

В. А. Лавренко, В. В. Лось, А. И. Малышевская, В. А. Швец,  
В. Н. Талаш, Л. И. Кузнецова

## Сравнительное исследование коррозии стоматологического (900°) и ювелирного (585°) золота в среде полости рта

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины О. Н. Григорьевым)

*The corrosion behavior of tooth and jewellery gold alloys in the medium of a mouth cavity under the extreme situations of a possible contact with other metal or an inhomogeneous crown region has been simulated using the polarization from the outer current source. The methods of potential-dynamic polarization curves, layer-by-layer Auger electron spectroscopy analysis, as well as XRD and petrographic analyses of reaction products, have been used. It has been established that the tooth gold (900°) being the Au<sub>3</sub>Cu intermetallide is not practically subjected to corrosion at all, whereas the jewellery gold (585°) being the mixture of AuCu<sub>3</sub> and AuCu intermetallides with 6% Ag forms ~ 2 μm corrosion film consisting of AgCl deposit with small Cu<sub>2</sub>O and CuO additives on its surface. The reason of such behavior of gold alloys consists in different crystal-chemical features of the structure of appropriate intermetallides, as well as in the different types of oxygen adsorption on their surface.*

Несмотря на успехи современной ортопедической стоматологии в создании новых металло-полимерных и металлокерамических протезных материалов [1], сплав золота 900° по-прежнему эффективно используется в лечебной практике. Коронки и мосты на его основе характеризуются бактерицидностью, биосовместимостью с материалом естественных зубов — гидроксиапатитом, удовлетворительной механической прочностью и высокой коррозионной стойкостью в среде электролита полости рта (главным образом, 3%-ный раствор NaCl). Однако до настоящего времени не изучен механизм коррозии золота 900° в экстремальных условиях взаимодействия со средой, когда коррозия сплавов в полости рта может резко возрастать за счет поляризации при контакте разнородных металлов либо вследствие химической неоднородности самого материала протеза.

Хотя практически всем специалистам известна непригодность ювелирного золота 585° для стоматологических целей, до сих пор детально не изучены механизмы его коррозии в 3%-ном растворе NaCl. Целью настоящей работы является определение механизма коррозии стоматологического золота 900° в экстремальных условиях поляризации искусственного зуба (или коронки) в полости рта. Значительно большую информацию об особенностях коррозионных процессов сплавов золота можно получить, в тех же условиях изучая также коррозию ювелирного золота 585°. Вследствие этого в данной работе было проведено сравнительное исследование коррозионного поведения двух указанных сплавов золота.

Как известно [2, 3], электрохимическая кинетика основывается на двух типах поляризации: 1) поляризация при контакте с другой электрохимической системой, имеющей отличающееся от первой значение электродного потенциала, в частности, при контакте двух разных металлов, причем в образующемся гальваническом элементе подвергающимся электрохимическому окислению анодом является более электроотрицательный металл ряда напряжений; 2) поляризация от внешнего источника тока (при электролизе).

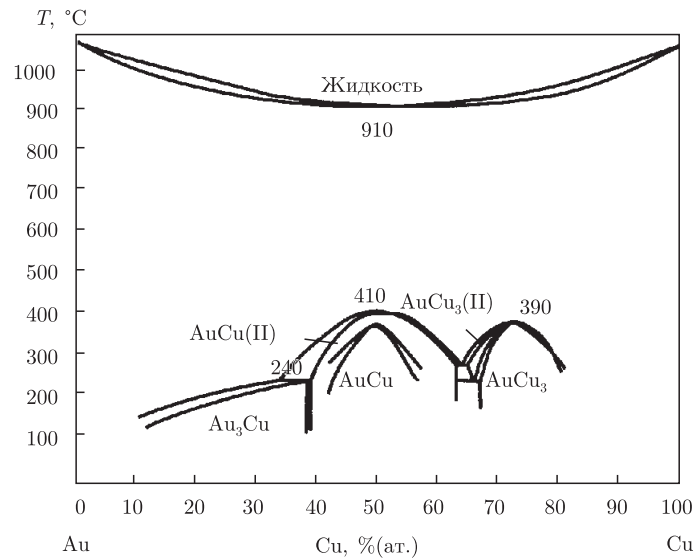


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Au–Cu

В настоящей работе при исследовании коррозии сплавов золота в 3%-ном растворе NaCl первый тип поляризации моделировался вторым с использованием метода потенциодинамических поляризационных кривых. При этом в эксперименте использовали потенциостат П 5848 при скорости изменения потенциала 0,5 мВ/с; катодом электролитической ячейки служила Pt пластина. С точки зрения коррозии экстремально возможная ситуация с максимальным окислением образца в среде полости рта фактически моделируется глубокой анодной поляризацией — от стационарного потенциала до +1,7 В.

