

Elektrohemijske osobine bakra i legura bakra kao biomaterijala

Razliite metalne vrste imaju široku primenu u stomatologiji, kako u cilju leenja tako i iz estetskih razloga. Njihovim unošenjem u usnoj duplji dolazi do niza hemijskih i elektrohemijskih reakcija, što dovodi do rastvaranja metala i formiranja hemijskih jedinjenja. Oralna sredina predstavlja agresivni medijum za metale, dovode i do njihove korozije. U ovom radu sumirani su dosadašnji rezultati o elektrohemijskom ponašanju bakra i legura bakra u sintetisanim rastvorima pljuvake.

Ključne reči: bakar, dentalni materijali, korozija.

UVOD

Metali, kao i legure metala, pored značajne industrijske primene, dugi niz godina koriste se i u medicini. Duže od jednog veka koriste se u stomatologiji za različite ispuhe, proteze, zubne implantate, kao i za izradu ortodontskih aparata. Dentalni materijali koji se primenjuju, treba da poseduju određene mehaničke karakteristike, da su otporni na koroziju, da imaju pristupačnu cenu koštavanja i da su dostupni na tržištu [1]. Ono što je još važnije jeste da ne smeju štetno delovati na okolno oralno tkivo, kao i na ceo organizam.

Unošenjem istog metala ili legure u usnu šupljinu, savki od njih teže i da pređu u jonski oblik [2]. Pored toga, različiti uticaji kao što su hemijske reakcije, biološki, mehanički, električni procesi deluju na primenjeni materijal u ustima [3, 4]. Kao posledica delovanja navedenih štetnih uticaja dolazi do promene oblika i kvaliteta površine same ispuhe, zatim do promene sastava, granice i svojstava ispuhe [4].

Bakar i legure na bazi bakra se, osim primene u industriji [5] vrlo često koriste kao biomaterijali zbog njihove visoke korozivne rezistencije [6]. Bakar predstavlja važan bioelement u živom organizmu jer u estvuje u važnim biološkim procesima kao što su transport kiseonika, transport elektrona, zatim redoks procesi, a sastavni je deo i više enzima. Takođe, koristi se i kao kontraceptivno sredstvo [7-9], zatim ima primenu i u forenzici [10-13]. U organizmu ovek prisutan je u različitim tkivima i celijama. Usled velike zastupljenosti metalokeramičkih krunica u stomatologiji, sadržaj bakra u zubima se kreće od 1-16 mg/g u zavisnosti od karakteristika samih zuba i osobina pacijenata [14]. Nekada su u stomatologiji više bile zastupljene legure bakra (CuAl, CuAg, CuZn), ali su vremenom odbacene zbog neodgovarajućih korozivnih osobina [15].

Adresa autora: Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, P.O.B 50, 19210 Bor, Srbija

Primljeno za publikovanje: 12.10.2014.

Prihvataeno za publikovanje: 23.12.2014.

Koroziono ponašanje bakra i legura bakra u sintetskom rastvoru pljuvake analizirano je primenom elektrohemijskih metoda. Ono što je karakteristično za elektrohemijske metode jeste velika osetljivost, zatim efikasnost i brzina kojom pružaju informacije o elektrohemijskim reakcijama između elektrode i elektrolita. Nisu štetne po životnu sredinu pa se primenjuju u procesima obrade otpadnih voda, kao i prilikom remedijacije zemljišta i muljeva [16, 17]. Pored pomenutih oblasti, brojni istraživači su [18-21] primenom elektrohemijskih metoda ispitivali ponašanje bakra i legura bakra u različitim agresivnim sredinama.

PRIMENA METALA U STOMATOLOGIJI I NJIHOVE KARAKTERISTIKE

Najbiokompatibilniji materijal za potrebe stomatologije jeste zlato, koje se zbog visoke cene koštavanja zamenjuje drugim metalima. U cilju dobijanja materijala optimalnih karakteristika, primenjuje se tehnološki postupak legiranja, kako bi se potrebna svojstva metala poboljšala, a štetna smanjila. Danas je na tržištu prisutan veliki broj legura u kojima se najčešće u stomatologiji koriste amalgami, plemenite i neplemenite legure [23, 24].

Dentalni amalgam se u stomatologiji primenjuje više od 200 godina, jer se sa njim lako rukuje, jeftin je, ali ne zadovoljava estetske kriterijume. U sastavu ove legure osim žive, ulaze i srebro, bakar, kalaj i cink [25, 26]. Poznato je da je živa najtoksičniji teški metal, pa je upotreba amalgama sve manja. Živa je vrlo pokretan metal u okolini, i poseduje veliki afinitet prema sumporu pri čemu se vezuje za sulfhidrilne grupe enzima inaktivirajući i na taj način enzimski metabolizam [27-31]. Zbog svih navedenih osobina, sve više se upotreba drugih metalnih legura poput Ni-Ti [32], Ni-Cr, Co-Cr [33-34], legure na bazi titana [35-37].

Podela dentalnih amalgama vrši se na osnovu sadržaja bakra u njima, i to na:

- konvencionalne amalgame (do 3% Cu) i
- amalgame sa visokim sadržajem bakra (do 28% Cu).

Amalgami sa ve im sadržajem bakra koriste se kako bi se smanjila ili eliminisala gama 2 faza (Sn_8Hg) koja je zapravo glavni u esnik u procesu korozije. Disocijacijom ove faze osloba a se živa, koja dalje reaguje sa neproreagovalim esticama gama 2 faze (Ag_3Sn) [38]. U ovoj reakciji nastaje nova gama 2 faza, dok kalaj reaguje sa hloridnim jonima i kiseonikom, pri emu nastaju korozioni proizvodi. Analizom proizvoda nastalih korozijom dentalnih amalgama, utvr eno je da su to uglavnom oksidi bakra i kalaja i hidrosihloridi: $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, SnO , Cu_2O , $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ [39]. U pore enju sa konvencionalnim amalgamima, legure sa ve im sadržajem bakra imaju ve u korozionu rezistenciju.

Dentalne legure moraju biti netoksi ne i otporne na koroziju, zatim treba da poseduju dobre mehani ke osobine kao što su vrsto a, tvrdo a, mogućnost obrade, i da je cena koštanja pristupa na [40, 41]. Iako ve ina legura zadovoljava mehani ka svojstva, esto nisu otporne na koroziju. Na taj način dolazi do otpuštanja jona metala iz legura, koji mogu dovesti do toksi nih i alergijskih reakcija [41, 42]. Utvr eno je da su legure složenijeg sastava toksi nije po organizam doma ina, jer dolazi do otpuštanja više razli iih jona metala [3].

Biokompatibilnost dentalnih legura je povezana sa njihovim korozionim ponašanjem [23, 43, 44]. Sposobnost materijala da obavi svoju funkciju u organizmu doma ina (da le i, da zameni organ ili tkivo u telu) bez ispoljavanja neželjenih efekata predstavlja biokompatibilnost [45]. U zavisnosti od osobina tela doma ina (pol, starosno doba, zdravstveno stanje) i karakteristika biomaterijala, zavisi kako e se primenjena legura ponašati u organizmu [42, 46]. Tako e, postoji mogućnost osloba anja jona metala iz legure, koji mogu ispoljiti svoju toksi nost na okolno tkivo, zatim mogu dovesti do alergijskih reakcija, mutageneze, kancerogeneze. Metali nisu biorazgradivi i njihovo neprekidno osloba anje može izazvati ireverzibilni toksi ni efekat usled akumulacije jona metala u tkivu [47].

