

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΗΣ

***IN VITRO* ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΤΙΜΗΣ pH ΤΟΥ
ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΕΧΝΗΤΟΥ ΣΑΛΙΟΥ ΣΤΗΝ ΑΠΕΛΕΥΘΕΡΩΣΗ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ Co-Cr ΚΑΙ
Ti-6Al-4V, ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ
ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΚΕΛΕΤΩΝ ΜΕΡΙΚΩΝ
ΟΔΟΝΤΟΣΤΟΙΧΙΩΝ.**

ΕΦΗ ΜΠΕΣΙΡΗ

ΑΘΗΝΑ 2016

Επιβλέπων Καθηγητής για την εκπόνηση της Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας: κα Φωτεινή Νικολοπούλου.

Τριμελής Επιτροπή για την αξιολόγηση της Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας:

1. κα Φωτεινή Νικολοπούλου
2. κα Φώφη Καμποσιώρα
3. κος Γιώργος Παπαβασιλείου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την συγκεκριμένη ερευνητική μελέτη κλείνει για εμένα ένας εξαιρετικά σημαντικός κύκλος της ζωής μου, που περιελάμβανε 10 χρόνια συνεχόμενης πορείας στην Οδοντιατρική Σχολή. Στα μέσα περίπου των προπτυχιακών μου χρόνων διαπίστωσα το έντονο ενδιαφέρον μου για την προσθετική. Έτσι, λοιπόν, πήρα την απόφαση να διεκδικήσω μία θέση στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα της Προσθετικής στην Οδοντιατρική Σχολή του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου στην Αθήνα, από την οποία και αποφοίτησα το 2010. Τώρα, πλέον, η συγκεκριμένη απόφαση αλλά και οι προσπάθειές μου δικαιώνονται, καθώς μέσα από τη συμμετοχή μου στο συγκεκριμένο πρόγραμμα αποκόμισα ξεχωριστές εμπειρίες τόσο σε επαγγελματικό αλλά και σε προσωπικό επίπεδο, οι οποίες θα με συνοδεύουν στο υπόλοιπο της ζωής μου.

Κατά την πορεία μου αυτά τα χρόνια, γνώρισα ανθρώπους, τους οποίους έχω την ανάγκη να ευχαριστήσω μέσα από αυτό το μικρό κείμενο. Θα ξεκινήσω ευχαριστώντας τον καθηγητή της προσθετικής Αστέριο Δουκουδάκη, που υπήρξε σημαντικός δάσκαλος στο ξεκίνημα της επαγγελματικής μου σταδιοδρομίας και στην μνήμη του οποίου είναι αφιερωμένη η συγκεκριμένη ερευνητική μελέτη. Οι γνώσεις του και οι συμβουλές του ήταν αρωγοί στην αδιάκοπη προσπάθειά μου να γίνωμαι αποδοτικότερη κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Είμαι, λοιπόν, κι εγώ ένα από τα παιδιά, που θέλουν να τον αποκαλούν <<πατέρα>> τους, όπως ανέφερε στον επικήδιο λόγο της η κόρη του Ελεονώρα Δουκουδάκη. Παράλληλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επίκουρο καθηγητή κο Σπύρο Δουκουδάκη για την καθοριστική συμβολή του στην πορεία μου.

Νιώθω, ακόμη, ιδιαίτερη την ανάγκη να ευχαριστήσω τον επίκουρο καθηγητή και υπεύθυνο της μεταπτυχιακής κλινικής του τμήματος προσθετικής κο Γιώργο Παπαβασιλείου, ο οποίος επέβλεπε αδιάκοπα την θεραπευτική εξέλιξη των περιστατικών, που μου είχε αναθέσει, με ιδιαίτερο ενδιαφέρον μεταδίδοντάς μου τις εξαιρετικές γνώσεις του και την κλινική εμπειρία του. Θα ήταν παράλειψή μου να μην ευχαριστήσω την επίκουρη καθηγήτρια κα Φώφη Καμποσιώρα, την οποία γνωρίζω από τα προπτυχιακά μου χρόνια και η οποία ήταν πάντα πρόθυμη όχι μόνο να συνεργάζεται μαζί μου σε πανεπιστημιακό επίπεδο αλλά και να μ' ενημερώνει συνεχώς τόσο για την αποδοτικότητα και την πρόοδο μου ως φοιτήτρια όσο και την εξέλιξη της προσωπικότητάς μου κατά την αδιάκοπη προσπάθειά μου να αντιμετωπίζω τα κλινικά περιστατικά στηρίζοντας κάθε νέο βήμα μου. Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επίκουρο καθηγητή κο Βασίλη Χρονόπουλο, την λέκτορα κα Ίλεια Ρούσσου, τον επίκουρο καθηγητή κο Ηρακλή Γούσια, τον επίκουρο καθηγητή κο Σπύρο Σιλβέστρο, τον επίκουρο καθηγητή κο Νικήτα Συκαρά και όλα τα υπόλοιπα μέλη ΔΕΠ, που είχα την ιδιαίτερη τιμή να γνωρίζω από τα προπτυχιακά χρόνια μου, για την καθοριστική συμβολή τους στην πρόδοό μου και τη συνεργασία τους τόσο στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος όσο και σε δραστηριότητες εκτός αυτού, όπως ήταν η συμμετοχή μας σε ορισμένα διακεκριμένα συνέδρια.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου, με τους οποίους μοιράστηκα τις ευχάριστες στιγμές μου και οι οποίοι ανέχτηκαν ορισμένες ιδιότροπιές μου όλα αυτά τα χρόνια. Με κάποιους από αυτούς δημιούργησα ιδιαίτερες φιλίες, που ελπίζω και θέλω να διατηρηθούν και στο μέλλον.

Σχετικά με τη διεκπεραίωση της συγκεκριμένης ερευνητικής μελέτης θα ήθελα να ευχαριστήσω την επίκουρη καθηγήτρια κα Φωτεινή Νικολοπούλου για την επίβλεψη του συγγραφικού μου έργου. Για την διεκπεραίωση του πειραματικού σταδίου οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή και διευθυντή Εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου στην Αθήνα κο Εμμ. Δασενάκη και την ερευνητική ομάδα, που απαρτιζόταν από τον κο Δρ Γιώργο Κατσούρα, τον κο Δρ Σωτήρη Καραβόλτση ΕΔΙΠ και την κα Δρ Κατερίνα Σακελλάρη του αντίστοιχου τμήματος, όπου και πραγματοποιήθηκε η έρευνα σε εξαιρετικές εγκαταστάσεις με σύγχρονο εξοπλισμό. Επιπλέον, ευχαριστώ τη στατιστικολόγο Μαίρη Πανταζή για την εξαιρετική συνεργασία της και τη συμμετοχή της στη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων του ερευνητικού πειράματος. Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρεία Sroumbos Kom. H. & Co για τη δωρεάν παραχώρηση των κραμάτων Ti6Al4V και τα οδοντοτεχνικά εργαστήρια του κου Δ. Καρβέλα και του κου Ν. Μπριάκου για την πολύτιμη συνεργασία τους κατά την κατασκευή και επεξεργασία των δοκιμίων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω δύο πολύ σημαντικούς ανθρώπους στη ζωή μου, τους γονείς μου, για την ηθική και υλική υποστήριξή τους σε κάθε βήμα της ζωής μου....

Αφιερωμένη στην οικογένειά μου για την ηθική και υλική υποστήριξη τους σε όλα τα βήματα της ζωής μου και την μνήμη του Αστέριου Δουκουδάκη, που υπήρξε σημαντικός «δάσκαλος» στο ξεκίνημα της επαγγελματικής μου σταδιοδρομίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A. ΠΕΡΙΛΗΨΗ	8
ABSTRACT	10
B. ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : Κριτήρια επιλογής χυτεύσιμων οδοντιατρικών κραμάτων για τη κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών.	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : Η διαβρωτική δραστηριότητα των κραμάτων στο στοματικό περιβάλλον.	18
I) Περιγραφή των τύπων και ανάλυση του φαινομένου της διάβρωσης.	18
II) Παράμετροι, που επηρεάζουν τη διαβρωτική δραστηριότητα των κραμάτων στο στοματικό περιβάλλον.	21
III) Πειραματικές μέθοδοι εκτίμησης του διαβρωτικού φαινομένου των κραμάτων στο στοματικό περιβάλλον.	25
IV) Η διαβρωτική συμπεριφορά των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών.	29
V) Οι επιπτώσεις του διαβρωτικού φαινομένου των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται σε ενδοστοματικές κινητές αποκαταστάσεις.	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : Οι βιολογικές επιπτώσεις του διαβρωτικού φαινομένου των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται σε ενδοστοματικές κινητές αποκαταστάσεις.	32
I) Επιπτώσεις στα συστήματα του ανθρώπινου οργανισμού.	33
II) Τοπικές τοξικές επιπτώσεις.	36
III) Αλλεργικές αντιδράσεις.	38
IV) Μεταλλαξιογενετικές και καρκινογενετικές επιπτώσεις των κυττάρων.	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : Σκοπός της ερευνητικής μελέτης.	42
Γ. ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : Υλικά και μέθοδος.	43
I) Κατασκευή και προετοιμασία των μεταλλικών δοκιμίων.	43
II) Παρασκευή διαλύματος τεχνητού σάλιου.	48
III) Ερευνητική διαδικασία.	51
IV) Συγκριτική ερευνητική μελέτη.	54
V) Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων.	59
VI) Στατιστική ανάλυση.	64

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο</u> : Αποτελέσματα.	66
I) Ταυτοποίηση και προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr (<i>Vitallium III, type 5</i>).	66
II) Ταυτοποίηση και προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V (<i>Copra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI</i>).	84
III) Σύγκριση των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων CoCr (<i>Vitallium III, type 5</i>) και Ti6Al4V (<i>Copra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI</i>).	109
IV) Σύγκριση των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co και Cr των κραμάτων casting CoCr (<i>Vitallium III, type 5</i>) και laser sintering CoCr (<i>Starbond Co, Powders</i>).	115
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο</u> : Συζήτηση.	123
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο</u> : Συμπεράσματα.	135
Δ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.	137

A. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ: Η χρήση των κραμάτων CoCr και Ti6Al4V στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών την τελευταία δεκαετία έχει αυξηθεί σημαντικά. Ένα από τα βασικότερα κριτήρια επιλογής των αντίστοιχων κραμάτων για την κατασκευή κινητών προσθέσεων είναι η αντίστασή τους στη διάβρωση. Το φαινόμενο της απελευθέρωσης των μεταλλικών στοιχείων του εκφράζει το μέτρο βιολογικής ασφάλειας των κραμάτων και είναι συνάρτηση της χημικής σύστασής τους και του τύπου της διάβρωσης. Σε συνθήκες ιδιαίτερα μειωμένων τιμών pH της στοματικής κοιλότητας, είναι δυνατό να προκληθούν διάφορες βιολογικές επιπτώσεις.

ΣΚΟΠΟΣ: Σκοπός της συγκεκριμένης έρευνας ήταν να διερευνηθεί *in vitro* η διαβρωτική συμπεριφορά των κραμάτων CoCr και Ti6Al4V, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, μέσω της ποιοτικής και ποσοτικής (ppb) εκτίμησης των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων τους σε διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2 σε συνάρτηση με τον χρόνο εμφάνισής τους στα αντίστοιχα διαλύματα. Επιπλέον, εκτιμήθηκε το φαινόμενο της απελευθέρωσης των μεταλλικών στοιχείων Co και Cr των κραμάτων casting CoCr και laser sintering CoCr σε διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2.

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ: Τα δοκίμια κραμάτων CoCr (*Vitallium III*, *Dentsply*) και Ti6Al4V (*Copra Ti-5*, *Whitepeaks dental solutions*) εμφαπτίστηκαν σε διαλύματα τεχνητού σάλιου pH: 3,5 και 7,2 στους 37 °C κατά τη διάρκεια 30 ημερών (εξεταζόμενες χρονικές περίοδοι: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 14, 21, 30 ημέρες). Κατά τη συγκριτική έρευνα δοκίμια CoCr (*Starbond Co*, *S & S Scheftner*) κατασκευασμένα με την τεχνική laser sintering εμφαπτίστηκαν σε διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 στους 37 °C για 7 ημέρες (εξεταζόμενες χρονικές περίοδοι: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ημέρες). Δείγματα από το σύνολο των διαλυμάτων τεχνητού σάλιου αναλύθηκαν με την εφαρμογή της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. Οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα εξεταζόμενα διαλύματα αναλύθηκαν στατιστικά με το σύστημα one-way Anova με χρήση του λογισμικού προγράμματος IBM SPSS Statistics 21.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ: Κατά την ανάλυση των δειγμάτων του τεχνητού σάλιου, διαπιστώθηκε η απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων Co και Cr, Ti, Al και V από κάθε κράμα. Οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του κράματος laser sintering CoCr ήταν μειωμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του

κράματος casting CoCr. Οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr του κράματος laser sintering CoCr ήταν μη ανιχνεύσιμες.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ: Το φαινόμενο της απελευθέρωσης των μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων CoCr και Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH ήταν συνάρτηση του τύπου των κραμάτων, της χημικής σύστασης και της τιμής του pH του διαλύματος, καθώς, επίσης και του χρόνου εμφάνισης των αντίστοιχων δοκιμίων στο συγκεκριμένο διάλυμα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ: Στη συγκεκριμένη έρευνα διαπιστώθηκαν τα εξής:

- ❖ Η μείωση του pH του τεχνητού σάλιου επέφερε αύξηση της συγκέντρωσης των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων.
- ❖ Το χρονικό διάστημα επηρέασε τη συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων.
- ❖ Οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co και Cr του κράματος laser sintering CoCr ήταν μειωμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες του κράματος casting CoCr.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: κράμα CoCr, κράμα Ti6Al4V, απελευθέρωση μεταλλικών στοιχείων, διάλυμα τεχνητού σάλιου, τιμή pH.

ABSTRACT

INTRODUCTION: The use of CoCr and Ti6Al4V metal alloys for fabrication of removable partial dentures frameworks have greatly increased in the past decade. One of the main criteria for the selection of the respective alloys for the manufacture of removable prostheses is their resistance to corrosion. The phenomenon of the release of the metal elements expressed by biological safety of the alloys and it is a function of their chemical composition and the type of corrosion. In conditions of reduced pH value of the oral cavity several biological effects may be caused.

PURPOSE: The aim of this study is to investigate in vitro the corrosion behaviour of the CoCr and Ti6Al4V alloys, which are used in construction of metal frame of partial dentures and to detect the type and the concentrations of released metal elements in solution of artificial saliva with different value of pH:3, 5 and 7,2 depending on time of exposure. Also, the aim of the study is to investigate elemental release of metal elements Co and Cr of the casting CoCr alloy and laser sintering CoCr alloy in the solution of artificial saliva with pH:7,2.

MATERIALS AND METHODS: The CoCr alloy specimens (Vitallium III, Dentsply) and Ti6Al4V (Copra Ti-5, Whitepeaks dental solutions) were immersed in artificial saliva solutions pH 3.5 and 7.2 at 37 C during 30 days (test periods: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 14, 21, 30 days). In comparative research laser sintering CoCr specimens (Starbond Co, S & S Scheftner) were immersed in artificial saliva solution pH 7.2 at 37 C for 7 days (test periods: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 days). Samples from all the artificial saliva solutions were analyzed by mass-spectrometry inductively coupled plasma. The concentrations of released metals in solutions considered statistically analyzed with one-way Anova system using IBM SPSS Statistics 21 software program.

RESULTS: In the analysis of the artificial saliva samples showed that the release of metal elements Co and Cr, Ti, Al and V from each alloy. The average concentrations of released metal elements Co of laser sintering CoCr alloy was reduced compared with those of certain metals released alloy casting CoCr. The average concentrations of released metal elements Cr laser sintering CoCr alloy was undetectable.

DISCUSSION: The results of the present study indicate that decrease of the pH value of solutions of artificial saliva with different values of pH was depended on the type of the alloy, composition and pH value of solution and time of exposure.

CONCLUSIONS: In this investigation indicated that:

- ❖ The decrease of the pH value of artificial saliva caused an increase in concentration of the released metal elements.
- ❖ The time had influence in the concentration of released metal elements.
- ❖ The average concentrations of released metals Co and Cr of laser sintering CoCr alloy was reduced compared with those of the alloy casting CoCr.

KEYWORDS: CoCr metal alloy, Ti6Al4V metal alloy, ion release, artificial saliva, pH value.

B. ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : Κριτήρια επιλογής χυτεύσιμων οδοντιατρικών κραμάτων για την κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών.

Ο αριθμός και το είδος των χρησιμοποιούμενων χυτεύσιμων οδοντιατρικών κραμάτων για την κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών έχουν αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία 30 χρόνια. Το γεγονός αυτό κάνει περισσότερο απαιτητική την ικανότητα τόσο του κλινικού οδοντιάτρου όσο και του οδοντοτεχνίτη να επιλέξουν το καταλληλότερο κράμα για την κατασκευή μίας κινητής προσθετικής αποκατάστασης για ένα δεδομένο κλινικό περιστατικό (1).

Πριν το 1975, η επιλογή του κατάλληλου κράματος για την κατασκευή κινητών προσθετικών αποκαταστάσεων ήταν λιγότερο σύνθετη. Οι μεταλλικοί σκελετοί των μερικών οδοντοστοιχιών ήταν κατασκευασμένοι από χρυσόκρμα τύπου IV ή από βασικό κράμα νικελίου ή από βασικό κράμα κοβαλτίου. Τα βασικά κράματα ήταν περισσότερο σκληρά και ανθεκτικά σε σχέση με τα χρυσοκράματα τύπου IV. Το αυξημένο μέτρο ελαστικότητας και η χαμηλή πυκνότητα των πρώτων ήταν οι ιδιότητες, που τα καθιστούσαν καταλληλότερα προς χρήση για την κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών. Τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των κραμάτων έκαναν τους μεταλλικούς σκελετούς των μερικών οδοντοστοιχιών, που ήταν κατασκευασμένοι από βασικά κράματα να είναι λεπτότεροι, οικονομικότεροι και περισσότερο άκαμπτοι συγκριτικά με τους αντίστοιχους από χρυσοκράματα.

