patogenna rola niklu w organizmie człowieka. *Protet Stomatol*, 1990, XL, 2, 57-65.
38. Grochowski P.: Poglądy na temat stosowania stopów niklu w jamie ustnej. *Protet Stomatol*, 1990, XL, 2, 66-69.
39. Hampf G, Ekholm A, Salo T, Ylipaavalniemi P, Aalberg V, Tuominen S, Alfthan G.: Pain in oral galvanism. *Pain*. 1987 Jun; 29(3): 301-311.

40. Hattori M., Tokizaki T., Matsumoto M., Oda Y.: Corrosion properties of Ag-Au-Cu-Pd system alloys containing Indium. Bull Tokyo Dent Coll (2010), 51(1): 7-13.
41. Hędzerek W., Szponar E.: Discoloration of gingiva as a result of dental treatment. Proceedings of the European Prosthodontic Association. Vol. 21. 21-st Annual Conference European Prosthodontic Association in collaboration with Danish Dental Association, Copenhagen 1997.
42. Hędzerek W., Szponar E., Bobowicz Z.: Risk of employment of various alloys in prosthetic treatment. Materiały z 22-nd Annual Conference European proshodontic Association in collaboration with Prosthodontic Division of Finnish Dental Society. Turku 1998.
43. Hędzerek W., Urbanek M., Wasiak W.: Uwalnianie jonów metali z wybranych stopów dentystycznych w środowisku sztucznej śliny. Doniesienie wstępne. Annales Akademice Medicae Silesiensis. Materiały konferencyjne Ś.A.M. Ustroń 1998; 26: 77-80.
44. Hędzerek W., Urbanek-Brychczyńska M., Wasiak W.: Badania Eco-Tribo-Polarograficzne wybranych stopów protetycznych. Część I. Uwalnianie się jonów metali z wybranych stopów dentystycznych w środowisku sztucznej śliny. Doniesienie wstępne. Protet Stomatol, 1999, XLVIX, 5, 291-295.
45. Hędzerek W., Urbanek-Brychczyńska M., Wasiak W.: Badania Eco-Tribo-Polarograficzne wybranych stopów protetycznych. Część II. Protet Stomatol 1999; 49: 296-299.
46. Holland R.I.: Corrosion testing by potentiodynamic polarization in various electrolytes. Dental Materials 1992; 8 (4), 241–245.
47. Holland R.I.: Galvanic currents between gold and amalgam. Scand.J. Dent.Res. 1980, 88, 269-272.

48. Iijima M., Brantley W.A., Guo W.H., Clark W.A.T., Yuasa T., Mizoguchi I.: X-ray diffraction study of low-temperature phase transformations in nickel-titanium orthodontic wires. *Dental Materials*, 24 (11), 2008, 1454-1460.
49. Jatczak J., Jędrzejewski T., Kordasz P., Szczutkowski H., Walkowiak B.: Czasowe zmiany siły elektromotorycznej i natężenia prądu ogniów elektrycznych utworzonych przez dwie metalowe korony w jamie ustnej. *Protet Stomatol* 1980 Mar-Apr; 30(2): 79-83.
50. Jatczak J., Józefowicz W.: Analiza mocy ogniów elektrycznych w jamie ustnej. *Protet Stomatol*, 1988, XXXVIII, 6, 275-279.
51. Jatczak J., Knytel M.: Regeneracja siły elektromotorycznej ogniów elektrycznych w jamie ustnej. *Protet Stomatol*, 1990, XL, 4, 158-163.
52. Jatczak J., Kordasz P., Józefowicz W.: Galwanizm w jamie ustnej. *Czas Stomatol* 1979 Jul; 32(7): 679-86.
53. Jatczak J., Kordasz P., Józefowicz W.: Ogniwa galwaniczne w jamie ustnej. *Protet Stomatol* 1977 Mar-Apr; 27(2): 117-8.
54. Johansson B.I.: Electrochemical action due to short-circuiting of dental alloys. An in vitro and in vivo study. *Swed Dent J Suppl.* 1986; 33: 1-47.
55. Jontell M., Haraldson T., Persson L.O., Ohman S.C.: An oral and psychosocial examination of patients with presumed oral galvanism. *Swed Dent J.* 1985; 9(4): 175-84.
56. Kappert H., Ulbrich J., Glass P., Neumuller H.: Schwellenwertbestimmung für die Auslösung Sensibler Reaktion durch galvanische Potentiale in der Mundhöhle. *Dtsch Zahnarztl Z.* 1989 Jan; 44(1): 50-2.