Продукты коррозии на поверхности обоих сплавов золота анализировали послойно в вакууме  $10^{-8}$  мм рт. ст. в установке Оже-спектрометра марки LAS-2000 (Riber, Франция) вплоть до расстояния от поверхности образца 2,1 мкм (по мере удаления от поверхности — через каждые 1–5–10–20–40–100 нм) в результате последовательного снятия слоев бомбардировкой ионами  $\text{Ar}^+$ . Для каждого из образцов было сделано по 30 определений (на различной глубине слоев) содержания в слоях Au, Cu, Ag, O и Cl (% ат.). Количественный анализ осуществляли по интенсивностям пиков Оже-спектров для указанных элементов, соответствующих значениям энергии  $E$  (эВ): для Cl — 1080, Ag — 950, Au — 756, O — 500 и Cu — 220. В отдельных случаях, для исследования пленок толщиной  $\sim 1$ –2 мкм, применяли также петрографический анализ частиц снятой окалины в проходящем поляризованном свете, используя минералогический микроскоп МИН-7 с набором иммерсионных жидкостей, показатели преломления которых известны.

Исходные образцы сплавов золота были проанализированы методами рентгенофазового анализа (прибор ДРОН-3) и Оже-электронной спектроскопии (прибор LAS-2000). Было установлено, что исследованное в работе стоматологическое золото  $900^\circ$  представляет собой интерметаллидную фазу  $\text{Au}_3\text{Cu}$ , соответствующую составу — 74,4% (ат.) Au и 25,6% (ат.) Cu (рис. 1), а ювелирное золото  $585^\circ$  — эквимольную механическую смесь интерметаллидных фаз  $\text{AuCu}_3$  и  $\text{AuCu}$  (по 47% (мол.), рис. 1) с содержанием 6,0% (ат.) примесного серебра. Такой состав исходных образцов подтверждается также данными Оже-спектроскопии; в частности, для золота  $585^\circ$  — 33% (ат.) Au +61% (ат.) Cu +6% (ат.) Ag. Как известно [4], интерметаллиды  $\text{AuCu}_3$  и  $\text{AuCu}$  относятся к упорядоченным твердым фазам, характери-

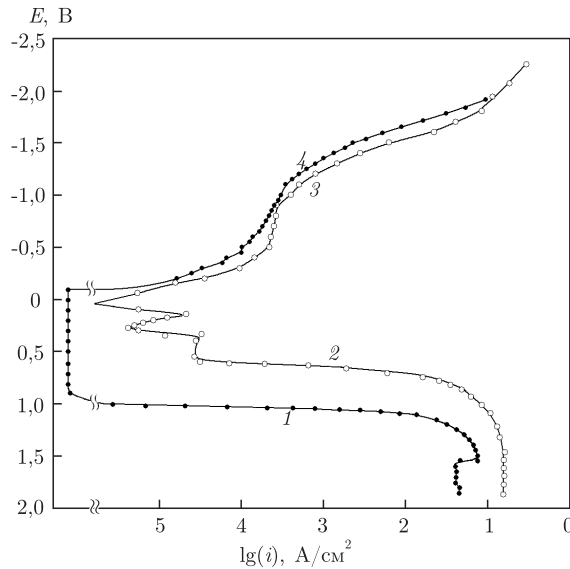


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые коррозии сплавов золота (1 — золото 900°, 2 — золото 585°) и их катодные поляризационные кривые десорбции адсорбированного кислорода и последующего выделения водорода (3 — золото 585°, 4 — золото 900°) в электролите полости рта

зующимся сверхструктурой. На рентгенограммах таких фаз наблюдаются не только линии с одними четными индексами, например (200), или с одними нечетными, например (111), а также со смешанными (сверхструктурными) индексами, например (100) или (110).

