حساب معدل التآكل الكهروكيميائي السنوي لبعض حشوات الاسنان الاجنبية المستخدمة في العراق

خالد حمدي رزيج [1] ، عنيد ماهر لفته [1] ، رجاء سهيل نجم [2]

[1] قسم الفيزياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

[2] كلية طب الاسنان ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

(تاريخ الاستلام: 23 / 12 / 2012 ---- تاريخ القبول: 11 / 3 / 2013)

الملخص

في هذه الدراسة تم تحضير خمسة مجاميع من الملاغم عالية النحاس وبنسب %(28.6 - 11.8) والمستخدمة في ترميم الاسنان ، بعدها اجريت عملية الملغمة (Amalgamation) بخلط السبائك مع الزئبق.

استنادا للمواصفة العالمية (ANSI/ADA No.1) تم تحضير عينات ملغم اسطوانية الشكل بأبعاد (2x16 mm) لكي تستخدم في اختبار مقاومة التآكل الكهروكيميائي.

تم غمر الملاغم المحضرة في محلول اللعاب الصناعي (Artificial saliva) لمدة ساعة واحدة وتم حساب معدل التآكل الكهروكيميائي السنوي للملاغم (mpy) بالملغرام إذ كانت مقاومة الملاغم للتآكل متباينة ، حيث تميزت العينة (SDI-3) بمقاومتها العالية للتآكل حيث بلغت 1.194e-001) بينما كانت العينة DFL alloy اقل العينات مقاومة للتآكل اذ بلغت مقاومتها (8.936e-001).

المقدمة

تستخدم ملاغم الاسنان (Dental Amalgam) بشكل واسع في جميع انحاء العالم وذلك لسهولة معاملتها من قبل الاطباء ، علاوة على امتلاكها لخواص فيزيائية متميزة وانخفاض خطورتها على الصحة العامة ، وفي العراق وبشكل خاص لوحظ في السنوات الاخيرة ازدياد انواع هذه الملاغم وتعدد مناشئها وهي ظاهرة صحية ، ولكن بالمقابل ازدادت الشكاوى من قبل الاطباء المعالجين والمرضى المستخدمين لبعض هذه الملاغم ، من ضعف متانتها وعدم صمودها بعد الاستخدام لفترات طويلة (حيث ان عمرها الافتراضي يصل الى 15 سنة) [1].

ولذلك في هذا البحث تم العمل على حساب معدل التآكل الكهروكيميائي السنوي للملاغم المحضرة، والتي تم اختيارها اعتماداً على اجراء استبيان حول الانواع الاجنبية لملاغم الاسنان المستخدمة في عموم العراق من حيث الاستخدام.

الجزء النظري (Theoretical part)

التآكل الكهروكيميائي (Electrochemical Corrosion):

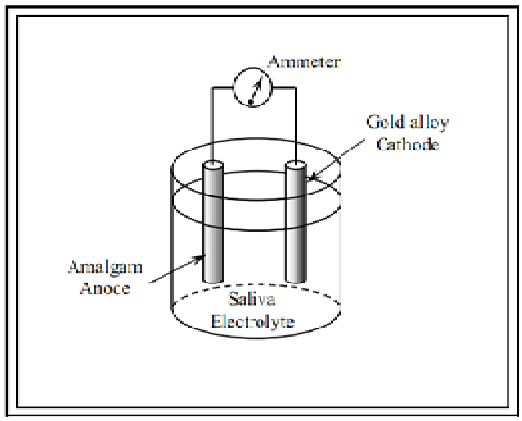
هذا النوع من التأكل يسمى بالتآكل الرطب (Wet Corrosion) لأنه يتطلب وجود الماء مع مسار (Pathway) لانتقال الالكترونات وبالتالي انتقال التيار الكهربائي. ان المعادن موزعة في السلسلة الكهروكيميائية حسب قيمة جهد القطب (Electrode potential) العائد لها ، وكما هو مبين في الجدول (1) [2].

جدول(1) السلسلة الكهروكيميائية للمعادن

	النهاية الانودية المتآكلة	Corroded anodic end
ت	المعدن	جهد القطب (فولت)
1	الصوديوم	-2.71
2	المغنيسيوم	-2.40
3	الالمنيوم	-1.70
4	الزنك	-0.76
5	الكروميوم	-0.56
6	الحديد	-0.44
7	الكادميوم	-0.40
8	النيكل	-0.23
9	القصدير	-0.14
10	الرصاص	-0.12
11	الهيدروجين	0.00
12	النحاس	+0.35
13	الفضة	+0.80
14	البلاتين	+1.20
15	الذهب	+1.50
	النهاية الكاثودية المحمية	Protected cathodic end

ان ميل اي معدن للتآكل يزداد او ينقص ، عندما يتصل بمعدن أخر ، يختلف عنه ، بصورة مباشرة او غير مباشرة ، و يتبين من ذلك ان الشرط الاساسي لحدوث التآكل الكهروكيميائي هو وجود كاثود وآنود ووسط ناقل (الكتروليت). التآكل الكهروكيميائي من الممكن ان يحدث لمعدن معين يحتوي على جهود داخلية او شوائب او اطوار متعددة ، حيث يكون هنالك فرق في جهد القطب بين الاجزاء المختلفة للمعدن ، وكذلك يحدث هذا التآكل بسبب اختلاف في تركيز الاوكسجين عند سطح المعدن[3,2,4].

أن أساس عمل التآكل الكهروكيميائي هو الخلية الكهروكيميائية (Electrochemical) والتي تتألف من أربعة أجزاء هي الانود (Anode) الذي يمثل ملغم الاسنان والكاثود (Cathode) الذي تمثله سبيكة الذهب (Gold Alloy) والمحلول الالكتروليتي الذي يمثل اللعاب (Saliva) وهذه الاجزاء موضحة بالشكل(1).