57. Karaali A., Mirouh K., Hamamda S., Guiraldenq P.: Microstructural study of tungsten influence on Co-Cr alloys. *Materials Science and Engineering A* 390 (2005): 255–259.
58. Kedici S.P., Aksut A.A., Kiliçarslan M.A., Bayramoglu G., Gokdemir K.: Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media. *J Oral Rehabil.* 1998; 25(10): 800-8.
59. Khamis E, Seddik M.: Corrosion evaluation of recasting non-precious dental alloys. *Int Dent J.* 1995 Jun; 45(3): 209-17.
60. Klocke A., Tadic D., Kahl-Nieke B., Epple M.: Korrosion von kieferorthopädischen Dehnschrauben. *Quintessenz*, 2003, 54, 2, 163-167.
61. Kozak M., Domka L.: Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004): 441-445.
62. Krasicka-Cydzik E., Oksiuta Z., Dąbrowski J.R.: Corrosion testing of sintered samples made of the Cr-Co-Mo alloy for surgical application. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 16 (2005): 197-202.
63. Kubik A., Pryliński M., Chęcmanowski J.: Odporność korozyjna lutowanego chromowo-niklowego drutu ortodontycznego. *Technika Dentystyczna*, 2011, 6, 46-47.
64. Kučerová H., Dostálová T., Procházková J., Himmlová L.: Vliv galvanizmu na výskyt bolestivých symptomů v dutině ústní. *Stomatologický časopis*, 2000, 6, 4-5.
65. Kučerová H., Dostálová T., Procházková J., Bártová J. Himmlová L.: Influence of galvanic phenomena on the occurrence of algic symptoms in the mouth. *Gen Dent.* 2002 Jan-Feb; 50(1): 62-5.
66. Lain E.S.: Chemical and Electrolytic Lesions of the Mouth Caused by Artificial Dentures. *Arch. Derm. and Syph.* 1932; 25: 21.

67. Lamberts B.L., Pederson E.D., Shklair I.L.: Salivary pH – rise activities in caries-free and caries-active naval recruits. *Archs. Oral Biolog.*, 1983, 28, 7, 605.
68. Limanowska H.: Właściwości stopów srebrowych stosowanych w amalgamatach. *Czas Stomatol* 1991; 54: 880-885.
69. Lin H-Y., Bowers B., Wolan J.T., Cai Z., Bumgardner J.D.: Metallurgical, surface, and corrosion analysis of Ni–Cr dental casting alloys before and after porcelain firing. *Dental Materials* 2008, 24: 378–385.
70. Majewska A.: Biochemia śliny. *Czas Stomatol* 1994; 47(2) : 84-86.
71. Majewski S.W., Loster B.W., Majewski P.: Dentystyczne stopy metali szlachetnych w warunkach ich dotkankowej implantacji – histochemiczne badania doświadczalne. *Protet Stomatol*, 1999, XLVIX, 3, 123-130.
72. Makowska A.: Napięcie elektryczne między metalami stosowanymi w jamie ustnej. *Protet Stomatol*, 1972, XXII, 2, 139-143.
73. Makowska A.: Stężenie jonów wodorowych śliny a napięcie elektryczne między metalami stosowanymi w jamie ustnej. *Protet Stomatol*, 1969, XIX, 5, 303-307.
74. Makowska A.: Wpływ metali na środowisko jamy ustnej i organizm. *Protet Stomatol*, 1967; 10: 23-28.
75. Makowska A., Kłaptocz B.: Napięcie elektryczne między metalami stosowanymi w jamie ustnej. *Protet Stomatol* 1972; 22: 139-143.
76. Makowska A., Walczyńska J.: Badania elektrolitycznych właściwości śliny dziecięcej. *Protet Stomatol*, 1979, XXIX, 5, 329-333.
77. Makowska A., Walczyńska J.: Badania nad właściwościami elektrolitycznymi dentystycznych stopów metalowych. *Protet Stomatol*, 1982, XXXII, 5-6, 275-279.

