



ICFAM-CNR

Progetto di ricerca n.4

PROPRIETA' DI SUPERFICIE ED INTERFACCIA DI METALLI E LEGHE ALLO STATO LIQUIDO

- **Responsabile scientifico :Dr.ssa Enrica RICCI**
- **Collaboratori : Alberto Passerone, Roberto Minisini, Lorenzo Nanni, Massimo Vizza, Rada Novakovic, Nicolas Basin**
- **Campo principale di interesse: Chimica Fisica delle Superfici.**
- **Altri campi: Metallurgia, Chimica - Fisica Metallurgica, Cinetica e diffusione dei gas, Spettroscopie di superficie**
- **Ricerche attuali:**
 - **Determinazione della tensione superficiale di metalli e leghe allo stato liquido sotto diversi tipi di atmosfere (vuoto, inerte, miscele tamponate);**
 - **Studi sull'effetto tensioattivo dell'ossigeno alla superficie dei metalli liquidi;**
 - **Studio teorico e sperimentale della segregazione superficiale in leghe binarie**
 - **Studio teorico termodinamico sulle isoterme di adsorbimento e sulla relatività chimica alla superficie di sistemi metallici ad alta temperatura;**
 - **Studio teorico e sperimentale della tensione interfacciale liquido - liquido e liquido-solido di sistemi metallici e loro sali;**
 - **Modelli cinetico - fluidodinamici sul meccanismo che regola lo scambio gassoso alle interfacce liquido - vapore;**
 - **Tecniche sperimentali per la determinazione automatica della tensione superficiale ed interfacciale dei sistemi metallici fusi mediante la metodica della "sessile drop";**
 - **Progettazione e messa a punto di nuove tecnologie per la determinazione della proprietà di superficie ad alta temperatura e in ultra alto vuoto;**
 - **Studi e caratterizzazione di leghe di saldatura per sistemi metallici a base d'oro;**
 - **Determinazione della bagnabilità di leghe auree su diversi materiali ceramici;**
- **Studi sull'influenza dei fenomeni dipendenti dalla gravità sulla proprietà interfacciali**

di sistemi liquido-liquido e solido-solido;

- Studi chimico fisici di leghe e metalli in microgravità. : applicazioni della diagnostica laser ultrasonica (LUD) a studi di nucleazione in sistemi metallici liquidi.

- **Campi di applicabilità**

- Progettazione e fabbricazione di Materiali Composti.
- Purificazione dei metalli.
- Crescita di monocristalli da fase fusa.
- Problematiche di Joining Metallo-Metallo e Metallo-Ceramico.
- Ind. Elettrica
- Ind. Meccanico-Metallurgica
- Oreficeria
- Biotecnologiche-Odontotecnica.

- **Progetti di ricerca**

- Contratto CNR-ASI (Agenzia Spaziale Italiana)
- CNR- P.F.P.R.O.Art (Programma di ricerca a sostegno dell' artigianato Orafo)
- Contratto CNR ICFAM -CEZUS (Ugine,Francia)

- **Collaborazioni in atto con altri centri di ricerca:**

- Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgique (LTPCM-ENSEEG) Grenoble, France
- Centre de Recherches de CEZUS (Compagnie Européenne du Zirconium Ugine Savoie) France
- Istituto di Scienze e tecnologie dell'Ingegneria Chimica - Università di Genova
- Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica - Politecnico di Torino
- Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, sezione di chimica Metallurgica, Università di Genova
- Dipartimento di Ingegneria Biofisica ed Elettronica - Università di Genova
- Dipartimento di Meccanica e Automatica, Università di Roma 3-Roma
- TEMPE-CNR , Milano
- ICMAT-CNR, Roma
- Istituto Italiano della Saldatura ,Genova

ATTENZIONE - OSSERVAZIONE CRITICA 2001 (Rosario Muto)

Da diverso tempo non si fa altro che parlare nelle diverse relazioni scientifiche dei fenomeni riguardo l'utilizzo delle leghe metalliche, certo è che esiste una grande confusione.

Comunque, continuo a ricordare che fatti come il potenziale elettrochimico anche a valori bassi causa effetti negativi indesiderati, come anche gli ossidi di passivazione e di protezione delle leghe il potenziale elettrochimico nelle leghe metalliche interagisce con il potenziale elettrochimico del nostro organismo causando patologie gravi.

Perché continua ad esistere questa confusione? Quando su l'argomento trattato parlano testi scientifici che trattano la questione in maniera molto chiara? Non sarà mica una questione di interessi?

Attenzione stiamo parlando della nostra salute !

IL
DENTISTA
MODERNO

Settembre 1996, anno XIV numero 7

Corrosione delle leghe dentali

- Pier Luigi Foglio Bonda
- Corrado Paganelli*

Università degli Studi di Pisa Corso di Laurea in Odontoiatria e Protesi dentaria
Presidente professor M. Marucci Cattedra di Patologia Speciale Odontostomatologia
Titolare professor P. L. Foglio Bonda

*Università degli Studi di Brescia Clinica Odontoiatrica Direttore professor P. L. Sapelli

Qualunque tipo di lega, posta nel cavo orale, non dovrebbe indurre fenomeni corrosivi che oltre a causare problemi di funzionalità ed estetica del manufatto protesico, potrebbero determinare un'incompatibilità biologica locale ed una tossicità sistematica.

La corrosione può essere definita come un graduale deterioramento di un materiale a opera di agenti esterni di natura chimica, fisica o biologica. Dal punto di vista metallurgico può essere definito come un fenomeno di distruzione della superficie di un metallo, con perdita di sostanza, in seguito alla trasformazione in ossidi metallici.

La corrosione non interessa solo la porzione più superficiale del metallo, ma si approfondisce all'interno alterandone la struttura e quindi le caratteristiche meccaniche cioè la differenza dal tarnish o discolorazione elettrochimica che consiste in un'alterazione della lucentezza del metallo in seguito alla formazione di piccoli strati di ossidi, solfuri o cloruri senza l'interessamento degli strati profondi. È da ricordare però che spesso il tarnish precede il fenomeno elettrocorrosivo in quanto sull'interfaccia metallo-deposito le sostanze chimiche aggressive possono agire indisturbate e dare luogo alla formazione di elettrocorrosione,.

La corrosione nel cavo orale viene facilitata dall'ambiente umido, quindi dall'elevata concentrazione di ossigeno e cloruri, dal pH e dalla temperatura che non sono costanti, dalla presenza di flora batterica, di placca, di tartaro e di residui alimentari.

La corrosione può presentarsi in forma generalizzata e uniforme sulla superficie del metallo, oppure in forma localizzata, in questo caso parleremo di <<pitting corrosion>> o di <<crevice corrosion>>.

La pitting corrosion, altrimenti detta << corrosion par figures o corrosion per vaiolatura>>, è caratterizzata dalla presenza di piccole depressioni crateriformi ed è tipica dei metalli passivabili, in cui si ha rottura della pellicola dell'ossido di passivazione.

La crevice corrosion, altrimenti definita cavernosa, interstiziale, in fessura o sotto deposito, si può manifestare quando la superficie metallica presenta delle schermature come avviene tipicamente in ambito ortodontico.

In base a una classificazione basata sulla visibilità, la corrosione può essere distinta in macroscopica e in microscopica; quest'ultima, a seconda della localizzazione all'interno della struttura, viene classificata intercristallina o intergranulare oppure intracristallina o intragranulare.

La corrosione macroscopica può assumere diverse morfologie; tra quelle più frequentemente riscontrabili ricordiamo quelle a punta di spillo, a cratere, a caverna e a forma di pustola.

In relazione all'ambiente in cui si verifica, la corrosione viene distinta in:

- **corrosione in ambiente secco: qualora avvenga in presenza di una atmosfera gassosa con formazione di composti chimici quali ossidi e solfuri;**
- **corrosione in ambiente umido: qualora avvenga in presenza di liquidi, vapori saturi o atmosfere umide in seguito a reazioni di tipo chimico ed elettrochimico.**

La classificazione dei fenomeni corrosivi più correntemente utilizzata è quella basata sul meccanismo con cui si genera, per cui si distingue:

- corrosione chimica;
- corrosione elettrochimica;
- corrosione in ambito biologico;

Corrosione chimica

La corrosione chimica avviene per azione diretta di sostanze chimiche molto aggressive quali ossigeno, vapore acqueo, acidi e basi che inducono la formazione, sui metalli e sulle leghe, di strati superficiali facilmente asportabili di ossidi, solfuri e nitrati; ciò determina una riduzione della resistenza del materiale alla corrosione in profondità. Nel cavo orale sono possibili modesti fenomeni di corrosione chimica, spesso accompagnati dai più imponenti fenomeni elettrochimici. La corrosione chimica avviene soprattutto a opera dello zolfo, contenuto in alcuni alimenti quali uova, prezzemolo, frutta secca, farina ecc., e dell'idrogeno solforato presente negli insaccati a lunga conservazione, che, avendo una grande affinità per argento, mercurio e rame, portano alla formazione di solfuri sulla superficie di questi metalli. Nel cavo orale possono essere presenti altri composti particolarmente aggressivi di natura esogena o derivati dal metabolismo dei microrganismi quali cloro, acido acetico, acido fosforico e acido lattico.

Corrosione elettrochimica

La corrosione elettrochimica si verifica quando due metalli diversi sono a contatto o immersi in una soluzione salina, creando così una cella elettrolitica o pila galvanica.

Il fenomeno avviene poiché i metalli con basso potenziale di ionizzazione, avendo gli elettroni del guscio esterno debolmente legati, e quindi estremamente mobili, possono cederli al metallo con cui sono a contatto o alla soluzione salina in cui sono contenuti, con successiva formazione di cationi.

La corrosione elettrochimica può innescarsi anche quando si formano celle di concentrazione o quando si verificano gradienti di sollecitazione meccanica sulla travata metallica.

Durante la corrosione elettrochimica si evidenzia lo scioglimento dei metalli nella soluzione elettrolitica; infatti, è noto che un metallo messo in una soluzione salina, cioè in grado di condurre elettricità, si scioglie liberando cationi metallici ed elettroni, secondo la seguente reazione



L'elettrocorrosione è un processo di ossido-riduzione con formazione di idrossili metallici secondo la seguente reazione :



in cui l'ossidazione avviene all'anodo e la riduzione al catodo.