UTICAJ ORALNE SREDINE NA KOROZIONO PONAŠANJE METALA I LEGURA METALA

Sastav pljuva ke u ustima zavisi od razli ite hrane koja se konzumira, te nosti i lekova, ali i od doba dana. Plak i hrana se vezuju za površinu zuba, što ustvari zna i da su razli iti oblici bakterija i njihovih proizvoda uvek prisutni u ustima. Kada se nakon konzumiranja sladoleda odmah popije šoljica kafe, dolazi do promene temperature u ustima koja je ve a od 65°C , a dolazi i do promene pH vrednosti [24, 48]. Sredina u ustima se stalno menja na šta uti u razli ite koncentracije hloridnih jona koji nastaju razlaganjem hrane, zatim pasta za zube i druga sredstva za oralnu higijenu [49-53]. Pod ovakvim uslovima, o ekivan je proces korozije me-

tala i njihovih legura u oralnoj sredini [54]. Tako e, uo eno je i da pušenje doprinosi koroziji dentalnih legura, pove avaju i oksidaciju metala pri emu se stvaraju jedinjenja izme u jona metala i sastojaka duvanskog dima [55].

U literaturi se može na i mnoštvo in vivo [56, 57] i in vitro [58, 59] studija u kojima je potvr eno da dolazi do korozije dentalnih materijala i osloba anje metalnih jona. Wataha i dr., [23] u svom radu potvrdio je da je korozija legura od izuzetnog znaaja zbog biokompatibilnosti same legure sa okolnim tkivom.

Osim pljuva ke, iji se pH vrednost menja, velika upotreba proizvoda koji sadrže fluor direktno uti e na koroziju metala u ustima [60]. Koriš enje te nosti za ispiranje usta, gelova i paste za zube sa fluorom doprinosi nastanku, fisurne, frikcione, kao i korozije prilikom naprezanja. Studije su pokazale poja ano osloba anje nikla iz NiTi žica kod osoba koji koriste fluorisane paste za zube [61, 62].

Osobine dentalnih materijala mogu se ispitati koriš enjem rastvora vešta ke pljuva ke poznatog sastava [63]. Tako e, treba pomenuti da rastvor vešta ke pljuva ke ne može imati identi ne karakteristike kao prirodna, ljudska pljuva ka, koja nije konzistentna i nije stabilna [64]. U literaturi se mogu na i in vitro istraživanja dentalnih materijala u rastvoru vešta ke pljuva ke [63, 64]. Sa elektrohemijske ta ke gledišta, nijedan rastvor vešta ke pljuva ke nije imao isti efekat na dentalni materijal kao prirodna pljuva ka. Nakon toga, formulisan je novi rastvor bez prisustva proteina i organskih jedinjenja, izuzev uree i organskih kiselina za podešavanje pH vrednosti i u njemu je ispitivano koroziono ponašanje 4 razli ita materijala: Cu-Al legura, 304 SS ner aju i elik, Co-Cr legura i amalgam sa manjim sadržajem bakra. Utvr eno je da se ovaj rastvor ponaša kao i prirodna pljuva ka [64].

Prirodna pljuva ka predstavlja smešu fluida nastalih lu enjem žlezda parotidne, submaksilarne i sublingvalne. U pitanju je složeni sistem sa brojnim konstituentima, iji sastav varira u toku dana. Organske komponente koje se nalaze u pljuva ki su uglavnom glukoproteini, koji su odgovorni za viskoznost pljuva ke. U rastvorima sintetske pljuva ke za hemijska i elektrohemijska ispitivanja, ne dodaju se agensi za postizanje viskoziteta, zbog prakti ne poteško e dobijanja stabilnog medijuma. Uglavnom se koriste samo mineralna jedinjenja, koja su prisutna i u prirodnoj pljuva ki, kako bi se pokazao njihov uticaj na ispitivani proces [65].

Jonska ja ina i provodljivost sintetisanih rastvora pljuva ke zna ajne su karakteristike prilikom ispitivanja korozije u njima. Utvr eno je da je u rastvorima sa velikom provodljivoš u brzina procesa korozije izuzetno velika. U tabeli 1 prikazan je sastav razli itih sintetisanih rastvora pljuva ke koji se

primenjuju za hemijska i elektrohemijska ispitivanja. Kao što se može videti iz prikazane tabele, joni tiocianata (SCN^-) ne nalaze se u svim sintetisanim rastvorima pljuva ke. Pretpostavlja se da ovi joni imaju antibakterijsku ulogu u ustima, ali to još

nije dovoljno ispitano. Prilikom korozionih ispitivanja utvrđeno je da u prisustvu SCN^- , dolazi do smanjenja korozionog potencijala amalgama, kao i do obrazovanja brojnih rastvorljivih i nerastvorljivih kompleksa sa metalima [65].

Tabela 1 - Hemijski sastav različitih vrsta rastvora veštačke pljuva ke [64, 65]

Prisutna jedinjenja	Koncentracija, mg/ml			
	Mondelli	UFRJ	USP-PR	SAGF
NaCl	500	674	865	125,6
KCl	500	960	625	963,9
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	795	116,8	72	227,8
Citratna kis	5	/	/	/
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5	/	/	/
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	780	/	/	/
KH_2PO_4	/	/	362	654,5
$\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	/	274	/	/
K_2HPO_4	/	/	802	/
Urea	1000	/	/	200
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	300	/	/	/
NH_4Cl	/	/	/	178
NaHCO_3	100	/	/	630,8
KSCN	/	/	/	189,2
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	/	/	/	763,2
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	/	40,8	125	/
NaF	/	42	4,25	/
Metil paraben	/	1000	/	/
Sorbitol 70%	/	24000	42,7	/
Karboksimetil celuloza	/	8000	/	/
Nipagin	/	/	10 ml	/
Na-benzoat	/	/	10 ml	/
Hidroksimetil celuloza	/	/	5000	/

KOROZIJA DENTALNIH MATERIJALA U RATVORU SINTETSKE PLJUVA KE

Proces korozije odvija se direktnim rastvaranjem metalnih jona u rastvoru u ustima ili progresivnim rastvaranjem površinskog filma, koji se obično sastoji od odgovarajućih oksida ili sulfida metala. Nivo korozije bilo kog metala zavisi od hemijskih osobina medijuma u kome se metal nalazi. Nerastvorljivi eliksidi, zatim legure titanijuma i Co-Cr, kada se koriste u stomatologiji, formiraju na svojim površinama pasivni (oksidni) film kako bi se sprečila korozija. Ovakav zaštitni sloj podložan je i mehaničkom i hemijskom razlaganju. Iako iako ne dođe do razlaganja, dolazi do postepenog rastvaranja oksidnog filma. Kisela sredina i prisustvo Cl^- jona ubrzavaju proces pasivacije. Prema tome, hrana koja je bogata natrijum-hloridom i gazirana pića koja sadrže CO_2 , konstantno formiraju agense koji su odgovorni za proces korozije. Još jedan proizvod koji je odgovoran za postizanje kisele sredine u ustima jeste proizvod koji u sebi sadrži fluoridne

jone, odnosno pasta za zube i tečnost za ispiranje usta [52, 60]. Kao posledica korozije dolazi do oslobađanja jona metala iz dentalnih legura [22].

Koroziona otpornost metala i njihovih legura u različitim biološkim fluidima privukla je pažnju brojnih istraživača [66-69]. Za ispitivanja su najčešće korišćeni sintetisani rastvori krvne plazme, zatim urina [70, 71], pljuva ke [72], Ringerov rastvor [69, 73], zatim sintetski intrauterini medijum [74-76].