شكل (1): الاجزاء الاساسية للخلية الكهروكيميائية القياسية [5]

تعيين مقاومة التآكل الكهروكيميائي (Determined Resistance of electrochemical Corrosion)

تعد مقاومة التآكل الكهروكيميائي من الصفات المهمة جداً لمعرفة تحمل أو صمود ملغم الاسنان داخل تجويف الفم ، إذ يخضع التجويف الفمي لعمليات كيميائية مختلفة، مثل التفاعلات الكاثودية والتفاعلات الانودية [6].

أن اهم تفاعل كاثودي هو اختزال الاوكسجين المذاب (Dissolval Oxygen) وكما موضح بالمعادلة:

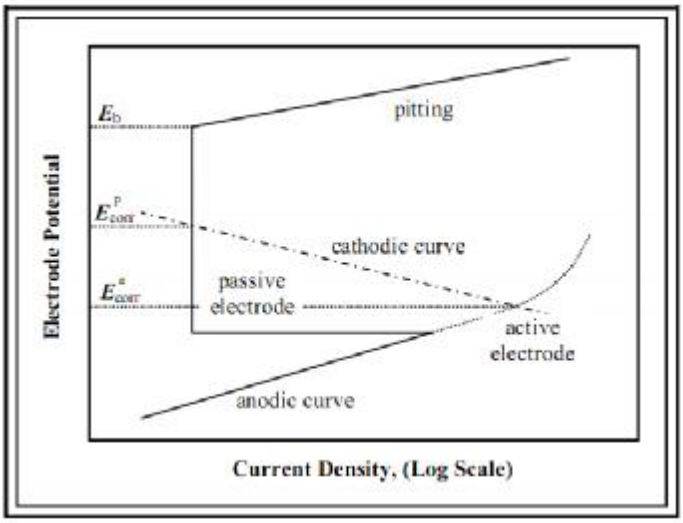
$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^- \quad \ldots\ldots\ldots(1)$$

والتفاعل الأخر هو اختزال أيونات الهيدروجين كما موضح بالمعادلة الاتية:

$$2H + 2e \longrightarrow H_2 \quad \ldots\ldots\ldots(2)$$

من أهم التفاعلات الانودية هي أكسدة المعادن المستخدمة لمواد الاسنان وهي تأخذ شكل ذوبان أو تكون نواتج تأكل صلبة. من بين المتطلبات الرئيسية لأية سبيكة تستخدم في الفم هي عدم إنتاجها نواتج تآكل قد تسبب ضرراً للجسم. بعض العناصر المعدنية تعتبر أمينة في الحالات الاعتيادية ولكنها يمكن ان تولد أيونات أو مركبات سمية [5,7].

منحني الاستقطاب الآنودي (Anodic Polarization Carve) يستخدم لتحديد مقاومة التأكل الكهروكيميائي الذي يحدد سلوك الاستقطاب للأقطاب، و يعمل اللعاب داخل تجويف الفم كالكتروليت بينما يعمل الملغم كقطب، وفي هذه الحالة تمتلك السبيكة جهد تآكل يشار له E corr كما موضح في الشكل (2) ويمكن قياسه نسبة الى قطب مرجعي قياسي مناسب.



شكل (2): منحني الاستقطاب المثالي للأقطاب النشطة والخاملة [8].

إن قيمة Ecorr هي نتيجة تفاعل كاثودي واحد على الاقل يمتلك جهد اتزان (Equilibrium Potential) أكثر إيجابية من Ecorr ويتقدم باتجاه الاختزال ، وتفاعل آنودي واحد على الاقل يمتلك جهد إتزان أكثر سلبية من Ecorr ويتقدم باتجاه الاكسدة [8]. وفي الحقيقة فأن التآكل يحدث نتيجة التفاعلات الانودية.

المواد وطريقة العمل (Materials and Method of Expermental)

النماذج أو الأنواع المستخدمة (Samples used)

A- (SDI): وهي من الملاغم كثيرة الاستخدام في العراق حالياً، استرالية المنشأ، وهي بثلاث نماذج مختلفة النسب تم تسميتها في هذه الدراسة بـ(SDI3, SDI2, SDI1). وهي موضحة في الجدول (2).

B- (Megalloy): وهي من الملاغم شائعة الاستخدام في العراق حالياً ألمانية المنشأ، ولها نموذج واحد في هذه الدراسة ونسب تكوينها موضحة في الجدول (2).

C- (DFL alloy): وهي من الملاغم قلية الاستخدام في العراق حالياً برازيلية المنشأ، ولها نموذج واحد في دراستنا هذه والعناصر المكونة لها معطاة في الجدول (2).