La reazione di corrosione è costituita da due fasi ben distinte: la prima fase consta dell'assorbimento di elettroni, mentre la seconda è costituita dal rilascio degli stessi da parte dei componenti metallici, per cui risulta evidente la diretta proporzionalità che esiste tra la nobiltà di un metallo e la sua scarsa tendenza alla corrosione elettrochimica; infatti, in una cella elettrolitica contenente due metalli diversi si corrode il metallo meno nobile, cioè quello che possiede il potenziale d'elettrodo inferiore.

Il potenziale d'elettrodo è sinonimo di potenziale normale di ossidazione, cioè la differenza di potenziale che si deve applicare affinché il metallo si sciolga in soluzione liberando cationi ed elettroni; viene calcolato prendendo come riferimento il potenziale normale d'ossidazione dell'idrogeno e conferendo arbitrariamente a quest'ultimo il valore di 0 volt.

ATTENZIONE - OSSERVAZIONE E CRITICA (Rosario Muto)

In questa parte del discorso l'autore confonde la realtà dei fatti conosciuti,

La reattività, la nobiltà e il potenziale elettrico dei metalli sono correlati da strette relazioni: infatti, più il potenziale elettrico è elevato, come nel caso dell'oro (+ 1,50) più la nobiltà è elevata e la reattività è minima; (grande confusione) viceversa con un potenziale elettrico minimo, come nel caso dell'alluminio (- 1,70), la nobiltà è minima e la reattività è massima; il cromo anche se possiede un basso potenziale elettrico (-0,56) presenta, d'altra parte, una scarsa tendenza a farsi corrodere e per questo viene utilizzato in molte leghe, per esempio acciai e stellite, in quanto riduce sensibilmente i fenomeni corrosivi.

Il fenomeno è facilmente comprensibile considerando che il cromo e altri metalli comuni, ossidandosi, creano uno strato protettivo con un potenziale di elettrodo maggiore del cromo stesso e, quindi, più difficilmente asportabile e ossidabile. Questo fenomeno assume il nome di passivazione e riguarda soprattutto alluminio, cromo e rame.

Ricapitolando, se due metalli diversi vengono posti in una soluzione elettrolitica, il metallo meno nobile, con il potenziale di elettrodo più negativo, fungerà da anodo e si corroderà cedendo cationi ed elettroni alla soluzione; il metallo più nobile, che possiede il potenziale di elettrodo più positivo, fungerà da catodo e acquisterà dalla soluzione i cationi metallici dell'anodo; di conseguenza se all'anodo avviene la corrosione, al catodo si instaurano fenomeni di deposizione.

La tendenza di un metallo a corrodersi è influenzata dalla concentrazione salina di quel metallo nella soluzione elettrolitica: tanto più la soluzione è satura, tanto meno il metallo si corroderà inoltre, la velocità dell'elettrocorrosione è direttamente proporzionale anche alla temperatura e all'turbolenza dell'elettrolita, ciò è dovuto all'aumento della velocità dei moti browniani diffusionali e del passaggio di elettroni dal metallo alle specie aggressive.

Nel cavo orale possono instaurarsi fenomeni elettrocorrosivi in presenza di polimetallismo, cioè la contemporanea presenza di metalli differenti come una lega aurea e un amalgama. L'amalgama funge da anodo corrodendosi, la lega aurea funge da catodo e su di essa si depositano i cationi di mercurio, stagno, rame e argento; il fenomeno non verrà interrotto dalla saturazione della saliva, poiché quest'ultima viene continuamente rimossa dai pasti, dall'igiene orale e soprattutto dalle deglutizioni.

Classificazione della corrosione elettrochimica

In odontoiatria si verificano numerose situazioni nelle quali i fenomeni elettrocorrosivi vengono facilitati e sono riconducibili a tre grandi gruppi che determinano la classificazione dei fenomeni corrosivi nel cavo orale; infatti, l'elettrocorrosione può essere dovuta a:

- eterogenità della fase solida (celle bimetalliche);
- eterogenità della fase liquida (celle di concentrazione);
- differenza di sollecitazione meccaniche sulla travata metallica.

Difficilmente tali meccanismi agiscono in modo autonomo, ma, solitamente, si verificano simultaneamente, peggiorando ulteriormente la situazione.

Eterogenità della fase solida

Con tale definizione si intende quel fenomeno elettrocorrosivo che si verifica quando si è in presenza di polimetallismo; le celle bimetalliche risultano dall'accoppiamento di metalli o leghe aventi potenziali elettrochimici diversi.

La corrosione è direttamente proporzionale al rapporto tra la superficie catodica e quella anodica: più piccola è la superficie anodica, più veloce è il fenomeno elettrocorrosivo.

Il polimetallismo si può verificare in diversi casi:

- Presenza contemporanea, nel cavo orale, di un intarsio, una corona o un ponte in lega aurea e di un'otturazione in amalgama. In questo caso si verificherà la corrosione dell'amalgama e la deposizione sulla lega aurea.

E' stato valutato che tale fenomeno genera una corrente elettrica avente un'intensità 0,5- 1 μ A e una differenza di potenziale di circa 500 mV.

La corrosione è maggiore se i due restauri sono situati su denti antagonisti e perciò spesso in contatto. (grande confusione)

- **Presenza di due o più corone saldate tra loro: la lega d'apporto per Saldatura presenta, necessariamente, una composizione diversa, in quanto deve essere più bassofondente rispetto alla lega utilizzata per la costruzione delle corone. In generale, le leghe d'apporto per saldatura sono meno nobili e, quindi, saranno queste ultime a fungere da anodo, con relativa ossidazione, e le corone metalliche da catodo, con riduzione e deposizione. Si sottolinea che tale fenomeno elettrocorrosivo si può verificare anche a livello di un singolo manufatto protesico.**
- **Presenza, nel cavo orale, di una lega eutettica, cioè costituita da grani di una o più soluzioni solide, di una lega con un componente metallico insolubile allo stato solido o di una lega contenente un composto intermetallico. In questi casi, le fasi metalliche sono unite nella stessa struttura, ma ciò non comporta alcuna variazione nei fenomeni elettrocorrosivi e si parlerà di elettrocorrosione selettiva con dissoluzione delle fasi più anodiche. Una particolare forma di corrosione selettiva è quella intergranulare, quando la lega è costituita di grani di soluzioni solide con precipitati al bordo dei grani, presentando un comportamento anodico al bordo e un comportamento catodico all'interno dei grani stessi.**
- **Presenza di impurità nella lega: le impurità, che generalmente si collocano alla periferia dei grani costituenti la lega, possiedono, di solito, un potenziale di elettrodo molto negativo e, quindi, fungeranno da anodo, mentre la porzione centrale del grano, che solitamente è priva di impurità, fungerà da catodo. Si parlerà di elettrocorrosione intergranulare.**

Eterogeneità della fase liquida

Questo tipo di corrosione è dovuto a gradienti di concentrazione che si riscontrano nei costituenti liquidi, quali la saliva in cui il gradiente di concentrazione dell'ossigeno risulta preponderante rispetto ai gradienti di concentrazione di altri soluti salivari: nelle zone in cui tale gas ha una concentrazione ridotta potranno verificarsi più facilmente fenomeni elettrocorrosivi dovuti a una differente concentrazione degli elettroliti e dell'ossigeno.

Si ha una concentrazione ridotta di ossigeno nei punti di contatto, nei solchi e fosse molto accentuate, in presenza di porosità e ruvidità sulla superficie del metallo, in porzioni sottogengivali, nelle zone dove regolarmente si inserisce del cibo che difficilmente può essere rimosso e nelle zone ricoperte da placca e tartaro. In questi casi, laddove è minore la concentrazione di ossigeno, si forma un anodo con ossidazione, corrosione e liberazione di cationi che si depongono al catodo, vale a dire ove la concentrazione di ossigeno è maggiore.

Differenza di sollecitazioni meccaniche sulla travata Metallica

Tale fenomeno induce un'eterogeneità della fase liquida; infatti nelle zone con imponenti carichi masticatori si possono verificare fenomeni elettrocorrosivi. In questo caso, l'anodo risulterà essere la zona sollecitata, mentre il catodo sarà costituito dalle zone non sottoposte ai carichi masticatori; una situazione soggetta a peggiorare, da un punto di vista meccanico, per la contemporanea presenza di sollecitazioni e di fenomeni corrosivi; le stesse considerazioni valgono anche per le protesi mobili scheletrate: le continue inserzioni e disinserzioni dal cavo orale della protesi comportano elevate sollecitazioni meccaniche a livello dei ganci ritentivi o degli attacchi di precisione; inoltre, l'elettrocorrosione si verifica maggiormente sulle leghe che hanno subito una deformazione plastica a freddo o soggette a fatica.

Corrosione in ambito biologico

La corrosione biologica è un tipo di corrosione chimica dovuta all'intervento di enzimi, perossidi, proteine, prodotti del metabolismo dell'ospite e cataboliti dei microrganismi presenti nel cavo orale quali anidride solforosa e acido lattico, sostanze in grado di attaccare e di ossidare le leghe presenti nel cavo orale.

Condizioni locali quali una scarsa igiene orale sono particolarmente importanti nella genesi di tali fenomeni perché comportano l'accumulo di placca e tartaro, al di sotto dei quali le sostanze biochimiche sopracitate possono agire indisturbate ossidando e corrodendo le travate e i restauri metallici.

Corrosione localizzata

(Grande confusione)

Esistono dei metalli come il cromo e l'alluminio che formano ossidi superficiali molto compatti e difficilmente asportabili: in questo caso la corrosione in profondità sarà impossibile. Il fenomeno descritto prende il nome di << passivazione >>.

Le leghe contenenti metalli passivabili sono quindi maggiormente resistenti alla corrosione rispetto alle leghe prive di tali elementi, tuttavia il fenomeno può divenire imponente allorquando, in una piccola porzione della superficie metallica, il film di ossido protettivo venga asportato in seguito ad abrasioni di natura meccanica.