Legure zlata, paladijuma, srebra, zatim NiCr legure su ispitivane u 0,85% rastvoru NaCl sa i bez dodatka govećeg seruma albumina, pri čemu je utvrđeno da dolazi do otpuštanja elemenata iz legura [77]. Kobaltne legure uglavnom podležu pitting koroziji, što takođe dovodi do oslobađanja kancerogenih jona u telo domaćina [78]. Sa druge strane, titanijum i legure na bazi titanijuma su otporne na pitting koroziju, ali podležu procesu korozije u medijumima sa visokom koncentracijom fluoridnih jona, što je potvrđeno u radu Huang i dr., [79]. Što se tiče binarnih legura paladijuma i srebra, potvrđeno je

da u rastvoru vešta ke pljuva ke dolazi do formiranja sloja teško rastvornih soli, koji usporava proces korozije [80]. El Medawar i dr., [81] u svom

istraživa kom radu potvrdili su da dolazi do oslobađanja jona nikla iz legure NiTiNO₂ u rastvoru vešta ke pljuva ke.

Tabela 2 - Sastav legura i medijumi u kojima su vršena koroziona ispitivanja datih legura

Legura	Sastav (wt %)						Medijum	Lit.	
Amalgam A	43 Ag	25 Cu	29,4 Sn	0,2 Zn	/ Pd		Rastvor vešta ke pljuva ke, pH = 6,7	[25]	
Amalgam B	59 Ag	28 Cu	13 Sn	/ Zn		/ Pd			
Amalgam C	49,5 Ag	20 Cu	30 Sn	/ Zn		0,5 Pd			
Disper	/	/	/	/	/		1% rastvor NaCl	[86]	
Tytin	/	/	/	/	/		Rastvor vešta ke pljuva ke Rastvor vešta ke pljuva ke + citratna kiselina		
Gaudent	82,42 Cu	9,95 Al	4,15 Ni	2,13 Fe	1,35 Mn		Vešta ka pljuva ka, pH = 8,0 Vešta ka pljuva ka, pH = 2,5 Vešta ka pljuva ka + F ⁻ joni (1000 ppm), pH = 2,5	[88]	
NPG	80,7 Cu	7,8 Al	4,13 Ni	3 Fe	1,7 Mn	2,7 Zn		[4]	
NPG + 2	77,3 Cu	7,8 Al	4,3 Ni	3 Fe	1,7 Mn	2,7 Zn	2 Au		
Ekstrakap-D	70 Ag	25,7 Sn	3,3 Cu	/ Zn	/	/	/		
Amalcap Plus	70 Ag	18 Sn	12 Cu	/ Zn	/	/	/		
NG-2 70	70 Ag	18 Sn	12 Cu	/ Zn	/	/	/		
Contour	41 Ag	31 Sn	28 Cu	/ Zn	/	/	/		
NG 70 non gamma 2	70 Ag	18,5 Sn	11 Cu	0,5 Zn	/	/	/		
Cu-Ni-Ti	42,50 Ni	50 Ti	7,50 Cu	/	/	/	/	Rastvor vešta ke plazme Rastvor vešta ke plazme + 50ppm amokicilin Rastvor vešta ke plazme + 100ppm	[6]
Cu-Ni-Ti	/	/	/	/	/	/	/	Vešta ka krvna plazma Vešta ka krvna plazma + 0,05 g glukoze	[89]
Legura bakra	81,5 Cu	7,0 Al	4,5 Ni	3,0 Fe	2,0 Mg	2,0 Zn		Sintetisani rastvor pljuva ke, pH= 4,77	[47]
Ni-Ti-Cu	49,1 Ni	5,0 Cu	0,2 Cr	0,06 C	Ti			Kiselni rastvor pljuva ke u prisustvu fluoridnih jona (0%, 0,2% 0,5% NaF), pH=5,0	[92]
Ti-Cu	/	/	/	/	/	/	/	Rastvor vešta ke pljuva ke, u prisustvu F ⁻ jona (0%, 0,25%, 0,5%, 0,75% i 1,0%); pH= 2,5; 3,6; 5,0; 7,4	[91]
NiTi legura sa Cu kao me uslojem	/	/	/	/	/	/	/	0,9% NaCl Vešta ka pljuva ka, pH=4,0 Vešta ka pljuva ka, pH=6,75	[94]
Pd-Ag-Cu	75 Pd	15Ag	10 Cu	/	/	/	/	Rastvor vešta ke pljuva ke u prisustvu SCN ⁻ jona	[95]
	60 Pd	30Ag	10 Cu	/	/	/	/		
	40 Pd	50Ag	10 Cu	/	/	/	/		
	25 Pd	65Ag	10 Cu	/	/	/	/		
Cu-Ni-Al	/	/	/	/	/	/	/	Rastvor vešta ke pljuva ke	[96]
TiNiCuCr	49,6 Ti	45,1 Ni	5 Cu	0,3 Cr	/	/	/	Rastvor vešta ke pljuva ke, pH=2,4; pH=5,3; pH=6,2	[42]
Tytin	59 Ag	28 Sn	13 Cu	/	/	/	/	Vešta ka pljuva ka + mle na kiselina, pH=6,5 Vešta ka pljuva ka, pH=7,5 Ringerov rastvor, pH=7,4 Komerrijalni rastvor Glandosan, pH=6,8	[90]

Tabela 3 - Rezultati elektrohemijškog ispitivanja dentalnih legura sa razli itim sadržajem bakra u razli itim medijumima

Legura	Medijum	pH	E_{kor} , V (SCE)	j_{kor} , $\mu A/cm^2$	Literatura
Cu-Ni-Ti	Rastvor vešta ke krvne plazme		-0,421	6,037	[89]
	Rastvor vešta ke krvne plazme + 0,05g glukoze		-0,510	2,661	
Tytin	Rastvor vešta ke pljuva ke	6,5	-0,273	3,62	[90]
		5,0	-0,261	3,78	
		4,5	-0,259	2,20	
		4,0	-0,271	3,31	
		3,0	-0,280	3,22	
	Rastvor vešta ke pljuva ke sa mle nom kiselinom	7,5	-0,274	3,73	
		6,5	-0,246	2,81	
		5,0	-0,275	3,27	
Disper	Rastvor vešta ke pljuva ke + citratna kiselina 1% rastvor NaCl		-0,126	0,72	[86]
		/	-0,219	1,78	
		/	-0,229	0,6	
Tytin	Rastvor vešta ke pljuva ke + citratna kiselina 1% rastvor NaCl		-0,125	0,25	[86]
		/	-0,379	0,76	
		/	-0,247	0,43	
Cu-Ni-Ti	Rastvor vešta ke krvne plazme		-0,421	6,037	[6]
	Rastvor vešta ke krvne plazme + 50ppm amoksicilina		-0,596	3,557	
	Rastvor vešta ke krvne plazme + 100ppm amoksicilina		-0,596	3,554	
Gaudent	Rastvor vešta ke pljuva ke	8,0	-0,260	2,1	[88]
		2,5	-0,104	18	
NPG	Rastvor vešta ke pljuva ke	2,5	-0,155	28	[88]
		8,0	-0,265	3	
	2,5	-0,154	15		
NPG+2	Rastvor vešta ke pljuva ke	2,5	-0,159	45	[88]
		8,0	-0,208	2	
	Rastvor vešta ke pljuva ke + F ⁻ (1000ppm)	2,5	-0,101	25	
NPG+2	Rastvor vešta ke pljuva ke + F ⁻ (1000ppm)	2,5	-0,166	110	[88]
		8,0	-0,101	25	

U tabeli 2 prikazan je sastav razli itih legura koje sadrže bakar, kao i medijumi u kojima je ispitivano njihovo elektrohemijško ponašanje, dok su u tabeli 3 prikazani rezultati analize datih legura.