Τα τελευταία 30 χρόνια, διάφορες παράμετροι επηρέασαν σημαντικά την εξέλιξη των χυτεύσιμων κραμάτων, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών κινητών προσθετικών αποκαταστάσεων (1). Οι πρώτες αλλαγές στην χημική σύσταση και την χρήση τους άρχισαν να εκδηλώνονται σταδιακά με την ταυτόχρονη αύξηση της τιμής του χρυσού στην εμπορική κοινότητα το 1969, ενώ πολύ χαρακτηριστικές είναι και οι αντίστοιχες μεταβολές, που παρατηρήθηκαν, πιο πρόσφατα (1995 – 2001), με την ρευστότητα της τιμής του παλλαδίου. Επιπρόσθετα, η ανάγκη για κατασκευή νέων κραμάτων με καλύτερες φυσικές ιδιότητες, αποτέλεσε μία ακόμη εξαιρετικά σημαντική παράμετρος για την εξέλιξη των οδοντιατρικών κραμάτων τα τελευταία 30 χρόνια. Η σημαντικότερη ιδιότητα των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μερικών οδοντοστοιχιών, είναι το μέτρο ελαστικότητας. Όσο υψηλότερο είναι το μέτρο ελαστικότητας του κράματος του μεταλλικού σκελετού, τόσο πιο άκαμπτη είναι και η κατασκευή κατά τις διάφορες συγκλεισιακές φορτίσεις, με αποτέλεσμα να μην μεταφέρονται δυνάμεις με ανεπιθύμητες συνέπειες στα δόντια στηρίγματα και τους ιστούς, με τους οποίους έρχεται σε επαφή η κινητή πρόσθεση (1). Τέλος, η διαβρωτική δραστηριότητα των χυτεύσιμων οδοντιατρικών κραμάτων και η βιοσυμβατότητά τους επηρέασε σημαντικά τη σύνθεση νέων με διαφορετική χημική σύσταση στην παγκόσμια εμπορική κοινότητα.

Σήμερα τα κράματα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή οδοντιατρικών προσθετικών αποκαταστάσεων ταξινομούνται με 2 διαφορετικά κριτήρια: τη χημική σύσταση και τις φυσικές ιδιότητες (1) (Πίνακες 1,2).

Ομάδες κραμάτων	Περιεκτικότητα μετάλλων
High-noble	περιεκτικότητα Au \geq 40 wt%
	περιεκτικότητα ευγενών μετάλλων \geq 60 wt%
Noble	περιεκτικότητα ευγενών μετάλλων \geq 25 wt%
Predominately base-metal	περιεκτικότητα ευγενών μετάλλων $<$ 25 wt%

Πίνακας 1. Ταξινόμηση των κραμάτων βάσει της σύστασής τους από την Αμερικάνικη Οδοντιατρική Ομοσπονδία (ADA) (9).

Ομάδες κραμάτων	Σκληρότητα	Yield strength (MPa)*	Επιμήκυνση (%)
I	Soft	$<$ 140	18
II	Medium	140-200	18
III	Hard	201-340	12
IV*	Extra-Hard	$>$ 340	10

* Χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών.

* In tension

Πίνακας 2. Ταξινόμηση των κραμάτων βάσει των μηχανικών τους ιδιοτήτων από την Αμερικάνικη Οδοντιατρική Ομοσπονδία (ADA) (21).

Η επιλογή του κατάλληλου κράματος και ο σωστός σχεδιασμός του είναι καθοριστικοί παράγοντες για τη μακροβιότητα μίας κινητής αποκατάστασης.

Έτσι, λοιπόν, για το επιλεχθέν κράμα καθίσταται απαραίτητο να έχει τις κατάλληλες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, όπως είναι η αντοχή, το μέτρο ελαστικότητας, η ποσοστιαία επιμήκυνση και ο συντελεστής θερμικής διαστολής δίνοντας στον κλινικό και τον τεχνίτη τη δυνατότητα εύκολου χειρισμού και επιδιόρθωσής του (22-24). Για τη σωστή επιλογή του κράματος, θα πρέπει να συνεκτιμηθούν, επίσης, η βιοσυμβατότητά του και το κόστος του, έτσι ώστε η προσθετική κατασκευή, που θα προκύψει, να είναι βιολογικά και οικονομικά ανεκτή από τον ασθενή (19). Επιπλέον, για κάθε κράμα, που εκτίθεται σε διάφορες συνθήκες του στοματικού περιβάλλοντος καθημερινά, καθίσταται αναγκαίο να έχει ικανοποιητική αντοχή έναντι της εξέλιξης του διαβρωτικού φαινομένου, προκειμένου να αποφεύγεται η ενδεχόμενη αλλοίωση της κατασκευής και η πιθανή πρόκληση επιβλαβών αντιδράσεων στον ανθρώπινο οργανισμό (25,26). Για το συγκεκριμένο λόγο, ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του κράματος, που προορίζεται για χρήση σε ενδοστοματικές κατασκευές, είναι η ανθεκτικότητά του στην εξέλιξη των διαβρωτικών διαδικασιών, έτσι ώστε να μην αντιδρά με όξινα και αλκαλικά διατροφικά συστατικά και να μην επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις της τιμής pH του σάλιου. Τέλος, κρίνεται απαραίτητο να έχει εξαιρετική αντοχή στην κόπωση, έτσι ώστε οι κατασκευές λεπτού πάχους να μην καταστρέφονται από δυνάμεις, που ασκούνται κατά τη μάσηση και κατά τη διάρκεια ενδεχόμενων παραλειτουργικών έξεων του ασθενή (1). Στη συνέχεια, αναλύονται τα χαρακτηριστικά ενός κράματος

με ιδιαίτερη κλινική σημασία, που καθορίζουν την επιλογή χρήσης του στην κατασκευή μίας κινητής αποκατάστασης.

Μέγεθος κόκκων: Όταν ένα κράμα μεταπίπτει από την υγρή στη στερεή κατάσταση, σχηματίζονται κρύσταλλοι γύρω από μικροσκοπικούς πυρήνες (συστάδες ατόμων). Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, το μέγεθος των νεοδημιουργούμενων κρυστάλλων αυξάνεται τόσο, ώστε τα όριά τους να πλησιάζουν μεταξύ τους στη στερεή κατάσταση. Στη φάση αυτή κάθε κρύσταλλος αποτελεί έναν κόκκο και τα όριά του ονομάζονται όρια του κόκκου (1,18). Οι σχηματιζόμενοι αυτοί κόκκοι καθορίζουν σημαντικά τα φυσικά χαρακτηριστικά του κράματος, καθώς το μέγεθός τους επηρεάζει την κλινική συμπεριφορά του. Χαρακτηριστικά, όσο μικρότεροι είναι οι κόκκοι ενός χρυσοκράματος, τόσο αυξημένη είναι η εκατοστιαία επιμήκυνσή του και η αντοχή του στον εφελκυσμό, ενώ δεν επηρεάζεται η σκληρότητα και το όριο διαρροής (1). Το μέγεθος των κόκκων των κραμάτων είναι δυνατό να κυμαίνεται από 10 μέχρι 1000 μm , ενώ το αντίστοιχο επιθυμητό των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, είναι περίπου 30 μm το μέγιστο (1).

Οι δενδριτικοί σχηματισμοί, που είναι ανάλογοι των κόκκων του κράματος είναι δυνατό να έχουν εκτεταμένο μέγεθος στα βασικά κράματα, στα οποία το μέγεθος ενός κόκκου ενδέχεται να είναι ίσο με τη διάμετρο ενός αγκίστρου μίας μερικής οδοντοστοιχίας (1). Η παρατήρηση των κόκκων είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί μετά από ειδική κατεργασία του κράματος με αδροποίηση χρησιμοποιώντας όξινες ουσίες και μετά από αντίστοιχη μεγέθυνσή τους (1).

Φάση δομής: Επίσης, πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό των κραμάτων για την κλινική τους συμπεριφορά είναι η φάση δομής τους, η οποία ονομάζεται και μικροδομή και περιγράφει τη δομή των κόκκων του κράματος. Τα κράματα ενδέχεται να είναι μονοφασικά ή πολυφασικά. Τα μονοφασικά κράματα έχουν την ίδια σύσταση σε όλη την έκτασή τους, ενώ τα πολυφασικά παρουσιάζουν κατά περιοχές διαφορετική σύσταση από τη μικροδομή τους. Το αν ένα κράμα είναι μονοφασικό ή πολυφασικό καθορίζεται από την διαλυτότητα των στοιχείων, που το απαρτίζουν (1,27). Αν όλα τα στοιχεία του κράματος είναι διαλυτά στη στερεή κατάσταση, όπως συμβαίνει με τον χρυσό, το παλλάδιο και τον χαλκό, τότε το πρώτο είναι μονοφασικό. Αντίθετα, αν τα στοιχεία, που απαρτίζουν το κράμα, δεν είναι αμοιβαίως διαλυτά, τότε αυτό είναι πολυφασικό.

Η φάση δομής επηρεάζει τη διαβρωτική συμπεριφορά και την αντοχή του υλικού. Έτσι, λοιπόν, τα πολυφασικά κράματα έχουν την τάση να έχουν αυξημένη διαβρωτική δραστηριότητα συγκριτικά με τα αντίστοιχα μονοφασικά, εξαιτίας των γαλβανικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μικροσκοπικών περιοχών διαφορετικής σύστασης (1,28,29). Ωστόσο, η επίδραση της δομής του κράματος έχει περισσότερο σύνθετη επίδραση στην αντοχή του. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όταν ένα κράμα είναι πολυφασικό, ενισχύεται σημαντικά η αντοχή του. Υπάρχουν, ωστόσο, αντίστοιχες περιπτώσεις, κατά τις οποίες παρατηρείται εξασθένιση της αντοχής του. Η ενίσχυση της αντοχής ενός κράματος είναι συνάρτηση της φύσης και της διαλυτότητας των δευτερεύουσων φάσεων του, της χημικής σύστασής τους και της διασποράς των υπόλοιπων φάσεων (1,3). Τα μονοφασικά κράματα είναι περισσότερο διαχειρίσιμα κατά τις εργαστηριακές διαδικασίες, έχουν σταθερότερες ιδιότητες και είναι λιγότερο ευαίσθητα κατά την επεξεργασία τους. Για τους συγκεκριμένους λόγους τα μονοφασικά κράματα αποτελούν συχνότερη επιλογή τόσο του κλινικού οδοντιάτρου, όσο και του οδοντοτεχνίτη.

Όριο διαρροής, σκληρότητα και μέτρο ελαστικότητας: Το όριο διαρροής, η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας είναι μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων ιδιαίτερα σημαντικές για την κλινική συμπεριφορά των υλικών. Η συνέπεια της υπέρβασης του ορίου διαρροής ενός κράματος είναι η επερχόμενη μόνιμη παραμόρφωση του υλικού. Κράματα, με όριο διαρροής που πλησιάζει τα 300 MPa, είναι εξαιρετικά ανθεκτικά, προκειμένου να αντισταθούν σε οποιαδήποτε ενδεχόμενη ενδοστοματική μόνιμη παραμόρφωση, στις περισσότερες κλινικές περιπτώσεις. Το μέτρο ελαστικότητας ενός κράματος είναι το μέτρο ακαμψίας του. Για τα κράματα, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, κρίνεται απαραίτητο να έχουν αυξημένο μέτρο ελαστικότητας, έτσι ώστε οι προκύπτουσες κατασκευές να ανθίστανται στην κάμψη. Καταλληλότερα κράματα για την κατασκευή μερικών οδοντοστοιχιών, με κριτήριο το μέτρο ελαστικότητας, θεωρούνται τα κράματα Co-Cr, τα οποία έχουν μέτρο ελαστικότητας περίπου 180-230 GPa (1).

Χρώμα: Το χρώμα είναι ένα από τα χαρακτηριστικά των κραμάτων, που έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον και έχει προκαλέσει ιδιαίτερο προβληματισμό στους κλινικούς οδοντιάτρους για πολλά χρόνια. Για ιστορικούς λόγους, αξίζει να αναφερθεί, ότι στο παρελθόν τα κράματα με κίτρινη χροιά είχαν συσχετιστεί με κράματα υψηλής περιεκτικότητας σε χρυσό, αυξημένου κόστους και ικανοποιητικής κλινικής συμπεριφοράς. Αντίστοιχα, τα κράματα με λευκή-ασημένια χροιά είχαν συσχετιστεί με κράματα αυξημένης διαβρωτικής δραστηριότητας και μειωμένου οικονομικού κόστους. Ωστόσο, στη σύγχρονη διεθνή εμπορική κοινότητα των κραμάτων, το χρώμα, ως χαρακτηριστικό των κραμάτων, δε συμβάλλει σημαντικά στην αξιολόγηση των τελευταίων ως προς την χημική σύστασή τους, το οικονομικό κόστος τους και την κλινική τους συμπεριφορά, η οποία καθορίζεται από τις φυσικές ιδιότητές τους. Έτσι, λοιπόν, για τον κλινικό καθίσταται αναγκαίο να μη λαμβάνει υπόψη του το χρώμα του κράματος, ως βασικό κριτήριο αξιολόγησης και επιλογής του για την κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, ενώ ο ασθενής, ο οποίος επιθυμεί μία αισθητικά άψογη κατασκευή, οφείλει να είναι πλήρως ενημερωμένος για τις ιδιότητες του επιλεγθέντος υλικού (1).

Διαβρωτική δραστηριότητα: Η διαβρωτική συμπεριφορά ενός κράματος, η οποία σχετίζεται με την απελευθέρωση μεταλλικών στοιχείων του, αποτελεί σημαντικό χαρακτηριστικό του χρησιμοποιούμενου υλικού για την επιτυχία και τη μακροβιότητα της κινητής προσθετικής αποκατάστασης. Στην πραγματικότητα, κάθε χρησιμοποιούμενο κράμα ενδοστοματικά υφίσταται διάβρωση. Ωστόσο, η ένταση του φαινομένου, καθώς επίσης το είδος και η μάζα των απελευθερούμενων στοιχείων διαφέρουν σημαντικά σε κάθε τύπο κράματος. Η μειωμένη αισθητική της κατασκευής, η αλλοίωση των φυσικών χαρακτηριστικών του υλικού και οι βιολογικές επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό αποτελούν επερχόμενες συνέπειες του φαινομένου της διάβρωσης (30), το οποίο ενδέχεται να εκτιμηθεί είτε από τη συνεπακόλουθη ροή δημιουργούμενου ρεύματος είτε από το είδος και τις συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο στοματικό περιβάλλον. Η τελευταία μέθοδος θεωρείται περισσότερο αξιόπιστη, καθώς σχετίζεται με τις ενδεχόμενες βιολογικές επιπτώσεις του φαινομένου στον ανθρώπινο οργανισμό.

Το φαινόμενο της διάβρωσης των κραμάτων είναι ιδιαίτερα σύνθετο και δύσκολα προβλέψιμο αποκλειστικά από την περιεκτικότητά τους στα διάφορα μέταλλα. Τα πολυφασικά και μειωμένης περιεκτικότητας σε ευγενή μέταλλα κράματα έχουν αυξημένη τάση διαβρωτικής δραστηριότητας (10,31). Η έκταση των διαβρωτικών αλλοιώσεων ενδέχεται να γίνουν αισθητές και ορατές, αν το φαινόμενο είναι ιδιαίτερα έντονο. Ωστόσο, η διαβρωτική διαδικασία είναι δυνατό να υφίσταται σε μειωμένα επίπεδα, για αρκετούς μήνες ή χρόνια, με αποτέλεσμα οι διαβρωτικές αλλοιώσεις να μην είναι ορατές (32). Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι άμεσα συσχετίσιμο με τη βιοσυμβατότητα του υλικού. Η συγκεκριμένη συσχέτιση, ωστόσο είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη και σχεδόν αδύνατο να προβλεφθεί (1,10). Τα τελευταία χρόνια, οι μέθοδοι διερεύνησης των βιολογικών επιπτώσεων ενός κράματος στον ανθρώπινο οργανισμό είναι οι *in vitro* και *in vivo* διερευνητικές μελέτες, οι οποίες σχετίζονται άμεσα με τη βιοσυμβατότητα του τελευταίου (1).

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1980, η πλειονότητα των μεταλλικών σκελετών των μερικών οδοντοστοιχιών κατασκευάζεται από βασικά κράματα. Τα περισσότερο αντιπροσωπευτικά κράματα της ομάδας των βασικών κραμάτων με τη συχνότερη χρήση για την κατασκευή κινητών προσθετικών αποκαταστάσεων, εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και εξαιρετική βιοσυμβατότητα είναι τα αντίστοιχα CoCr. Τα τελευταία έχουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες συγκριτικά με τα αντίστοιχα μεγάλης περιεκτικότητας σε Au. Το μέτρο ελαστικότητάς τους είναι σχεδόν το διπλάσιο, ενώ η σκληρότητά τους υπερβαίνει τα 400 kg/mm² (αν περιέχουν C στη σύνθεσή τους). Ωστόσο, χαρακτηρίζονται από σημαντική διαβρωτική δραστηριότητα σε όξινο περιβάλλον συγκριτικά με τα χρυσοκράματα, είναι περισσότερο δύσχηστα κατά την μηχανική τους επεξεργασία και περισσότερο επίφοβα για την πρόκληση επιβλαβών τοξικών και αλλεργικών αντιδράσεων στον ανθρώπινο οργανισμό, ενώ παρουσιάζουν περισσότερες δυσκολίες κατά τη διαδικασία της χύτευσης (1).