La corrosione localizzata si manifesta solitamente sui materiali che operano in condizioni di passività.

La corrosione in fessura e quella per vaiolatura rappresentano le due principali forme di attacco a cui possono essere sottoposte le leghe non nobili odontoiatriche durante la loro messa in opera nel cavo orale.

Grande confusione

Gli elementi descritti sono tossici, soprattutto gli ossidi definiti passivabili (ossidi protettivi per la lega)

Corrosione in fessura

La corrosione in fessura, o corrosione cavernosa o crevice corrosion, consiste in una forma di attacco localizzato, causato dalla penetrazione di un ambiente aggressivo in interstizi che possono formare nelle zone schermate delle superfici dei materiali suscettibili di passivarsi. Gli interstizi che provocano la corrosione sono molto sottili, normalmente di dimensioni comprese tra 0,025 e 0,1 mm e possono essere generati:

- dalla particolare conformazione dei manufatti protesici (intagli, saldature, porosità, difetti di finitura, errate morfologiche ecc.);
- da assemblaggi metallo-metallo o metallo-non metallo;
- dalla precipitazione di prodotti di corrosione;
- dalla presenza di corpi estranei.

Tra la zona esterna e quella schermata si verificano condizioni di aerazione differenziale, nonché variazioni della composizione della soluzione aggressiva, quali aumento di cloruri e diminuzione del pH, che determinano un attacco corrosivo localizzato nella zona schermata.

Tale tipo di corrosione è di gran lunga il più diffuso nelle apparecchiature ortodontiche, dove i siti di innesco sono costituiti, per la stragrande maggioranza, dagli accoppiamenti tra i bracket e i fili, tra la superficie del dente e l'area del bracket a esso adesa e al di sotto delle bande.

Corrosione per vaiolatura

(confusione)

La corrosione per vaiolatura o pitting corrosion è una forma di corrosione localizzata che si può manifestare qualora il film di ossido, che determina la passività della lega, si perfora localmente per azione di specifici anioni quali i cloruri.

In tali zone la corrosione può procedere velocemente, con formazione di tipiche cavità a caverna o a punta di spillo, mentre il materiale nelle altre zone non si corrode.

Condizione necessaria all'insorgenza di pitting corrosion su un materiale attivo-passivo in presenza di cloroioni è che il potere ossidante dell'ambiente aggressivo sia tale che il potenziale di corrosione del metallo superi il suo potenziale di rottura.

Tale condizione si verifica per le leghe prive di molibdeno. L'aggiunta alle leghe al Ni-Cr di 1,5-3% di molibdeno aumenta il potenziale di rottura della lega portandolo a valori superiori, anche se di poco, a quelli del potenziale di corrosione. Peraltro, anche le leghe contenenti molibdeno possono, in casi abbastanza rari, essere interessate da pitting corrosion per l'intervento di altri fattori che diminuiscono il potenziale di rottura del materiale, come può avvenire per alterazione superficiale del film protettivo causato da un incrudimento della superficie stessa del metallo o per inclusioni affioranti.

Corrosione di leghe passivabili

(confusione, tutte le leghe che ossidano o che passivano sono tossiche)

Il fenomeno della passivazione interessa gli acciai e le leghe al cromo-cobalto-nichel; tali leghe sono utilizzate sia in protesi, per ricostruzioni fisse o mobili, sia in ortodonzia.

Sono leghe pressochè inalterabili nell'ambiente orale, in virtù del fatto che si ricoprono superficialmente di un sottilissimo strato protettivo di ossido.

La resistenza alla corrosione di queste leghe non è dovuta a una maggiore capacità della di trattenere elettroni rispetto ai componenti di base, ma alla possibilità, mediante il film passivante, di essere impermeabile alla diffusione degli ioni (figura 13).

Le leghe passivabili essendo protette, in condizioni normali, dal loro film di passività non subiscono una corrosione generalizzata; tuttavia, possono subire attacchi localizzati per rottura locale dello strato di ossido a seguito di particolari condizioni ambientali o per rottura meccanica dello stesso.

Per capire il meccanismo che sostiene questo tipo di corrosione si immagini che su una superficie uniformemente passiva si apra un difetto: la velocità di dissoluzione della piccola area di metallo nudo è elevata, perché sostenuta da tutta la superficie circostante, dalla quale vengono assorbiti elettroni delle varie sostanze aggressive. Si viene cioè a creare una piccola zona anodica a contatto con una grande superficie catodica, costituita dal restante metallo.

L'eccesso di carica positiva viene eliminato attraverso la piccola area scoperta, con successiva dissoluzione di ioni Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ; Mo^{4+} ; in quest'area si raggiunge facilmente la velocità critica di corrosione, che permette la formazione degli ossidi di cromo e molibdeno e assicura la chiusura del difetto.

In presenza di cloruri la riparazione del difetto è, invece, fortemente ostacolata; in tale situazione, la notevole quantità di cariche positive concentrate nel liquido contenuto nel difetto richiama eventuali ioni cloruri presenti nella zona circostante, che si accumulano in corrispondenza del difetto stesso.

I cloruri della saliva o delle pastiche per la pulizia di protesi e apparecchi si adsorbono preferenzialmente sulla superficie nuda della lega, a scapito delle molecole di acqua: questa nuova struttura dell'interfaccia impedisce la formazione degli ossidi a immediato contatto con la superficie del metallo e quindi la ripassivazione risulta ostacolata. Il difetto originale, non ripassivato, si accresce uniformemente nello spessore del materiale, richiamando ulteriori quantità di cloruri e senza alcuna possibilità di formazione di ossidi; inoltre, il liquido all'interno della cavità è acido, per effetto di reazioni di idrolisi dello ione Cr^{3+} o Fe^{2+} , per cui limita ulteriormente la ripassivazione.

D'altra parte, nella zona attaccata, l'ossigeno non riesce a penetrare perché la sua solubilità è depressa dagli aumenti di concentrazione che vi si producono e la diffusione è ostacolata dalla geometria stessa dell'attacco; pertanto l'ossigeno si riduce alle superfici circostanti la zona attaccata, che vengono così a fornire l'area catodica. Tale riduzione, a sua volta, produce un'alcalinizzazione locale che contribuisce al mantenimento su queste aree di condizioni di passività. Da qui la morfologia particolare di questa forma di corrosione che non si estende superficialmente, ma solo in profondità.

L'ambiente che si viene a formare all'interno dei <<pit>> di corrosione è caratterizzato da una composizione completamente diversa rispetto a quella media dell'ambiente aggressivo per presenza di cloruri e di idrogenioni in tenori molto più elevati e per assenza di ossigeno: si parla quindi di <<celle occluse>> (occluded cells) o di <<regioni a geometria costretta>>.

La velocità di dissoluzione di un metallo aumenta in presenza di deformazioni plastiche, dato che la microstruttura della superficie è caratterizzata dalla presenza di atomi in diverse posizioni reticolari, caratterizzate da minore energia di legame, per cui gli atomi che le occupano si ionizzano ed entrano nel liquido con maggiore facilità .

Il numero di questi atomi <<labili>> aumenta al crescere della deformazione e di pari passo aumenta la velocità di dissoluzione.

Quando una cavità in accrescimento penetra in una regione di metallo tensionato meccanicamente, si producono deformazioni plastiche in zone limitate: queste zone, rappresentate dalle asperità più pronunciate del pit di corrosione, diventano sede di discioglimento accelerato.

Il fenomeno, una volta iniziato, prosegue finché permangono tensioni Meccaniche: il pit può, quindi, degenerare in una o più fratture, cricche più o meno ramificate a seconda del livello di sollecitazione: si parla quindi di Tensocorrosione .

La condizione di passività può venir meno qualora siano presenti fattori in grado di rompere localmente il film di ossido quali: abrasione meccanica del film di passività, correlata alla masticazione o amovimenti di pulizia;

adsorbimento di cloruri sull'ossido protettivo con successiva penetrazione, tensionamento e rottura meccanica del film, con effetto maggiore quanto più elevate sono la carica positiva del metallo e la temperatura;

irregolarità superficiali, come spigoli e rigature che sono zone preferenziali per la localizzazione di difetti;

discioglimento localizzato del film protettivo nei punti a minor contenuto in cromo, come può avvenire in zone di minor resistenza intrinseca dell'ossido, a seguito per esempio di operazioni di saldobrasatura e, quindi, formazione dell'ossido a temperature elevate;

inclusioni affioranti: in questo caso l'ossido protettivo è incompleto e, quando l'inclusione si dissolve, affiora il sottostante metallo nudo;

impoverito di cromo lungo i bordi dei cristalli, scarsa formazione di ossido superficiale o scarso contenuto in cromo del film di passivazione. Tale condizione si crea per effetto della partecipazione intercristallina dei carburi di cromo dovuta al riscaldamento a 500-800 °C, per la sensibilizzazione degli acciai inossidabili.

Anche se il film di passività viene localmente rotto, a seguito di una delle cause sopracitate, in mancanza di particolari condizioni, in grado di sostenere nel tempo il fenomeno di corrosione così innescato, il film tenderebbe tuttavia a riformarsi. Infatti, al momento dell'apertura di un difetto nel film protettivo inizia un processo di concentrazione di cloruri, responsabile della mancata ricostruzione dell'ossido. Questa situazione è disturbata dal movimento del liquido, che tende a distruggere l'accumulo di cloruri, tanto più quanto più elevata è la turbolenza.

Al contrario, tutte le condizioni che determinano stagnazione del liquido favoriscono la crescita dei difetti, tra queste si ricordano:

- schermatura della superficie;
- liquido stagnante contenente cloruri;
- difetti superficiali o interstizi;
- incrostazioni porose quali tartaro, placca, corpi estranei ecc.
- Manifestazioni locali e sistematiche indotte dalla corrosione

Qualunque tipo di lega, sia essa nobile o non nobile, posta nel cavo orale, non deve dare in alcun modo di problemi di corrosione chimica o elettrochimica o biologica in quanto, oltre a comportare problemi di funzionalità ed estetica del manufatto protesico potrebbe determinare un'incompatibilità biologica locale e tossicità sistemica dell'organismo; infatti, oltre a indebolire la strutture metalliche presenti nel cavo orale, il fenomeno elettrocorrosivo può dare origine a spiacevoli effetti locali e generali.