На снятых при 25°C поляризационных кривых коррозии образцов сплавов золота 900° и 585° в 3%-ном растворе NaCl (рис. 2) наблюдается совершенно разная картина их анодного окисления (все приведенные в работе потенциалы даны по отношению к хлор-серебряному электроду сравнения Ag/AgCl/KCl, стандартный потенциал которого по отношению к нормальному водородному электроду составляет +0,22 В). Прежде всего следует отметить, что несмотря на более отрицательный стационарный потенциал стоматологического золота в данном растворе (−0,17 В), по сравнению со стационарным потенциалом ювелирного золота (+0,01 В), коррозия стоматологического золота чрезвычайно замедлена. Например, при достаточно высоком потенциале  $E = +0,9$  В скорость коррозии золота 900° практически равна нулю ( $i_a = 0$ ), тогда как скорость коррозии золота 585° соответствует плотности тока  $i_a 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>. Фактически для стоматологического золота а ргоігі имеет место чрезвычайно широкая область запассивированного состояния (от −0,17 до +0,90 В), связанного с наличием хемосорбированного кислорода на поверхности образца, тогда как для ювелирного золота такая область вообще отсутствует.

Очевидно, это связано с высокой упорядоченностью кристаллических решеток сверхструктурных интерметаллидов AuCu<sub>3</sub> и AuCu, на поверхности которых, в отличие от интерметаллида Au<sub>3</sub>Cu, наблюдается физическая (Ван-дер-Ваальсова) адсорбция кислорода. Именно хемосорбция (а не физическая адсорбция) газа на поверхности твердого тела вызывает изменение термодинамических функций, характеризующих систему.

Для любого самопроизвольного процесса изменение свободной энергии  $\Delta G$  отрицательно и в соответствии с уравнением Гиббса–Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (1)$$

Изменение энтальпии  $\Delta H$  также отрицательно, поскольку при хемосорбции адсорбат теряет энтропию вращательного и поступательного движения (здесь  $T$  — абсолютная температура,  $\Delta S$  — изменение энтропии системы).

В настоящей работе характер адсорбции кислорода на поверхности интерметаллида  $\text{Au}_3\text{Cu}$ , а также механической смеси упорядоченных сверхструктур  $\text{AuCu}_3$  и  $\text{AuCu}$  изучали в эксперименте косвенно — по электрохимической десорбции  $\text{O}_2$  с поверхности указанных образцов (рис. 2, фактически это первые ветви соответствующих катодных поляризационных кривых образцов в том же растворе). Из сравнения кривых 3 и 4 рис. 2 видно, что образец золота  $585^\circ$  характеризуется значительно большей скоростью удаления с поверхности адсорбированного  $\text{O}_2$  (кривая 3), чем образец стоматологического золота (кривая 4) — вследствие существенно меньшей величины энергии связи газа с поверхностью адсорбента в случае физической адсорбции (по сравнению с химической).

В соответствии с классическими представлениями, силы притяжения, действующие при физической адсорбции кислорода на интерметаллидах  $\text{AuCu}_3$  и  $\text{AuCu}$ , можно отнести к неполярным дисперсионным силам, тогда как хемосорбция как химическая реакция между молекулами  $\text{O}_2$  и поверхностью интерметаллида  $\text{Au}_3\text{Cu}$ , непосредственно связана с распределением электронов твердого адсорбента и адсорбата, а поэтому и с электронной конфигурацией и геометрией системы.

Верхняя же часть полученных катодных поляризационных кривых для сплавов золота в 3%-ном растворе  $\text{NaCl}$  — в виде тафелевских прямолинейных участков рис. 2 — может свидетельствовать о том, что в случае золота  $900^\circ$  (кривая 4) водород электрохимически выделяется на одном интерметаллиде ( $\text{Au}_3\text{Cu}$ ), а в случае золота  $585^\circ$  — на двух, что подтверждается изломом на кривой 3 при переходе прямолинейного участка выделения водорода на поверхности  $\text{AuCu}$  к второму прямолинейному участку выделения водорода на  $\text{AuCu}_3$ .

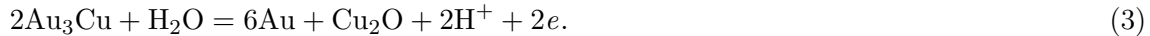
Далее рассмотрим более подробно анодные поляризационные кривые коррозии сплавов золота в 3%-ном растворе  $\text{NaCl}$ . Так, для образца стоматологического золота ( $\text{Au}_3\text{Cu}$ ) постепенная депассивация поверхности, связанная с удалением хемосорбированного  $\text{O}_2$  (кривая 1, рис. 2), имеет место в весьма широкой области анодных потенциалов, от  $-0,17$  до  $+0,90$  В, после чего в области потенциалов от  $+0,90$  до  $1,20$  В в нашем опыте в течение всего 10–12 мин наблюдается частичное разложение интерметаллида с переходом иона  $\text{Cu}^{2+}$  в раствор:



При этом элементный состав поверхностного слоя на образце стоматологического золота, в специальном опыте помещенном в камеру Оже-спектрометра и подвергнутого бомбардировке ионами  $\text{Ar}^+$  после его выдержки в электролитической ячейке с 3%-ном раствором  $\text{NaCl}$  в течение 6 час при потенциале анода  $1,20$  В, соответствует незначительному обеднению медью: атомное соотношение  $\text{Au} : \text{Cu}$  на поверхности становится равным  $75,0 : 24,9$  вместо  $74,4 : 25,6$  для неокисленного исходного образца.

Однако в среде полости рта, в частности, при контакте золотой и стальной коронки, подобная поляризация не может быть реализована. Лишь теоретически — при экстремально глубокой анодной поляризации — в течение суток в раствор может перейти  $\sim 10^{-4}$  мг меди, тогда как, в соответствии с санитарными нормами, безвредным для человека является попадание в организм  $0,1$  мг меди в сутки.

При дальнейшем повышении потенциала анода, начиная с +1,40 В, наблюдается частичная пассивация образца золота 900° за счет образования на его поверхности тончайшей пленки Cu<sub>2</sub>O красного цвета (под микроскопом в косом отраженном свете — буровато-красного цвета):



При этом образование низшего оксида меди подтверждается также петрографически — в продолжительном (6 час) опыте электролиза, по соответствующему коэффициенту преломления этой фазы (кубической сингонии)  $n = 2,67$ .

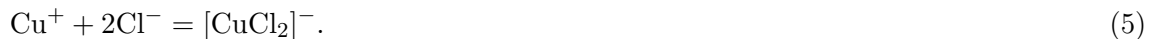
Таким образом, даже в условиях экстремально высокой анодной поляризации в электролите полости рта золото 900° коррозии практически не подвергается.

Как показали особенности полученной потенциодинамической поляризационной кривой 2 (рис. 2), а также данные послынного количественного Оже-спектроскопического анализа подвергнутого коррозии образца (таблица 1), коррозия ювелирного золота (механическая смесь 47% (мол.) AuCu<sub>3</sub> + 47% (мол.) AuCu + 6% (ат.) Ag) в 3%-ном растворе NaCl является сложным, многостадийным процессом.

На первой стадии процесса, начиная от стационарного потенциала +0,01 до +0,2 В, происходит частичное разложение интерметаллида AuCu с переходом в раствор небольшого количества ионов одновалентной меди:



Последние соединяются с ионами хлора, образуя бесцветные комплексные [CuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-ионы:



При величинах потенциала +0,2 и выше (до +0,3 В) на границе анод-электролит протекает электрохимическая реакция, сопровождающаяся образованием осадка хлорида одновалентной меди белого цвета:



Таблица 1. Состав поверхностных слоев пленок, образующихся при электрохимическом окислении золота 585° в 3% растворе NaCl

Глубина слоя $\theta$ , нм	Содержание элементов, % (ат.)				
	O	Cl	Ag	Au	Cu
0	5,5	61,3	29,0	0,0	4,2
2	2,9	59,5	32,4	1,7	3,5
5	2,1	50,6	41,1	2,8	3,4
10	1,6	46,8	43,2	5,1	3,3
40	2,4	40,2	41,7	11,9	3,8
60	2,7	39,0	41,6	13,6	3,2
100	2,8	39,0	39,0	15,9	3,4
200	1,7	40,5	39,4	16,5	1,8
500	0,9	40,1	37,2	18,3	3,5
1000	0,2	46,5	28,1	23,2	2,0
1200	0,2	43,5	36,5	18,0	1,8
1400	1,8	36,7	23,8	27,3	10,4
1700	0,0	7,7	8,1	30,7	53,5
1900	0,0	2,6	6,2	33,0	58,2

Однако в интервале потенциалов  $+0,3 \dots +0,5$  В эта реакция быстро сменяется реакцией (4), а в области потенциалов  $+0,5 \dots +0,65$  В за счет взаимодействия с ионами хлора содержащегося в ювелирном золоте примесного серебра на поверхности анода образуется характерный полупрозрачный перламутрово-серый осадок хлорида серебра (в виде просвечивающихся чрезвычайно мелких кубических кристалликов):



Поскольку в твердом теле коэффициент самодиффузии серебра  $D_o^{\text{Ag}} = 0,895 \text{ см}^2/\text{с}$  намного больше, чем золота  $D_o^{\text{Au}} = 0,02 \text{ см}^2/\text{с}$  [5], из-за избытка серебра в поверхностных слоях анода потенциал осаждения хлорида серебра все более сдвигается от его равновесного значения  $E_p = 0,44$  В в сторону более высоких значений вследствие существенного сдвига равновесия вправо.