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 20 χρόνων, κατασκευάστηκαν μεταλλικοί σκελετοί μερικών οδοντοστοιχιών κράματος cpTi (commercial pure titanium). Διάφορα κράματα, που περιέχουν Ti (όπως Ti-6Al-4V), χρησιμοποιήθηκαν, επίσης, για την κατασκευή αντίστοιχων αποκαταστάσεων (20). Παράμετροι, οι οποίοι καθόρισαν την χρήση του Ti στην κατασκευή κινητών προσθέσεων ήταν η μειωμένη διαβρωτική συμπεριφορά του αντίστοιχου μεταλλικού στοιχείου με συνέπεια την άψογη βιοσυμβατότητα του υλικού, το οποίο δεν προκαλεί σημαντικές τοξικές, αλλεργικές και μεταλλαξιογόνες αντιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό, συγκριτικά με διαφορετικά αντίστοιχα χυτεύσιμα κράματα. Επιπλέον, οι κατασκευές, που προκύπτουν κατά την χρήση του, έχουν αποδεκτές μηχανικές ιδιότητες και μειωμένο βάρος, λόγω της μειωμένης πυκνότητας των κραμάτων, που περιέχουν Ti (20,34,35). Ωστόσο, παραμένουν υπό πειραματική διερεύνηση και επίλυση: (i) οι εργαστηριακές δυσκολίες, που προκύπτουν κατά την χύτευση και την μηχανική επεξεργασία των κατασκευών, (ii) η δημιουργία του εύθραυστου στρώματος στην επιφάνεια του χυτεύσιμου υλικού ως προϊόν της αντίδρασης του Ti με στοιχεία, που παράγονται, κατά τη διαδικασία του πυροχώματος, (iii) οι δυσκολίες κατά τη στίλβωση και λείανση των κατασκευών και (iv) το οικονομικό κόστος των κινητών κατασκευών από κράματα, που περιέχουν Ti (36,37). Τα κλινικά μειονεκτήματα των μερικών οδοντοστοιχιών κραμάτων, που περιέχουν Ti, όπως είναι: ο αποχρωματισμός των μεταλλικών επιφανειών, η δυσάρεστη μεταλλική γεύση, η μειωμένη συγκράτηση των αγκίστρων, η τάση για συσσώρευση μικροβιακού παράγοντα στις μεταλλικές

επιφάνειες, η δυσκολία συγκράτησης πολυμερών υλικών στη βάση των οδοντοστοιχιών και η ενδεχόμενη παραμόρφωση της κατασκευής, έχουν σχεδόν απαλειφθεί (20). Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι αν και η χρήση του Ti στην κατασκευή μεταλλικών σκελετών κινητών προσθέσεων παρουσιάζει αρκετά προβλήματα, δεν υπάρχουν επιστημονικά δεδομένα, που να επιδεικνύουν καταστροφικές συνέπειες των αντίστοιχων κατασκευών (20). Για το λόγο αυτό, η χρήση των κραμάτων, που περιέχουν Ti, προτείνεται στην κατασκευή εκτεταμένων κινητών προσθέσεων, όπως είναι οι μερικές και ολικές οδοντοστοιχίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: Η διαβρωτική δραστηριότητα των κραμάτων στο στοματικό περιβάλλον

1) Περιγραφή των τύπων και ανάλυση του φαινομένου της διάβρωσης.

Η εκτεταμένη ποικιλία των διαθέσιμων οδοντιατρικών κραμάτων στη διεθνή εμπορική κοινότητα κάνει δύσκολη την επιλογή του καταλληλότερου κράματος για την κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών τόσο για τον κλινικό οδοντίατρο όσο και για τον οδοντοτεχνίτη. Η ποιότητα ενός δεδομένου κράματος καθορίζεται βιολογικά (βιοσυμβατότητα), από τις φυσικές ιδιότητές του (μέτρο ελαστικότητας, σκληρότητα, όριο διαρροής, αντοχή, αντίσταση στη διάβρωση), τα φυσικά του χαρακτηριστικά (φάση δομής, δενδριτικός σχηματισμός) και την τεχνική χειρισμού του (1,38).

Η βιοσυμβατότητα θεωρείται η περισσότερο κρίσιμη παράμετρος επιλογής του κράματος, εξαιτίας της μακρόχρονης επαφής του με τους στοματικούς ιστούς και σχετίζεται ιδιαίτερα με την ανθεκτικότητά του στην εξέλιξη του διαβρωτικού φαινομένου, η οποία προσδιορίζεται από την ποιοτική και ποσοτική εκτίμηση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων (39). Τόσο το είδος όσο και οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του στο στοματικό περιβάλλον αποτελούν συνάρτηση της διαβρωτικής δραστηριότητας του κράματος (40). Όσο αυξημένη είναι η διαβρωτική δραστηριότητα του, τόσο αυξημένη είναι η τάση του για απελευθέρωση στοιχείων και τόσο αυξημένος ο κίνδυνος για την ενδεχόμενη πρόκληση επιβλαβών τοξικών ή αλλεργικών αντιδράσεων τοπικά στο στοματικό περιβάλλον ή και συστηματικά στον ανθρώπινο οργανισμό (48). Κατά συνέπεια, η διαβρωτική διαδικασία στο στοματικό περιβάλλον είναι φαινόμενο πρωταρχικής σημασίας όχι μόνο για τη μακρόχρονη επιβίωση της κινητής προσθετικής αποκατάστασης αλλά και για τη βιολογική ασφάλεια του υλικού (1,10,26,42,43). Για το συγκεκριμένο λόγο, κρίνεται σκόπιμο να ερμηνευτούν ο μηχανισμός και τα χαρακτηριστικά αυτού του φαινομένου.

Το φαινόμενο της διάβρωσης ενός κράματος είναι μία διαδικασία οξειδωσης, κατά την οποία χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις προκαλούμενες σε ένα περιβάλλον ηλεκτρολύτη, οδηγούν στη διάλυση του υλικού και την αλλοίωση των φυσικών του ιδιοτήτων. Κατά τις συγκεκριμένες αντιδράσεις αυτές, στοιχεία του κράματος ιονίζονται και καθώς απελευθερώνονται μέσα στο διάλυμα χάνουν ηλεκτρόνια και μετατρέπονται σε θετικά φορτισμένα στοιχεία (10,25,38,42-44).

Μετά από μακροχρόνιες ερευνητικές μελέτες, που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με τη διαβρωτική δραστηριότητα των κραμάτων, έχει διαπιστωθεί ότι υπάρχουν διάφοροι τύποι διάβρωσης, πολλοί από τους οποίους έχουν παρατηρηθεί στο στοματικό περιβάλλον. Κάποιοι από αυτούς είναι: over-all corrosion (καθολικού τύπου διάβρωση), pitting corrosion, crevice corrosion (διάβρωση σχισμοειδούς τύπου), fretting corrosion (διάβρωση οφειλόμενη στο φαινόμενο της τριβής), contact

corrosion (διάβρωση εξ' επαφής), galvanic corrosion (γαλβανική διάβρωση), aeration cell corrosion (διάβρωση οφειλόμενη στη μεταβολική δραστηριότητα των αερόβιων κυττάρων), selective corrosion (επιλεκτική διάβρωση) και microbial corrosion (διάβρωση οφειλόμενη στη μικροβιακή διεύθυνση). Εξαιτίας της εκτεταμένης ποικιλίας των κραμάτων, η γαλβανική διάβρωση αποτελεί έναν από τους συχνότερους τύπους του διαβρωτικού φαινομένου στη στοματική κοιλότητα. Η διαδραστική επίδραση 2 διαφορετικών κραμάτων ενδέχεται να προκαλέσει γαλβανική διάβρωση (45). Εξαιρετικά συχνός είναι ο τύπος της σχισμοειδούς διάβρωσης. Η χημική κατάσταση, κατά τη διάρκεια αυτού του φαινομένου περιγράφεται από υψηλή συγκέντρωση ιόντων Cl^- και χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου σε διαλυτικό μέσο με μειωμένο pH. Ο συγκεκριμένος τύπος διάβρωσης είναι ο περισσότερο επιθετικός καταλαμβάνοντας έκταση μικρού εύρους και μεγάλου μήκους, ενώ χαρακτηρίζεται από διαδικασίες έντονης διάχυσης. Το φαινόμενο παρατηρείται εντονότερα, όταν παρεμποδίζεται η παρουσία οξυγόνου (38). Τέλος, κατά το φαινόμενο της επιλεκτικής διάβρωσης, η απελευθέρωση μεταλλικών στοιχείων διάφορων οδοντιατρικών κραμάτων είναι αντιστρόφως ανάλογη με την περιεκτικότητα των αντίστοιχων μεταλλικών στοιχείων στα συγκεκριμένα κράματα. Η ερμηνεία της συγκεκριμένης διαδικασίας έγκειται στο γεγονός ότι ορισμένα των συγκεκριμένων στοιχείων είναι περισσότερο ασταθή από διαφορετικά αντίστοιχα (19).

Στα περισσότερα συστήματα κράματος και ηλεκτρολύτη το φαινόμενο της διάβρωσης παύει να υφίσταται στην επιφάνεια του κράματος εξαιτίας της δημιουργίας ενός επιφανειακού στρώματος οξειδίων. Το δημιουργούμενο στρώμα προστατεύει το αντίστοιχο κράμα από ενδεχόμενη εξέλιξη των διαβρωτικών διαδικασιών του (46). Δύο διαφορετικά είδη προστατευτικών στρωμάτων δημιουργούνται στα κράματα, που χρησιμοποιούνται σε ενδοστοματικές κατασκευές: το στρώμα οξειδίων και το παθητικό στρώμα του βιοϋμενίου (46).

Το διαβρωτικό φαινόμενο προκαλείται αρχικά από διαφορές στη συγκέντρωση οξυγόνου. Με την απελευθέρωση οξυγόνου δημιουργείται στην επιφάνεια του κράματος το στρώμα οξειδίων, το οποίο παρεμποδίζει την ενδεχόμενη περαιτέρω εξέλιξη των διαβρωτικών διαδικασιών (46,47). Το συγκεκριμένο παθητικό υμένιο είναι ένα λεπτό, συμπαγές στρώμα πάχους 3 mm (55). Σε διερευνητικές μελέτες, οι οποίες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με το διαβρωτικό φαινόμενο σε κράματα ενδοστοματικών κινητών κατασκευών, έχουν προκύψει παρόμοια συμπεράσματα (49). Η χημική σύσταση του παθητικού υμενίου, το πάχος και ο βαθμός προστασίας, που ενδέχεται το συγκεκριμένο να προβάλλει, είναι συνάρτηση διάφορων παραμέτρων, που σχετίζονται με την χημική κατάσταση του περιβάλλοντος, την χημική σύσταση και τη μικροδομή του κράματος καθώς, επίσης, και τις μηχανικές τάσεις, που ασκούνται στην κατασκευή (50).

Το βιοϋμένιο είναι ένα παθητικό στρώμα, που καλύπτει την επιφάνεια του στοματικού βλεννογόνου και σχηματίζεται από την κατακρήμνιση των πρωτεϊνών και των γλυκοπρωτεϊνών του σάλιου. Για το συγκεκριμένο λόγο η διαβρωτική δραστηριότητα των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, επηρεάζεται από τη χημική σύσταση του σάλιου και τα οργανικά συστατικά του. Το βιοϋμένιο επιδρά στην απελευθέρωση μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων των μεταλλικών σκελετών κινητών προσθετικών κατασκευών. Ο συχνότερος τύπος βιοϋμενίου είναι εκείνος του

αντίστοιχου, που χαρακτηρίζεται από την παρουσία θεικών ενώσεων. Οι αντιδραστικές διαδικασίες των οδοντιατρικών κραμάτων με τις θεικές ενώσεις, που περιλαμβάνονται στα θρεπτικά συστατικά της διατροφής, προκαλούν τη δυσχρωμία των πρώτων κι εμποδίζουν την ενδεχόμενη περαιτέρω εξέλιξη του φαινομένου (46).

Εξαιτίας του σχηματισμού του στρώματος των οξειδίων και του αντίστοιχου βιοϋμενίου, η διάβρωση είναι μία συνεχόμενη διαδικασία στο στοματικό περιβάλλον. Λόγω της αδιάκοπης παραγωγής σάλιου, τα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία επιδρούν συνεχώς με το αντίστοιχο νεοπαραχθέν και τα κράματα απελευθερώνουν νέα στοιχεία, προκειμένου να αποτρέψουν την εξέλιξη του φαινομένου. Κατά την εξέλιξη σχετικών διερευνητικών μελετών, που έχουν πραγματοποιηθεί, έχει διαπιστωθεί, ότι οι οδοντιατρικές αποκαταστάσεις, που εκτίθενται σε συνεχείς τάσεις κατά τις λειτουργικές κινήσεις του ασθενή και κατά τη διάρκεια του μασητικού κύκλου, διαβρώνονται και εξασθενούν γρηγορότερα (46).

II) Παράμετροι, που επηρεάζουν τη διαβρωτική δραστηριότητα των κραμάτων στο στοματικό περιβάλλον.

Τα σύγχρονα κράματα, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, προκύπτουν από τη σύνθεση ποικίλων και διαφορετικών μετάλλων, προκειμένου να αποκτήσουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες, όπως είναι η μηχανική αντοχή, η αντοχή στη διάβρωση κ.α. Το είδος και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο στοματικό περιβάλλον είναι συνάρτηση τόσο φυσικών και χημικών παραμέτρων όσο και του τύπου των κραμάτων και διάφορων παραγόντων, που επηρεάζουν τη διαβρωτική τους δραστηριότητα (14).

Χαρακτηριστικές παράμετροι, που επηρεάζουν την αντοχή στη διάβρωση ενός κράματος, που χρησιμοποιείται για την κατασκευή μίας κινητής προσθετικής αποκατάστασης, είναι η δομή του και η χημική του σύσταση. Τα μονοφασικά κράματα θεωρούνται πιο ανθεκτικά στο διαβρωτικό φαινόμενο, ενώ αντίθετα η διαφορετικότητα των αδιάλυτων κόκκων στη σύσταση των πολυφασικών κραμάτων τείνει να διευκολύνει τις διαβρωτικές διεργασίες (38). Επιπλέον, η δομή είναι συνάρτηση των στοιχείων, που απαρτίζουν το υλικό καθώς, επίσης, και της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης και της αντίστοιχης περιεκτικότητας τους στο κράμα (10,22,45,49,51,52). Ορισμένα στοιχεία είναι περισσότερο ασταθή από άλλα. Για το συγκεκριμένο λόγο, η συνύπαρξη διαφορετικών στοιχείων και η μεταξύ τους συνέργεια ενδέχεται να επιφέρει τροποποίηση της σταθερότητας του καθενός με συνεπακόλουθη την αύξηση ή αντίστοιχα τη μείωση της διαβρωτικής δραστηριότητας του υλικού (10,45).

Επιπρόσθετα, η διαβρωτική δραστηριότητα ενός κράματος είναι συνάρτηση του ηλεκτρικού δυναμικού των στοιχείων, που το απαρτίζουν (22). Υπάρχουν περισσότερα από 35 διαφορετικά στοιχεία, που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση κραμάτων στην κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, ενώ έχει διαπιστωθεί ότι συγκεκριμένες ομάδες μετάλλων συμβάλλουν στην εξέλιξη των διαβρωτικών διαδικασιών. Χαρακτηριστικά, στον πίνακα 4, αναφέρονται οι τιμές του ηλεκτρικού δυναμικού διάφορων μεταλλικών στοιχείων (Πίνακας 4) (22). Μεταλλικά στοιχεία, όπως τα αντίστοιχα Ti, που παρουσιάζουν αρνητικές τιμές ηλεκτρικού δυναμικού, δημιουργούν μία παθητική κατάσταση, εξαιτίας του προστατευτικού παθητικού στρώματος οξειδίων, το οποίο συνθέτουν σε υγρά διαλύματα (22).

Μεταλλικά στοιχεία	Ηλεκτρικό δυναμικό (V)
$\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au}$	1.43
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	0.95
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pd}$	0.58
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0.55
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	0.55
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0.09
$\text{Mo}^{6+} + 6\text{e}^- = \text{Mo}$	- 0.25
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	- 0.39
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	- 0.48
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	- 0.53
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	- 0.66
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	- 0.81
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	- 1.28
$\text{Ti}^+ + \text{e}^- = \text{Ti}$	- 1.88
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	- 1.92
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Be}$	- 1.95
$\text{Ce}^+ + \text{e}^- = \text{Ce}$	- 2.59

Πίνακας 3. Ηλεκτρικό δυναμικό σημαντικότερων μεταλλικών στοιχείων, που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση κραμάτων των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών (22).

Επίσης, η μάζα των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων δεν είναι απαραίτητα ανάλογη της περιεκτικότητάς τους στο αντίστοιχο κράμα. Για παράδειγμα, ένα μονοφασικό κράμα υψηλής περιεκτικότητας σε Au (50 at wt%) ενδέχεται να απελευθερώνει σε ένα διαλυτικό μέσο μόνο 2 % της συνολικής απελευθερούμενης μάζας των στοιχείων. Αντίθετα, ενώ η περιεκτικότητα του Cu στο αντίστοιχο κράμα είναι 32 at wt%, το ποσοστό των απελευθερούμενων στοιχείων του Cu στη συνολική μάζα των απελευθερούμενων στοιχείων πλησιάζει το 85% (10). Ωστόσο, υπάρχουν δεδομένα, που επιβεβαιώνουν ότι η επιφανειακή χημική σύσταση είναι ένας παράγοντας εξαιρετικής σημασίας για την απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων. Έχει διαπιστωθεί ότι αυξημένες συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων στο αντίστοιχο μέσο εμβάπτισης των κατασκευών αντίστοιχων κραμάτων απελευθερώνονται όταν η αναλογία της περιεκτικότητας των ευγενών στοιχείων του κράματος προς την αντίστοιχη των μη ευγενών είναι μικρότερη από 1 (53).

Η διαδικασία της χύτευσης κατά τη σύνθεση των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεταλλικών σκελετών κινητών προσθετικών αποκαταστάσεων, επηρεάζει αρνητικά την ανθεκτικότητά τους στην εξέλιξη του διαβρωτικού φαινομένου. Το συγκεκριμένο γεγονός οφείλεται στη δημιουργία πόρων στην επιφάνεια του υλικού, που ενδέχεται να καλυφθούν με προσμίξεις μη μεταλλικής φύσης κατά τη διαδικασία της επεξεργασίας του κράματος στο οδοντοτεχνικό εργαστήριο (54). Χαρακτηριστικά, έχει αναφερθεί ότι οι κινητές αποκαταστάσεις κραμάτων, που περιέχουν Ti, τείνουν να αυξήσουν τη συγκέντρωση μικροβιακού παράγοντα συγκριτικά με αντίστοιχες κατασκευές από χυτεύσιμων κραμάτων ευγενών μετάλλων (55-57). Επιπλέον, σε σχετικές έρευνες, κατά τις οποίες τα δοκίμια των κραμάτων εμβάπτιστηκαν σε κυτταροκαλλιέργειες,

διαπιστώθηκε ότι τα συγκεκριμένα ήταν λιγότερο βιοσυμβατά μετά τη διαδικασία χύτευσης, συγκριτικά με τα αντίστοιχα, που έχουν υποστεί τις διαδικασίες λείανσης (33). Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι η αλληλεπίδραση των ουδετερόφιλων κυττάρων του περιφερικού αίματος και των επιφανειών των χυτεύσιμων βασικών κραμάτων, των οποίων κύριο συστατικό είναι το Co, μειώνει σημαντικά τη μεταβολική και λειτουργική δραστηριότητα των κυττάρων αυτών (58).