جدول (2) النماذج المستخدمة ونسب عناصرها

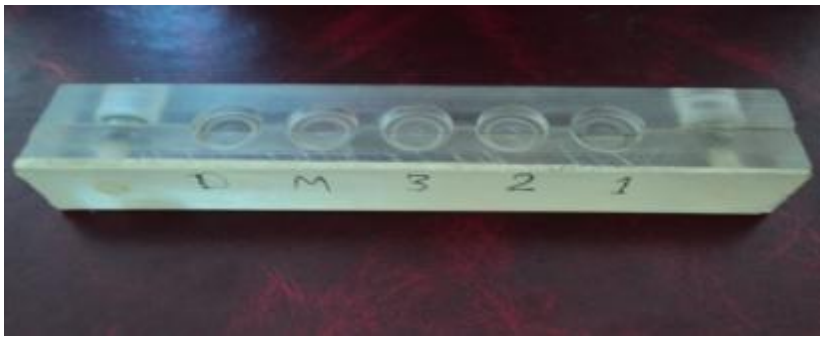
Fillings	Ag%	Sn%	Cu%	In%	Zn%	Pt%	R.alloy/mercury
SDI-1	60.1	28.05	11.8	0	0	0.05	1/0.73&1/0.77
SDI-2	56	27.9	15.4	0.5	0.2	0	1/0.86&1/0.96
SDI-3	40	31.3	28.7	0	0	0	1/0.86&1/0.94
Megalloy	56.7	28.6	14.7	0	0	0	1.3/1
DFL alloy	45	31	24	0	0	0	1/1

(2-3) طريقة العمل Method of work

تحضير عينات ملغم الأسنان (Preparation of Samples for Dental amalgams)

تم تحضير عينات ملغم الأسنان باستخدام جهاز الملغمة (Amalgamator) بمعدل اهتزاز (3600) هزة في الدقيقة و باستخدام زمن سحن (Trituration Time) قدره 20 sec للزئبق وتكبس يدوياً بقوة ضغط تعادل ($2\sim2.5MN/m^2$) بوساطة مكثف (Condenser) مصنع من مادة الفولاذ المقاوم للصدأ (Stainless Steel) ثم تترك في القالب لتتصلب ولتخرج بعد مرور ساعة واحدة من التصلب إذ تصبح جاهزة لإجراء الفحص المطلوب.

مع السبائك المحضرة . حضرت مجموعة عينات لغرض قياس نواتج التآكل الكهروكيميائي وذلك للحصول على نماذج بقياس (2×16mm) خاص بإجراء فحص التآكل الكهروكيميائي، كما موضح في الشكل (3).



شكل (3) القالب المستخدم لتحضير العينات (2×16mm).

اختبار التآكل الكهروكيميائي (Test of the Electro chemical)

تم اجراء فحص نواتج التآكل الكهروكيميائي في مركز بحوث المواد المتقدمة –وزارة العلوم والتكنولوجيا العراقية – بغداد للعينات المحضرة، اذ تم تحضير مجموعة عينات وبقياس (2×16 mm) ، وحفظت العينات لمدة اسبوع واحد ، بعدها وضعت النماذج لإجراء فحص التآكل الكهروكيميائي باستخدام جهاز فحص التآكل (Parstat 2273) أمريكي المنشأ وكما موضح في الشكل (4) وهو عبارة عن خلية كلفانية مكونة من التالي:

1- نوع القطب المرجعي: كولوميل.

2- نوع القطب المساعد: بلاتين.

3– نوع وسط الاختبار: اللعاب الصناعي كما محضر في الجدول (3).

4– درجة الحرارة : (25-30) م° .

5– زمن القياس: 20 دقيقة .

جدول (3) مكونات اللعاب الصناعي[9].

Substance	Weight g/l
NaCl	0.70
KCl	1.20
K_3CN	0.33
$NaHCO_3$	1.50
Na_2HPO_4	0.26
KH_2PO_4	6.20

يقاس معدل التآكل من الناحية التقنية بمقدار ما تفقده المادة المتآكلة من وزن خلال عملية التآكل لفترة زمنية محددة ، ويمكن حسابه من خلال تطبيق المعادلة(3).

$$mpy = \frac{534\,w}{\rho A t} \quad \ldots\ldots\ldots(3)$$

حيث:

mpy : معدل التآكل السنوي.

W : وزن المادة المتآكلة مقدرا بالمليغرام .

t : الزمن بالساعات اللازم لذوبان وزن مقداره w من المادة المتآكلة.

ρ: كثافة المادة مقدرة بالغرامات للسنتمتر المكعب .

A : المساحة المعرضة للتآكل مقدره بالانجات المربعة .

شكل(4) جهاز فحص التآكل الكهروكيميائي .

النتائج والمناقشة

تعد الاسنان في حالة غمر دائم في محلول سائل هو اللعاب ،حيث انها تتعرض الى اوساط حامضية وقاعدية وملحية مختلفة اثناء عملية المضغ التي تجري في الفم ، وبالتالي فان هذه الاوساط قد تعرضها للتآكل مع مرور الزمن .

من جانب اخر فان التفاعلات الكيميائية للملاغم مع الاوساط السائلة المختلفة قد يؤدي الى تحرر بعض من العناصر المكونة لهذه الملاغم ، مما يشكل خطورة طبية على الانسان ، لذا فمن المهم تحديد نسب ونوع العناصر المتحررة في اوساط سائلة مختلفة ومشابهة لتلك التي تتعرض لها الاسنان الطبيعية.

يتضح من الجدول (5) الذي يحتوي قيم كثافة التيار (I_{Corr}) مع الجهد(E_{Corr}) والتي يمكن تحديدها من خلال منطقة جهد الاتزان Equilibrium potential والتي تمثل منطقة التقاطع بين منحنيي جهدي الآنود والكاثود ، حيث يمكن من خلالهما حساب قيم I التي تقابل قيم E ، ثم بعد ذلك يمكن حساب قيم معدل التآكل السنوي للملاغم بوحدات الملي غرام.