Анодное разложение другого интерметаллида, входящего в состав ювелирного золота  $\text{AuCu}_3$ , начинается при потенциале  $+0,65$  В и продолжается вплоть до потенциала  $+0,9$  В:



но, в отличие от катиона  $\text{Cu}^+$ , катион  $\text{Cu}^{2+}$  склонен к образованию более сложного комплексного иона  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ , окрашивающего раствор в зеленоватый цвет:



В нашем случае ионы  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ , взаимодействуя с ионами  $\text{Na}^+$ , образуют осадок светло-желто-зеленоватого цвета в соответствии с реакцией



выпадающий на дно электролитической ячейки.

С помощью количественного Оже-спектроскопического анализа поверхностных слоев, образующихся при коррозии в 3%-ном растворе  $\text{NaCl}$  ювелирного золота, в области потенциалов  $+0,95 \dots +1,3$  В (табл. 1) также установлено доминирующее протекание реакции (7) с участием примесного серебра, причем количество серебра, регистрируемое на этой стадии процесса, примерно в 6,5 раза превышает регистрируемое в случае формирования коррозионной пленки при  $+0,6$  В.

Установлено также, что на образце ювелирного золота при потенциалах  $1,3\text{--}1,4$  В параллельно с реакцией (7) протекает реакция



а при потенциалах  $1,4\text{--}1,6$  В — реакция



причем общий баланс элементного состава поверхностных пленок резко сдвинут в пользу реакции (7) образования осадка хлорида серебра.

Что касается “побочных” для нашего случая реакций (11) и (12), вклад реакции (11) существенно ниже, чем реакции (12) — на окончательно сформировавшейся на образце

перламутровой пленке AgCl визуально наблюдаются только густые пятна высшего оксида меди CuO черного цвета (моноклинной сингонии с коэффициентом преломления  $n = 2,91$ ), тогда как в более нижнем слое пленки в массе AgCl определяется примесь частиц Cu<sub>2</sub>O, обволакивающих тончайшие столбики золота. В принципе это вполне согласуется с известной теорией Вагнера, разработанной для окисления сплавов, содержащих благородные металлы [6].

Для заключительной (самой нижней) части поляризационных кривых 1 и 2 рис. 2 (вплоть до 1,65 В) электрохимического выделения кислорода из раствора



в нашем случае не наблюдается, несмотря на то, что равновесный потенциал этой реакции  $E_p = +1,46$  В в обоих случаях достигается. Это может быть объяснено теорией кислородного перенапряжения Ферстера–Грубе [3], согласно которой оксидные/хлоридные соединения, образующиеся на аноде, частично закрывают поверхность электрода, и электрический ток сосредоточивается лишь на небольших свободных участках его поверхности. Повышенные значения потенциала, которые приходится прилагать к аноду для получения обычных средних плотностей тока и “проявляются” как кислородное перенапряжение.

Таким образом, проведенное нами исследование не только подтверждает эффективность использования в стоматологической практике золотых коронок 900°, но и впервые устанавливает причины сравнительно высокой скорости коррозии ювелирного золота 585° в среде полости рта.

1. Трезубов В. Н., Штейнгарт М. З., Мишнев Л. М. Ортопедическая стоматология. Прикладное материаловедение. – Санкт-Петербург: Спец. литература, 1999. – 324 с.
2. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. – Москва: Высш. шк., 1987. – 568 с.
3. Изгарышев Н. А., Горбачев С. В. Курс теоретической электрохимии. – Москва: Госхимиздат, 1951. – 503 с.
4. Уманский Я. С., Финкельштейн Б. Н., Блантер М. Е. и др. Физическое металловедение. – Москва: Госметаллургиздат, 1955. – 724 с.
5. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1962. – 1148 с.
6. Францевич И. Н., Лавренко В. А., Пилянкевич А. Н. и др. Анодные оксидные покрытия на легких сплавах. – Киев: Наук. думка, 1977. – 259 с.

*Институт проблем материаловедения  
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев  
Национальный медицинский университет  
им. А. А. Богомольца, Киев*

*Поступило в редакцию 11.08.2006*