Προκειμένου να αποφευχθεί η δημιουργία πόρων στο εσωτερικό των ενδοστοματικών κινητών αποκαταστάσεων, κατά τη διαδικασία χύτευσης των κραμάτων, προτείνεται για την κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών η τεχνική του laser sintering (40). Η συγκεκριμένη σύγχρονη τεχνική αποτελεί μία καινοτομία στον τομέα της κατασκευής των κραμάτων και αν και υπάρχουν περιορισμένα ερευνητικά δεδομένα για τα χαρακτηριστικά της, εφαρμόζεται πρωτοποριακά στον τομέα της κινητής προσθετικής (40,59). Κατά τη συγκεκριμένη καινοτόμα τεχνική, η ενδοστοματική κινητή κατασκευή χτίζεται διαστρωματικά, μετά την ηλεκτρονική σχεδίασή της σε αρχείο τρισδιάστατης μορφής (3D CAD file) εφαρμοσμένη σε αντίστοιχα εικονικό τρισδιάστατο μοντέλο προσομοίωσης του οδοντικού φραγμού του ασθενή (40). Τα κράματα, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών των μερικών οδοντοστοιχιών με την τεχνική του laser sintering, έχουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά με εξαιρετικά καλές μηχανικές ιδιότητες και είναι βιοσυμβατά. Καθώς η τεχνική laser sintering σχετίζεται με την κατασκευή των κραμάτων, επηρεάζει έμμεσα και τη διαβρωτική τους συμπεριφορά, αφού η τελευταία είναι συνάρτηση της μικροδομής τους (10,16,40). Τα περιορισμένα ερευνητικά δεδομένα υποστηρίζουν ότι οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων κραμάτων ενδοστοματικών κινητών αποκαταστάσεων κατασκευασμένων με laser sintering στο στοματικό περιβάλλον είναι μειωμένες συγκριτικά με την αντίστοιχες των χυτεύσιμων κραμάτων (16,40,60,61).

Το φαινόμενο της διάβρωσης των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, είναι μία σύνθετη διαδικασία, η οποία στο στοματικό περιβάλλον δεν είναι αποκλειστική συνάρτηση της χημικής σύστασης και της δομής τους αλλά και διάφορων παραγόντων, όπως είναι οι φυσικές παράμετροι (H₂O, αέρας) και οι συνθήκες του περιβάλλοντος χώρου (χημική σύσταση και οξύτητα του σάλιου, μεταβολές της τιμής pH και των διατροφικών συνηθειών) (41,59). Το σάλιο είναι ένα υποτονικό διάλυμα, το οποίο περιέχει κατιόντα καλίου, νατρίου, ασβεστίου και μαγνησίου, ανόργανες φωσφορικές ενώσεις, διτανθρακικές ενώσεις, πρωτεΐνες ορού (IGM, IgM, IgA), αλβουμίνες, ένζυμα του σάλιου, βλεννοπρωτεΐνες, γλυκοπρωτεΐνες, ορμόνες, υδατάνθρακες, λιπίδια, ενώσεις αζώτου και λακτοφερίνη (62). Η χημική σύσταση του ανθρώπινου σάλιου ενδέχεται να ποικίλει σε σημαντικό βαθμό και είναι συνάρτηση της ηλικίας και του φύλου του ασθενή, της ώρα της ημέρας, των διατροφικών συνηθειών, της πιθανής λήψης φαρμακευτικής αγωγής και της στοματικής υγιεινής του ασθενή (38). Με τη διαφοροποίηση της χημικής σύστασης του σάλιου, εξαιτίας όλων των προαναφερόμενων παραμέτρων, ενδέχεται να παρατηρηθούν θερμοκρασιακές διακυμάνσεις (0-70), οι οποίες οφείλονται στην πρόσληψη ζεστών και κρύων τροφών και ποτών και μεταβολές της τιμής pH, η οποία ορίζεται από τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης των ιόντων H⁺ (2-11,130), εξαιτίας διατροφικών προϊόντων, όπως είναι τα γαλακτοκομικά προϊόντα και οι φυσικοί χυμοί, με συνεπακόλουθες τη μερική ή ολοκληρωτική διάλυση των μεταλλικών στοιχείων ή και

ακόμη την εξασθένηση της μεταλλικής κατασκευής (38,41,51). Δυστυχώς, εξαιτίας των διατροφικών παραγόντων, η τιμή pH του σάλιου παρουσιάζει ευρείες διακυμάνσεις, οι περισσότερες των οποίων είναι κάτω από την τιμή του 7, συμβάλλοντας θετικά στην εξέλιξη των διαβρωτικών διαδικασιών του μεταλλικού τμήματος των προσθετικών αποκαταστάσεων.

Η μέση τιμή pH του ανθρώπινου σάλιου είναι 7,2. Οι διακυμάνσεις των τιμών pH είναι δυνατό να κατηγοριοποιηθούν σε οξείες και χρόνιες συνέπειες των μεταβολών (38). Πιο συγκεκριμένα στις αιτίες των οξέων καταστάσεων είναι δυνατό να περιληφθούν η πρόσληψη των όξινων τροφών και ποτών (pH:2-3), η έκκριση γαστρικού υγρού (pH:1) και φλεγμονώδεις καταστάσεις ως επακόλουθες των μετεγχειρουργικών καταστάσεων ή τραυματισμών (pH:4-5). Χρόνιες μεταβολές του pH ενδέχεται να παρατηρηθούν σε συνθήκες έντονων τρυγικών εναποθέσεων (pH:4-4,5), σε σχισμοειδείς αλλοιώσεις εκτεταμένων μεταλλικών αποκαταστάσεων και συνδέσμων ακριβείας (pH:1,5-2,5) ή ακόμη και σε παθολογικές καταστάσεις της στοματικής κοιλότητας (pH:2-3) (38). Η οξύτητα του σάλιου (μειωμένη τιμή pH) ενδέχεται να μεταβάλλει την ηλεκτροχημική ισορροπία του στοματικού περιβάλλοντος προς δυσμενείς συνθήκες, με αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των χρησιμοποιούμενων κραμάτων σε ενδοστοματικές κατασκευές στο συγκεκριμένο περιβάλλον (10,22,51). Το συγκεκριμένο φαινόμενο επιβεβαιώνει τη διαβρωτική ευαισθησία των κραμάτων σε όξινο περιβάλλον, όπως το αντίστοιχο της στοματικής κοιλότητας (38,63). Η οξύτητα του μικροβιακού περιβάλλοντος ή άλλων διαλυμάτων στο στοματικό περιβάλλον διαφοροποιώντας το παθητικό υμένιο ή μέσω άλλων μηχανισμών το καθιστά ιδιαίτερα διαβρωτικό μέσο και κατέχει σημαντικό ρόλο στην απελευθέρωση μεταλλικών στοιχείων ενός κράματος (25,31,39).

Τέλος, η διάβρωση των κραμάτων είναι μία συνεχής διαδικασία στο στοματικό περιβάλλον, καθώς τα μεταλλικά στοιχεία του κράματος απελευθερώνονται αδιάκοπα στο σάλιο κατά τη διάρκεια του φυσικού φαινομένου της αποτριβής των μεταλλικών αποκαταστάσεων. Το φαινόμενο της αποτριβής των μεταλλικών αποκαταστάσεων παρατηρείται κατά τη διάρκεια του μασητικού κύκλου ή των ενδεχόμενων παραλειπτικών έξεων του ασθενή και κατά την εφαρμογή μέσων στοματικής υγιεινής, όπως είναι τα βουρτσάκια και η σκληρή οδοντόβουρτσα (22,49,51). Η αποτριβή, λοιπόν, είναι ένας επιπρόσθετος σημαντικός παράγοντας, που συμβάλλει στην εξέλιξη των διαβρωτικών διαδικασιών, εξαιτίας της διάσπασης του παθητικού υμενίου (64). Έτσι, λοιπόν, η αλληλεπίδραση της διαβρωτικής συμπεριφοράς των κραμάτων και του φαινομένου της αποτριβής τους είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί στο στοματικό περιβάλλον.

Συμπερασματικά, η απελευθέρωση μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών στο στοματικό περιβάλλον, δεν είναι δυνατό να καθοριστεί αποκλειστικά μόνο από την χημική τους σύσταση. Κάθε κράμα είναι δυνατό να εκτιμηθεί διαφορετικά για τη διαβρωτική του συμπεριφορά και την απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων του σε διαφορετικά περιβάλλοντα δράσης.

III) Πειραματικές μέθοδοι εκτίμησης του διαβρωτικού φαινομένου των κραμάτων στο στοματικό περιβάλλον.

Η ποικιλία των κραμάτων στη σύγχρονη οδοντιατρική εμπορική κοινότητα, των οποίων η διαφορετικότητα έγκειται τόσο στην χημική τους σύσταση όσο και στις εφαρμογές τους στην κλινική πράξη αποτελεί ιδιαίτερη πρόκληση για αρκετούς ερευνητές και τους ωθεί να διερευνήσουν τη διαβρωτική συμπεριφορά των πρώτων και τη βιολογική τους ασφάλεια. Οι διερευνητικές μελέτες, κατά τις οποίες εκτιμάται η ανθεκτικότητα των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, στην εξέλιξη του διαβρωτικού φαινομένου ταξινομούνται σε 3 διαφορετικές κατηγορίες, οι οποίες είναι οι εξής : in vivo έρευνες σε ζώα, in vivo έρευνες σε ανθρώπους και in vitro έρευνες. Διάφορα μέσα εμβάπτισης, όπως είναι το σάλιο και οι κυτταροκαλλιέργειες, χρησιμοποιούνται για τη διεκπεραίωση σχετικών πειραματικών μελετών. Με την πάροδο των χρόνων, ωστόσο, γίνεται όλο και πιο δύσκολο να διερευνηθούν όλα τα νεοσύστατα κράματα και με τις 3 ερευνητικές μεθόδους.

Ο χρόνος, το κόστος και η ηθική έχουν περιορίσει αρκετά την χρησιμότητα των in vivo ερευνητικών διαδικασιών. Τα αποτελέσματά τους δεν είναι δυνατό να γενικευτούν, καθώς επηρεάζονται από διάφορες εξατομικευμένες παραμέτρους του κάθε εξεταζόμενου ασθενή, που συμμετέχει στην ερευνητική μελέτη (24,31,38). Για το συγκεκριμένο λόγο, οι in vitro ερευνητικές μελέτες δεν είναι δυνατό να αντικατοπτρίζουν με ακρίβεια τα αποτελέσματα των αντίστοιχων, που πραγματοποιούνται σε in vivo κλινικές συνθήκες (14,41). Αναρίθμητοι βιολογικοί παράγοντες, στους οποίους περιλαμβάνονται οργανικά οξέα και ένζυμα, είναι δυνατό να επηρεάσουν την εξέλιξη των διαβρωτικών διαδικασιών στις in vivo έρευνες. Επιπρόσθετα, οι διατροφικές συνήθειες και η κατανάλωση ποτών, η χημική σύσταση και η συχνότητα εκροής του σάλιου, σε συσχέτιση με τον χρόνο ενδοστοματικής χρήσης των κραμάτων, τις θερμοκρασιακές συνθήκες και τις ενδεχόμενες μηχανικές τάσεις, που ενδέχεται να υφίστανται, είναι δυνατό να επιδράσουν σημαντικά τη διαβρωτική συμπεριφορά τους (41,65). Τέλος, οι διαβρωτικές διαδικασίες είναι δυνατό να επιταχυνθούν από τη δράση των ανθρώπινων ουδετερόφιλων κυττάρων, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται από κλινικές έρευνες με κινητές προσθετικές κατασκευές από κράματα, που περιέχουν Ti (66). Χαρακτηριστικά, έχει παρατηρηθεί ότι μεταλλικοί σκελετοί μερικών οδοντοστοιχιών από κράματα, που περιέχουν Ti, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σε ασθενείς αδιάκοπα για 6 μήνες, διαβρώθηκαν περισσότερο από αντίστοιχους, που δεν χρησιμοποιήθηκαν ενδοστοματικά για το ίδιο χρονικό διάστημα (ομάδα ελέγχου) (67). Συμπερασματικά, οι in vivo ερευνητικές μελέτες είναι σύνθετες έρευνες και για το συγκεκριμένο λόγο απαιτείται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για τη διερεύνησή τους.

Αντίθετα, οι in vitro έρευνες, οι οποίες είναι οικονομικότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες in vivo, έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα ευαίσθητες, γρήγορες και εύκολες τεχνικές, ενώ χρησιμοποιούνται από αρκετούς σύγχρονους μελετητές, για την ανάλυση του είδους και των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων ιόντων ενός κράματος στο αντίστοιχο μέσο, με εξαιρετικά αποτελέσματα (25,52). Επιπλέον, είναι δυνατόν να εξελιχθούν σε συνθήκες, οι οποίες είναι συγκρίσιμες των αντίστοιχων πραγματικών του στοματικού περιβάλλοντος. Έτσι, λοιπόν, η χρήση του τεχνητού

σάλιου ως μέσο εμφάνισης των δοκιμίων σε *in vitro* μελέτες και σε συνθήκες, οι οποίες να πλησιάζουν τις πραγματικές αντίστοιχα με το περιεχόμενο, που προβλέπεται να μελετηθεί, είναι μία πρόκληση για το σύγχρονο ερευνητή. Ο λόγος είναι ότι η χημική σύσταση του ανθρώπινου σάλιου δεν είναι πάντα προβλέψιμη, αλλά διαφοροποιείται σε συνάρτηση με άλλες εξαστομικευμένες παραμέτρους μεταβάλλοντας παράλληλα και την τιμή pH του διαλύματος. Κατά συνέπεια, κατά την επιλογή του κατάλληλου διαλύματος του τεχνητού σάλιου καθίσταται αναγκαίο για τον ερευνητή να λάβει υπόψη του όλες τις παραμέτρους. Έτσι, λοιπόν, κατά τη διεξαγωγή των περισσότερων αντίστοιχων διερευνητικών μεθόδων χρησιμοποιούνται απλά μέσα, που να παρουσιάζουν σταθερά χαρακτηριστικά καθ' όλη τη διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών. Δίνεται η δυνατότητα χρήσης ποικίλων ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, όπως είναι ένα απλό δείγμα πραγματικού ανθρώπινου σάλιου ή ένα διάλυμα τεχνητού σάλιου, το οποίο παρασκευάζεται σε εργαστηριακές συνθήκες σύμφωνα με την χημική σύσταση και την αντίστοιχη περιεκτικότητα, που συστήνεται για την εξέλιξη κάθε πειραματικής διαδικασίας διαφορετικά, επειδή μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν παγκοσμίως πρότυπες οδηγίες.

Επιπρόσθετα, υπάρχουν αρκετές επιστημονικές δημοσιεύσεις, κατά τις οποίες περιγράφονται *in vitro* ερευνητικές μέθοδοι, με σκοπό την ανάλυση της διαβρωτικής συμπεριφοράς των κραμάτων. Οι συγκεκριμένες διερευνητικές μέθοδοι μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες:

- ❖ **Χημικές ερευνητικές μέθοδοι**, κατά τις οποίες διεξάγονται πειράματα εμφάνισης των κραμάτων σε διάφορα μέσα εμφάνισης των αντίστοιχων δοκιμίων, με σκοπό την ταυτοποίηση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα συγκεκριμένα μέσα.
- ❖ **Ηλεκτροχημικές ερευνητικές μέθοδοι**, κατά τις οποίες τα πειράματα βασίζονται σε ποτενσιοδυναμική και ποτενσιοστατική πόλωση (68).

Συγκεκριμενοποιώντας αυτές τις μεθόδους, περιγράφονται αναλυτικότερα, ως εξής:

Χημικές ερευνητικές μέθοδοι: Κατά την ανάλυση της διαβρωτικής δραστηριότητας των κραμάτων με τις αντίστοιχες πειραματικές διαδικασίες, σε αρχικό στάδιο τα δοκίμια των εξεταζόμενων κραμάτων εμφάνιζονται σε διάφορα μέσα των αντίστοιχων δοκιμίων και εκτιμώνται το είδος και οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα αντίστοιχα μέσα κατά τη διάρκεια καθορισμένου χρονικού διαστήματος. Οι περισσότερες από τις συγκεκριμένες μελέτες επικεντρώνονται στην εκτίμηση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων ενός δοκιμίου αντίστοιχου κράματος κατά την εμφάνισή του σε τεχνητά διαλύματα σάλιου ή άλλα βιολογικά μέσα κατά τη διάρκεια εξεταζόμενων χρονικών περιόδων, που κυμαίνονται από 24 h μέχρι και 1 μήνα (13,31). Επιπλέον, στις περισσότερες χημικές ερευνητικές διαδικασίες, η αρχική απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων, η οποία παρατηρείται κατά τις 2 πρώτες ημέρες των πειραμάτων, είναι σχετικά υψηλή με συνεπακόλουθη μία σταδιακή εξισορρόπηση της κατά το υπολειπόμενο εξεταζόμενο χρονικό διάστημα (13,31,69). Σε μία πειραματική μελέτη (Wataha,1998) διερευνήθηκε η επίδραση της περιοδικής μεταβολής του pH του μέσου εμφάνισης σε χρονικό διάστημα, που ξεπερνούσε το αντίστοιχο των 10 μηνών (13,31). Ωστόσο, η παρατεταμένη έκθεση των δοκιμίων των κραμάτων σε ένα βιολογικό μέσο και σε θερμοκρασιακές συνθήκες του ανθρώπινου οργανισμού για χρονικά διαστήματα, που ξεπερνούν τον 1 μήνα, είναι πρακτικά δύσκολη, εξαιτίας της δημιουργίας μικροβιακών πληθυσμών και της διάσπασης των στοιχείων του βιολογικού μέσου. Η ποιοτική και ποσοτική εκτίμηση των μεταλλικών στοιχείων,

που απελευθερώνονται από τα δοκίμια εξεταζόμενων κραμάτων στα εξεταζόμενα διαλύματα, πραγματοποιείται με την ανάλυση της περιεκτικότητας των μέσων για την κάθε χρονική περίοδο με την τεχνική της φασματομετρίας μάζας με επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Η συγκεκριμένη τεχνική αποτελεί μια σύγχρονη και αποτελεσματική μέθοδο πολυστοιχειακής ανάλυσης με εξαιρετικά μειωμένα όρια ανίχνευσης (ng/L ή ισοδύναμα ppt) για κάθε ανιχνεύσιμο μεταλλικό στοιχείο. Η συγκεκριμένη τεχνική παρέχει τη δυνατότητα μίας απλής, ελεγχόμενης, γρήγορης και πολυστοιχειακής ανάλυσης των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων (40,70).