Tra gli effetti locali vanno annoverati il bruciore, il sapore metallico, le aftosi, le glossiti, le stomatiti, il lichen ruber planus, le leucoplasie, la xerostomia e le ulcerazioni; si ricorda che Banoczy già negli anni cinquanta, introdusse il termine di <<lesioni bianche elettro galvaniche>> per indicare le lesioni leucoplastiche e il lichen ruber planus, associati alla presenza di restauri metallici nel cavo orale.

Tra gli effetti a livello dentale va ricordato lo shock elettrico pulpale, caratterizzato da un tipico dolore che può apparire a livello di un elemento dentale portatore di un manufatto metallico, generalmente un amalgama, qualora giunga a contatto di un altro manufatto metallico sia esogeno sia endogeno.

Alcuni autori hanno supposto che l'elettro galvanismo potesse essere causa anche di processi cariosi, dato il frequente riscontro di patologie cariose sulle pareti dentali che sono a contatto con ricostruzioni metalliche; tali fenomeni potrebbero essere attribuibili a una diminuzione locale del pH, a seguito dell'elettro galvanismo, attorno al manufatto metallico che funge da elettrodo negativo.

Comunque, tra i segni soggettivi più frequentemente riferiti a livello del cavo orale nei casi di elettro galvanismo ricordiamo:

- **gusto metallico, che generalmente appare dopo l'inserimento di un amalgama o di una lega vile verosimilmente imputabile alla liberazione degli ioni metallici meno nobili. Tale disturbo viene rilevato più frequentemente al mattino al risveglio e può scomparire completamente con il tempo o lasciare una sensazione di fastidio;**
- **sensazione di bruciore, formicolio e prurito a livello buccale e, in particolare, sul bordo della lingua e sulle guance a contatto con i manufatti metallici;**
- **sensibilità o dolore dentale;**
- **alitosi;**
- **ipertrofia e ipersensibilità papille linguali;**
- **iperscialorrea, fastidio e irritazione a livello orale;**
- **dolori similnevralgici lungo le branche del trigemino.**

A livello obiettivo si riscontrano decolorazione e alterazione dei manufatti metallici e, talora, dissoluzione dei cementi dentali, specie di quelli con elevate concentrazione di zinco

Tra gli effetti generali o sistemici vanno annoverate delle manifestazioni, che possono interessare diverse parti del corpo e numerose branche specialistiche; tra queste si ricordano; allergie, eczemi, dermatiti, disturbi oftalmici, alterazioni dei valori ematici, patologie gastroenteriche riguardanti l'assorbimento e neoplasie benigne o maligne.

Diverse sono state le ipotesi patogenetiche degli effetti locali e sistemici dell'elettro galvanismo, tra cui si ricordano: modificazione del pH, aumento della temperatura e irritazione cronica dei tessuti per il passaggio di corrente elettrica, alterazioni tissutali indotte dagli ioni metallici prodotti dalla corrosione, allergie ai metalli liberati, stimolazione simpatica e parasimpatica ecc.

Si ricorda comunque che, prima di imputare un'etiologia elettro galvanica alle patologie e ai sintomi sopra riportati, è necessario escludere a priori ogni altra causa eziopatogenetica e che la conferma diagnostica si avrà solamente dopo che la sintomatologia è scomparsa, previa eliminazione delle cause dell'elettro galvanismo.

Revisione della letteratura

Il requisito principale richiesto per le leghe d'uso odontoiatrico è che esse non debbano essere corrodere nella cavità orale né dar luogo al tarnish.

Infatti, la perdita di metallo causata dalla corrosione indebolisce la struttura e, aumentano la rugosità, favorisce la formazione della placca batterica e l'irritazione gengivale; inoltre, la liberazione di ioni metallici può indurre fenomeni tossico-allergici locali e sistemici.

Per ciò che riguarda il fenomeno del tarnish, molti autori sono concordi nel correlare l'incremento del tarnish al decremento in nobiltà delle leghe, in particolare, quando il contenuto di metallo nobile nella lega scende sotto il 65% oppure qualora nella lega sia presente un'elevata percentuale di argento; per conto, leghe palladiate, nonostante la loro bassa nobiltà, non sono particolarmente sensibile al tarnish.

Attenzione attualmente il problema è risolto con l'utilizzo del protocollo TTSV.GEL su leghe con caratteristiche oro 40% e 50% con palladio, argento ecc. migliorandone di molto le caratteristiche tecniche.

La nobiltà sembra essere l'unico determinante della resistenza al tarnish; infatti, anche le leghe auree che presentano una struttura dentritica possono dar luogo a segregazioni o separazioni intercristalline con un aumento della suscettibilità nei confronti dei fenomeni elettrocorrosivi e del tarnish.

Il tarnish è una pigmentazione della lega su base elettrochimica ed è spesso dovuto alla formazione di solfuri superficiali: è stato noto che anche le leghe auree, dopo un'immersione di due ore in solfuro d'ammonio, si pigmentano e all'analisi metallografica sono state rilevate concentrazioni elevate di solfuri nella parte superficiale del provino metallico.

Nelle leghe auree i metalli più soggetti al tarnish e all'elettrocorrosione risultano essere il rame e l'argento, mentre oro, platino e palladio non vengono ossidati né dall'ossigeno né dallo zolfo.

Attenzione (gli unici elementi negativi in una lega preziosa sono rame e cobalto)

I processi corrosivi che hanno luogo sui materiali utilizzati sia per restauri protesici sia per otturazioni, presenti nel cavo orale, possono venire esaltati dalla presenza di metalli di natura diversa. Tale attivazione dipende innanzitutto da fattori termodinamici identificabili nelle differenze di potenziale che si stabiliscono tra i metalli stessi, posti in cortocircuito, per continuità durante l'occlusione, nell'ambiente salivare.

Tanto maggiori saranno tali differenze, tanto più probabile sarà la soluzione elettrochimica del metallo saranno meno nobile, con il duplice effetto della produzione di correnti galvaniche e della liberazione di ioni metallici 52, 68, 69, 89, 125.

Le sperimentazioni in vitro di Vernole e coll.; in saliva artificiale e mediante strumentazione elettrochimica di base, evidenziarono che la corrente di corrosione della lega Ni-Cr per ceramica Microbond aveva un valore di 1,83 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dopo 48 ore; accoppiata con una lega nobile, tale valore aumentava fino a 28 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Inoltre, questi autori rilevarono che la corrente di corrosione anodica dell'amalgama Dispersalloy, pari a 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ in condizioni basali, quando fu accoppiata con una lega d'oro Orion WX aumentò a 320 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, con un incremento quindi di circa il 30%.

Gli stessi autori hanno, inoltre, dimostrato una variabilità nella modalità di corrosione utilizzando leghe odontoiatriche diverse, ma mantenendo costante l'elettrolita usato come agente aggressivo: si è potuto così evidenziare che nell'amalgama Dispersalloy (non g 2) la corrosione era generalizzata su tutta la superficie, nella lega non nobile Microbond (Ni-Cr) la corrosione era soprattutto per vaiolatura (pitting corrosion), mentre nella lega aurea Orion WX si notò l'assenza di fenomeni elettrocorrosivi, eccettuate le zone in cui sono stati rilevati grani segregati di giallo puro.

Non sono stati riscontrati apprezzabili fenomeni elettrocorrosivi tra leghe al nichel-cromo, utilizzate per la fusione di elementi dentali, e leghe auree utilizzate per la saldatura di questi; probabilmente l'assenza di correnti galvaniche è dovuta al fatto che leghe al nichel-cromo presentano un elevato grado di passivazione. **Attenzione (questa dichiarazione è totalmente falsa)**

Gli autori sconsigliarono, pertanto, in presenza di molteplici ed estesi restauri in amalgama, la realizzazione di manufatti protesici in lega nobile, preferendo leghe vili (Ni-Cr), oppure sostituendo il restauro conservativo con materiale composito.

Gli studi di Angelini e Coll. Sulla resistenza alla corrosione di differenti combinazioni di leghe per la saldatura dimostrarono che gli accoppiamenti favorevoli avvengono tra leghe auree per la saldatura, e tra leghe Co-Cr e lega per saldatura a base di Co-Cr-Ni. Gli accoppiamenti tra leghe non preziose e leghe per saldatura preziose mostrano, dopo immersione in soluzione di Ringer , chiari segni di alterazione della superficie , visibili al microscopio elettronico a scansione.

Gli acciai mostrarono segni di corrosione localizzata e, all'esame delle sezioni, corrosione intergranulare , dove la dissoluzione era accresciuta dall'accoppiamento con saldature d'oro.

Un fenomeno analogo fu riscontrato nell'accoppiamento di leghe Co-Cr con lega aurea per saldatura; infatti, venne rilevato un processo di pitting della lega Co-Cr , meno drammatico rispetto all'acciaio poiché le leghe Co-Cr hanno un comportamento più nobile.

Studi effettuati sulle Ni-Cr hanno dimostrato che si ottengono correnti galvaniche di minore intensità e per minor tempo se viene impiegata una lega aurea per saldatura, anziché una lega a base argento.

Numerose ricerche sono state effettuate , sia in vitro sia in vivo, sulla resistenza elettrolitica dei nichel-cromo dentali gli autori giunsero alla conclusione che la resistenza alla corrosione di queste è molto buona e simile a quella posseduta cromo-cobalto .

Ricerche su queste leghe hanno evidenziato che l'aggiunta di piccole quantità di molibdeno, dal 2 al 4%, migliorava notevolmente il loro comportamento nei riguardi dei tessuti umani.

Una sperimentazione di Meyer ha evidenziato che le leghe a forte tenore in cromo e contenenti manganese e molibdeno hanno un'ottima tendenza alla passivazione. Per conto, altri autori hanno sottolineato che la resistenza all'ossidazione del nichel-cromo, pur restando nell'ambito dell'accettabilità clinica, è inferiore a quella posseduta dalle leghe in oro e all'argento-palladio.