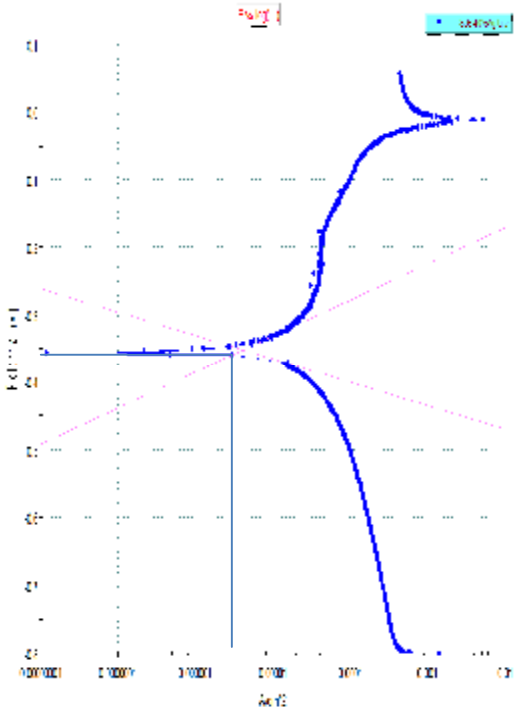
جدول (5) معدل التآكل السنوي للملاغم المحضرة.

Sample	I corr(mA)	E(mv)	Co.Rate(mmpy)
SDI-1	1.102e+001	-487.169	3.402e-001
SDI-2	2.340e+001	-437.371	7.120e-001
SDI-3	4.137e+000	-352.684	1.194e-001
Meg alloy	2.157e+000	-387.907	6.592e-002
DFL alloy	3.039e+001	-340.054	8.936e-001

* 10^{-3} = e+001

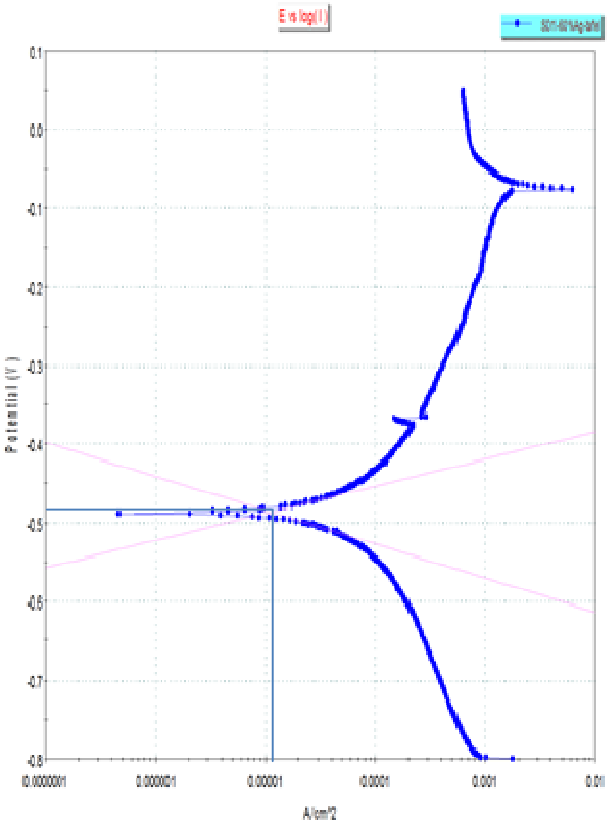
** الاشارة السالبة للجهد(E(mv)) تعني ان المعدن في حالة فقدان للأيونات الموجبة.

بينت النتائج ان الملغم SDI-3 يأتي اولا من حيث مقاومته للتآكل ويتميز بفارق واضح عن بقية الملاغم ، وهو ذو محتوى عال من النحاس من بين جميع الملاغم موضحا بالشكل (5).



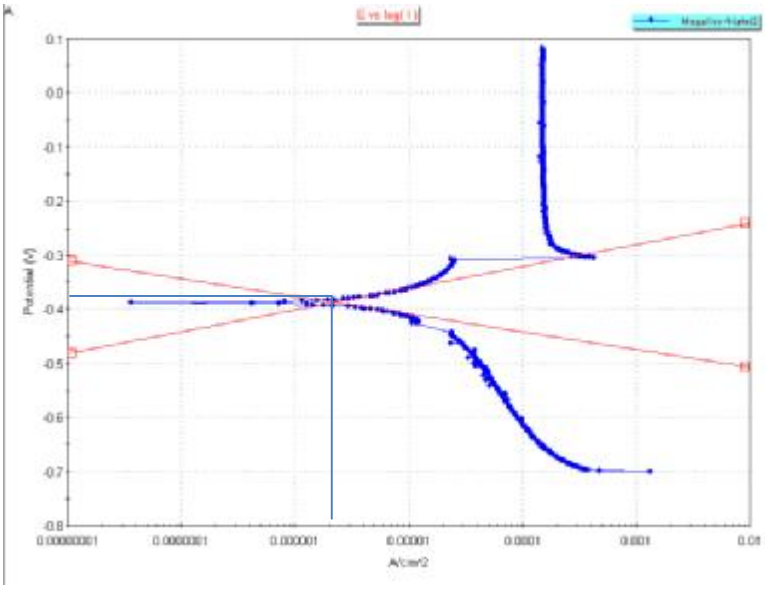
شكل (5) مقاومة التآكل للملغم SDI-3

اما سبيكة الملغم SDI-1 بالمرتبة الثانية من حيث مقاومتها للتآكل وهي ذات محتوى عالي من الفضة ،اضافة الى احتوائها نسبة من البلاتين PT.كذلك تميزت بامتلاكها مقاومة تآكل جيدة وهي موضحة في الشكل (6).