Το πλεονέκτημα των συγκεκριμένων ερευνών είναι ότι είναι δυνατό να διακριθούν οι διάφοροι τύποι των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων, που έχουν διάφορες βιολογικές επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό. Επιπλέον, εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με τη διαβρωτική συμπεριφορά των αντίστοιχων εξεταζόμενων κραμάτων, καθώς τα δεδομένα διαλύματα αναλύονται σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα. Κατά συνέπεια, οι χημικές ερευνητικές μέθοδοι δεν αναλύουν αποκλειστικά την επίδραση των διάφορων συνθηκών των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων στην απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων, αλλά και τη διαβρωτική συμπεριφορά τους (38).

Ηλεκτροχημικές ερευνητικές μέθοδοι: Στις συγκεκριμένες ερευνητικές μελέτες περιλαμβάνονται διάφοροι τύποι πειραματικών μεθόδων. Οι περισσότερο αξιοσημείωτοι είναι: ο ποτενσιοστατικός τύπος και ο αντίστοιχος ποτενσιοδυναμικός, η γαλβανοστατική και η γαλβανοδυναμική πόλωση και τέλος η σύνθετη φασματογραφία. Η συχνότερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι ο ποτενσιοδυναμικός τύπος πόλωσης. Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι βασίζονται στο γεγονός ότι οι αντιδράσεις οξειδωσης (ανοδικές αντιδράσεις) και οι καθοδικές αντιδράσεις εξελίσσονται ταυτόχρονα στην επιφάνεια των μεταλλικών κατασκευών. Κατά τη συγκεκριμένη διαβρωτική διαδικασία, υπάρχει μία δυναμική ισορροπία, κατά την οποία ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται ισόποσα, έτσι ώστε να μην παράγεται εξωτερικό ηλεκτρικό φορτίο. Διάφορες παράμετροι είναι δυνατό να μελετηθούν στην καμπύλη, που προκύπτει, όπως είναι η αντίσταση του κράματος στο ηλεκτρικό φορτίο πόλωσης, η θέση και η διακύμανση της παθητικής φάσης καθώς επίσης και το παραχθέν ηλεκτρικό φορτίο στην αντίστοιχη φάση (38).

Συμπερασματικά, με τις διαθέσιμες εξειδικευμένες πειραματικές μεθόδους εκτίμησης του διαβρωτικού φαινομένου των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των μεταλλικών σκελετών των μερικών οδοντοστοιχιών, είναι δυνατό να προκύψουν αποτελέσματα για τη διαβρωτική συμπεριφορά τους ενδοστοματικά. Παρά το γεγονός ότι σε εξατομικευμένες περιπτώσεις είναι εφικτή η ταύτιση των αποτελεσμάτων των ερευνητικών πειραμάτων και της κλινικής συμπεριφοράς των κραμάτων, τα συμπεράσματα των ερευνών δεν είναι πάντα άμεσα συσχετίσιμα με την κλινική δραστηριότητα τους. Το συγκεκριμένο φαινόμενο παρατηρείται, επειδή είναι πρακτικά αδύνατο να αναπαραχθεί όλο το φάσμα των παραμέτρων του φυσικού σάλιου σε ένα αντίστοιχο απλό τεχνητό ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Μία επιπρόσθετη δυσχέρεια των συγκεκριμένων πειραματικών μεθόδων είναι ότι είναι δύσκολο να προσμετρηθούν όλοι οι παράμετροι, που επηρεάζουν τη διαβρωτική συμπεριφορά των κραμάτων ενδοστοματικά και οι αντίστοιχες ενδέχεται να περιλαμβάνουν διάφορα ένζυμα και πρωτεΐνες του ανθρώπινου οργανισμού, αλλά και τη διαδικασία της επαναπαθητικοποίησης των κραμάτων, η οποία επέρχεται σαν επακόλουθο της μηχανικής καταστροφής του παθητικού υμενίου. Για τους λόγους αυτούς οι *in vitro* ερευνητικές μέθοδοι διεξάγονται παγκοσμίως υπό σταθερές συνθήκες. Έτσι, λοιπόν,

έχοντας υπόψη τα αποτελέσματα των συγκεκριμένων ερευνών είναι δυνατό να προκύψει ένας κατάλογος εκτίμησης της διαβρωτικής συμπεριφοράς και της βιολογικής ασφάλειας των κραμάτων και να επιλεγθεί το καταλληλότερο για την κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών.

IV) Η διαβρωτική συμπεριφορά των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών.

Σε αντίθεση με τα κράματα υψηλής περιεκτικότητας σε Au, που εμφανίζουν εξαιρετικά καλή αντοχή στη διάβρωση εξαιτίας της μειωμένης ενεργειακής δραστηριότητας των ατόμων και δεν επηρεάζονται ιδιαίτερα από τη μείωση της τιμής pH του στοματικού περιβάλλοντος (13,14,71-73), τα βασικά κράματα, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, όπως είναι τα αντίστοιχα των CoCr και Ti6Al4V, είναι θερμοδυναμικά ασταθή εξαιτίας της υψηλής συγγένειας των μεταλλικών στοιχείων τους με το οξυγόνο. Ο σημαντικότερος παράγοντας, που ωθεί τα τελευταία να είναι περισσότερο επιρρεπή στις διαβρωτικές διαδικασίες είναι η δημιουργία του λεπτού παθητικού υμενίου. Αν το παθητικό υμένιο διασπάται, τότε το κράμα έχει την τάση του επανασηματισμού του, προκειμένου να μην υποστεί τη διαδικασία του διαβρωτικού φαινομένου. Έτσι, λοιπόν, η σταθερότητα του παθητικού υμενίου και η ικανότητα του κράματος να το επαναδημιουργήσει είναι πολύ σημαντικές παράμετροι καθορισμού της διαβρωτικής συμπεριφοράς του (74).

Τα κράματα Co-Cr παρουσιάζουν εξαιρετικά καλή αντοχή στην εξέλιξη του διαβρωτικού φαινομένου και αυξημένη σκληρότητα. Η ελάχιστη περιεκτικότητα του Cr στα κράματα αυτά, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, είναι απαραίτητο να προσεγγίζει τουλάχιστον το 12% της αντίστοιχης συνολικά του κράματος, προκειμένου να δημιουργείται ένα σταθερό παθητικό υμένιο (12). Ορισμένοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι το ελάχιστο ποσοστό περιεκτικότητας του Cr είναι απαραίτητο να κυμαίνεται από 16% μέχρι 20% (50).

Το κράμα Ti6Al4V θεωρείται σχετικά νέο υλικό για την κατασκευή κινητών προσθέσεων και η χρήση του στην κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια (76). Συγκριτικά με άλλα κράματα, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ενδοστοματικών κινητών αποκαταστάσεων, το κράμα Ti6Al4V εμφανίζει μειωμένη διαβρωτική συμπεριφορά (75). Η εξαιρετικά καλή βιοσυμβατότητά τους στηρίζεται στη δημιουργία του στρώματος οξειδίων (TiO₂) στην επιφάνειά τους, το οποίο έχει προστατευτικό ρόλο, υπό σταθερές συνθήκες, έναντι του διαβρωτικού φαινομένου (41,74). Ωστόσο, υπάρχουν ορισμένες παράμετροι, οι οποίες ενδέχεται να διαφοροποιούν τη διαβρωτική συμπεριφορά των συγκεκριμένων κραμάτων. Διεξοδικότερα, η παρουσία NaF στο ανθρώπινο σάλιο ενδέχεται να προάγει τις διαβρωτικές διαδικασίες των κραμάτων Ti (46). Επιπλέον, το κράμα Ti6Al4V, όταν συνυπάρχει με διαφορετικά κράματα στο στοματικό περιβάλλον, είναι δυνατό να υποστεί διαβρωτικό φαινόμενο γαλβανικού τύπου. Χαρακτηριστικά, οι Khan et al σε μία in vitro ερευνητική μελέτη, συνέκριναν τη διαβρωτική συμπεριφορά 3 διαφορετικών κραμάτων, που περιέχουν Ti, μεταξύ των οποίων εξετάζονταν το αντίστοιχο Ti6Al4V σε διαφορετικά πρωτεϊνικά διαλύματα με τη διαβρωτική δραστηριότητα των αντίστοιχων κραμάτων σε διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH. Η διαβρωτική συμπεριφορά των κραμάτων ήταν αυξημένη

σε συνθήκες μειωμένου pH. Η προσθήκη πρωτεϊνικών ουσιών στα διαλύματα τεχνητού σάλιου μείωσε σημαντικά την επίδραση της οξύτητας του διαλύματος στην εξέλιξη του διαβρωτικού φαινομένου. Αντίθετα, τα πρωτεϊνικά διαλύματα, συγκριτικά με τα διαλύματα τεχνητού σάλιου χωρίς πρωτεϊνικές προσθήκες, παρεμποδίζουν τις διαβρωτικές διαδικασίες στην επιφάνεια των μεταλλικών δοκιμίων, γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι οι πρωτεΐνες ενδέχεται να συμμετέχουν στην επαναδημιουργία του παθητικού υμενίου. Οι συγκεκριμένες *in vitro* ερευνητικές διαπιστώσεις επισημαίνουν πολύπλοκες διεργασίες, οι οποίες είναι δυνατό να έχουν προστατευτικό και ταυτόχρονα επιβλαβή ρόλο στο στοματικό περιβάλλον.

V) Οι επιπτώσεις του διαβρωτικού φαινομένου των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται σε ενδοστοματικές κινητές αποκαταστάσεις.

Η διαβρωτική συμπεριφορά των οδοντιατρικών κραμάτων είναι ιδιαίτερα καθοριστική για την επιλογή του καταλληλότερου στην κατασκευή του μεταλλικού σκελετού μίας μερικής οδοντοστοιχίας, καθώς αυτή έχει επακόλουθες επιπτώσεις και στις υπόλοιπες ιδιότητες της αποκατάστασης. Η διαβρωτική τους δραστηριότητα στο στοματικό περιβάλλον ενδέχεται να προκαλέσει επιβλαβείς συνέπειες στην υγεία του ανθρώπινου οργανισμού και εξασθένηση της κινητής πρόσθεσης, με αποτέλεσμα τη μείωση της λειτουργικότητάς της ή ακόμη και τη θραύση της. Επιπλέον, είναι δυνατό να διαπιστωθεί υποβάθμιση της αισθητικής απόδοσης της κατασκευής, καθώς οι χημικές ενώσεις, που παράγονται κατά τις διαβρωτικές αντιδράσεις, ενδέχεται να προκαλέσουν την αντιαισθητική αμαύρωση των μεταλλικών επιφανειών της (10,22,38).

Οι βιολογικές επιπτώσεις του διαβρωτικού φαινομένου, που υφίσταται ένα κράμα, στον ανθρώπινο οργανισμό είναι ιδιαίτερης βαρύτητας. Κατά τις διαβρωτικές διαδικασίες, μεταλλικά στοιχεία απελευθερώνονται και έρχονται σε επαφή με κύτταρα και ιστούς του άμεσου περιβάλλοντος ή διανέμονται σε ολόκληρο τον ανθρώπινο οργανισμό, κυρίως μέσω του οισοφάγου. Εάν τα μεταλλικά στοιχεία δεν έχουν εξαιρετική βιολογική συμπεριφορά και απελευθερώνονται σε αυξημένες συγκεντρώσεις στο στοματικό περιβάλλον, τότε ο οργανισμός είναι δυνατό να ευαισθητοποιείται και να προκαλούνται αλλεργιογόνες ή τοξικές αντιδράσεις. Για το συγκεκριμένο λόγο, είναι σκόπιμο να χρησιμοποιούνται κράματα, τα οποία απελευθερώνουν το δυνατότερο μειωμένες συγκεντρώσεις μεταλλικών στοιχείων τους στο στοματικό περιβάλλον (25,38,77).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: Οι βιολογικές επιπτώσεις του διαβρωτικού φαινομένου των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται σε ενδοστοματικές κινητές αποκαταστάσεις.

Η διαβρωτική συμπεριφορά ενός κράματος, που χρησιμοποιείται στην κατασκευή ενδοστοματικών κινητών αποκαταστάσεων είναι θεμελιώδους σημασίας κριτήριο για τη βιολογική συμπεριφορά του, καθώς η απελευθέρωση μεταλλικών στοιχείων του επιφέρει άμεσες βιολογικές συνέπειες στον ανθρώπινο οργανισμό. Χαρακτηριστικές συνέπειες των διαβρωτικών διαδικασιών είναι οι συστηματικές και τοπικές τοξικές επιπτώσεις, οι αλλεργικές αντιδράσεις καθώς, επίσης, οι μεταλλαξιγόνες και οι καρκινογόνες επιδράσεις τόσο στον ίδιο τον ασθενή, που φέρει την κινητή προσθετική κατασκευή, όσο και τον οδοντοτεχνίτη και τον κλινικό οδοντίατρο, που την κατασκευάζουν και την επεξεργάζονται εργαστηριακά (78). Η βιολογική απάντηση του ανθρώπινου οργανισμού στο διαβρωτικό φαινόμενο του κράματος μίας ενδοστοματικής κατασκευής είναι συνάρτηση του είδους και των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του στο στοματικό περιβάλλον και του χρόνου έκθεσης των ιστών σε αυτά (79,80).

I) Επιπτώσεις στα συστήματα του ανθρώπινου οργανισμού.

Η συσχέτιση του είδους και των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο ανθρώπινο σάλιο με την ενδεχόμενη τοξική τους δράση είναι πολύπλοκη (10,31,53,68,79). Τα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία του κράματος μίας ενδοστοματικής κινητής αποκατάστασης εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω του ουλικού ή άλλων στοματικών ιστών, του εντερικού επιθηλίου ή ακόμη και δια της εισπνοής. Διαφορετικές συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο στοματικό περιβάλλον είναι δυνατό να διανεμηθούν σε πολλούς ιστούς και οι βιολογικές τους επιπτώσεις είναι συνάρτηση του τρόπου εισόδου τους στον ανθρώπινο οργανισμό (81). Οι Stenberg et al σε μία δημοσιευμένη ερευνητική μελέτη τους διαπίστωσαν την ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων Co στο σάλιο και τη γλώσσα μετά από την κατασκευή και παράδοση μερικών οδοντοστοιχιών (82). Επιπρόσθετα, τα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία είναι δυνατό να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω του λεμφικού συστήματος ή της αιματικής κυκλοφορίας. Μεταλλικά στοιχεία, που απελευθερώνονται από διαβρωτικά φαινόμενα κραμάτων, όπως είναι το Ni^{2+} και το Co^{2+} ενδέχεται να εισέλθουν στο κυκλοφορικό σύστημα και να διανεμηθούν συστηματικά συνδεδεμένα με πρωτεϊνικά μόρια, όπως είναι η αλβουμίνη. Τα συγκεκριμένα μεταλλικά στοιχεία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη δραστηριότητα των ενδοθηλιακών κυττάρων, που είναι παρεμφερής με τον αντίστοιχο των μεσολαβητών, όπως η ιντερλευκίνη 6 (IL-6), σε πρώιμες φλεγμονώδεις καταστάσεις (83). Μεταλλικά στοιχεία διαστάσεων 0,5-10 μm είναι δυνατό να συνδεθούν με κύτταρα, όπως είναι τα μακροφάγα, τα οποία διανέμονται σε λεμφικά ή αιμοφόρα αγγεία. Η κατάσταση οξειδωσης και η χημική μορφή τους επηρεάζουν σημαντικά την απορρόφησή τους, τον τρόπο διανομής τους, τον χρόνο ημίσειας ζωής τους και την αποβολή τους. Η αποβολή τους, η οποία είναι διαφορετική για κάθε μεταλλικό στοιχείο, πραγματοποιείται με τη μορφή απεκκρίσεων ή μέσω της αναπνευστικής οδού και είναι συνάρτηση του τρόπου εισόδου τους στον ανθρώπινο οργανισμό.

Οι παράμετροι, που καθορίζουν τα επίπεδα τοξικότητας των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την τοξική τους δράση κυρίως σε ευαίσθητοποιημένους πληθυσμούς. Χαρακτηριστικά, οι σημαντικότερες παράμετροι αναφέρονται στον Πίνακα 4. Οι ελάχιστες απαραίτητες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο στοματικό περιβάλλον, οι οποίες είναι δυνατό να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό, είναι συνάρτηση του χρόνου έκθεσης και της περιεκτικότητας τους στο κράμα (84).

Παράμετροι συνάρτησης της τοξικής δραστηριότητας των μεταλλικών στοιχείων
Αλληλεπίδραση με τα μεταλλικά στοιχεία του οργανισμού.
Δημιουργία συμπλεγμάτων πρωτεϊνικών μορίων – μεταλλικών στοιχείων.
Ηλικία και στάδιο ανάπτυξης του ξενιστή.
Τρόπος ζωής.
Κληρονομικότητα.
Ανοσολογική κατάσταση του ξενιστή.

Πίνακας 6. Παράμετροι συνάρτησης της τοξικής δραστηριότητας των μεταλλικών στοιχείων στον ανθρώπινο οργανισμό (84).

Ερευνητικά δεδομένα επιβεβαιώνουν ότι τα μεταλλικά στοιχεία, που απελευθερώνονται από χυτεύσιμα κράματα, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, διανέμονται συστηματικά σε ολόκληρο τον οργανισμό (10). Η συγκεκριμένη διαπίστωση δεν προκαλεί ιδιαίτερη έκπληξη, καθώς τα καθημερινά διατροφικά διαιτολόγια των ασθενών περιέχουν μεταλλικά στοιχεία, που ταυτοποιούνται με ορισμένα από τα αντίστοιχα, που περιέχονται στα κράματα, από τα οποία κατασκευάζονται οι κινητές προσθετικές αποκαταστάσεις. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων, η ποσότητα των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των χυτεύσιμων οδοντιατρικών κραμάτων είναι αρκετά μειωμένη των αντίστοιχων, που περιέχονται στις διατροφικές συνήθειες των ασθενών. Χαρακτηριστικά, στον Πίνακα 5, αναφέρονται οι ποσότητες των μεταλλικών στοιχείων, που εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της διατροφής και ταυτοποιούνται με τα αντίστοιχα, που περιέχονται στα κράματα των ενδοστοματικών κινητών προσθετικών αποκαταστάσεων (10).

Μεταλλικά στοιχεία	Πρόσληψη από διατροφικά διαιτολόγια (μg)
Κάδμιο	50
Χρόμιο	240
Κοβάλτιο	250
Χαλκός	3,110
Χρυσός	<7
Σίδηρος	23,250
Μολυβδαίνιο	400
Νικέλιο	400
Άργυρος	25
Τιτάνιο	750
Ψευδάργυρος	14,250

Πίνακας 5. Εκτίμηση της ποσότητας των προσλαμβανόμενων διατροφικών μεταλλικών στοιχείων, που ταυτοποιούνται στα κράματα των ενδοστοματικών κινητών αποκαταστάσεων (10).