Espevik ha riconosciuto sperimentalmente che, nel caso di leghe di nichel contenenti più del 16% di cromo, la velocità di corrosione è molto bassa, ciò è giustificato dal fatto che il cromo, come il molibdeno, favoriscono la passivazione alla quale è correlata una bassa velocità di corrosione.

I risultati di una sperimentazione in vitro condotta da Geis-Gerstorfer e Weber in una soluzione, in assenza d'aria, di 0,1 M di acido lattico e 0,1 M di cloruro di sodio (pH=2,3) sul comportamento alla corrosione di quattro leghe Ni-Cr, hanno evidenziato che il potenziale di corrosione di leghe arricchite in molibdeno, 6-10%, e prive di berillio, dopo immersione, raggiunge 0V rispetto a un elettrodo al calomelano saturo (Sce) in sei giorni.

Le leghe Ni-Cr prive di molibdeno hanno mostrato una tendenza verso un Potenziale di 0,8 V (Sce).

Le leghe Ni-Cr con piccole aggiunte di molibdeno, 1,5-3%, e berillio, 1-2%, presentano un comportamento più passivo con il tempo e il loro potenziale si aggira intorno a -0,65V (Sce).

Sia le leghe prive di molibdeno sia quelle a bassa concentrazione di molibdeno e berillio hanno mostrato intense reazioni superficiali.

I potenziali di rottura, per le leghe arricchite in molibdeno, sono risultati i più Alti con un valore di 0,30-0,75 V.

Le leghe Ni-Cr prive di molibdeno hanno evidenziato un'iniziale rottura del film di passività 0,15 V, mentre quelle contenenti basse concentrazioni di molibdeno e berillio presentano la più alta corrente di corrosione con un potenziale di rottura a -0,07 V.

Gli studi di Johansson e coll. hanno dimostrato una diminuzione della resistenza alla corrosione delle leghe nichel-cromo con l'aggiunta di berillio, dato che la struttura delle leghe Ni-Cr-Be è costituita essenzialmente da una matrice ricca di Ni-Cr e una fase eutettica di Ni-Be.

Infatti, gli esperimenti condotti in saliva artificiale e in soluzione salina hanno dimostrato che l'immersione causa la corrosione della fase eutettica Ni-Be, determinando la formazione di cavità grandi e profonde (circa 3 mm); le correnti galvaniche più elevate si riscontrano quando leghe auree, al cromo-cobalto o al nichel cromo, furono poste in contatto, o immerse in una soluzione elettrolitica, con una lega contenete percentuali basse di rame quali l'amalgama convenzionale e gli ottoni.

Indagini effettuate tramite curve di polarizzazione anodiche e catodiche dimostrano una bassa tendenza alla corrosione delle leghe Ni-Cr-Mo, paragonabile a quella delle leghe d'oro da colata.

Tani Zucchi 110 hanno eseguito una valutazione sperimentale sulla resistenza alla corrosione di leghe Ni-Cr, Co-Co-Mo e su un acciaio inossidabile 18/8, in soluzione salina a concentrazione di 0,01 N e 0,1 N in acido lattico registrando le curve di polarizzazione anodica e i valori dei potenziali rispetto a un elettrodo al calomelano saturo. Tale ricerca ha evidenziato che le curve di polarizzazione anodica in soluzione salina a concentrazione 0,01 N di acido lattico (pH=6,7) ebbero un andamento simile per bassi valori di corrente anodica.

I valori dell'intensità corrente aumentarono rapidamente quando si raggiunsero i valori di potenziale, caratteristici di ogni lega, per la rottura del film passivo a opera degli ioni cloruro.

Al termine della prova venne rilevato sugli elettrodi, al microscopio metallografico, un attacco localizzato puntiforme caratteristico di materiali passivabili in ambiente clorurato.

I potenziali a cui si ebbe un aumento della corrente furono più nobili per la lega Co-Cr-Mo e meno nobili per la lega Ni-Cr, mentre l'acciaio inossidabile presentò un comportamento intermedio.

L'aumento della acidità della soluzione a 0,1 N di acido lattico indusse modificazioni sull'andamento delle curve di polarizzazione anodica; infatti, i valori dei potenziali critici di rottura della passivazione per l'acciaio inossidabile e per la lega Ni-Cr si spostarono verso valori più attivi e l'intensità della corrente passiva fu maggiore rispetto a prove a pH più elevato.

La lega Cr-Co-Mo presentò un comportamento particolare in quanto, pur aumentando l'intensità di corrente passiva alla corrispondente in soluzione a minor concentrazione in acido, il valore del potenziale critico di rottura a 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ risultò spostato verso valori più nobili.

Il confronto dei dati ha permesso di dedurre che la resistenza all'azione depassivante degli ioni cloruro, presenti nei liquidi salivari, è massima per le leghe Co-Cr-Mo del gruppo delle stelliti.

Il comportamento dell'acciaio inossidabile è soddisfacente in ambiente a valori di pH 6-7; tuttavia, decade qualora le condizioni di acidità dell'ambiente aumentino.

La lega al Ni-Cr, rispetto alle precedenti, rilevò la più bassa resistenza agli agenti perforanti della pellicola di passivazione già a valori di pH vicini alla neutralità, per peggiorare nettamente con l'aumento dell'acidità.

Andorlini sostiene che non esiste un materiale inerte e non soggetto a corrosione nell'ambiente orale: ogni metallo, posto in contatto con un altro metallo in ambiente umido, dà luogo a una reazione di ossido-riduzione con fenomeni di corrosione anodica e deposizione catodica; inoltre, l'elettrocorrosione è tanto più elevata quanto più ampia è la differenza di potenziale tra i due metalli.

Commento --[Oggi, con il protocollo TTSV.GEL (solo su leghe solo preziose) azzeriamo il potenziale elettrochimico, eliminando per sempre il problema dell'elettrocorrosione]

Secondo Brugiard e Bargain i metalli che inizialmente hanno la maggior tendenza a corrodersi sono zinco e cadmio, seguiti da rame e argento.

L'elettrocorrosione è favorita in tutti quei manufatti metallici che presentano della porosità, dovute sia al ritiro della lega durante il raffreddamento dopo la Fusione, sia all'inclusione di gas quali idrogeno e ossigeno quando la lega è allo Stato liquido.

In entrambi i casi sono presenti delle micronicchie nelle quali la pressione parziale di ossigeno è ridottissima e il pH è molto acido; tali condizioni favoriscono l'aggressione chimica del metallo con i susseguenti fenomeni corrosivi .

Arvidson e Johansson sostengono che la più elevata intensità di corrente si verifica quando, nel cavo orale, sono presenti un restauro conservativo in Amalgama convenzionale con una bassa percentuale di rame una corona in lega aurea del III tipo; inoltre, hanno rilevato sperimentale una corrente galvanica oscillante tra 20 e 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ tra leghe nobili per metalloceramica e leghe auree del III tipo e l'assenza di correnti galvaniche tra leghe auree da colata e leghe al cromo-cobalto, nonché tra leghe auree per fusione e leghe auree per saldatura.

Maj, Chiari e coll. hanno testato l'elettrocorrosione tra amalgama e lega aurea odontoprotesica utilizzando sei diversi tipi di amalgama e sei diverse leghe auree, concludendo che, quando due diverse leghe sono in contatto o bagnate da un elettrolita, si creano delle notevoli correnti galvaniche indice di imponenti fenomeni elettrocorrosivi.

Il processo corrosivo non è dipendente dal tipo di lega nobile ma, piuttosto, dalla struttura morfologica degli amalgami e dalla percentuale di rame e stagno che risultano essere i metalli elettricamente più attivi.

Gli amalgami sferici hanno una minore suscettibilità alla corrosione rispetto agli amalgami costituiti da particelle irregolari, poiché nei primi, a parità di volume, si ha una minore superficie soggetta all'attacco elettrocorrosivo.

A questo proposito Ravholt ha dimostrato che l'elettrocorrosione degli amalgami è molto più imponente se questi sono del tipo convenzionale, mentre si nota un decremento del fenomeno utilizzando amalgami non g 2 con alte percentuali di rame.

Passi, Beltrame e coll. hanno sottolineato che, pur restando nell'accettabilità clinica, le leghe al nichel-cromo mostrano una resistenza alla corrosione inferiore e un grado di ossidazione superiore rispetto alla leghe nobili per fusione e alle leghe all'argento-palladio. Questa minore resistenza si riflette in modo direttamente proporzionale non solamente sulle caratteristiche estetiche e meccaniche delle protesi, ma soprattutto sulla precisione dei margini di chiusura che, secondo la specifica n. 8 dell'Ada, non dovrebbe essere superiore a 40 μm .

Le ricerche di Chiari, Maj e coll. hanno confermato che l'elettrocorrosione di leghe nobili o non nobili nel cavo orale non è influenzata dalla presenza di sali fluorati, ma hanno altresì dimostrato che gli anioni di fluoruro non intervengono nei processi di corrosione chimica superficiale¹⁴.

Diversi autori hanno infine studiato il comportamento del titanio nei confronti dell'elettrocorrosione, dimostrando una notevole presenza di correnti galvaniche tra impianti in titanio e amalgama dentale, mentre non hanno rilevato correnti elettriche apprezzabili tra il titanio utilizzato per gli impianti e le leghe auree o al cromo-cobalto o acciai al nichel-cromo.

Per quanto riguarda il rapporto tra corrosione e tipo di elettrolita, i risultati delle ricerche di Zucchi e De Luca hanno dimostrato che le leghe auree per uso odontoprotesico hanno un elevato grado di resistenza alla corrosione qualora vengano immerse in saliva artificiale, in soluzione di Ringer, in soluzione di acido lattico 0,1 M, in soluzione di acido lattico e cloruro di sodio ambedue 0,1 M oppure in saliva artificiale addizionata di acetato di cisteina $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Gli autori hanno registrato correnti anodiche di valori compresi tra 1 e 10 μ A/cm² e riscontrato che le leghe auree che presentavano fasi distinte, di cui una ricca in argento, sono molto soggette al tarnish e all'elettrocorrosione; ciò potrebbe essere imputabile a segregazione intercristalline di argento puro.