Ispitivanjem korozionog ponašanja tri razli ita dentalna amalgama u kojima se sadržaj bakra kre-
tao od 20-28 wt%, uo eno je da dolazi do oksida-
cije sve tri legure pri potencijalu -1,0 V (SCE) [25].

Najve a gustina struje dobijena je za amalgam B u
ijem sastavu se nalazi najve i sadržaj bakra, dok
je najmanja vrednost bila za amalgam C. Tako e,
uo eno je da se na površini ispitivanih materijala
formiraju odgovaraju i oksidni filmovi na potencijalu
-0,8 V (SCE). U radu Zheng i dr., [42], sprovedena
su elektrohemijška ispiivanja TiNiCuCr legure pri
razli itim pH vrednostima medijuma (pH=2,4; 5,3 i

6,2). Merenjem korozionog potencijala u toku 12h, u različitim sredinama, utvrđeno je da se vrednost korozionog potencijala smanjuje sa povećanjem pH vrednosti što je potvrđeno i u radovima Huang i dr., [61], Kuhta i dr., [82], Huang i dr., [83]. U istraživanju Zhang i saradnika, [84], ispitivana je elektrohemijaska korozija kompozitnih ortodontskih žica u agresivnim rastvorima koristeći potenciodinamičku cikličnu polarizacionu metodu. Koroziona otpornost je procenjena merenjem vrednosti gustine struje i piting potencijala (Epit). Vrednosti Epit kompozitnih ortodontskih žica u četiri ispitivana rastvora se povećavaju u sledećem redosledu: rastvor hlorida - rastvor veštačke pljuvke sa proteinima - rastvor veštačke pljuvke - rastvor veštačke pljuvke sa fluoridima. Najmanja vrednost Epit bila je u rastvoru NaCl što ukazuje na manju otpornost prema piting koroziji u ovom rastvoru. Pretpostavlja se da se slojevi $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ prirodno formiraju u rastvoru veštačke pljuvke, kao i u rastvorima veštačke pljuvke u prisustvu proteina i F^- jona. Najveća vrednost Epit u ovom rastvoru veštačke pljuvke sa fluoridima, ali ova vrednost ne odgovara najvećoj korozionoj otpornosti.

Oslaba vanje Cu jona iz kompozitnih ortodontskih žica, koje je utvrđeno u ovom radu, i dalje je manje od toksičnih standarda i može se smatrati da je ovakav kompozit pogodan materijal za ortodontske žice.

Kompozitne ortodontske žice sastavljene od NiTi legure i neretko se elika sa bakrom kao mešuslojem ispitivane su u rastvoru veštačke pljuvke u prisustvu različite koncentracije F^- jona (0,1% NaF i 0,3% NaF) [85]. U ranijim istraživanjima potvrđeno je da ovi joni imaju negativan uticaj na korozionu otpornost dentalnih legura [50, 51]. Zhang i dr., [85], potvrdio je u svom radu da u slučaju povećane koncentracije fluorida u rastvoru veštačke pljuvke (rastvor veštačke pljuvke u prisustvu 0,3% NaF), dolazi do oslobađanja jona bakra iz legure. Samim tim, dentalna legura ima smanjenu otpornost prema koroziji. U rastvoru veštačke pljuvke, u prisustvu 0,1% rastvora NaF, utvrđeno je da dolazi do formiranja zaštitnog oksidnog filma na površini bakra koji sprečava dalji proces korozije.

U radu Yap i dr., [86], ispitivane su korozione osobine komercijalnih Disper i Tytin legura u 1% rastvoru NaCl i rastvoru veštačke pljuvke. Na osnovu dobijenih rezultata, utvrđeno je da korozioni potencijal ispitivanih legura bio negativniji u rastvoru veštačke pljuvke. U sva tri rastvora elektrolita (NaCl, rastvor veštačke pljuvke i rastvor veštačke pljuvke sa citratnom kiselinom) negativna vrednost korozionog potencijala legura bila je u opsegu 126 do 379 mV (SCE). Ispitivane legure bile su reaktivnije u rastvoru NaCl u odnosu na rastvor veštačke pljuvke. Reaktivnost materijala u rast-

voru veštačke pljuvke je povećana dodavanjem citratne kiseline, što se može pripisati smanjenju pH vrednosti od 5,5 do 4,0 [87].

Već i uticaj na reaktivnost Tytin legure imala je promena pH vrednosti nego na Disper leguru, što se može videti na osnovu negativnije vrednosti potencijala korozije. Negativno pomeranje potencijala korozije može ukazivati na povećanje brzine oksidacije metala ili smanjenje brzine redukcije metala. Elektrohemijaskim ispitivanjem legura u rastvoru NaCl, utvrđeno je veća brzina korozije Tytin-a, a manja Disper legure. Najveća brzina korozije za Disper leguru bila je u rastvoru veštačke pljuvke uz dodatak citratne kiseline. Merenjem korozionog potencijala legura sa visokim sadržajem bakra utvrđeno je da poseduju određenu otpornost prema koroziji, ali i dalje treba biti obazriv u intraoralnoj sredini [86].

Mareci i dr., [88], u svom radu ispitivali su elektrohemijasko ponašanje tri bakarne dentalne legure u rastvoru veštačke pljuvke pri pH=8,0, kiselom rastvoru veštačke pljuvke (pH 2,5) i u rastvoru veštačke pljuvke u prisustvu fluorida (1000 ppm F^- , pH 2,5). Na osnovu rezultata utvrđeno je da bakarne dentalne legure imaju relativno dobru korozionu stabilnost u rastvoru veštačke pljuvke pri pH= 8,0, dok u kiselom i fluorisanom rastvoru veštačke pljuvke koroziona struja raste. Ovo ukazuje da dentalna legura zadržava njen zaštitni oksidni film u alkalnim uslovima. Koroziona struja dostiže visoku vrednost u fluoridnom rastvoru veštačke pljuvke zbog prisustva samih F^- jona. Rezultati dobijeni elektronskom impedansnom spektroskopijom (EIS) ukazuju da legure podležu pasivaciji u rastvoru veštačke pljuvke pri pH=8,0, dok u kiselom i fluoridnom rastvoru zaštitni oksidni film nije više prisutan.

U sva tri slučaja dolazi do formiranja filma korozionih proizvoda pri čemu najveći sadržaj u filmu ima oksid bakra. U neutralnom aerisanom medijumu formira se Cu_2O . Nakon toga, vrednost potencijala otvorenog kola u neutralnom rastvoru neznatno raste, ukazujući na rast filma na površini metala. Analizom vrednosti Tafelovih nagiba za sve tri legure u rastvoru veštačke pljuvke pri pH= 8,0, utvrđeno je da je korozioni proces anodno kontrolisan, odnosno da se obrazuje na površini zaštitni film. U kiselom rastvoru vrednosti korozione gustine struje su bile veće u odnosu na vrednosti u neutralnom rastvoru. Dodavanjem 1000 ppm F^- jona kiselom rastvoru, takođe dolazi do povećanja intenziteta struje. Najveća vrednost gustine struje zabeležena je za NPG + 2 leguru u kiselom rastvoru veštačke pljuvke u kojoj su se nalazili fluoridni joni (tabela 3).