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι αν ένα κράμα απελευθερώνει τόσα μεταλλικά στοιχεία όσα και τα αντίστοιχα, που περιλαμβάνονται στα καθημερινά διατροφικά γεύματα των ασθενών, δεν προκαλεί συστηματικές τοξικές ή διαφορετικές βιολογικές επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό. Το ζήτημα, που προκύπτει από το συσχετισμό της καθημερινής διατροφής με τη βιολογική ασφάλεια των κραμάτων, είναι ότι δεν υπάρχουν ερευνητικά δεδομένα, που να επιβεβαιώνουν,

ότι συγκεκριμένα επίπεδα προσλαμβανόμενων διατροφικών στοιχείων είναι επίφοβα για την υγεία του ανθρώπινου οργανισμού. Η ποσότητα του προσλαμβανόμενου μεταλλικού στοιχείου Ti (750μg/day, Πίνακας 5) είναι δυνατό να προκαλεί ή και να μην προκαλεί βιολογικές τοξικές επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό. Για το συγκεκριμένο λόγο, δεν είναι επιβεβαιωμένο ερευνητικά, αν ένα κράμα, που χρησιμοποιείται στην κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών και απελευθερώνει τη συγκεκριμένη ποσότητα Ti, είναι βιολογικά ασφαλές. Γενικευμένα, λοιπόν, προκύπτει ένα εσφαλμένο συμπέρασμα για τη βιολογική ασφάλεια των κραμάτων από το συγκεκριμένο συσχετισμό, το οποίο δεν είναι δυνατό να υποστηριχτεί ερευνητικά (10).

Συμπερασματικά, η συστηματική τοξική δράση των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, είναι υπό ερευνητική μελέτη. Υπάρχουν δεδομένα, που επιβεβαιώνουν, ότι τα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία είναι δυνατό να εισέλθουν και στη συνέχεια να διανεμηθούν στον ανθρώπινο οργανισμό. Ωστόσο, δεν υπάρχουν αρκετές ερευνητικές μελέτες, που να καταλήγουν στο συμπέρασμα, ότι τα μεταλλικά στοιχεία είναι ικανά να προκαλέσουν σοβαρές συστηματικές τοξικές επιπτώσεις.

II) Τοπικές τοξικές επιπτώσεις.

Ένα επιπρόσθετο ιδιαίτερα σημαντικό ζήτημα, που προκύπτει σχετικά με τη βιολογική ασφάλεια των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, είναι το αν τα συγκεκριμένα προκαλούν τοξικές επιπτώσεις τοπικά. Οι μεταλλικοί σκελετοί μερικών οδοντοστοιχιών είναι σε συνεχή επαφή με τους στοματικούς ιστούς και στη μεταξύ τους μεσόφαση δημιουργούνται πολύ συχνά μικροπεριβάλλοντα, τα οποία είναι δυνατό να προκαλέσουν τοπικά τοξικές επιπτώσεις. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι, επίσης, το γεγονός, ότι η ελάχιστη απαιτούμενη συγκέντρωση των μεταλλικών στοιχείων για την πρόκληση τοπικών τοξικών αντιδράσεων είναι αρκετά μειωμένη συγκριτικά με την αντίστοιχη για τη δημιουργία συστηματικών τοξικών επιπτώσεων μέσω της στοματικής οδού. Μία παρεμφερής κατάσταση παρατηρείται και για διάφορα μεταλλικά στοιχεία, που περιέχονται στα κράματα ενδοστοματικών κινητών αποκαταστάσεων. Μεταλλικά στοιχεία, που απελευθερώνονται από την ιστική επιφάνεια των μεταλλικών σκελετών, ενδέχεται να μη διαλύονται στα στοματικά υγρά στην αντίστοιχη έκταση, που διαλύονται, τα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία από την αντίθετη πλευρά του μεταλλικού σκελετού. Συμπερασματικά, οι συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων είναι υψηλότερες στους στοματικούς ιστούς, συγκριτικά με τις αντίστοιχες στο σάλιο (10).

Σε ορισμένες *in vitro* διερευνητικές μελέτες, έχει διαπιστωθεί ότι τα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία σε υψηλές συγκεντρώσεις επηρεάζουν σημαντικά, ενδεχομένως και ολοκληρωτικά, τον κυτταρικό μεταβολισμό. Διάφορες παράμετροι σχετιζόμενες με την κυτταρική λειτουργία, όπως η κυτταρική βιωσιμότητα, η DNA-σύνθεση, η RNA-σύνθεση, η πρωτεϊνική σύνθεση και η μεμβρανική ακεραιότητα έχουν διερευνηθεί μετά από την επώαση ουλικών ινοβλαστών με την παρουσία ορισμένων μεταλλικών στοιχείων (85). Κατά συνέπεια, όσο μεγαλύτερο χρονικό διάστημα τα μεταλλικά ιόντα είναι σε συνεχή και άμεση επαφή με τους στοματικούς ιστούς, τόσο μειωμένη ποσότητα των πρώτων είναι αναγκαία, προκειμένου να διαταραχθεί η ομαλή λειτουργία των κυττάρων (86). Για το συγκεκριμένο λόγο τα κράματα, που απελευθερώνουν μεταλλικά στοιχεία για μεγάλες χρονικές περιόδους, αυξάνουν τις πιθανότητες πρόκλησης τοπικών τοξικών επιδράσεων.

Εκτός, όμως, από τις τοξικές επιδράσεις στους μαλακούς ιστούς, τα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία ενδέχεται να προκαλέσουν τοξικές αντιδράσεις και στο υποκείμενο οστό. Το συγκεκριμένο φαινόμενο έχει διερευνηθεί από ορισμένους ερευνητές, σε ερευνητικές μελέτες μικρού χρονικού διαστήματος (48h), προκειμένου να καθοριστούν οι άμεσες τοξικές επιδράσεις, ενώ οι αντίστοιχες μακροχρόνιες έρευνες καταλήγουν σε χρόνιες κυτταρικές μεταβολές. Χαρακτηριστικά, τα οστεογεννητικά κύτταρα του νωτιαίου μυελού υφίστανται σημαντική διαταραχή του μεταβολισμού τους κατά την απελευθέρωση μεταλλικών ιόντων Cr (Cr6+) κατά τη διάρκεια 48h εμφάνισης, ενώ κατά τη διάρκεια της αντίστοιχης χρονικής περιόδου τα μεταλλικά ιόντα Ti4+, Al3+, V5+, Mn2+ ήταν ελάχιστα τοξικά (87).

Τοξική δραστηριότητα των κραμάτων CoCr και Ti.

Η τοξική επίδραση των απελευθερούμενων στοιχείων των κραμάτων CoCr, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, έχει διερευνηθεί σε αρκετές πειραματικές μελέτες, κατά τις οποίες τα μεταλλικά δοκίμια είναι σε άμεση επαφή με ινοβλάστες του ουλικού ιστού. Σε ορισμένες από αυτές δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή της κυτταρικής δραστηριότητας κατά την απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων των αντίστοιχων κραμάτων. Ωστόσο, τα συμπεράσματα, που εξήχθησαν από ορισμένες διαφορετικές έρευνες υποστηρίζουν ότι τα κύτταρα είναι δυνατό να υποστούν μεταβολή της δραστηριότητάς τους ή ακόμη και ολική καταστροφή (14). Οι Arridson et al, σε μία *in vitro* διερευνητική μελέτη τους, διερεύνησαν την τοξική δράση των κραμάτων CoCr χρησιμοποιώντας ανθρώπινους ινοβλάστες. Κατέληξαν, λοιπόν, στο συμπέρασμα ότι η μεταβολή των κυτταρικών διεργασιών, που ενδέχεται να επέλθει, είναι συνάρτηση των συγκεντρώσεων των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων, καθώς επίσης και της τοξικής τους δράσης (88). Σε ορισμένες *in vitro* διερευνητικές μελέτες, τα κράματα CoCr αποδείχτηκαν ελαφρώς κυτταροτοξικά, όταν η επιφάνεια τους δεν ήταν πολύ καλά στιλβωμένη.

Τα κράματα CoCr και Ti6Al4V έχουν χρησιμοποιηθεί σε αρκετά διερευνητικά πειράματα για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας των ενδοστοματικών κινητών αποκαταστάσεων, που είναι σε επαφή με τους στοματικούς ιστούς και των αντίστοιχων κυττάρων. Έχει παρατηρηθεί ότι τα μεταλλικά στοιχεία επηρεάζουν αρνητικά τη ζωτικότητα των κυττάρων, όταν αυτά βρίσκονται σε άμεση επαφή με τα τελευταία. Χαρακτηριστικά, μεταλλικά στοιχεία με διάμετρο μικρότερη των 5-10 μm ενδέχεται να προκαλέσουν τον κυτταρικό τραυματισμό. Ορισμένα μεταλλικά στοιχεία των κραμάτων, που περιέχουν Ti διαμέτρου 3 μm επιδρούν αρνητικά στη βιοσύνθεση κολλαγόνου τύπων I και III σε ανθρώπινους οστεοβλάστες. Ωστόσο, ο φυσικός, χημικός και βιοπαθολογικός μηχανισμός αυτών των διεργασιών παραμένει ακόμη αδιευκρίνιστος (89,90). Αντίθετα, μεταλλικά στοιχεία των κραμάτων, που περιέχουν Ti, διαμέτρου 1-3 μm διεγείρουν την έκκριση της IL-1 και της προσταγλαδίνης I₂ από τα μακροφάγα του περιτόναιου ενισχύοντας την οστεοαπορροφητική δραστηριότητα αυτών των διεγερμένων κυττάρων. Οι συγκεκριμένες διαπιστώσεις οδηγούν στο συμπέρασμα, ότι τα μεταλλικά στοιχεία των κραμάτων, που περιέχουν Ti ενδέχεται να προκαλέσουν οστική απορρόφηση σε υποκείμενες οστικές περιοχές (91). Ο ρόλος των διαστάσεων και της επιφάνειας των μεταλλικών στοιχείων έχουν διερευνηθεί από τους Shaubhag et al (92). Τα μεταλλικά στοιχεία κραμάτων, που περιέχουν Ti μικρών διαστάσεων αυξάνουν την έκκριση IL-1 από τα μακροφάγα κύτταρα, ενώ αντίθετα τα αντίστοιχα μεταλλικά στοιχεία μεγαλύτερων διαστάσεων και μεγαλύτερης επιφάνειας αναστέλλουν τη σύνθεση του DNA των μακροφάγων, διαδικασίες οι οποίες είναι ενδεικτικές της μεταβολής της κυτταρικής δραστηριότητας και του κυτταρικού θανάτου (14).

III) Αλλεργικές αντιδράσεις.

Αρκετές *in vivo* και *in vitro* διερευνητικές μελέτες έχουν διεξαχθεί, προκειμένου να μελετηθούν οι αλλεργικές αντιδράσεις, που προκαλούνται στον ανθρώπινο οργανισμό οφειλόμενες στη διαβρωτική συμπεριφορά των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών. Πειραματικές δοκιμασίες, όπως η δοκιμασία μετασχηματισμού των λεμφοκυττάρων σε συνδυασμό με δερματικές, επιδερμικές και ενδοστοματικές *in vivo* έρευνες έχουν διεξαχθεί για την ανίχνευση της αλλεργιογόνου δραστηριότητας των κραμάτων των ενδοστοματικών κινητών αποκαταστάσεων (93-96).

Προκειμένου να εκφραστεί η αλλεργιογόνος δραστηριότητα ενός μεταλλικού στοιχείου, καθίσταται αναγκαίο να έχει προηγηθεί η απελευθέρωση του τελευταίου από το κράμα, καθώς όλες οι υπάρχουσες διερευνητικές μελέτες υποστηρίζουν ότι τα μεταλλικά στοιχεία ενός κράματος είναι δυνατό να είναι αλλεργιογόνα, όταν αυτό υποστεί τις διαδικασίες του διαβρωτικού φαινομένου (10). Έτσι, λοιπόν, τα μεταλλικά στοιχεία ενός κράματος δεν είναι δυνατό να δράσουν ανεξάρτητα ως αλλεργιογόνα μόρια (31). Αντιδρούν με τα μόρια, με τα οποία συνδέονται και δημιουργούν ένα νέο σύμπλεγμα. Το κάθε σύμπλεγμα μεταλλικού στοιχείου και μορίου, που προκύπτει, λειτουργεί διαφορετικά, εξαιτίας της ικανότητας των μεταλλικών στοιχείων να συνδέονται με πολλούς και διαφορετικούς τύπους μορίων στον ανθρώπινο οργανισμό, όπως οι πρωτεΐνες, τα νουκλεϊκά οξέα και οι υδατάνθρακες. Κατά συνέπεια, είναι δυνατό να προκληθούν διαφορετικοί τύποι αλλεργικών αντιδράσεων. Τα ερευνητικά δεδομένα για συγκεκριμένους τύπους μεταλλικών συμπλεγμάτων, που προκαλούν αλλεργικές αντιδράσεις, είναι περιορισμένα (97,98). Χαρακτηριστικά, τα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία στο στοματικό βλεννογόνο προκαλούν διαφορετικές αντιδράσεις από τις αντίστοιχες, που αυτά προκαλούν, όταν εκτίθενται στο δέρμα (99-101).

Τα μεταλλικά στοιχεία, που απελευθερώνονται από τον μεταλλικό σκελετό μίας μερικής οδοντοστοιχίας αντίστοιχων κραμάτων, ενδέχεται να προκαλέσουν συστηματικές και τοπικές αλλεργικές αντιδράσεις. Κατά την ιδιαίτερα χαρακτηριστική ανάλυση των αποτελεσμάτων της διερευνητικής μελέτης των Hensten-Pettersen et al, προέκυψε ότι οι τοπικές αλλεργικές αντιδράσεις, που προκαλούνται στον ανθρώπινο οργανισμό κατά την απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων ενδέχεται να διαφοροδιαγνωστούν λανθασμένα ως φλεγμονώδεις αντιδράσεις (102). Τα συχνότερα σημεία τοπικά της αντίστοιχης απάντησης του οργανισμού σε αυτές τις αντιδράσεις είναι λειχηνοειδείς αλλοιώσεις και οίδημα στο στοματικό βλεννογόνο και τα χείλη (14). Σε ορισμένους ασθενείς τα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία κράματος Au είναι δυνατό να προκαλούν αλλεργική ουλοστοματίτιδα εξ' επαφής, η οποία έχει παρεμφερή κλινική εικόνα με την αντίστοιχη, που ενδέχεται να εμφανίζουν οι ασθενείς στην περίπτωση, που διαγνωστούν με διαβρωτικό ομαλό λειχήνα (103,104).

Κλινικά περιστατικά ασθενών με υπερευαισθησία στα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία από μεταλλικά τμήματα ενδοστοματικών κινητών αποκαταστάσεων είναι αρκετά σπάνια (102). Σε μία ερευνητική μελέτη 1/400 ασθενείς, που έφεραν κινητές αποκαταστάσεις εμφάνισε έντονη υπερευαισθησία στα

απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία. Οι προσθετικές αποκαταστάσεις ήταν κατασκευασμένες από κράματα ευγενών και βασικών μετάλλων. Ερυθρότητα, οίδημα, πόνος και λειχνοειδείς αλλοιώσεις ήταν κάποια από τα σημεία και συμπτώματα, που αναφέρθηκαν. Αξιοσημείωτο είναι, επίσης, το γεγονός ότι διαπιστώθηκαν συστηματικές αντιδράσεις του οργανισμού. Έτσι, λοιπόν, ένα ιδιαίτερα σημαντικό ζήτημα, που προκύπτει από την υπερευαισθησία των ασθενών στα μεταλλικά στοιχεία είναι τα σημεία και συμπτώματα, που παρατηρούνται σε ιστούς και όργανα απομακρυσμένα από την περιοχή εφαρμογής της προσθετικής αποκατάστασης. Για παράδειγμα, σε μία διερευνητική μελέτη, από τους 139 ασθενείς με αντιδράσεις υπερευαισθησίας σε κράματα βασικών μετάλλων, οι 99 παρουσίασαν σημεία και συμπτώματα τοπικά, οι 33 εμφάνισαν συστηματικές αντιδράσεις και οι 10 εμφάνισαν συστηματικές αντιδράσεις αποκλειστικά. Για το συγκεκριμένο λόγο, οι αντιδράσεις υπερευαισθησίας σε κράματα μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής (105,106).

Κατά τις αναλύσεις διάφορων διερευνητικών μελετών προέκυψε, ότι 15% του γενικού πληθυσμού παρουσιάζει συμπτώματα αλλεργικών αντιδράσεων στο Ni, 8% στο Co και 8% στο Cr αντίστοιχα. Οι αντιδράσεις υπερευαισθησίας προκαλούμενες στο γενικό πληθυσμό από το Cr είναι συνάρτηση του φύλου των ασθενών (1,5% στους άνδρες, 4% στις γυναίκες) (107). Αλλεργικές αντιδράσεις ασθενών έχουν διαπιστωθεί και σε μεταλλικά στοιχεία, όπως είναι: Hg, Cu, Au, Pt, Pa, Sn, Zn (108). Επιπρόσθετα, υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές σε αντιδράσεις υπερευαισθησίας και σε άλλα μεταλλικά στοιχεία, οι οποίες, ωστόσο, δεν έχουν διασαφηνιστεί πλήρως. Η συχνότητα των συγκεκριμένων αντιδράσεων δεν είναι σαφώς καθορισμένη και είναι συνάρτηση του τύπου των μεταλλικών στοιχείων, που τις προκαλούν. Παράμετροι, που επηρεάζουν τη συγκεκριμένη συνάρτηση είναι δυνατό να αποτελούν: η συχνότητα έκθεσης του γενικού πληθυσμού σε κάθε μεταλλικό στοιχείο, η πιθανότητα απελευθέρωσης των μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων και οι ενδεχόμενες βιολογικές αλληλεπιδράσεις των μεταλλικών στοιχείων με τους ιστούς.