Zurcher ha posto l'attenzione sulla corrosione galvanica tra differenti materiali dentali. Con tale termine si intende quel particolare tipo di corrosione che può avvenire qualora due metalli o due leghe differenti poste in una soluzione elettrolitica si trovino in contatto elettrico.

La corrosione galvanica si manifesta generalmente per un'accelerazione della corrosione della lega meno nobile (l'anodica), mentre la corrosione dell'altra lega (la catodica) sarà rallentata.

Una lega, sotto l'influenza di una coppia galvanica, potrà subire un'importante polarizzazione capace di provocare la rottura del film di passivazione e da ciò nasce l'esigenza di conoscere le caratteristiche di ciascuna lega che giunge a contatto di un'altra, soprattutto per quanto concerne la sua resistenza alla corrosione.

La ricerca effettuata da Zurcher ha rilevato che non esistono problemi di corrosione galvanica tra coppie di leghe preziose, indipendentemente dal tipo, ma nel momento in cui assieme a una lega preziosa sia accoppiata un'amalgama o una lega non preziosa si riscontrano corrosioni variabili in funzione della corrente galvanica che si instaura tra esse, anche se non è possibile quantificare, a priori, i limiti di corrente necessaria.

La sperimentazione è stata eseguita immergendo 56 coppie di leghe diverse, suddivise in sei categorie, in saliva artificiale del tipo Fusayama-Meyer deareata, con misurazione della densità corrente e del carico accumulato dopo un'ora di accoppiamento.

I valori medi minimi di densità di corrente, 25 nA, e di carico accumulato, 0,14 mC, si sono registrati con l'accoppiamento di due diverse leghe nobili per saldatura, con o senza cadmio, e cinque diverse leghe protesiche; i valori medi massimi, 1913 nA e 8,3 mC, sono stati registrati con l'accoppiamento fra tre amalgami dentali e quattro diverse leghe protesiche; i risultati peggiori si sono ottenuti con l'amalgama a fase g 2.

Per quanto concerne le leghe vili sono stati rilevati dei valori medi di 778 nA e di 3,4mC; in particolare, una lega al Ni-Cr-Be ha fatto registrare una densità di corrente di 1626 nA e un carico accumulato di 7,1 mC, una al Co-Cr di 122 nA e 1,03 mC, l'acciaio 316 L di 0,81 mC.

Anche se i valori registrati con l'accoppiamento delle ultime due leghe sono nettamente inferiori a quelli rilevati con la lega al Ni-Cr-Be, sono comunque superiori da 5 a 10 volte a quelli misurati con gli accoppiamenti di leghe preziose.

Le correnti e i carichi, misurati in questa interessante sperimentazione, possono influenzare la corrosione galvanica come il rapporto di superficie, le proprietà chimiche della saliva, le abitudini alimentari, l'igiene orale e le caratteristiche biologiche proprie del soggetto; considerando anche l'incidenza di tali variabili, è comunque consigliabile eseguire degli accoppiamenti di leghe dentali in cui potenziali di riposo siano i più dissimili possibile.

Infatti, a una debole differenza di potenziale, corrispondente a una egualmente debole corrente galvanica e a una corrente misurata durante l'accoppiamento, corrisponde una scarsa velocità di corrosione essendo variabili direttamente proporzionali tra loro.

Conclusioni

Dalla revisione della letteratura sono emersi alcuni dati fondamentali, nonostante alcune disparità di vedute tra alcuni ricercatori, che costituiscono un valido punto di riferimento per un corretto approccio scientifico e clinico alle problematiche inerenti alla corrosione delle leghe di comune impiego in odontoiatria.

Qualunque tipo di lega posta nel cavo orale, indipendentemente dalla sua nobiltà, non dovrebbe indurre fenomeni di natura biologica, chimica o elettrochimica; dal momento che, oltre a causare problemi di funzionalità ed estetica del manufatto protesico, questi fenomeni potrebbero determinare un'incompatibilità biologica locale e una tossicità sistemica.

Infatti, oltre a indebolire le strutture metalliche presenti del cavo orale, il fenomeno elettrocorrosivo può originare spiacevoli effetti locali e generali.

La corrosione di leghe e metalli nel cavo orale è facilitata dalle condizioni locali di questo ambiente: umidità, elevate concentrazioni di ossigeno e cloruri, pH e temperature non costanti, flora batterica, placca batterica, tartaro e residui alimentari capaci di aderire intimamente alla superficie metallica. Inoltre, manufatti protesici con difetti di fusione, di rifinitura o di errata morfologia oppure l'accoppiamento di leghe diverse accentuano gli effetti delle condizioni locali, già di per sé aggressive dal punto di vista elettrocorrosivo.

Per quanto concerne la corrosione galvanica, si può affermare che essa è influenzata dalla densità di corrente e dal carico accumulato che scaturiscono dall'accoppiamento tra leghe diverse, oltre che dal rapporto tra superficie anodica e catodica.

Infatti, una lega passivabile, durante un accoppiamento galvanico, potrà subire un'importante polarizzazione che può determinare la rottura del film di passivazione.

Il decretamento in nobiltà delle leghe diminuisce la resistenza alla corrosione e al tarnish, tuttavia anche leghe contenenti concentrazioni elevatissime di metalli nobili sono soggette a tali fenomeni per la presenza di alliganti come cadmio, zinco, stagno, argento e altri metalli.

Infatti, la letteratura ha evidenziato che alcune di queste leghe possono essere soggette, in un ambiente aggressivo come il cavo orale, a fenomeni di corrosione localizzata o generalizzata, dovuti alla formazione di campi elettrogalvanici che si instaurano in presenza di metalli con potenziali elettrochimici differenti.

Da quanto sopra esposto, si evince l'importanza di conoscere, prima di utilizzare clinicamente, le caratteristiche delle leghe che giungono a contatto tra di loro, soprattutto per quanto concerne la loro resistenza alla corrosione.

Considerando l'incidenza delle variabili biologiche, proprie di ciascun soggetto, è per lo meno sconsigliabile, quindi, eseguire degli accoppiamenti tra leghe dentali i cui potenziali di riposo siano ampiamente dissimili.

Parole chiave

Corrosione, lega dentale, tarnish, vaiolatura

Summary

Corrosion of Dental Alloys The authors describe the complex phenomena occurring during corrosion processes of metals, particularly the alloys used in dentistry. These processes not only alter the surface of the metals but also penetrate into them, altering their structure and thus their mechanical properties.

Bibliografia

- 1. Angmar-Mansson B, Omnell KA, Rud J: <<Root fractures due to corrosion. Metallurgical aspects>> , *Odontol Rev*, 3: 245, 1969
- 2. Andorlini M: <<Odontoiatria e biologia dei metalli>>, *Dental materials*, nov: 46-56, 1988
- 3. Angelini E, Zucchi F: <<Dental casting alloys: tarnish and corrosion>>, *Surface Technology*, 21:179-191, 1984
- 4. Angelini E, Zucchi F: << High copper dental amalgams: comparative study of the structure and the in vitro corrosion resistance>>, *Surface Technology*, 25: 385-396.1985
- 5. Angelini E, Bonino P, Pezzoli M: <<Corrosion resistance of solder joints for removable partial dentures>>, *Dent Mater*, 4: 255-260, 1988
- 6. Angelini E, Bonino P, Pezzoli M, Zucchi F: << Tensile strength of Cr-Co dental solder joints>>, *Dent Mater*, 5: 13-17, 1989
- 7. Arvidson K, Johansson EG: <<Galvanic current between dental alloys in vitro>>, *Scand J Dent Res*, 93: 467-473,1985
- 8. Astm G 3-74: Conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing, *Annual Book of Astm Standards*, American-Society for Testing and Materials, vol 10: 842-1086, Philadelphia 1981
- 9. Astm F 746-81: Standard test method for pitting or crevice corrosion of metallic surgical implants materials, *Annual Book of Astm*, vol. 03.02: 81-88, Philadelphia 1986
- 10. Banoczy Y, Inovay J: <<The role of electrical potential differences in the etiology of chronic diseases of the oral mucosa>>, *J Dent Res*, 40, 5: 884-890, 1951
- 11. Banoczy Y, Inovay J: <<Effets de la difference des potentiels lectriques sur la muquese buccale provoqu e par des m taux divers>>, *Rev Stomat*, 61,9: 669-676, 1960
- 12. Banoczy J, Pindborg JJ: <<Clinical and histological studies of electrogalvanically induced oral wwhite lesions>>, *Oral Surg*, 48,4: 319, 1979
- 13. Brgman M, Bergman B, Soremark R: << Tissue accumulation of nickel released due to electrochemical corrosion of non precious dental casting alloys>>, *J Oral Rehabil*, 7: 325-330, 1980
- 14. Bessing C, Bergman M, Thoren A: << Potentiodynamic polarization analysis of low-gold and silver-palladium alloys in three different media>>, *Dent Mater*, 3: 153-159, 1987
- 15. Bianchu G, Mazza F: *Corrosione e protezione dei metalli*, III ed, Masson, Milano 1989
- 16. Brown SA, Flemming CA, Kawalec JS et al: <<Fretting corrosion accelerates crevice corrosion of modular hip tapers>>, *J Appl Biomater* 6, 2: 19-26, 1995
- 17. Browne M, Gregson PJ: << Surface modification of titanium alloy implants>>, *Biomaterials*, 15, 9: 894-898, 1994