78. Makowska A., Walczyńska J.: Wpływ obróbki mechanicznej na własności elektrolityczne stali chromo-niklowej. *Protet. Stomatol*, 1990, XL, 6, 274- 278.
79. Makowska A., Walczyńska J., Klepacka I.: Pomiar różnicy potencjałów elektrycznych w jamie ustnej u dzieci. *Czas Stomatol*, 1979, XXXII, 10, 983-987.
80. Makowska A., Walczyńska J., Orlicki R.: Właściwości elektrolityczne stomatologicznego stopu Co-Cr-Mo gatunek mikromed 1-04. *Protet Stomatol*, 1985, XXXV, 1, 35-38.
81. Marciniak B., Stawny M., Kozak M., Naskrent M.: The influence of radiation sterilization on thiamphenicol. *Spectrochimica Acta Part A* 69 (2008) 865–870.
82. Marek M.: Dissolution of mercury from dental amalgam at different pH values. *J. Dent. Res.* 1997; 76: 1308-1315.
83. Mareci D., Nemtoi Gh., Aelenei N., Bocanu C.: The electrochemical behaviour of various non-precious Ni and Co based alloys in artificial saliva. *European Cells and Materials*, 2005, 10, 1-7.
84. Masalski J.: Elektrochemiczne zachowanie wybranych biomateriałów w sztucznej ślinie. *Protet Stomatol*, 2000, L, 2, 110-115.
85. Matthews-Brzozowska T., Surdacka A.: Wpływ szczotkowania zębów różnymi środkami chemicznymi – proszków do oczyszczania zębów na pH śliny i płytki nazębnej. *Czas Stomatol*, 1985, XXXVIII, 3, 211-217.
86. Meyer R.D., Meyer J., Taloumis L.J.: Intraoral galvanic corrosion: literature review and case report. *J Prosthet Dent.* 1993 Feb; 69(2): 141-3.
87. Motohiro U., Berglund A., Cardenas J, Pohl L., Watari F, Bergman M., Sjoberg S.: Surface analysis of dental amalgams by X-ray

- photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction. *Dental Materials* 19 (2003) 639–644.
88. Niesłuchowska M., Spiechowicz E., Węgier-Filipiuk B., Szymczyk T.: Wybrane parametry śliny w aspekcie stomatopatii protetycznych powikłanych infekcją *candida albicans*. *Protet Stomatol*, 1980, XXX, 4-5, 299-302.
 89. Nowak K., Schneider O., Śmielecka M., Dorocka-Bobkowska B.: Zdolność buforowa i pH śliny u użytkowników protez całkowitych – badania wstępne. *Czas Stomatol*, 2008, 61, 8, 571-576.
 90. Opydo W., Opydo-Szymaczek J.: Metallic dental materials in patient's oral cavity acting as electrodes of electrochemical cells. *Materials and Corrosion* 2004, 55, 7, 520-523.
 91. Otulakowska J.: Korozja biologiczna dentystycznego stopu srebro-palladowego Spall – badania in vitro. Rozprawa doktorska, Poznań 1998.
 92. Otulakowska J., Włoch S., Józwiak K.: Korozja biologiczna stopu srebro-palladowego Spall, w badaniu in vitro. *Protet Stomatol*, 1997, XLVII, 3, 150-155.
 93. Otulakowska J., Włoch S.: Czy w jamie ustnej może wystąpić korozja biologiczna? *Pozn Stomatol*, 1997, 125-129.
 94. Owińska B.W., Owiński T.: Atlas chorób błony śluzowej jamy ustnej. PZWL Warszawa 1993.
 95. Pawilowska-Michalik H., Brzezińska B.: Występowanie paradontopatii u dzieci w wieku szkolnym ze szczególnym uwzględnieniem badań pH śliny. *Czas Stomatol*, 1968, XXI, 2, 139-145.
 96. Peraire M., Martinez-Gomis J., Anglada J.M., Bizar J., Salsench J., Gil F.J.: Effects of recasting on the chemical composition,