Σε μία διερευνητική μελέτη, κατά την οποία συμμετείχαν 60 ασθενείς διαπιστώθηκε ότι το Ni είχε την υψηλότερη αλλεργιογόνο δραστηριότητα και ακολουθούσαν τα K, Co, Ag, Cu, Pd, Pt και Au (109). Σε μία αντίστοιχη έρευνα του Schmalz εξετάστηκαν 86 ασθενείς, στους οποίους παρατηρήθηκαν έντονα ενδοστοματικά σημεία και συμπτώματα κατά την απελευθέρωση μεταλλικών στοιχείων κραμάτων, από τα οποία ήταν κατασκευασμένες οι προσθετικές αποκαταστάσεις (110). 23% των ασθενών είχαν ουλίτιδα, η οποία δεν θεραπεύτηκε μετά από την εφαρμογή προληπτικών και θεραπευτικών μέτρων απομάκρυνσης του μικροβιακού παράγοντα. Αλλοιώσεις στη γλώσσα εντοπίστηκαν σε 16% των ασθενών και 5 από τους 86 ασθενείς εκδήλωσαν στοματικές λειχνοειδείς αλλοιώσεις (110).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι θετικές δερματικές δοκιμασίες σε κράματα, που περιέχουν Ti (14). Η ανάλυση των συγκεκριμένων δεδομένων υποδηλώνει ότι τα κράματα, που περιέχουν Ti, είναι δυνατό να κατατάσσονται στην κατηγορία των κραμάτων με αλλεργιογόνο δραστηριότητα. Το συγκεκριμένο γεγονός, είναι απαραίτητο, να λαμβάνεται υπόψη κατά τη διάγνωση των αλλεργικών αντιδράσεων, που προκαλούνται κατά την απελευθέρωση μεταλλικών στοιχείων από τις μεταλλικές κατασκευές των κινητών προσθετικών αποκαταστάσεων (111). Η

ευαισθησία εξ' επαφής, που προκαλείται από κατασκευές Τι έχει επισημανθεί και δημοσιευτεί από τον Abdallah και τους συνεργάτες του, το 1994 (112).

Οι αιτίες, που ένα μεταλλικό στοιχείο είναι ικανό να προκαλέσει αλλεργικές αντιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό, ενώ ορισμένα αντίστοιχα δεν προκαλούν, δεν έχουν διασαφηνιστεί. Ενδεχομένως, υπάρχει συγκεκριμένος γενετικός μηχανισμός, ο οποίος επηρεάζει τη συχνότητα εμφάνισής τους (113).

Αν και οι αλλεργικές αντιδράσεις προκαλούμενες κατά την απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, δεν είναι συχνές, το κατάλληλο κράμα για την κατασκευή προσθετικών αποκαταστάσεων, καθίσταται αναγκαίο, να επιλεγεί μετά από προσεκτική εκτίμηση της αλλεργιογόνου δραστηριότητας των μεταλλικών του στοιχείων και της ανοσολογικής απάντησης του οργανισμού σε αυτό.

IV) Μεταλλαξιόγones και καρκινογενετικές δραστηριότητες των κυττάρων.

Οι όροι μεταλλαξιόγeνεση και καρκινογένεση δεν περιγράφουν το ίδιο φαινόμενο. Η μεταλλαξιόγeνεση περιγράφει μία μεταβολή στην αλληλουχία των βάσεων του γενετικού υλικού (DNA). Η καρκινογένεση περιγράφει το φαινόμενο, κατά το οποίο οι μεταβολές του γενετικού υλικού (DNA) οδηγούν στη δημιουργία ενός νέου κυττάρου, που αναπτύσσεται και αναπαράγεται μη φυσιολογικά. Η καρκινογένεση είναι το αποτέλεσμα ορισμένων μεταλλάξεων, αλλά οι μεταλλάξεις δεν έχουν ως επακόλουθο τις καρκινογένεσεις, σε όλες τις περιπτώσεις. Ορισμένες από τις μεταλλάξεις είναι επιδιορθώσιμες και κάποιες από αυτές προκύπτουν σε απροσδιόριστα τμήματα του DNA, ενώ άλλες δεν έχουν καμία λειτουργική συνέπεια. Η συχνότητά τους είναι αυξημένη, ενώ ο ανθρώπινος οργανισμός διαθέτει μηχανισμούς επιδιόρθωσής τους, έτσι ώστε οι περισσότερες να είναι αντιμετωπίσιμες. Ιδιαίτερης σημασίας χρήζει το γεγονός, ότι τα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών των μερικών οδοντοστοιχιών, ενδέχεται να μην είναι ικανά να δράσουν άμεσα στην αλληλουχία του γενετικού υλικού, προκειμένου να προκαλέσουν μεταλλάξεις. Ωστόσο, ορισμένα έχουν την ικανότητα να απελευθερώνουν ελεύθερες ρίζες και να επιδρούν μέσω των τελευταίων έμμεσα στην αλληλουχία των δομών του DNA (114).

Η απάντηση του ανθρώπινου οργανισμού στην μεταλλαξιόγono και την καρκινογενετική δραστικότητα των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων είναι παρεμφερής με την αντίστοιχη, που παρατηρείται και κατά την αλλεργιογόνο δραστικότητά τους. Για το συγκεκριμένο λόγο, ένα μέταλλο, προκειμένου να προκαλέσει μεταλλάξεις ή νεοπλασίες, πρέπει αρχικά να διαβρωθεί. Ωστόσο, είναι αξιοσημείωτο να αναφερθεί και το γεγονός ότι μόρια των διάφορων κραμάτων των ενδοστοματικών κινητών αποκαταστάσεων ενδέχεται να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό και έμμεσα μέσω της αναπνευστικής οδού να διοχετευτούν στο πνευμονικό παρέγχυμα, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας τους ή της λείανσής τους. Η συνεπακόλουθη ενδοκυττάρια διάβρωση των συγκεκριμένων μορίων ενδέχεται να έχει σαν συνέπεια την πρόκληση μεταλλάξεων στο γενετικό υλικό (115). Για το συγκεκριμένο λόγο χρήζει ιδιαίτερης προσοχής η προστασία της αναπνευστικής οδού τόσο από τον κλινικό οδοντίατρο όσο και από τον οδοντοτεχνίτη κατά την επεξεργασία των μεταλλικών σκελετών των μερικών οδοντοστοιχιών, καθώς ενδέχεται να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό μιας και τα αντίστοιχα με διάμετρο μικρότερη των 10 μm δεν είναι δυνατό να φιλτραριστούν από το αναπνευστικό σύστημα.

Ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στη δραστικότητά τους έχει το είδος του απελευθερούμενου μεταλλικού στοιχείου και η οξειδωτική του κατάσταση (116). Αν και η μεταλλαξιόγonos δραστικότητα των μεταλλικών στοιχείων διαφέρει αρκετά, ωστόσο, δεν υπάρχουν ερευνητικά δεδομένα, που να υποστηρίζουν ότι τα συγκεκριμένα κράματα είναι δυνατό να οδηγήσουν στη δημιουργία νεοπλασιών στον ανθρώπινο οργανισμό. Ωστόσο, τόσο ο κλινικός οδοντίατρος, όσο και ο οδοντοτεχνίτης οφείλουν να είναι προσεκτικοί στην επιλογή του καταλληλότερου κράματος για την κατασκευή των ενδοστοματικών κινητών κατασκευών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : Σκοπός της ερευνητικής μελέτης.

Σκοπός αυτής της πειραματικής μελέτης ήταν να διερευνηθεί *in vitro* η διαβρωτική συμπεριφορά των κραμάτων CoCr και Ti6Al4V, που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, μέσω της ποιοτικής και ποσοτικής (ppb) εκτίμησης των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων τους σε διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH σε συνάρτηση με τον χρόνο εμφάνισής τους στα αντίστοιχα διαλύματα. Επιπλέον, συγκρίθηκαν οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co και Cr του κράματος casting CoCr με τις αντίστοιχες των συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος laser sintering CoCr σε διάλυμα τεχνητού σάλιου, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της συγκεκριμένης κατασκευαστικής τεχνικής στην απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων.

Γ. ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: Υλικά και μέθοδος

I) Κατασκευή και προετοιμασία των μεταλλικών δοκιμίων.

Κατά τη συγκεκριμένη διερευνητική μελέτη τα μεταλλικά δοκίμια ήταν κατασκευασμένα από κράματα, τα οποία αντιπροσωπεύουν τα αντίστοιχα με την πιο εκτεταμένη χρήση στη σύγχρονη κλινική οδοντιατρική για την κατασκευή των μεταλλικών σκελετών των μερικών οδοντοστοιχιών. Αυτά ήταν τα εξής:

- CoCr, *Vitallium III, type 5 (Dentsply Austenal) ISO 22674* και
- Ti6Al4V, *Copra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI (Whitepeaks dental solutions, GmbH & Co KG, Gultig) ISO 5832-3*.

Η χημική σύστασή τους και η περιεκτικότητα των μεταλλικών στοιχείων τους (at %), όπως περιγράφονται από την κατασκευαστική εταιρεία του κάθε κράματος παρουσιάζονται στους Πίνακες 6 και 7. Η περιεκτικότητά τους εκτιμάται σε at % (atomic percentage), προκειμένου να διευκρινιστεί ο αριθμός των διαθέσιμων μεταλλικών στοιχείων, που είναι δυνατό να απελευθερωθούν κατά την εμβάπτιση των δοκιμίων των αντίστοιχων κραμάτων στα διάφορα διαλύματα.

	⁵⁹ Co	⁵² Cr	⁴² Mo	⁵²⁵ Mn	¹⁴ Si	⁶ C	²⁸ Ni	⁴ Be
CoCr (Vitallium III)	61,4	29,5	6,5	tr*	tr*	tr*	-	-

* tr: trace amounts (<1%)

Πίνακας 6. Χημική σύσταση του CoCr(Vitallium III) σε at%.

	⁴⁸ Ti	²⁶ Fe	²⁷ Al	⁵¹ V	⁸ O	¹ H	⁷ N	⁶ C
Ti6Al4V (Copra Ti-5)	90	0,13	6	41	tr*	tr*	tr*	tr*

* tr: trace amounts (<1%)

Πίνακας 7. Χημική σύσταση του Ti6Al4V (Copra Ti-5) σε at%.

Τα κράματα CoCr (*Vitallium III, type 5*) και Ti6Al4V (*Copra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI*) ενδείκνυται για την κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών. Το δεύτερο ενδείκνυται επιπλέον για την κατασκευή μεταλλοκεραμικών στεφανών και εκτεταμένων αποκαταστάσεων για πρόσθια και οπίσθια δόντια.

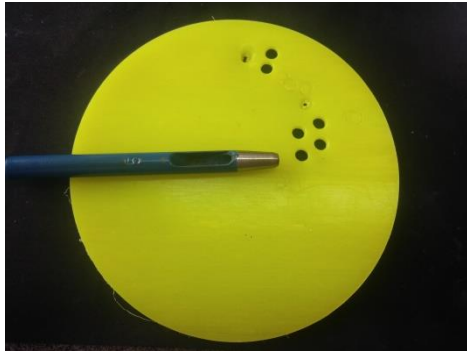
Οι κυριότερες φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των συγκεκριμένων κραμάτων περιγράφονται στον Πίνακα 8, όπως αυτές παρουσιάζονται από τις αντίστοιχες κατασκευαστικές εταιρείες.

	CoCr (Vitallium III)	Ti6Al4V (Cupra Ti-5)
Physical properties		
density	8,3 g/cc	4,45 g/cc
Mechanical properties		
yield strength	640 MPa (89.400 psi)	880 MPa (128.000 psi)
ultimate tensile strength	840 MPa (124.000 psi)	950 MPa (138.000 psi)
modulus of elasticity	200 GPa (29.000 kpsi)	114 GPa (116.500 kpsi)
percent elongation	3,0 %	14 %
vickers hardness	410 HV5	353 HV5
Thermal properties		
melting range	2375-2500 ° F (1300-1370 °C)	2920-3020 ° F (1604-1660 °C)

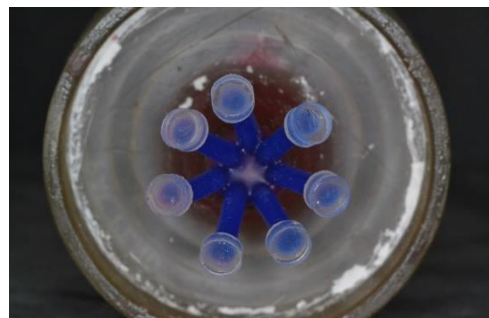
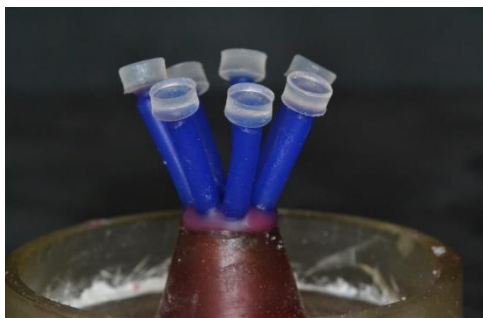
Πίνακας 8. Οι κυριότερες φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των κραμάτων CoCr (Vitallium III) και Ti6Al4V (Cupra Ti-5).

Για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 60 δοκίμια (30 δοκίμια από κάθε κράμα). Κάθε δοκίμιο είχε κυλινδρικό σχήμα με διάμετρο 5 mm και ύψος 3 mm.

Για την κατασκευή ενός δοκιμίου CoCr χρησιμοποιήθηκε σγρόμπια (διακορευτής). Η σγρόμπια είναι ειδικό εργαλείο χειρός, που φέρει μεταλλικό κοπτικό άκρο διαμέτρου 5mm, με το οποίο δημιουργήθηκε πρόπλασμα πανομοιότυπων διαστάσεων του πειραματικού δοκιμίου από ελαστικό νάρθηκα πάχους 3 mm (Εικόνα 1). Οι διαστάσεις εκτιμήθηκαν με μικρόμετρο. Τοποθετήθηκε, έπειτα, στο πρόπλασμα, που προέκυψε, αγωγός διαμέτρου 2,5 mm και μετά την εγκλείστρωση του σε δακτύλιο χύτευσης (Εικόνες 2,3), ακολούθησε η διαδικασία αποκύρωσής του σε ειδική συσκευή φούρνου (Sirio Dental Division, Italy), η οποία διήρκησε 3 ώρες (880 °C) (Εικόνες 4,5). Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η χύτευσή του στην επαγωγική φρόντα (Bego, Bremen, Germany) (Εικόνες 6,7) με αντίστοιχο κράμα CoCr (Vitallium III, type 5), το οποίο χρησιμοποιείται για την κατασκευή μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών. Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία χύτευσης, ο δακτύλιος απελευθερώθηκε, προκειμένου να μειωθεί η θερμοκρασία του δοκιμίου, που προέκυψε και ακολούθησε η εργαστηριακή επεξεργασία του τελευταίου (Εικόνα 8). Τα 30 δοκίμια CoCr, που κατασκευάστηκαν με τα αντίστοιχα στάδια της συγκεκριμένης τεχνικής, αμμοβολήθηκαν με οξειδία αλουμινίου (Al₂O₃) 50μm (Bego, Bremen, Germany) (Εικόνα 9). Ακολούθησε η διαδικασία λείανσής τους με αδρόκοκκο διαμάντι διαμέτρου 1 mm (Demco, 50.000 στροφές/min). Η διαδικασία λείανσης των δοκιμίων ολοκληρώθηκε με την χρήση αδιάβροχων λειαντικών δίσκων SiC (Boss, Germany), με ταυτόχρονη εκροή H₂O (150 στροφές/min) και ειδικών λειαντικών εργαλείων από καουτσούκ (Bego, Bremen, Germany) (Εικόνες 10,11). Για τη λείανση του κάθε δοκιμίου χρησιμοποιήθηκαν ξεχωριστά εργαλεία, προκειμένου να αποφευχθεί ενδεχόμενη μικροβιακή επιμόλυνση.



Εικόνα 1. Η δημιουργία του προπλάσματος διαστάσεων 5X3 mm από ελαστικό νάρθηκα πάχους 3 mm, με χρήση της σγρόμπιας.



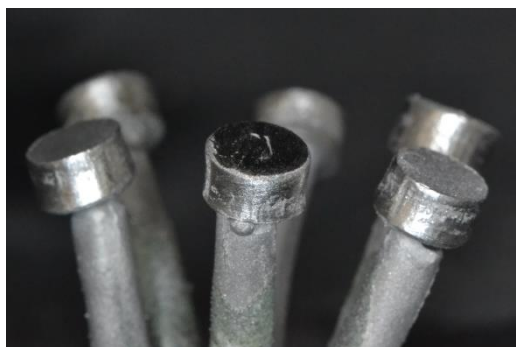
Εικόνες 2,3. Τοποθέτηση των αγωγών χύτευσης διαμέτρου 2,5 mm στα προπλάσματα και η εγκλείστρωσή τους στο δακτύλιο χύτευσης.



Εικόνες 4,5. Η ειδική συσκευή φούρνου (Sirio Dental Division, Italy), στην οποία πραγματοποιήθηκε η διαδικασία αποκύρωσης στους 880 °C για 3 ώρες.



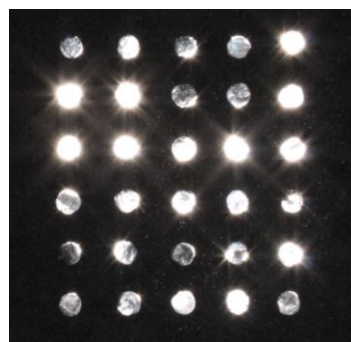
Εικόνες 6,7. Η επαγωγική φρόντα (Bego, Bremen, Germany), στην οποία πραγματοποιήθηκε η διαδικασία χύτευσης.



Εικόνα 8. Τα μεταλλικά δοκίμια CoCr (Vitallium III, type 5), μετά τη διαδικασία χύτευσής τους και την απομάκρυνση του δακτυλίου χύτευσης.

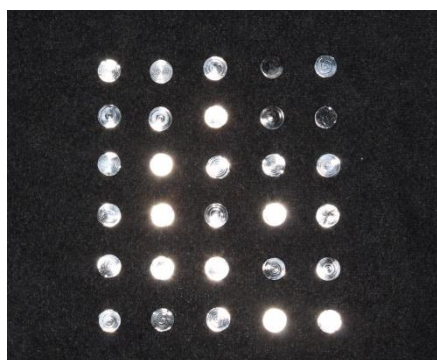


Εικόνα 9. Συσκευή αμμοβόλησης των δοκιμίων (Bego, Bremen, Germany) με οξειδία αλουμινίου (Al_2O_3) 50 μm .



Εικόνες 10,11. Τα 30 μεταλλικά δοκίμια CoCr μετά την κατασκευή και τη λείανσή τους.