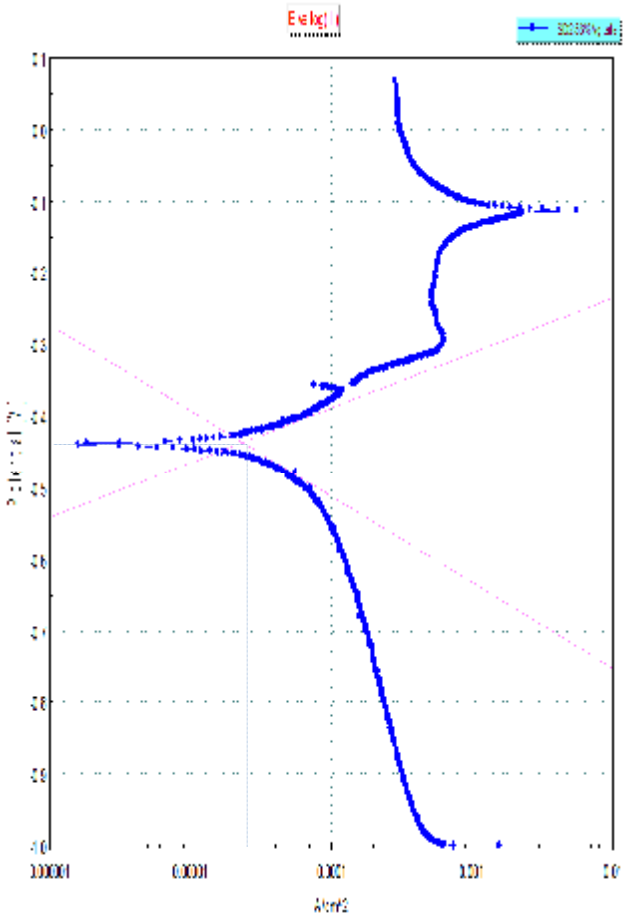
شكل (6) مقاومة التآكل للملغم SDI-1

وحلت الملغم Meg alloy بالمرتبة الثالثة من حيث مقاومتها للتآكل بامتلاكها ثاني اعلى نسبة من الفضة من بين جميع الملاغم ، التي تميزت بها في هذا الاختبار وهي موضحة بالشكل (7).



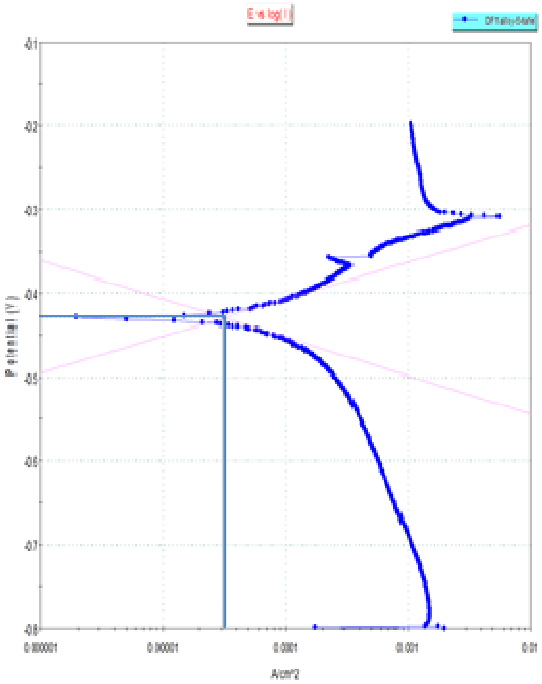
شكل (7) مقاومة التآكل للملغم Megalloy

بينما الملغم SDI-2 جاءت بالمرتبة الرابعة بامتلاكها ثالث قيمة من مقدار ما تحتويه من عنصري الفضة والنحاس وهي موضحة بالشكل (8).



شكل (8) مقاومة التآكل للملغم SDI-2

اما الملغم DFL فقد حلت اخيرا من حيث مقاومة التآكل الكهروكيميائي وكما موضح بالشكل (9).



شكل (9) مقاومة التآكل للملغم DFL alloy

مما تقدم من نتائج يتضح ان قيمة التآكل له علاقة مباشرة بمقدار ما تحتويه الملغم من عناصر . من خلال النتائج يتضح ان مقاومة العناصر للتآكل يكون بالشكل التالي حيث تأتي الفضة اولا ثم النحاس وبعدها القصدير وهو

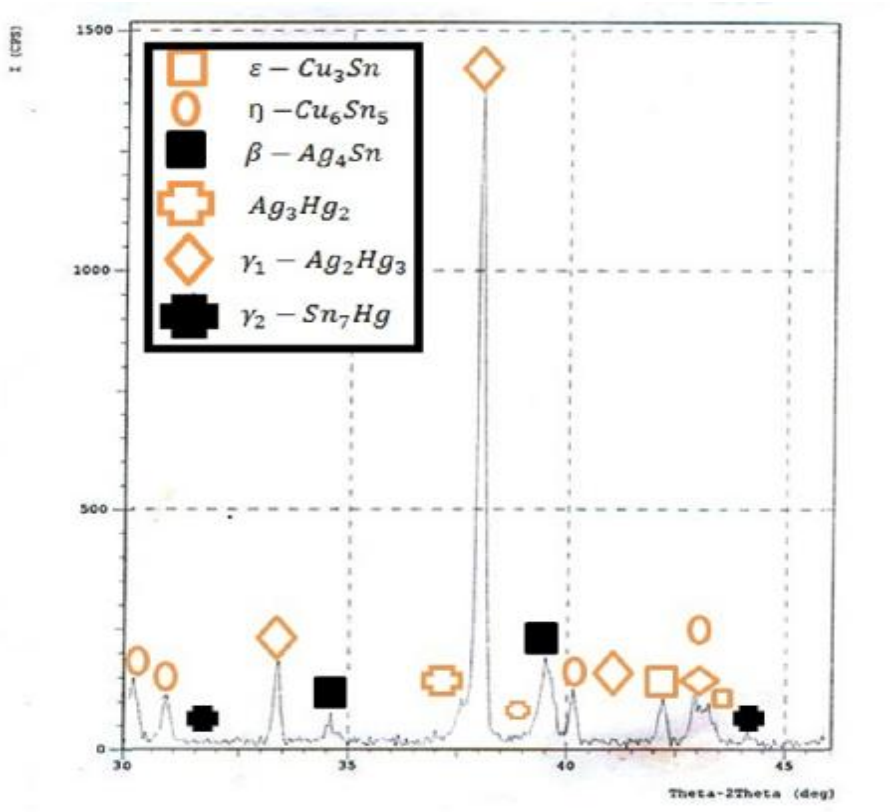
الاضعف ، وقد جاء هذا مطابقا لما اشارت اليه الكثير من المصادر بهذا الصدد.[10-14].