- 18. Brugirard J, Bargain R: <<Study of the electrochemical behavior of gold dental alloys>>, J Dent Res, 52: 828-836, 1973
- 19. Brune D: <<Mechanisms and Kinetics of metal release from dental alloys>>, Int J Endod, 21 : 135, 1988
- 20. Callen BW, Lowenberger BF, Lugowski S et al: << Nitric acid passivation of Ti6Al4V reduces thickness of surface oxide layer and increases trace element>>, J Biomed Mater Res, 29, 3: 279-290, 1995
- 21. Calonghi M, Foglio Bonda PL, Lavecchia V: << Prove di corrosione potenziostatiche e potenziodinamiche su alcune leghe auree>>, Riv It Mat Dent, 3, 3: 111-114, 1992
- 22. Caltabiano M, Zaborra G, Casaburi M: <<Studio in vivo degli effetti corrosivi nei brackets ortodontici>>, Stomat Lomb, 3, 4: 767-773, 1989
- 23. Carrieri A: <<I fenomeni corrosivi delle leghe e degli amalgami>>, Dent Mater, gen-feb: 18-24, 1991
- 24. Chern-Lin JH, lo-Sj, Ju CP: <<Biocorrosion study of titanium-cobalt alloys>>, J Oral Rehabil, 22, 5: 331-335, 1995
- 25. Chiari A, Maj F, Cristina A, Sivieri E: <<Corrosione delle leghe per oro resina in ambiente orale>>, Odontoiatria Oggi, 4, 4: 243-250, 1987
- 26. Cicciù D, Caltabiano M, Zaborra G: <<Differenze di potenziale degli amalgami dentali misurate in vivo>>, Dental Cadmos, 13: 47-51, 1987
- 27. Chiru-Mocanu M, Teodorescu T, Ciubataru A, Butureanu E, Mialache C: <<Les Manifestations cliniques du galvanism buccal>>, Rev Stom Chir Max-Fac, 70, 7: 501-509, 1969
- 28. Cogan SF, Jones GS, Hills DV, Walter JS, Riedy LW: <<Comparison of 316 LVM and MP35N alloys as charge injection electrodes>>, J Biomed Mater Res, 28, 2: 233-240, 1994
- 29. Colangelo G, Malagola C, Barbato E: <<Comportamento a corrosione di fili Ni-Ti, Atti del X Congresso Nazionale Sido, Torino, 26-29 ottobre 1989>>
- 30. Craig RG: Restorative dental materials, CV Mosby Company, St. Louis 1989
- 31. Craig. RG, Hanks Ct: <<Reaction of fibroblast to various dental casting alloys>>, J Oral Path 17: 341, 1988
- 32. Craig. RG, Hanks Ct: <<Cytotoxicity of experimental casting alloys by cell culture testing>>, J Dent Res, 64SI: 322, 1989
- 33. Craig. RG, Hanks Ct: << Cytotoxicity of experimental casting alloys evaluated by cell culture tests>>, J Dent Res, 65, 8: 1539-1542, 1990
- 34. Craig. RG, Wataha JC: <<Cytotoxicit de metaux et d'alliages dentaires>> Biocompatibilit, allergies, resistance à la corrosion: une approche scientifique global, edizioni Metalor Neuchatel (CH): 5-9, 1993
- 35. Covington JS, Mc Bride MA, Slagle WF, Disney Al: <<Quantization of nickel and beryllium leakage from base metal casting alloys>>, J Prost Dent, 54: 127-136, 1985
- 36. Dante G, Fusco A, Vaia E: <<Lichen Planus orale e materiali dentali>>, Min Stomat, 38, 7: 807-810, 1989
- 37. Degrange M: <<I nichel-corno in odontoiatria: dati attuali>>, Dental Cadmos, 3: 49-55, 1981
- 38. Demelo JF, Gjerdet NR, Erichsen ES: <<Metal release from Co-Cr

partials>>, *Odont Scand*, 41: 71, 1983

- 39. Denier de le Tour du Pin A: <<La pathologie engendr>> e par le galvanism buccal, un micropile>>, *J Radiol Elec*, 36, 5-6: 451-455, 1955
- 40. Di Lenarda R: <<Tossicità dell'amalgama dentaria>>, *Dent Mater*, apr: 22-25, 1990
- 41. Dorigo E: <<La corrosione negli amalgami dentali>>, *G Stomat Ortognat*, 2, 1: 55-58, 1983
- 42. Eichner K: <<Applications of metal alloys in dentistry a review>>, *Int Dent J*, 33, 1: 1-10, 1983
- 43. Ellerbe DM, Frodel JL: <<Comparision of implant materials use in maxillo-faccial rigid internal fixation>>, *Otolaryngol Clin North Am*, 28, 4: 356-372, 1995
- 44. Endo K, Sachdeva R, Araki Y, Ohno H: <<Effects of titanium nitride coatings on surface and corrosion characteristics of Ni-Ti alloys>>, *Dent Mat J*, 13, 12: 228-239, 1994
- 45. Escudero MI, Gonzales Carrasco JL: <<In vitro corrosion behaviour of MA 956 superalloys>>, *Biomaterials*, 15, 11: 1175-1180, 1994
- 46. Espevik S: <<Corrosion resistance of Ni-Cr dental casting alloys>>, *Cor Sci*, 17: 971, 1977
- 47. Essmann H, Rudd FKD, Morrow R: *Trattato di odontotecnica*, vol. 1 – 2 – 3, Piccin, Padova 1984
- 48. Fioravanti S, Tamba A, Beltrame A, Passi B, Savelli LG: <<Caratteristiche elettrochimiche della lega non preziosa Biomate-C>> *Dent Mod*, 7: 1277-1285, 1990
- 49. Fischer-Brandies H, Bonhoff M: <<Hardened anolized aluminum as a replacement material for bracket manufacture>>, *Fortschr Kieferoartyhop*, 55, 12: 319-323, 1994
- 50. Foglio Bonda PL: <<Fenomeni elettrocorrosivi delle leghe nobili odontoprotetiche: revisione della letteratura>>, *Riv It Mat Dent*, 3, 2: 63-76, 1993
- 51. Foglio Bonda PL, Dimito E, Tombesi S: Studio <<in vitro>> della biocompatibilità di alcune leghe protesiche, *Atti del XXIII Congresso nazionale Siocmf*, Bologna, 307-314, 30 nov-3 dic 1992
- 52. Foglio Bonda PL, Paganelli C: <<corrosione delle leghe vili per uso odontoprotetico>>, *Riv It Mat Dent*, 6, 3-4: 21-33, 1995
- 53. Foglio Bonda PL, Paganelli C: <<Elettrocorrosione di leghe vili di uso odontoprotetico: studio in vitro a norme ASTM F746-87 e ASTM G5-87>>, *Riv It Mat Dent*, 6, 3-4: 35-41, 1995
- 54. Foglio Bonda PL, Paganelli C: <<Composizione e caratteristiche strutturali delle leghe odontoprotetiche>>, *Dent Mod*, 3: 275-307, 1996
- 55. Foglio Bonda PL, Paganelli C, Visconti L: <<Valutazione elettrochimica in vitro della resistenza alla corrosione di leghe nobili per metallo ceramica dopo ossidazione, Atti del III Congresso Nazionale del Collegio dei Docenti di Odontoiatria, Roma, 27-30 marzo 1996
- 56. Fontana G: *Corrosion engineering*, Mc Graw-Hill Book Company, 1987
- 57. Frenk A, Zurcher MH, Vuillme N, Gasser B: *Influence of the*

anodization process on the electrochemical behaviour of commercial pure titanium, Atti della 11th European Conference on Biomaterials, Pisa, 10-14 settembre 1994

- 58. Fusayama T, Katayori T, Nomoto S: <<Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other>>, J Dent Res, 42, 5: 1183-1197, 1963
- 59. Gatti PL, Romani M, Ottonello P, Umberti M, Gentilucci A, Catrambone S: <<Fenomeni di corrosione delle protesi nella cavità Orale>>, Parod Stomat (Nuova), 3: 51-53, 1986
- 60. Geis-Gerstorfer J, Weber H: <<In vitro corrosion behavior of four Ni-Cr dental alloys in lactic acid and sodium chloride solutions>>, Dent Mater, 3: 289-295, 1987
- 61. Geis-Gerstorfer J, Weber H: <<Resistenza alla corrosione dei materiali per impianti dentali Contimet 35, Memory e Vitallio a contatto con liquidi fisiologici artificiali>>, Quintess Inter, 4: 311-316, 1989
- 62. Gianni E, Farronato GP, Bardelli G, Prete F: <<Fenomeni tossico-allergici correlati all'uso di apparecchiature ortodontiche>>, Mondo Ortodontico, 11, 4: 57-62, 1986
- 63. Gilbert JL, Buckley CA, Jacobs JJ, Bertin KC, Zernich MR: <<Intergranular corrosion-fatigue failure of cobalt-alloy femoral stems. A failure analysis of two implants>>, J Bone Joint Surg Am 76, 1: 110-115, 1994
- 64. Giuliani M, Boari A, Manni A: <<Discheratosi orale e fenomeni elettro galvanici>>, G Stomat Ortognat, 9, 2: 102-104, 1990
- 65. Grimsdottir MR, Hesten-Pettersen A, Kullmann A: <<Proliferation of nickel-sensitive human lymphocytes by corrosion products of orthodontic appliances>>, Biomaterials, 15, 11: 1157-1160, 1994
- 66. Grosso V, Platone E: Tecnologia odontotecnica, Libreria Dello Studente, 1987
- 67. Hildebrand HF, Veron C, Herlant-Peers, Fernandez JP, Kerckaert JP: <<Les consequences biologiques de la presence d'ions metalliques dans la cavià buccale>>, Revue d'Odontostomatologie, 13: 11-19, 1984
- 68. Johansson BI: <<An in vitro study of galvanic currents between>> Scand J Dent Res, 94: 562-568, 1986
- 69. Johansson BI, Lucas LC, Lemons JE: <<Corrosion of copper, nickel, and gold dental casting alloys: an in vitro and in vivo study>>, J Biomed Mater Res, 23, A3: 349-361, 1989
- 70. Johansson BI, Stenman E, Bergman M: <<Clinical registration of charge transfer between dental metallic materials in patients with disorders and/or discomfort allegedly caused by corrosion>>, Scand J Dent Res, 94: 357-63. 1986
- 71. Kappert HF, Schwickerath H, Bregazzi J, Veiel S, Holsch W: <<Riduzione della resitenza alla corrosione causata dalla cottura>> Dental Labor, 2, 2: 137-148, 1995
- 72. Lain ES: <<Electro galvanic lesion of the oral cavity, produced by metallic dentures>>, Jama, 100, 10: 717-720, 1933