John Mary i sar. [6, 89] u svom radu ispitivali su ponašanje Cu-Ni-Ti legure u rastvoru veštačke krv-

ne plazme, u prisustvu i u odsustvu amoksicilina [6], kao i prisustvu glukoze [89]. Na osnovu polarizacije i AC impedansne spektroskopske metode, utvrđeno je da u prisustvu 100 ppm amoksicilina postiže se najmanja brzina korozije, odnosno najveća efikasnost. Do smanjenja brzine korozije legure dolazi zbog formiranja zaštitnog filma na površini metala usled adsorpcije molekula amoksicilina [6]. Na osnovu potenciodinamičke polarizacijske metode, utvrđeno je da se potencijal legure u rastvoru krvne plazme u prisustvu glukoze, pomera ka negativnijim vrednostima. Zaključeno je da ispitivana legura otporna prema koroziji kada je u rastvoru veštačke krvne plazme prisutno 0,01 g glukoze, dok pri većem sadržaju dolazi do korozije [89].

Bajsmann i dr., [4] istraživali su ponašanje različitih dentalnih legura u četiri rastvora, čiji je sastav prikazan u tabeli 2, primenom metode ciklične voltametrije. Na osnovu dobijenih rezultata, utvrđeno je da se postiže veća vrednost gustine struje pri nižoj pH vrednosti ispitivanog rastvora, u odnosu na rastvore veštačke pljuvake sa i bez prisustva govećeg seruma albumina. Pretpostavlja se da na koroziono ponašanje dentalnih amalgama ima uticaj pH vrednost ispitivanog rastvora i zaključeno je da su pri većim pH vrednostima korozione osobine legura bolje.

Brett i dr., [90] u svom radu ispitivali su elektrohemijsko ponašanje komercijalne Tytin legure u rastvoru veštačke pljuvake sa i bez dodatka mlečne kiseline, u Ringer-ovom rastvoru i u komercijalnom rastvoru „Glandosane“ koji se koristi u stomatologiji za površinsku zaštitu amalgamskih ispuna. Na osnovu dobijenih rezultata primenom elektrohemijskih metoda utvrđeno je da pH vrednost ispitivanih rastvora utiče na ponašanje legure i da prisustvo organskih jedinjenja ima značajan uticaj na brzinu korozije i adsorpcije na površini amalgama. Vrednost korozione gustine struje u rastvoru veštačke pljuvake sa mlečnom kiselinom se povećava na nižim pH vrednostima u odnosu na rastvor bez mlečne kiseline. Molekuli mlečne kiseline sprečavaju formiranje oksida na površini metala, koji bi imao zaštitnu ulogu, i samim tim veća je brzina korozije. Brzina korozije opada po sledećem redosledu: „Glandosane“ < Ringerov rastvor < rastvor veštačke pljuvake bez mlečne kiseline ~ rastvor veštačke pljuvake sa mlečnom kiselinom.

Mutlu [91] u svom radu ispitivala je Ti-Cu leguru čiji izgled podseća na penu ili sunđer, u rastvoru veštačke pljuvake u prisustvu F^- jona. Elektrohemijske metode korišćene u cilju ispitivanja korozione otpornosti legure.

Utvrđeno je da se na površini legure stvara zaštitni oksidni film koji predstavlja barijeru za dalji proces korozije. Povećanjem koncentracije F^- jona u rastvoru veštačke pljuvake povećava se poroz-

nost oksidnog sloja, i na taj način smanjuje se njegova zaštitna uloga. Zapravo, F^- joni rastvaraju oksidni film. Povećanjem sadržaja bakra u sastavu legure, dolazi do povećanja korozione struje i brzine korozije, dok se potencijal korozije smanjuje. Oblaganjem ove legure TiN slojem, poboljšavaju se njene korozione osobine.

Grillo i dr., [47] ispitivali su elektrohemijsko ponašanje bakarne legure u kiselom sintetičanom rastvoru pljuvake (pH= 4,77). Ispitivan je i uticaj vremena imerzije u ispitivanom elektrolitu na elektrohemijsko ponašanje legure. Utvrđeno je da se korozioni potencijal pomera ka pozitivnijim vrednostima i smanjuje se koroziona gustina struje sa dužim periodom imerzije elektrode. Pretpostavlja se da dolazi do formiranja zaštitnog filma na površini elektrode sa povećanjem vremena imerzije.

Lee i dr., [92] u svom radu ispitivali su legure titanijuma, Ni-Ti-Cu, Ni-Ti, Ti-Mo-Zr-Sn i Ti-Nb u kiselom rastvoru veštačke pljuvake u prisustvu različitih koncentracija fluorida (0%, 0,2% i 0,5% NaF). Na osnovu ciklične potenciodinamičke polarizacijske krive, utvrđeno je da dolazi do povećanja gustine struje i brzine korozije legure Ni-Ti-Cu sa povećanjem koncentracije fluorida u analiziranom medijumu. U prisustvu najveće koncentracije NaF (0,5%) u rastvoru pljuvake, dolazi do značajnog anodnog rastvaranja legura Ni-Ti i Ni-Ti-Cu, dok je kod ostalih legura titana uočena pojava pasivacionog filma.

Alves i dr., [93] ispitivali su koroziono ponašanje bakarnih legura, koje se mogu naći na tržištu pod nazivom Duxalloy i Tytin Plus legure. U ovom istraživanju korišćeni su sledeći rastvori:

- fosfatni puferasti rastvor, pH= 6,80
- Henkov rastvor (eng. Hanks solution) koji se karakteriše visokim sadržajem bikarbonatnih jona, pH= 7,40
- sintetski rastvor pljuvake, pH= 6,80
- 0,9% rastvor NaCl.

Na osnovu dobijenih rezultata, najmanja koroziona otpornost ispitivanih amalgama uočena je u fosfatnom i 0,9% rastvoru NaCl, zbog visoke koncentracije Cl^- jona. Uprkos pH vrednosti rastvora veštačke pljuvake, koja po teoriji predstavlja agresivni elektrolit, utvrđeno je formiranje zaštitnog filma na površini elektrode. Film se sastojao od nerastvornih jedinjenja, odnosno Ag_2SO_4 , $AgCl$ i Hg_2Cl_2 .

Smanjenje korozione otpornosti legure Duxalloy u ispitivanim rastvorima, u zavisnosti od vremena imerzije, pratilo je sledeće:

- Vreme imerzije 5 minuta: rastvor veštačke pljuvake 0,9% NaCl Henkov rastvor fosfatni puferasti rastvor.
- Vreme imerzije 168 sati: rastvor veštačke pljuvake Henkov rastvor 0,9% NaCl fosfatni puferasti rastvor.

Smanjenje korozivne otpornosti Tytin Plus legure pratilo je druga iji redosled:

- Vreme imerzije 5 minuta: rastvor vešta ke pljuva ke fosfatni puferski rastvor ~ 0,9% NaCl ~ Henkov rastvor.
- Vreme imerzije 168 sati: Henkov rastvor fosfatni puferski rastvor 0,9% NaCl rastvor vešta ke pljuva ke.

ZAKLJU AK

Bakar i legure bakra pored industrijske primene, koriste se i kao biomaterijali. Ipak, može se videti da je oralna sredina veoma nepovoljna u pogledu primene razli itih materijala, zbog stalne promene pH vrednosti, zatim prisustva mikroorganizama, produkata njihovog metabolizma kao i produkata razlaganja hrane. Dosadašnji rezultati pokazali su da se proces korozije javlja kod svih dentalnih legura.

Na osnovu prikazanih podataka o elektrohemij-skom ponašanju bakra i legura bakra, može se zaklju iti slede e:

- Kisela sredina i prisustvo Cl⁻ jona ubrzavaju proces korozije dentalnih legura.
- Sa pove anjem koncentracije F⁻ jona u ispitivnom medijumu tako e dolazi do pove anja brzine procesa korozije.
- Prisustvo organskih kiselina u medijumu nepovoljno uti e na korozivni proces. Naime, molekuli organskih kiselina spre avaju formiranje oksidnog filma na površini metala koji bi mogao imati zaštitnu ulogu.
- Metod predtretmana, koji se vrši uranjanjem elektrode u ispitivani elektrolit, pokazao se efikasnim. Dolazi do formiranja zaštitnog filma na površini elektrode sa dužim vremenom trajanja predtretmana.
- Pri ve im pH vrednostima medijuma (neutralni i alkalni) korozivne osobine dentalnih legura su bolje.