تعطي الاشكال (5) ← (9) صورة واضحة عن مقاومة التآكل للأطوار المتكونة في الملاغم والتي تم الحصول عليها من خلال اجراء فحوصات حيود الاشعة السينية للعينات المستخدمة في البحث وهي موضحة في الاشكال (10←14) . فعلى سبيل المثال نجد من خلال النتائج تميز الطور γ_1-Ag_2Hg_3 في جميع الملاغم ، ولكن هناك تفاوت في هذا التميز خاص بهذا الطور من ملغم الى اخر ، وهو الطور الاقوى في مقاومة الملغم للتآكل .

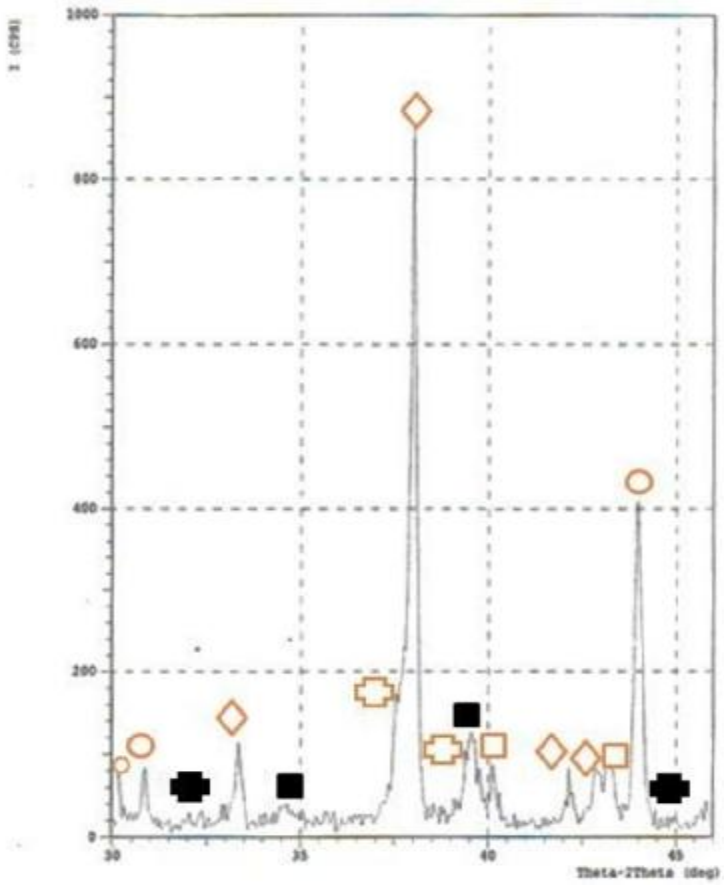
يأتي بعد ذلك الطور η-Cu_6Sn_5 ,Ɛ−Cu_3Sn الغنية بالنحاس ، وقد جاءت النتائج مقاربة لنتائج التآكل الكهروكيميائي. يأتي بعد ذلك الطور γ_2-Sn_7Hg وهو الطور الاضعف في مقاومته للتأكل ، ويأتي تسلسل الاطوار لمقاومة التآكل هذا متفقا مع عدد من الدراسات والبحوث ومنها[13,14,15,16] .

لوحظ ان الملغم SDI-2 جاء بالمرتبة الرابعة من حيث مقاومته للتآكل من الملاغم المحضرة مع انه يحتوي نسبة عالية من الفضة56% ونسبة جيدة من النحاس 15% يضاف اليها الاناديوم بنسبة 0.5% ، هذه النسب من العناصر منحتها مقاومة تآكل متفاوتة تعتمد على نسب العناصر في الملاغم ، و حل قبل الاخير والسبب في ذلك الى احتواءه على نسبة من الزنك Zn حيث سلك هذا العنصر في هذا الفحص سلوكا سلبيا ، فهو يساعد على التآكل اذا ما توفرت البيئة اللازمة لذلك وهي متوفرة بشكل جيد في هذا الفحص وهذا مطابق لما ورد في الجانب النظري. واخيرا جاءت الملغم DFL في اخر الترتيب من حيث مقاومتها للتآكل .