- 73. Lain ES, Caughron GS: <<Electrogalvanic phenomena of the oral cavity caused by dissimilar metallic restorations>>, Jada, 23, 9: 1641-1652, 1936
- 74. Lain ES, Schriever W, Caughron GS: <<Problem of electrogalvanism in the oral cavity by dissimilar dental metals>>, Jada, 27, 11: 1765-1772, 1940
- 75. Lemaitre L, Moors M, Van Peteghem AP: << A model for the corrosion behavior of dental amalgams>>, J Biomed Mat Res, 23: 241-252, 1989
- 76. Levy S: Electrogalvanism buccal et sa pathologie, Enciclopedia Medico-Chirurgicale, 23063 D10, 4-18, 1975
- 77. Maj F, Chiari A, Maj D, Sivieri E: <<Processi corrosivi nell'accoppiamento amalgami e leghe auree>>, Odontoiatria Oggi, 4, 3: 163-165, 1987
- 78. Marek M: <<The corrosion of dental materials>>, in: Treatise on materials science and technology. Vol 23, Corrosion: aqueous process and passive film, Ed Academic Press, New York 1983
- 79. Maurer AM, Merritt K, Brown SA: <<Cellular uptake of titanium and vanadium from addition of salts or fretting corrosion in vitro>>, J Biomed Mat Res, 28, 2: 241-246, 1994
- 80. McCabe JF: Materiali dentali, Masson, Milano 1989
- 81. Meyer JM: <<Corrosion resistance of Ni-Cr dental casting alloys>>, Cor Sci, 17: 845-862, 1977
- 82. Meyer JM: << Corrosion et biocompatibilit des alliages: 5 annes de recherche. Biocompatibilit, allergies resistance à la corrosion: une approche scientifique globale, Ed. Metalor Neuchatel (CH): 55-61, 1993
- 83. Meyer JM, Craig RG, Schmalz G, Reclaru L: <<Corrosion resistance and biocompatibility of some low gold dental casting alloys>>, sept, 7, 8, Glasgow 1989
- 84. Mezger PR, Stols Alh, Vrijhoef Mma, Greener EH: <<Metallurgical aspects and corrosion behavior of yellow low-gold alloys>>, Dent Mater, 5: 350-354, 1989
- 85. Michalowski R: <<Elettrolgalvanisme: ses relations avec la stomatite electrogalvanique, Rev Stomat, 59, 12: 854-856, 1958
- 86. Moberg LE: << Corrosion of dental amalgam and mercury vapor emission in vitro>>, Scand J Dent Res, 96: 473-477, 1988
- 87. Negri PL, Erasmo S, Lotito M, Facchi S: << Cenni sulla scienza dei materiali dentali>>, Dent Mod Dossier, 5: 5-10, 1995
- 88. Newman S, Chamberlian RT, Junez LJ: <<Nickel solubility from Ni-Cr dental casting alloys>>, J Biomed Mat Res, 15: 615-617, 1981
- 89. Paganelli C: <<La corrosione localizzata in ortodonzia: condizioni di insorgenza>>, Mat Dent, 1,1: 1-11, 1990
- 90. Paganelli C, Bonetti S: Release of metallic anions from orthodontic appliances, Atti del 79th Annual World Dental Congress of Fdi, Ed Monduzzi, Bologna 1991

- 91. Passi P, Beltrame A, Musajo F, Carli P: <<Indagine sulla chiusura dei margini nelle fusioni in lega al Ni-Cr>>, Dental Cadmos, 6: 41-46, 1983
- 92. Passi P, Miotti F, Musajo F: <<Valutazioni sperimentali sull'indefornabilità termica di due nuove leghe semipreziose per ceramizzazione>>, Odontostom & Implantoprot, 3: 88-96, 1986
- 93. Passi P, Musajo F: <<Considerazioni sulla scelta della lega in protesi fissa fusa>>, G Stomat Ortognat, 11,3: 149-52, 1983
- 94. Passi P, Musajo F, Veronese M, Zadro A, Berengo M: Valutazione del rilascio di ioni metallici da parte di leghe per metallo-ceramica, Atti delle IV Giornate Mediterranee di Odontoiatria, Napoli
- 95. Pereira ML, Silva A, Tracana R, Carvalho GS: <<Toxic effects caused by stainless steel corrosion products on mouse seminiferous cells>>, Cytobios, 77, 309: 73-80, 1994
- 96. Pierce LH, Goodkind RJ: <<Possibili rischi delle leghe di metalli non preziosi e dei loro componenti>>, J Prosthet Dent, 62: 234-237, 1989
- 97. Ravnholt G: <<Accelerated corrosion analysis of dental amalgams>>, Scand J Dent Res, 94: 553-561, 1986
- 98. Ravnholt G: <<Corrosion current and pH rise around titanium coupled to dental alloys>>, Scand J Dent Res, 96: 466-472, 1988
- 99. Reclaru L, Meyer JM: <<Analyse coulomb électrique par zone de la résistance à la corrosion d'alliages dentaires>>, Atti VII Journées du Cfbid, Clermont- FD, 14-16 juin 1990
- 100. Reclaru L, Meyer JM: << Etude de la corrosion entre un implant en titane et des alliages dentaires, Atti VIII Journées du Cfbid, Actualité>> sen Biomateriaux, Rennes, 13-15 juin 1991
- 101. Reclaru L, Meyer JM: << Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys>>, J Dent, 22: 159-168, 1994
- 102. Riedy LW, Walter JS: <<Comparison of electrical transients and corrosion responses of pulsed MP35N and 316LVM electrodes>>, Ann Biomed Eng, 22, 4: 202-211, 1994
- 103. Simionato F: Tecnologia dei materiali dentali, Piccin, Padova 1978
- 104. Shigeto T: <<Electro-chemical processes in oral tissues>>, Inter Dent J, 18, 4, 12: 823-831, 1968
- 105. Shigeto N, Yanagihara T, Hamada T, Budtz-Jorgensen E: << Corrosion properties of soldered joints. Part 1: Electrochemical action of dental solder dental Ni-Cr alloys>>, Prosthet Dent, 62: 512-515, 1989
- 106. Skinner EW, Phillips EW: Scienza dei materiali dentali, edizioni Stardust srl, 1991
- 107. Solmon HA, Reinhard MC: <<Electrical currents from dental metals as etiologic factor in oral cancer>>, Amer J Cancer, 22:610-616, 1934
- 108. Steineman SG: <<Corrosion of surgical implants in vivo and in vitro tests>>, in: Evaluation of biomaterials, Winter GD, Leray JL, de Groot K (eds), J Wiley & Sons, 1980
- 109. Stenberg T: << Release of cobalt from Co-Cr alloy construction in the oral cavity of man>>, Scand J Dent Res, 90: 472-479, 1982

- 110. Tani G, Zucchi F: <<Valutazione elettrochimica della resistenza alla corrosione dei metalli di uso corrente nelle protesi dentarie>>, Min Stomat, 16, 11: 710-713, 1967
- 111. Toms AP: <<The corrosion of orthodontic wire>> Eur J Orthod, 10: 87-97, 1988
- 112. Urban RM, Jacobs JJ, Gilbert JL, Galante JO: <<Migration of corrosion products from modular hip prostheses. Particle microanalysis and histopathological findings>>, J Bone Joint Surg Am, 76,9: 1345-1359, 1994
- 113. Vernole B, Palano D, Ottomano M, Davolio G, Soragni E: <<Studio in vitro sulla corrosione elettrochimica di alcune leghe utilizzate in odontoiatria per restauri protesici e conservativi>>, Min Stomat, 37, 8: 637-644, 1988
- 114. Vernole P, Palano D, Ottomano M, Davolio G, Soragni E: <<Studio in microscopia ottica ed elettronica dei processi corrosivi di alcune leghe utilizzate in odontoiatria per restauri protesici e conservativi>>, Min Stomat, 37, 8: 645-654, 1988
- 115. Vuillme N, Zurcher MH, Frenk A, Bigolin F: <<Ability of a gold based alloy to be used as superstructure on a titanium dental implant>>, Atti della 11th European Conference on Biomaterials, Pisa, 10-14 Settembre 1994
- 116. Wakai E: <<Potential difference between various kinds of metals applied in oral cavity and their physiologic effects>>, Jada, 23, 6: 1000-1006, 1936
- 117. Wapner KL, Morris DM, Black J: <<Release of corrosion products by F – 75 cobalt base alloy in the rat>>, J Biomed Mat Res, 20: 219-233, 1986
- 118. Waterstrat RM: <<Brushing up on the history of intermetallics in dentistry, Jom, 8-15 march 1990
- 119. Wiegman-Ho L, Ketelaar JAA: <<Corrosione rate studies measurements of corrosion rates non-precious dental alloys in artificial saliva>>, J Dent: 166-170, 1987
- 120. Yang L, Merritt K: <<Detection of antibodies against corrosion products in patients after Co-Cr total joint replacements>>, J Biomed Mat Res, 28, 11: 1249-1259, 1994
- 121. Yasuda K, Hisatsume K, Ohta M: <<The development of dental alloys conserving precious metals: improving corrosion resistance by controlled ageing>>, Inter J, 33, 1: 11-25, 1983
- 122. Zabel DD, Brown SA, Merritt K, Payer JK: << Mes analysis of staynless steel corroded in saline, in serum and in vivo>>, J Biomed Mat Res, 22: 31-44, 1988
- 123. Zitter H, Plenk H: << the elettrochemical behavior of metallic implant materials as an indicator of their biocompatibility>>, J Biomed Mat Res, 21:881-896, 1987
- 124. Zucchi F, De Luca M: <<Resistenza alla corrosione di quattro leghe auree>>, Dental Cadmos, 10: 40-50, 1991

- **125. Zuccher MH: Etude de la corrosio galvanique entre differents materiaux dentaires. Biocompatibilitè, allergies, rèsistance à la corrosion: une approche scientifique glopale, ed Metalor Neuchatel (CH): 43-53, 1993**