- microstructure, microhardness, and ion release of 3 dental casting alloys and titanium. *Int J Prosthodont.* 2007 May-Jun;20(3):286-8.
97. Piechota A., Lewicka U., Grodzki J., Fórmańska B.: Ocena zmian w przyzębiu chorych leczonych ortopedycznie metalowymi szynami nazębnymi. *Pozn Stomatol*, 1980.
 98. Pietrzyk M, Majer E.: Pomiar potencjałów elektrycznych wypełnień wykonanych z dwu rodzajów amalgamatów bez fazy non gamma 2. *Czas Stomatol* 1998; 51: 87-92.
 99. Piwarski A.: Badania wielkości potencjałów elektrycznych stopów stosowanych w protetyce w roztworze elektrolitu składem chemicznym zbliżonym do śliny. *Protet Stomatol*, 1981, XXXI, 3, 133-136.
 100. Ponto M., Bączkowski B., Michalski W., Ponto L.: Optymalizacja procesu elektrochemicznego w obróbce stopu na bazie kobaltu. *Doniesienie wstępne. Protet Stomatol*, 2004, LIV, 3, 189-196.
 101. Potoczek S., Pawilowska-Michalik H., Brzezińska B.: Badania nad poziomem pH śliny u młodzieży szkolnej. *Czas Stomatol* 1968, XXI, 2, 133-137.
 102. Procházková J, Podzimek S, Tomka M, Kucerová H, Mihaljevic M, Hána K, Miksovský M, Sterzl I, Vinsová J. Metal alloys in the oral cavity as a cause of oral discomfort in sensitive patients. *Neuro Endocrinol Lett.* 2006 Dec; 27(1): 53-8.
 103. Putt M.S., Kleber C.J.: Effect of pH, concentration and treatment time of aluminium solutions on acid dissolution of enamel. *J. Dent. Res.*, 1986, 65 (11), 1356.
 104. Queiroz G.M.O., Silva L.F., Ferreira J.T.L., Gomez J.A.C.P., Sathel L.: Electrochemical behaviour and pH stability of artificial salivas for corrosion tests. *Braz. Oral. Res.*, 2007, 21, 3, 209-215.

105. Reclaru L., Lüthy H., Eschler P.Y., Blatter A., Susz C.: Corrosion behavior of cobalt-chromium dental alloys doped with precious metals. *Biomaterials* 26 (2005), 4358-4365.
106. Rothaut J.: Badania zgodności biologicznej stopów dentystycznych. *Stomatol Współcz*, 1998, Supl. Nr 2, 34-36.
107. Sakai, T., Hideshima, M., Takahashi, H., Ichinose, S., Igarashi, Y.: Effect of mold temperatures on interface between primary and secondary castings of cast-on method for precision metal frameworks. *Journal of Prosthodontic Research*, 2009, 53 (2), 60-66.
108. Sang-Hak L., Takahashi E., Nomura N., Chiba A.: Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Ni- and C-Free Co-Cr-Mo Alloys for Medical Applications. *Materials Transactions*, Vol. 46, No. 8 (2005), 1790-1793.
109. Saqulin G.B., Totting O., Sjoberg H.E., Arver S., Appelgren B.: Effects of a tree hor calcium clamp on calcium, phosphate, magnesium and zinc concentration of human paroid saliva. *Acta Phyriol. Sand.*, 1985, 124(1): 1-4.
110. Sawczuk B., Gołębiwska M.: Zespół pieczenia jamy ustnej – problem nadal aktualny. *Mag Stomatol*, 2006, R. 16 nr 11 (177), s. 88-89.
111. Shaini F.J., Wahab F.K., Fleming G.J.P., Marquis P.M., Shortall A.C.C.: A palladium-free gallium-based alloy: analysis of composition and microstructure. *Dental Materials* 19 (2003) 653–661.
112. Sinclair G.F., Radford D.R., Sherriff M., Walter J.D.: Effects of Electrobrightening on the Fit Surface of Cobalt-Chromium RPD Frameworks. *Int J Prosthodont*, 2000, 13, 232-237.