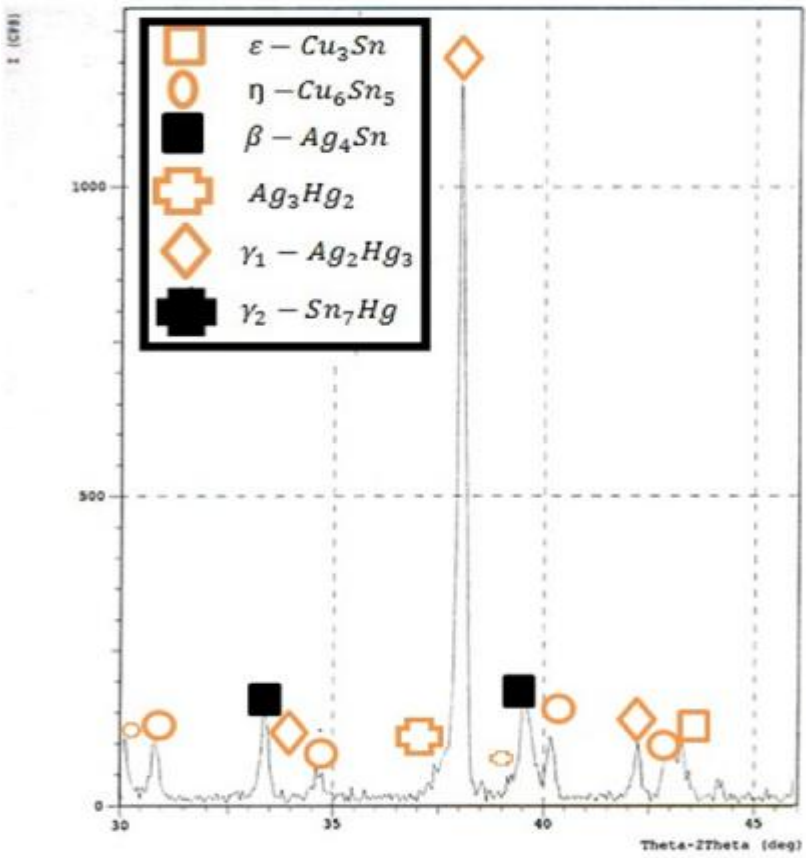
تميز اختبار مقاومة التآكل في هذا البحث عما اجري في دراسات لباحثين آخرين وذلك باحتساب معدل التآكل السنوي (mmpy) وبالتالي التقدير الدقيق للعمر الافتراضي لإمكانية صمود الملغم امام الاجهادات التي يتعرض لها داخل تجويف الفم والعوامل المساعدة على التآكل من حامضية وقاعدية لمحلول اللعاب المحيط بالملغم ، ومنه ما جاء في دراسة الباحث Daniel Mareci et.al 2010 . [17]



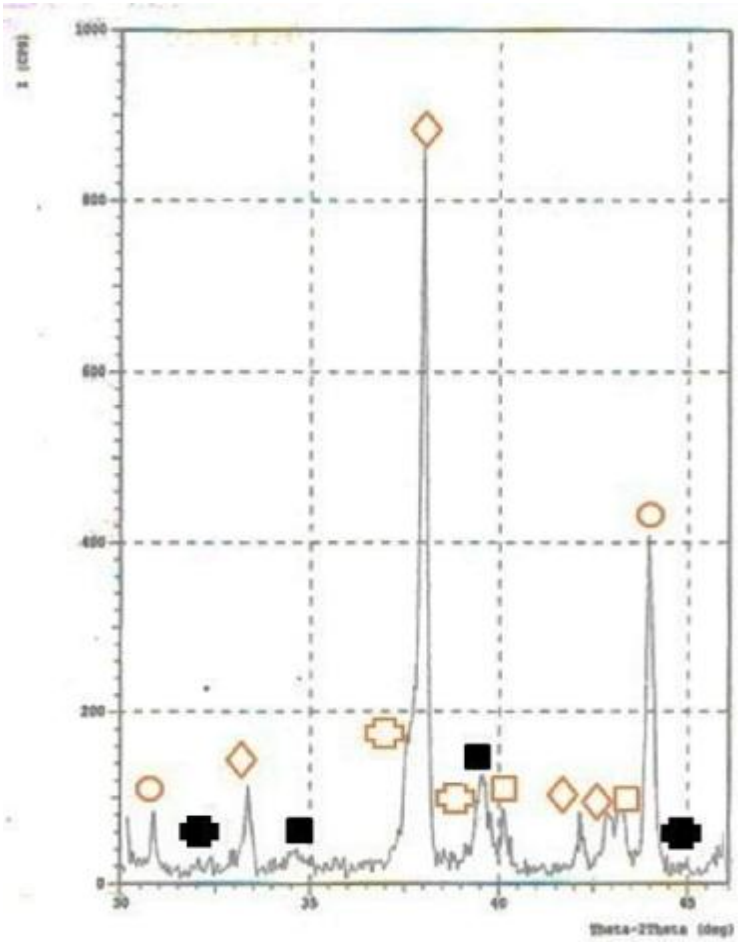
شكل (10) نتائج تحليل حيود الاشعة السينية للملغم SDI-1



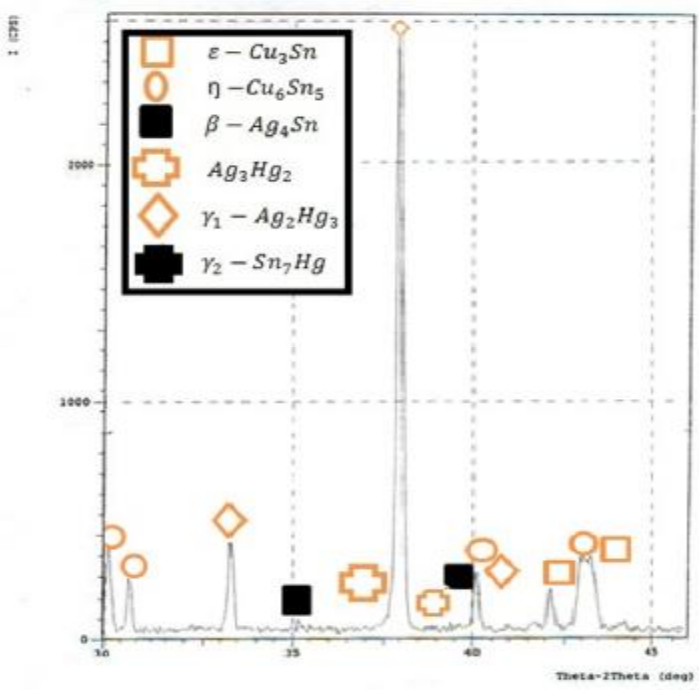
شكل (11) نتائج تحليل حيود الاشعة السينية للملغم SDI-2