Zahvalnost

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansiranje ovog rada u okviru projekta 172031.

REFERENCE

- [1] J. Živko-Babi , D. Lisjak, L. urkovi , M. Jakovac (2008), Estimation of chemical resistance of dental ceramics by neural network, *Dental Materials* 24, 18-27
- [2] V. Arancibia, C. Pena, H. E. Allen, G. Lagos (2003), Characterization of copper in uterine fluids of patients who use the copper T-380A intrauterine device, *Clinica Chimica Acta* 332, 69-78
- [3] R. Poljak-Guberina, D. Knezovi -Zlatari , M. Katunari (2002), Otpornost zubnih slitina na koroziju, *Acta Stomatologica Croatica* 36 (4), 441-445
- [4] A. Bajsman, A. Vukovi , S. Zuki , (2012), Analiza elektrohemij-skog ponašanja dentalnih amalgama u etiri otopine primjenom cikli ne voltmetrije, *Stomatološki vjesnik* 1, 9-16
- [5] S. M. Mili , M. M. Antonijevi (2009), Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions, *Corrosion Science* 51, 28-34
- [6] S. John-Mary, S. Rajendran (2013), Corrosion behavior of Cu-Ni-Ti alloy in artificial blood plasma in presence of Amoxicillin, *Zaštita Materijala* 54 (4), 353-360
- [7] F. Alvarez, C. A. Grillo, P. L. Schilardi, A. Rubert, G. Benítez, C. Lorente, M. F. Lorenzo de Mele (2013), Decrease in Cytotoxicity of Copper-Based Intrauterine Devices (IUD) Pretreated with 6-Mercaptopurine and Pterin as Biocompatible Corrosion Inhibitors, *Applied Materials and Interfaces* 5, 249-255
- [8] B. Cao, T. Xi, Y. Zheng (2008), Release behavior of cupric ions for TCu380A and TCu220C IUDs, *Biomedical Materials* 3, 1-7
- [9] H. Xue, N. Xu, C. Zhang (1998), Corrosion Behavior of Copper in a Copper Bearing Intrauterine Device in the Presence of Indomethacin, *Contraception* 57, 49-53
- [10] J. W. Bond (2008), Visualization of Latent Fingerprint Corrosion of Metallic Surfaces, *Journal of Forensic Science* 53 (4), 812-822
- [11] J. W. Bond (2009), Visualization of Latent Fingerprint Corrosion of Brass, *Journal of Forensic Science* 54 (5), 1034-1041
- [12] J. W. Bond, T. F. Brady (2013), Physical Characterization and Recovery of Corroded Fingerprint Impressions from Postblast Copper Pipe Bomb Fragments, *Journal of Forensic Science* 58 (3), 776-781
- [13] J. W. Bond (2011), Effect that the Relative Abundance of Copper Oxide and Zinc Oxide Corrosion has on the Visualization of Fingerprints Formed from Fingerprint Sweat Corrosion of Brass, *Journal of Forensic Science* 56 (4), 999-1002
- [14] B. M. Kali anin, R. S. Nikol (2008), Potentiometric stripping analysis of zinc and copper in human teeth and dental materials, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 22, 93-99
- [15] S. B. Rao i R. Chowdhary (2011), Evaluation on the Corrosion of the Three Ni-Cr Alloys with Different Composition, *International Journal of Dentistry* 2011, 1-5
- [16] H. I. Gomes, C. Dias-Ferreira, A. B. Ribeiro (2012), Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: Enhancement techniques and integration with other remediation technologies, *Chemosphere* 87, 1077-1090
- [17] M. T. Alcantara, J. Gomez, M. Pazos, M. A. Sanroman (2012), Electrokinetic remediation of lead and phenanthrene polluted soils, *Geoderma* 173-174, 128-133
- [18] M. M. Antonijevi , S. M. Mili , S. M. Šerbula, G. D. Bogdanovi (2005), The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu37Zn brass in alkaline medium, *Electrochimica Acta* 50, 3693- 3701