113. Sobaniec H., Kobierska A.: Funkcje śliny właściwości przeciwtleniające. *Mag Stomatol*, 1998, 6, 35-39.
114. Sokołowski J.: Wpływ powłok azotku tytanu na odporność korozyjną stopów dentystycznych. *Protet Stomatol*, 2000, L, 3, 148-154.
115. Sokołowski J.: Wpływ grubości powłok azotku tytanu oraz pośredniej powłoki tytanowej na odporność korozyjną stopów dentystycznych. *Protet Stomatol*, 2000, L, 3, 155-160.
116. Sołkiewicz E.: Uwalnianie aluminium z szyn metalowych używanych do leczenia złamań kości szczęk. Praca doktorska. Poznań 2001.
117. Spiechowicz E.: Uczulenia na chrom i nikiel. *Protet Stomatol* 1981; 31:1-6.
118. Spiechowicz E.: Uczulenia na chrom i nikiel w protetyce stomatologicznej. *Protet Stomatol* 1981; 31: 127-132.
119. Spiechowicz E.: Współczesne postępowanie laboratoryjne w protetyce stomatologicznej. PZWL, Warszawa, 1980.
120. Spiechowicz E., Grochowski P., Glantz P.O., Axell T.: Odległe wyniki leczenia protetycznego pacjentów uczulonych na nikiel. *Protet Stomatol*, 1990, XL, 1, 1-6.
121. Stopa J.: Uwalnianie rtęci z wypełnień amalgamatowych (badania in vitro i in vivo). Rozprawa habilitacyjna. Poznań 1990.
122. Surowska B.: Biomateriały metalowe oraz połączenia metal-ceramika w zastosowaniach stomatologicznych. Wyd. Uczelniane, Lublin, 2009.
123. Sutow E.J., Maillet W.A., Taylor J.C., Hall G.C.: In vivo galvanic currents of intermittently contacting dental amalgam and other metallic restorations. *Dental Materials* 2004; 20: 823-831.

124. Syrjänen S., Piironen P., Yli-Urpo A.: Salivary content of patients with subjective symptoms resembling galvanic pain. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol.* 1984 Oct; 58(4): 387-93.
125. Taher N.M., Al-Jabab AS.: Galvanic corrosion behavior of implant suprastructure dental alloys. *Dental Materials*, 2003, 19, 54-59.
126. Taylor R, Maryan C, Verran J.: Retention of microorganisms on cobalt chromium alloy and dental acrylic resin with different finishes. *J Prosthet Dent* 1998; 80: 592-597.
127. Tuna S.H., Pekmez N.Ö., Keyf F., Canli F.: The influence of the pure metal components of four different casting alloys on the electrochemical properties of the alloys. *Dental Materials* 2009, 25, 1096-1103.
128. Tuna S.H., Pekmez N.Ö., Keyf F., Canli F.: The electrochemical properties of four dental casting suprastructure alloys coupled with titanium implants. *J Appl Oral Sci.*, 2009, 17, 5, 467-475.
129. Urbanek-Brychczyńska M.: Ilościowa ocena uwalniania jonów metali ciężkich ze stopów dentystycznych. Rozprawa doktorska. Poznań 2001.
130. Urbanek-Brychczyńska M., Hędzerek W.: Skutki uboczne działania stopów metali stosowanych w leczeniu stomatologicznym. *Czas Stomatol*, 2000, LIII, 5, 311-314.
131. Urbanek-Brychczyńska M., Hędzerek W., Wasiak W.: Amalgamat i stopy dentystyczne, wzajemne reakcje w środowisku sztucznej śliny. *Protet Stomatol*, 2003, LIII, 2, 106-110.
132. Ustawa z dnia 20 maja 2010 r. o wyrobach medycznych. *Dz. U.* 2010, Nr 107, poz. 679 ze zmianami.
133. Viennot S., Dalard F., Lissac M., Grosgeat B.: Corrosion resistance of cobalt-chromium and palladium-silver alloys used in fixed prosthetic restorations. *Eur J Oral Sci.*, 2005, 113, 90-95.