شكل (12) نتائج تحليل حيود الاشعة السينية للملغم SDI-3



شكل (13) نتائج تحليل حيود الاشعة السينية للملغم Meg alloy



شكل (14) نتائج تحليل حيود الاشعة السينية للملغم DFL alloy

الاستنتاج

1- تزداد مقاومة الملاغم للتأكل بزياده محتواها من عنصر الفضة او النحاس او كلاهما .

2- تقل مقاومة الملغم للتأكل بزيادة نسبة الزنك في محتواه اكثر من الملغم الخالي منه (اي يعجل من عملية التآكل)اي ان الملغم الخالي من الزنك هو الاكثر قبول في تطبيقات الملاغم .

3- سبائك الملغم ذات الحجم الحبيبي الدقيق جدا هي الاكثر تفضيلا في الاستخدام.

المصادر

[1] R.G. craig "Restorative Dental Materials" & Mosby – year Book Inc . st . Louis , 10th ed . 1997 .

[2] ف-بيلي، "مبادى هندسة المعادن والمواد "، ترجمة حسين باقر رحمه الله ، المكتبة الوطنية بغداد،1985.

[3] صالح امين كركجي و وليد محمد صالح وطالب حسين الشريفي خواص المواد الهندسيه

[4] قحطان خلف محمد الخزرجي ، عبد الجواد محمد احمد الشريف، "التأكل- اسبابه - انواعه - طرق الحماية منه "، كلية الهندسة – جامعة بغداد، مديرية دار الكتب للطباعة والنشر- جامعة الموصل، 1988.

[5] A. Philips, "Science of dental Material" 10th ed.1997.

[6] M. B. Bever, "Encyclopedia of material science and Engineering ", vol . 2, 1986.

[7] Corrosion in URL: WWW.ucc.

[8] M.G. Fontana " Corrosion Engineering", mc-Grow Hill, 3e Ed., 1986.

G.S. Duff and E.Q. Castillo, "Development of an Artificial Saliva Solution for Studying the Corrosion Behavior of Dental Alloys", Corrosion, Vol .60, No. 6,pp.594-602,2004.

[9] G.S. Duff and E.Q. Castillo, "Development of an Artificial Saliva Solution for Studying the Corrosion Behavior of Dental Alloys", Corrosion , Vol .60, No. 6,pp.594-602,2004.

[10] G.W. Marshall and S.J. Marshall, "Microstructure of Cu-Rich Amalgam Restorations with Moderate clinical Deterioration ", J. Dent .Mat ., Vol. 3 , PP. 135-143 , 1987.

[11] D.W. Cruickshanks-Boyd , "Physical Metallurgy of Dental Amalgams , 2-Microstructure " , J .Dentistry , Vol 11, NO.1, PP .4-1-55, 1983.

[12] E.S. Duke, M.A. Cochran and M.E. Clark, "Laboratory Profiles of 30 High Cobber Amalgam Alloys", JADA, Vol. 105, PP.636-640, 1982.

[13] A . Padsurokos and L.E. Moberg, "Corrosion Behavior and Micro hardness of Three Amalgams", Scand . J. Dent. Res. , vol. 96, PP.376-383,1988.

[14] S.J. Jensen ,"Corrosion Products of Amalgam", Scand . J. Dent . Res., Vol . 90,PP. 239-242,1982.

[15] D . Brune , "Corrosion of Amalgams", Scand . J. Dent. Res, Vol .89, PP.506 -514, 1981.

[16] S . Espevik, "In vitro Corrosion of Dental Amalgams with Different Cu content", Scand .J. Dent . Res. , Vol . 85,PP. 631-636, 1977.

[17] Daniel Maresi, Igor Cretescu , Daniel Sutiman , Julia Claudia Mirza Rosca , "The Corrosion of Dental Amalgam in some Commercial Mouthwash Solutions", Review of chemical Engineering and Environmental protection, lasi, Romania , pp:443-448 , 2010.

Calculate the average yearly of electro chemical corrosion to some foreign dental amalgams using in Iraq

Khalid H. R.[1] , Aneed M. L[1]. , Rajaa S. N.[2]

[1] *Physical Department , Education College , Tikrit University , Tikrit , Iraq*

[2] *Dentist College, Tikrit University , Tikrit , Iraq*

(Received: 23 / 12 / 2012 ---- Accepted: 11 / 3 / 2013)

Abstract

In this study , five groups of high copper amalgam alloy were prepared with a ratio (11.8 - 28.6)% and they were used for teeth restoration , then , the alloys were mixed with mercury by using the amalgamation process .

According to the international specification (ANSI/ADA NO.1) , cylindrical amalgam specimens were prepared in dimensions of (2x16) mm , to be used as samples for electrochemical corrosion resistance.

The prepared amalgams have immersed in artificial saliva for one hour, and calculate the range of electrochemical corrosion in yearly by mg unit (mpy).

The corrosion resistance for amalgams was unstable, the sample SDI-3 was characterized as high resistance to corrosion by its value (1.194e-001) comparing with DFL's value (8.936e-001). Therefore the DFL was less than the other samples in resistance to corrosion.