- [19] M. M Antonijevi , S. . Alagi , M. B. Petrovi , M. B. Radovanovi (2009a), The Influence of pH on Electrochemical Behavior of Copper in Presence of Chloride Ions, *International Journal of Electrochemical Science* 4, 516-524
- [20] M. M Antonijevi , S. M. Mili , M. D. Dimitrijevi , M. B. Petrovi , M. B. Radovanovi , A. T. Stamenkovi (2009b), The Influence of pH and Chlorides on Electrochemical Behavior of Copper in the Presence of Benzotriazole, *International Journal of Electrochemical Science* 4, 962-979
- [21] M. M Antonijevi , S. M. Mili , M. B. Radovanovi , M. B. Petrovi , A. T. Stamenkovi (2009c), Influence of pH and Chlorides on Electrochemical Behavior of Brass in Presence of Benzotriazole, *International Journal of Electrochemical Science* 4, 1719-1734
- [22] Lj. Risti (2006), Dentalne legure i korozija, *Vojnosanitetski pregled* 63 (12), 1033-1037
- [23] J. Wataha (2000), Biocompatibility of dental casting alloys: A review, *Journal of Prosthetic Dentistry* 83, 223-234
- [24] D. Upadhyay, M. A. Panchal, R. S. Dubey, V. K. Srivastava (2006), Corrosion of alloys used in dentistry: A review, *Materials Science and Engineering A* 432, 1-11
- [25] E. Angelini, F. Zucchi (1985), High copper dental amalgams: comparative study of the structure and the in vitro corrosion resistance, *Surface Technology* 25, 385 - 396
- [26] C. M. A. Brett, H. A. Acciari, A. C. Guastaldi (2002), Corrosion of Dental Amalgams - Studies of Individual Phases, *Key Engineering Materials* 230-232, 463-466
- [27] H. Y. Zhou, M. H. Wong (2000), Mercury accumulation in freshwater fish with emphasis on the dietary influence, *Water Research* 34, 4234-4242
- [28] J. J. B. Nevado, L. F. G. Bermejoa, R.C. R. M. Doimeadios (2003), Distribution of mercury in the aquatic environment at Almaden, Spain, *Environmental Pollution* 122, 261-271
- [29] P. Horsted-Bindslev (2004), Amalgam toxicity—environmental and occupational hazards, *Journal of Dentistry* 32, 359-365
- [30] L. D. Hylander i M. E. Goodsite (2006), Environmental costs of mercury pollution, *Science of the Total Environment* 368, 352-370
- [31] A. Shraim, A. Alsuhaime, J. T. Al-Thakafy (2011), Dental clinics: A point pollution source, not only of mercury but also of other amalgam constituents, *Chemosphere* 84, 1133-1139
- [32] M. Dalstra i B. Melsen (2004), Does the transition temperature of Cu–NiTi archwires affect the amount of tooth movement during alignment?, *Orthodontics and Craniofacial Research* 7, 21-25
- [33] A. Begi , J. Malina, T. Matkovi (2004), Usporedba korozivnih svojstava nekih zubnih slitina, *Metallurgija* 43 (1), 63-67
- [34] T. Puskar, D. Jevremovic, D. Eggbeer, A. Lapcevic, B. Trifkovic, D. Vukelic, R. J. Williams (2012), Determination of corrosion characteristics of dental alloy by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Production Engineering* 16 (1), 77-80
- [35] H. Chai, L. Guo, X. Wang, Y. Fu, J. Guan, L. Tan, L. Ren, K. Yang (2011), Antibacterial effect of 317L stainless steel contained copper in prevention of implant-related infection in vitro and in vivo, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 22, 2525-2535
- [36] D. Mareci, G. Bolat, A. Cailean, J. J. Santana, J. Izquierdo, R. M. Souto (2014), Effect of acidic fluoride solution on the corrosion resistance of ZrTi alloys for dental implant application, *Corrosion Science* 87, 334-343
- [37] V. A. Alves, R. Q. Reis, I. C. B. Santos, D. G. Souza, T. de F. Goncalves, M. A. P. da Silva, A. Rossi, L. A. da Silva (2009), In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti–6Al–4V in simulated body fluid at 25 °C and 37 °C, *Corrosion Science* 51, 2473-2482
- [38] K.-H. Chung, L.-Y. Hsiao, Y.-S. Lin, J.-G. Duh (2008), Morphology and electrochemical behavior of Ag–Cu nanoparticle-doped amalgams, *Acta Biomaterialia* 4, 717-724
- [39] N. Gali , K. Prskalo, G. Prpi -Mehi i , J. Šutalo, I. Ani , Lj. Prester (1997), Toksi nost dentalnih amalgama I, *Acta Stomatologica Croatica* 31 (3), 243-251
- [40] G. Bayramoglu, T. Alemdaroglu, S. Kedici, A. A. Aksut (2000), The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys, *Journal of Oral Rehabilitation* 27, 563– 575
- [41] J. Stipeti , A. elebi , I. Bau i , N. Rin i , A. ati , M. Bau i (2002), Otpuštanje jona nikla iz triju razli itih zubnih slitina, *Acta Stomatologica Croatica* 36 (4), 375-379
- [42] Y.-F. Zheng , Q. Y. Wang, L. Li (2007), The Electrochemical Behavior and Surface Analysis of Ti49.6Ni45.1Cu5Cr0.3 Alloy for Orthodontic Usage, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 86 (2), 335-340
- [43] J. L. Pariente, L. Bordenave, R. Bareille, C. Ohayon-Courtes, Ch. Baquey, M. Le Guillou (1999), In vitro cytocompatibility of radio-opaciPers used in ureteral endoprosthesis, *Biomaterials* 20, 523-527
- [44] M. Mikulewicz, K. Chojnacka, B. Wozniak, P. Downarowicz (2012), Release of Metal Ions from Orthodontic Appliances: An In Vitro Study, *Biological Trace Elem Research* 146, 272–280
- [45] D. Williams (2008), Leading Opinion On the mechanisms of biocompatibility, *Biomaterials* 29 (20), 2941-2953
- [46] A. Klinger, D. Steinberg, D. Kohavi, M. N. Sela (1997), Mechanism of adsorption of human albumin to titanium in vitro, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 36, 387-392
- [47] C. A. Grillo, M. L. Morales, M. V. Mirificio, M. A. F. L. de Mele, Synergistic cytotoxic effects of ions released by zinc–aluminum bronze and the metallic salts on osteoblastic cells, *Journal of Biomedical Materials Research A* 101 (7) (2013) 2129-2140
- [48] H.-S. Ahn, M.-J. Kim, H.-J. Seol, J.-H. Lee, H.-L. Kim, Y. H. Kwon (2006), Effect of pH and Temperature on Orthodontic NiTi Wires Immersed in Acidic Fluoride Solution, *Journal of Biomedical*

- Materials Research Part B: Applied Biomaterials 79 (1), 7-15
- [49] H. S. Hafez, E. M. N. Selim, F. H. K. Eid, W. A. Tawfik, E. A. Al-Ashkar, Y. A. Mostafa (2011), Cytotoxicity, genotoxicity, and metal release in patients with fixed orthodontic appliances: A longitudinal in vivo study, *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* 140 (3), 299-308
- [50] Y. H. Kwon, H.-S. Cho, D.-J. Noh, H.-L. Kim, K.-H. Kim (2005), Evaluation of the Effect of Fluoride-Containing Acetic Acid on NiTi Wires, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 72B (1), 102-108
- [51] N. Schiff, B. Grosogeat, M. Lissac, F. Dalard (2002), Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys, *Biomaterials* 23 (9), 1995-2002
- [52] N. Schiff, B. Grosogeat, M. Lissac, F. Dalard (2004), Influence of fluoridated mouthwashes on corrosion resistance of orthodontics wires, *Biomaterials* 25 (19), 4535-4542
- [53] J. Geis-Gerstorfer (1994), In vitro corrosion measurements of dental alloys, *Journal of Dentistry* 22, 247-251
- [54] T. Eliades, C. Bourauel (2005), Intraoral aging of orthodontic materials: the picture we miss and its clinical relevance, *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* 127, 403-412
- [55] H. Ataiwi, R. A. Majed, A. A. Muhsin (2012), Effect of Tobacco Smoking on the Corrosion Behavior of Three Dental Alloys in Artificial Saliva, *Tikrit Journal for Dental Sciences* 2, 145-153
- [56] R. Fors, M. Persson (2006), Nickel in dental plaque and saliva in patients with and without orthodontic appliances, *European Journal of Orthodontics* 28, 292-297
- [57] E. Petoumenou, M. Arndt, L. Keilig, S. Reimann, H. Hoederath, T. Eliades, A. Jager, C. Bouraue (2009), Nickel concentration in the saliva of patients with nickel-titanium orthodontic appliances, *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* 135, 59-65
- [58] M. Es-Souni, M. Es-Souni, H. Fischer-Brandies (2005), Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 381, 557-567
- [59] T. H. Huang, S.-Y. Ding, Y. Min, C.-T. Kao (2004), Metal ion release from new and recycled stainless steel brackets, *European Journal of Orthodontics* 26, 171-177
- [60] J. W. J. Silva, N. A. S. Sampaio, H. A. Acciari, R. Z. Nakazato, E. N. Codaro, Passivity Study of Dental Ni-Cr-Mo Alloys in Fluorides Media, *International Journal of Business, Humanities and Technology* 3 (8) (2013) 60-65
- [61] H. H. Huang, Y.-H. Chiu, T.-H. Lee, S.-C. Wu, H.-W. Yang, K.-H. Su, C.-C. Hsu (2003), Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 66, 829-839
- [62] N. Schiff, F. Dalard, M. Lissac, L. Morgon, B. Grosogeat (2005), Corrosion resistance of three orthodontic brackets: a comparative study of three fluoride mouthwashes, *European Journal of Orthodontics* 27, 541-549
- [63] V. W.-H. Leung, D. W. Darvell (1997), Artificial Salivas for in vivo studies of dental materials, *Journal of Dentistry* 25 (6), 475-484
- [64] G. M. O. de Queiroz, L. F. Silva, J. T. L. Ferreira, J. A. C. P. Gomes, L. Sathler (2007), Electrochemical behavior and pH stability of artificial salivas for corrosion tests, *Brazilian Oral Research* 21(3), 209-215
- [65] J.-Y. Gal, Y. Fovet, M. Adib-Yadzi (2001), Review About a synthetic saliva for in vitro studies, *Talanta* 53, 1103-1115
- [66] I. E. Castaneda, J. G. Gonzalez-Rodriguez, J. Colin, M. A. Neri-Flores (2010), Electrochemical behavior of Ni-Al-Fe alloys in simulated human body solution, *Journal of Solid State Electrochemistry* 14, 1145-1152
- [67] J. A. Ruiz, I. Rosales, J. G. Gonzalez-Rodriguez, J. Uruchurtu (2010), Effect of B on the Corrosion Resistance of a Ni-Ti Alloy in Simulated Human Body Solution, *International Journal of Electrochemical Science* 5, 593-604
- [68] R. Nagalakshmi, S. Rajendran, J. Sathiyabama, M. Pandiarajan, J. L. Christy (2013), Corrosion behaviour of biomaterials in synthetic biological solutions – an overview, *European Chemical Bulletin* 2 (4), 171-179
- [69] I. Cvijovi -Alagi , Z. Cvijovi , S. Mitrovi , V. Pani , M. Rakin (2011), Wear and corrosion behaviour of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V alloys in simulated physiological solution, *Corrosion Science* 53, 796-808
- [70] R. W. W. Hsu, C.-C. Yang , C.-A. Huang, Y.-S. Chen (2004), Investigation on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V implant alloy by electrochemical techniques, *Materials Chemistry and Physics* 86, 269-278
- [71] R. W. W. Hsu, C.-C. Yang , C.-A. Huang, Y.-S. Chen (2009), Electrochemical corrosion studies on Co-Cr-Mo implant alloy in biological solutions, *Materials Chemistry and Physics* 93, 531-538
- [72] F. C. Giacomelli, C. Giacomelli, A. Spinelli (2004), Behavior of a Co-Cr-Mo Biomaterial in Simulated Body Fluid Solutions Studied by Electrochemical and Surface Analysis Techniques, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 15 (4), 541-547
- [73] R. Singh, A. Kurella, N. B. Dahotre (2006), Laser Surface Modification of Ti-6Al-4V: Wear and Corrosion Characterization in Simulated Biofluid, *Journal of Biomaterials Applications* 21, 49-73
- [74] J. Gao, Y. Li, J.-p. Liu, X. Gu (2007), Releasing of Cupric Ion of Three types of Copper-bearing Intrauterine Contraceptive Device in Simulated Uterine Fluid, *Journal of Reproduction and Contraception* 18 (1), 33-39
- [75] F. Alvarez, P. L. Schilardi, M. F. L. de Mele (2012), Reduction of the "burst release" of copper ions from copper-based intrauterine devices by organic inhibitors, *Contraception* 85, 91-98
- [76] B. Cao, T. Xi, Y. Zheng, D. Hui (2011), Corrosion behavior of copper in the presence of Proteins, *Metalurgija-MJoM* 17 (3), 111-117