134. Walczyńska J., Makowska A.: Badania właściwości elektrolitycznych amalgamatów srebra. *Protet Stomatol* 1981; 31(6): 373-377.
135. Wang J., Li N., Han E., Ke W.: Effect of pH, temperature and Cl⁻ concentration on electrochemical behaviour of NiTi shape memory alloy in artificial saliva. *J Mater Sci: Mater Med.* 2006, 17, 885-890.
136. Wataha JC, Lockwood PE, Khajotia SS, Turner R.: Effect of pH on element release from dental casting alloys. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 1998; 80(6): 691–698.
137. Wilczyńska-Borawska M., Borawski J., Myśliwiec M., Stokowska W.: Wpływ zabiegu hemodializy na pH śliny pacjentów z niewydolnością nerek. *Czas Stomatol*, 2005, LVIII, 7, 480-485.
138. Wincewicz-Pietrzykowska A., Farbiszewski R.: Ślina – rola biologiczna skład i mechanizm wydzielania. *Czas Stomatol*, 1984, XXXVII, 6, 411-415.
139. Wincewicz-Pietrzykowska A., Farbiszewski R.: Ślina – rola biologiczna skład i mechanizm wydzielania. *Czas Stomatol*, 1984, XXXVII, 8, 581-587.
140. Wirz J., Schmidli F., Petrini MG.: Metal intolerance. A frequent condition, but difficult to diagnose. *Schweiz Monatsschr Zahnmed.* 2003; 113(3): 284-95.
141. Woszczyk M., Stagraczyński M., Kwak D., Stefaniak J., Kruk A.: Występowanie prądów galwanicznych w jamie ustnej przy zastosowaniu szyn aluminiowych oraz wykonanych z różnych stopów metali w leczeniu złamań żuchwy. *Poz. Stomat.*, 1999, 39-42.
142. Wójciak L.: Prądy elektrogalwaniczne w jamie ustnej u człowieka a zmiany w obrazie krwi. *Czas Stomatol*, 1975, XXVIII, 1, 97-102.

143. Wójciak L.: Zagadnienie wpływu ogniw galwanicznych powstałych w jamie ustnej na tkanki otaczające i odległe w badaniach doświadczalnych na psach. Rozprawa habilitacyjna. Poznań, 1967.
144. Yoda K., Suyalatu , Takaichi A., Nomura N., Tsutsumi Y., Doi H., Kurosu S., Chiba A., Yoshimasa Igarashi Y., Hanawa T.: Effects of chromium and nitrogen content on the microstructures and mechanical properties of as-cast Co-Cr-Mo alloys for dental applications. *Acta Biomaterialia*, 8(7), 2012, 2856–2862.
145. Zhang, B.B., Zheng, Y.F., Liu, Y.: Effect of Ag on the corrosion behavior of Ti-Ag alloys in artificial saliva solutions. *Dental Materials*, 2009, 25 (5), 672-677.
146. Żółtowska A., Penkowski M., Kochańska B.: Wpływ niektórych zabiegów higienicznych na powstanie prądów galwanicznych w ogniwie złożonym z amalgamatu konwencjonalnego i korony złotej. *Badania in vitro. Ann Acad. Med. Gedan.*, 2006, 36, 251-256.