- [77] J. C. Wataha, Steven K. Nelson, Petra E. Lockwood (2001), Elemental release from dental casting alloys into biological media with and without protein, *Dental Materials* 17, 409-414
- [78] G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamannickam (2010), Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review, *Recent Patents on Corrosion Science* 2, 40-54
- [79] H. H. Huang, Tzu-Hsin Lee (2005), Electrochemical impedance spectroscopy study of Ti-6Al-4V alloy in artificial saliva with fluoride and/or bovine albumin, *Dental Materials* 21, 749-755
- [80] L. Joska, M. Marek, J. Leitner (2005), The mechanism of corrosion of palladium-silver binary alloys in artificial saliva, *Biomaterials* 26, 1605-1611
- [81] L. El Medawar, P. Rocher, J.-C. Hornez, M. Traisnel, J. Breme, H. F. Hildebrand (2002), Electrochemical and cytocompatibility assessment of NiTiNOL memory shape alloy for orthodontic use, *Biomolecular Engineering* 19, 153-160
- [82] M. Kuhta, D. Pavlin, M. Slaj, S. Varga, M. Lapter-Varga, M. Slaj (2009), Type of Archwire and Level of Acidity: Effects on the Release of Metal Ions from Orthodontic Appliances, *Angle Orthodontist* 79 (1), 102-110
- [83] T. H. Huang, C.-C. Yen, C.-T. Kao (2001), Comparison of ion release from new and recycled orthodontic brackets, *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* 120 (1), 68-75
- [84] C. Zhang, X. Sun, S. Zhao, W. Yu, D. Sun (2014), Susceptibility to Corrosion and In Vitro Biocompatibility of a Laser-Welded Composite Orthodontic Arch Wire, *Annals of Biomedical Engineering* 42 (1), 222-230
- [85] C. Zhang, S. Zhao, X. Sun, D. Sun, X. Sun (2014a), Corrosion of laser-welded NiTi shape memory alloy and stainless steel composite wires with a copper interlayer upon exposure to fluoride and mechanical stress, *Corrosion Science* 82, 404-409
- [86] A. U. J. Yap, B. L. Ng, D. J. Blackwood (2004), Corrosion behaviour of high copper dental amalgams, *Journal of Oral Rehabilitation* 31, 595-599
- [87] S. P. Kedici, A. A. Aksut, M. A. Kil icarlan, G. Bayramoglu, K. Gokdemir (1998), Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media, *Journal of Oral Rehabilitation* 25, 800-808
- [88] D. Mareci, D. Sutiman, I. Cretescu, A. Cailean, J. C. Mirza Rosca (2009), Electrochemical Characterization of Some Copper Based Dental Materials in Accelerated Test Solutions, *Revista de Chimie* 59 (8), 871-877
- [89] S. John-Mary, S. Rajendran (2012), Corrosion behaviour of metals in artificial blood plasma in presence of glucose, *Zaštita Materijala* 53 (3), 181-189
- [90] C. M. A. Brett, I. Ioanitescu, F. Trandafir (2004), Influence of the biological fluid on the corrosion of dental amalgam, *Corrosion Science* 46, 2803-2816
- [91] I. Mutlu (2014), Electrochemical Corrosion Behavior of TiN-Coated Biomedical Ti-Cu Alloy Foam in Fluoride Containing Artificial Saliva, *Metallurgical and Materials Transactions* 45A, 3640-3649
- [92] T.-H. Lee, C.-C. Wang, T.-K. Huang, L.-K. Chen, M.-Y. Chou, H.-H. Huang, Corrosion resistance of titanium-containing dental orthodontic wires in fluoride containing artificial saliva, *Journal of Alloys and Compounds* 488 (2009) 482-489
- [93] V. A. Alves i dr., (2009a), D. G. Souza, R. Q. Reis, L. A. da Silva, A. Rossi, Electrochemical impedance applied to the corrosion behavior of dental amalgams in synthetic physiological fluids, *Ciencia and Tecnologia dos Materiais* 21 (3/4), 36-43
- [94] C. Zhang, X. Sun (2013), Susceptibility to Stress Corrosion of Laser-Welded Composite Arch Wire in Acid Artificial Saliva, *Advances in Materials Science and Engineering* 2013, 1-8
- [95] L. Joska, M. Poddana, J. Leitner (2008), Corrosion behavior of palladium-silver-copper alloys in model saliva, *Dental Materials* 24, 1009-1016
- [96] M. Sharma, A.V. R. Kumar, N. Singh, N. Adya, B. Saluja (2008), Electrochemical Corrosion Behavior of Dental/Implant Alloys in Artificial Saliva, *Journal of Materials and Performance* 17, 695-701

ABSTRACT

THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF COPPER AND COPPER ALLOYS AS BIOMATERIALS

Different types of metals are used in the stomatology for dental applications. The oral environment is aggressive medium for metals and leads to corrosion. The metals undergo to chemical or electrochemical reactions in the oral environment which resulting in dissolution and formation of different chemical compounds.

The present article reviews and discussed the electrochemical behavior of copper and copper alloys in synthetic saliva.

Keywords: copper, dental alloys, corrosion.

Review paper

Received for Publication: 12.10.2014.

Accepted for Publication: 23.12.2014.