Για την κατασκευή των μεταλλικών δοκιμίων του κράματος Ti6Al4V χρησιμοποιήθηκαν ράβδοι Ti6Al4V (Copro Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI) μήκους 500 mm και διαμέτρου 10mm, οι οποίοι είχαν προκύψει με τη διαδικασία της χύτευσης. Από τις συγκεκριμένες ράβδοι προέκυψαν κυλινδρικά δοκίμια διαμέτρου 5 mm και ύψους 3 mm με ειδικούς διαμαντένιους δίσκους κοπής (Boss, Germany) πάχους 0,35 mm (1000 στροφές/min, 150 °C). Στη συνέχεια, τα δοκίμια, που προέκυψαν, λειάνθηκαν με ειδικούς αδιάβροχους λειαντικούς δίσκους SiC (Boss, Germany) (150 στροφές/min) και ταυτόχρονη εκροή H₂O. Η διαδικασία λείανσης των δοκιμίων ολοκληρώθηκε με ειδικούς δίσκους σιλικόνης (Boss, Germany) (Εικόνες 12,13). Για τη λείανση του κάθε δοκιμίου χρησιμοποιήθηκαν ξεχωριστά εργαλεία, προκειμένου να αποφευχθεί ενδεχόμενη μικροβιακή επιμόλυνση.

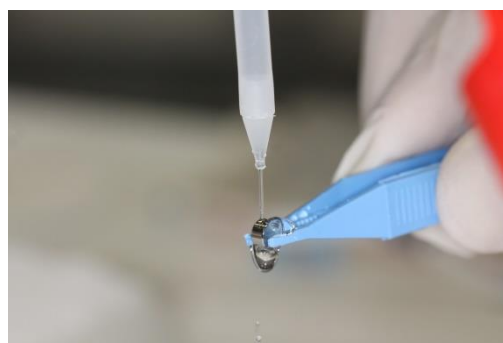


Εικόνες 12,13. Τα 30 μεταλλικά δοκίμια Ti6Al4V μετά την κατασκευή και τη λείανσή τους.

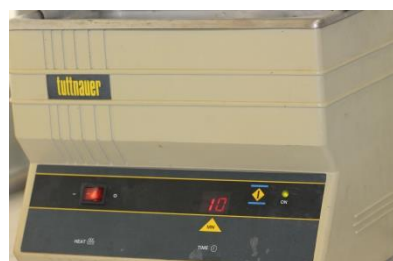
Μετά την κατασκευή των 60 δοκιμίων ακολούθησε ο καθαρισμός τους με μαλακή οδοντόβουρτσα και ειδικό σαπούνι (Alconox, Inc. New York, N.Y.) (Εικόνες 14,15), το οποίο χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, προκειμένου να περιοριστεί η ενδεχόμενη επιφανειακή ανάπτυξη μικροβιακού παράγοντα (24,31). Η απομάκρυνση του σαπουνιού από τα δοκίμια πραγματοποιήθηκε με συνεχή εκροή απιονισμένου H₂O (2 φορές) (24,31) (Εικόνες 16,17). Το απιονισμένο H₂O, που χρησιμοποιήθηκε κατά τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία, έχει αγωγιμότητα 18.2 MΩ cm στους 25 °C και παραλήφθηκε από συσκευή, η οποία περιλαμβάνει σύστημα αντίστροφης όσμωσης (Elix 5) και σύστημα ιονανταλλακτικών ρητινών (Milli Q Academic). Στη συνέχεια, αφού τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν σε 20 ml διαλύματος αιθανόλης 96% (39) τοποθετήθηκαν σε συσκευή υπερήχων (Ultrasonic Tuttnauer, USA, Co) για 15 min (39) (Εικόνες 18-20). Μετά την παραμονή τους στο διάλυμα της αιθανόλης για 20 min (13), ακολούθησε η απομάκρυνσή της από τα τελευταία με συνεχή καταιονισμό απιονισμένου H₂O (Milli Q Academic) (2 φορές) (31). Τοποθετήθηκαν σε αυτόκαυστο (Mettmert GmgH & Co, Germany) (15, 19, 117) για 48 ώρες στους 60 °C (27,38), προκειμένου να μην παραμείνουν υπολείμματα υγρασίας στις επιφάνειες τους. Αυτή η διαδικασία προετοιμασίας και ταυτόχρονου καθαρισμού των δοκιμίων εξασφάλισε την αποφυγή ανάπτυξης μικροβιακού παράγοντα κατά την εμβάπτισή τους στα διαλύματα και τα στάδιά της πραγματοποιήθηκαν, όπως περιγράφονται σε παρόμοιες δημοσιευμένες ερευνητικές μελέτες, οι οποίες είχαν διεξαχθεί στο παρελθόν. (13, 15, 19, 24, 31, 39, 117).



Εικόνες 14,15. Ο καθαρισμός των δοκιμών με μαλακή οδοντόβουρτσα και ειδικό σαπούνι (Alconox, Inc. New York, N.Y.)



Εικόνες 16,17. Η απομάκρυνση του σαπουνιού από τα δοκίμια με συνεχή εκροή απιονισμένου H₂O (2 φορές).



Εικόνες 18-20. Η εμφύσηση των δοκιμών σε 20 ml διαλύματος αιθανόλης 96% και η τοποθέτησή τους σε συσκευή υπερήχων (Ultrasonic Tuttnauer, USA, Co) για 15 min.

II) Παρασκευή διαλύματος τεχνητού σάλιου.

Το μέσο εμφάπτισης των μεταλλικών δοκιμίων CoCr και Ti6Al4V, που χρησιμοποιήθηκε κατά τη συγκεκριμένη ερευνητική μελέτη, ήταν διάλυμα τεχνητού σάλιου, το οποίο παρασκευάστηκε στο Εργαστήριο του τμήματος Περιβαλλοντικής Χημείας (ΕΚΠΑ). Η βασική παράμετρος επιλογής του συγκεκριμένου διαλύματος ως μέσο εμφάπτισης των μεταλλικών δοκιμίων ήταν ότι το τεχνητό σάλιο είναι ένα απλό διάλυμα, το οποίο παρουσιάζει σταθερά χαρακτηριστικά καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες του ανθρώπινου σάλιου χωρίς τις εξατομικευμένες παραμέτρους κάθε ασθενή να μεταβάλλουν την τιμή pH του. Επιπλέον, συγκριτικά με ένα μέσο κυτταροκαλλιέργειας οποιασδήποτε σύνθεσης είναι λιγότερο σύνθετο μέσο, καθώς το πρώτο περιέχει πρωτεΐνες και άλλα μικρότερα μόρια, που κάνουν πολύπλοκη τη διεκπεραίωση της ερευνητικής διαδικασίας και την ανάλυση των αποτελεσμάτων της (118).

Τα δοκίμια εμφαπτίστηκαν σε διαλύματα τεχνητού σάλιου τριών διαφορετικών επιπέδων pH, προκειμένου να διερευνηθεί συγκριτικά η ανάλυση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων στα συγκεκριμένα διαλύματα. Σύμφωνα με τις οδηγίες ISO 10271 (119), τα διαλύματα εμφάπτισης των μεταλλικών δοκιμίων καθίσταται αναγκαίο να είναι όξινα. Έτσι, λοιπόν, παρασκευάστηκαν διαλύματα τεχνητού σάλιου τριών διαφορετικών τιμών pH (pH: 3, 5 και 7,2). Διεξοδικότερα, το pH:3 αντιστοιχεί στην αντίστοιχη τιμή pH του ανθρώπινου σάλιου σε οξείες καταστάσεις, οι οποίες προκύπτουν με την πρόσληψη όξινων τροφών και ποτών, καθώς, επίσης και σε χρόνιες μεταβολές, που προκύπτουν από παθολογικές αλλοιώσεις της στοματικής κοιλότητας (38). Επιπλέον, το pH:5 αντιστοιχεί στην αντίστοιχη pH του ανθρώπινου σάλιου σε οξείες καταστάσεις, οι οποίες προκύπτουν από φλεγμονώδεις καταστάσεις ως επακόλουθες των μετεγχειρουργικών επιπλοκών ή τραυματισμών και σε χρόνιες μεταβολές, που ενδέχεται να παρατηρηθούν σε συνθήκες έντονων τρυγικών εναποθέσεων (38). Τέλος, το pH:7,2 αντιστοιχεί στην τιμή pH του ανθρώπινου σάλιου υπό φυσιολογικές συνθήκες.

Το διάλυμα του τεχνητού σάλιου, που παρασκευάστηκε αρχικά στο εργαστήριο είχε αρχικά pH:6,8 (15,119). Η τιμή του pH των διαλυμάτων του τεχνητού σάλιου εκτιμήθηκε από πεχαμετρικό αναλυτή τύπου JENWAY (pH meter 3310) (Εικόνες 21-24). Τα συστατικά του διαλύματος του τεχνητού σάλιου και η αντίστοιχη περιεκτικότητά τους περιγράφονται στον Πίνακα 9.



Εικόνες 21-24. Ο πεχαμετρικός αναλυτής τύπου JENWAY (pH meter 3310), με τον οποίο εκτιμήθηκε η τιμή pH των εξεταζόμενων διαλυμάτων του τεχνητού σάλιου.

Συστατικά	Περιεκτικότητα (%)
NaCl	0,0844
KCl	0,1200
MgCl ₂ X 6H ₂ O	0,0052
CaCl ₂ X 2H ₂ O	0,0146
Σορβιτόλη	0,3000
KH ₂ PO ₄	0,0342
Νατριούχος καρβοξυλμεθακυττρίνη	0,1000
H ₂ O	99,3416
pH:6,8	

Πίνακας 9. Η χημική σύσταση του διαλύματος του τεχνητού σάλιου, που παρασκευάστηκε αρχικά (15,119).

Για τη μείωση της τιμής pH του διαλύματος του τεχνητού σάλιου, που παρασκευάστηκε αρχικά, στα αντίστοιχα επίπεδα των 3 και 5, έγινε προσθήκη KH₂PO₄, ενώ για την αύξηση της τιμής pH του αντίστοιχου διαλύματος στην αντίστοιχη του 7,2 έγινε προσθήκη NaOH (15,119).

III) Ερευνητική διαδικασία.

Κατά τη συγκεκριμένη ερευνητική διαδικασία, χρησιμοποιήθηκαν 30 δοκίμια CoCr (Vitallium III, type 5, *Dentsply Austenal*) και 30 αντίστοιχα Ti6Al4V (Cupra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI, *Whitepeaks dental solutions, Gmbh & Co KG, Gultig*). Κάθε δοκίμιο, μετά την κατασκευή και την προετοιμασία του, φυλάχτηκε σε κυλινδρικό δοκιμαστικό σωλήνα κατασκευασμένο από γυαλί, διαστάσεων 28 X 95 mm και περιεκτικότητας 40 ml (Helamco) (52). Πριν την τοποθέτηση των μεταλλικών δοκιμών στους δοκιμαστικούς σωλήνες, προηγήθηκε η παλαίωσή τους. Κατά τη διαδικασία της παλαίωσης καθαρίστηκαν οι δοκιμαστικοί σωλήνες με αραιωμένο διάλυμα HNO₃ συγκέντρωσης 5 vol% και περιεκτικότητας 67% v/v, προκειμένου ν' απομακρυνθούν οι πιθανές ανεπιθύμητες προσμίξεις, που ενδεχομένως είχαν εναπομείνει από το στάδιο της κατασκευής τους (119). Αφού παρέμεινε το διάλυμα HNO₃ στους δοκιμαστικούς σωλήνες για χρονικό διάστημα 7 ημερών σε συσκευή ειδικού απαγωγού, ακολούθησε η απομάκρυνση του διαλύματος με απιονισμένο νερό (milli-Q water) (119).

Μετά την τοποθέτηση των μεταλλικών δοκιμών στους γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες συμπληρώθηκαν στους τελευταίους 10 ml διαλύματος τεχνητού σάλιου (19,52). Έτσι, λοιπόν, καθένα από τα 60 μεταλλικά δοκίμια τοποθετήθηκε σε διαφορετικό δοκιμαστικό σωλήνα με 10 ml περιεχόμενου διαλύματος τεχνητού σάλιου, διαφορετικής τιμής pH (Πίνακας 10).

Αριθμός δοκιμαστικών σωλήνων	Μεταλλικά δοκίμια	Τιμή pH διαλύματος τεχνητού σάλιου
10	10 CoCr	pH:3
10	10 CoCr	pH:5
10	10 CoCr	pH:7,2
10	10 Ti6Al4V	pH:3
10	10 Ti6Al4V	pH:5
10	10 Ti6Al4V	pH:7,2

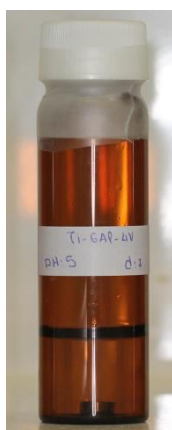
Πίνακας 10. Κάθε μεταλλικό δοκίμιο εμβαπτίστηκε σε 10 ml διαλύματος διαφορετικής τιμής pH.

Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν 10 δοκιμαστικοί σωλήνες, για κάθε διάλυμα τεχνητού σάλιου διαφορετικής τιμής pH (10 ml), στους οποίους δεν περιέχονταν μεταλλικά δοκίμια, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως ομάδα ελέγχου (blank) (42,119) (Πίνακας 11).

Αριθμός δοκιμαστικών σωλήνων	pH διαλύματος τεχνητού σάλιου
10	pH:3
10	pH:5
10	pH:7,2

Πίνακας 11. Ομάδα ελέγχου (blank).

Οι 60 δοκιμαστικοί σωλήνες ασφαλίστηκαν ερμητικά με ειδική μεμβράνη προστασίας (PARAFILM) (52), προκειμένου ν' αποφευχθεί η εξάτμιση του περιεχόμενου διαλύματος και η ενδεχόμενη μικροδιδείσδυση πρόσθετων παραγόντων, που πιθανώς να επηρέαζαν την εξέλιξη της διαβρωτικής διαδικασίας ή ακόμη και τη συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων στα εξεταζόμενα διαλύματα (Εικόνα 25). Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν σε ειδικό θερμοστάτη (Memmert GmbH & Co) σε συνθήκες ατμόσφαιρας 5 % CO₂ και θερμοκρασίας 37°C, προκειμένου να προσομοιάζεται η θερμοκρασία του στοματικού περιβάλλοντος (19,24,119), για χρονικό διάστημα 30 ημερών (19,62) (Εικόνα 26).



Εικόνα 25. Ο δοκιμαστικός σωλήνας με μεμβράνη προστασίας (PARAFILM) και περιεχόμενο 10 ml εξεταζόμενου διαλύματος τεχνητού σάλιου pH:5 και το μεταλλικό δοκίμιο κράματος Ti6Al4V.



Εικόνα 26. Ο ειδικός θερμοστάτης (Memmert GmbH & Co) σε συνθήκες ατμόσφαιρας 5 % CO₂ και θερμοκρασίας 37°C με τοποθετημένους τους δοκιμαστικούς σωλήνες σε αυτόν.

Το κάθε δοκίμιο απομακρύνθηκε από το δοκιμαστικό σωλήνα με πλαστική λαβίδα στο τέλος κάθε εξεταζόμενης χρονικής περιόδου εμφάνισής του. Οι εξεταζόμενες περίοδοι ήταν 10 για κάθε μεταλλικό δοκίμιο διαφορετικού κράματος στη συγκεκριμένη τιμή pH και αντιστοιχούσαν σε 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 14, 21 και 30 ημέρες (19,62). Έτσι, λοιπόν, προέκυψαν συνολικά 90 εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου, τα οποία παρουσιάζονται αναλυτικότερα στον Πίνακα 12. Κάθε ημέρα μέχρι και την 30^η, γινόταν αντικατάσταση των μεμβρανών προστασίας από νέες και οι δοκιμαστικοί σωλήνες ανακινούνταν, προκειμένου να ομογενοποιηθούν τα διαλύματα και να ανανεωθεί η επαφή της επιφάνειας των μεταλλικών δοκιμίων με τα τελευταία (52).

$\begin{matrix} D^* \\ pH^* \end{matrix}$	1	2	3	4	5	6	7	14	21	30
3	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
5	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
7,2	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •

*D: days

*pH: τιμή pH εξεταζόμενου διαλύματος τεχνητού σάλιου

•: εξεταζόμενο διάλυμα τεχνητού σάλιου με μεταλλικό δοκίμιο κράματος CoCr

•: εξεταζόμενο διάλυμα τεχνητού σάλιου με μεταλλικό δοκίμιο κράματος Ti6Al4V

•: εξεταζόμενο διάλυμα τεχνητού σάλιου χωρίς μεταλλικό δοκίμιο (blank)

Πίνακας 12. Τα 90 εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου.

Μετά την απομάκρυνση κάθε μεταλλικού δοκιμίου από τους δοκιμαστικούς σωλήνες στο τέλος κάθε εξεταζόμενης περιόδου, οι τελευταίοι με τα περιεχόμενα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου παρέμειναν σε ειδικό θερμοαντήρα μέχρι και την 30^η ημέρα.

IV) Συγκριτική ερευνητική μελέτη.

Παράλληλα με την κύρια διερευνητική διαδικασία, πραγματοποιήθηκε μία συγκριτική πειραματική μελέτη, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της κατασκευαστικής τεχνικής των μεταλλικών δοκιμών CoCr στην απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων Co και Cr των κραμάτων, κατά την εμφάνιση των τελευταίων σε διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2. Τα μεταλλικά δοκίμια στη συγκεκριμένη διερευνητική μελέτη ήταν κατασκευασμένα από κράμα CoCr με την τεχνική laser sintering.

Κατασκευάστηκαν 7 κυλινδρικά δοκίμια από κράμα CoCr με διαστάσεις πανομοιότυπες των δοκιμών του κύριου πειράματος, που αντιστοιχούσαν σε διάμετρο 5mm και ύψος 3mm. Το υλικό, που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή τους ήταν το κράμα CoCr, Starbond Co Powders, type 5, ISO 22674 (S & S Scheftner GmbH, Germany). Το συγκεκριμένο κράμα, του οποίου η χημική σύσταση περιγράφεται στον Πίνακα 13, χρησιμοποιείται για την κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών με την τεχνική του laser sintering, δεν περιέχει νικέλιο, βυρίλιο και κάδμιο, δίνει τη δυνατότητα εύκολου χειρισμού κατά την εργαστηριακή επεξεργασία του και έχει εξαιρετικά καλές μηχανικές ιδιότητες.

	⁵⁹ Co	⁵² Cr	⁴² Mo	¹⁴ Si	⁶ C	²⁶ Fe
CoCr Starbond Co, Powders	62	30	5,5	1	tr*	tr*

* tr: trace amounts (<1%)


Πίνακας 13. Χημική σύσταση του CoCr (Starbond Co, Powders) σε at%.

Οι φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες του συγκεκριμένου υλικού παρουσιάζονται στον Πίνακα 14.

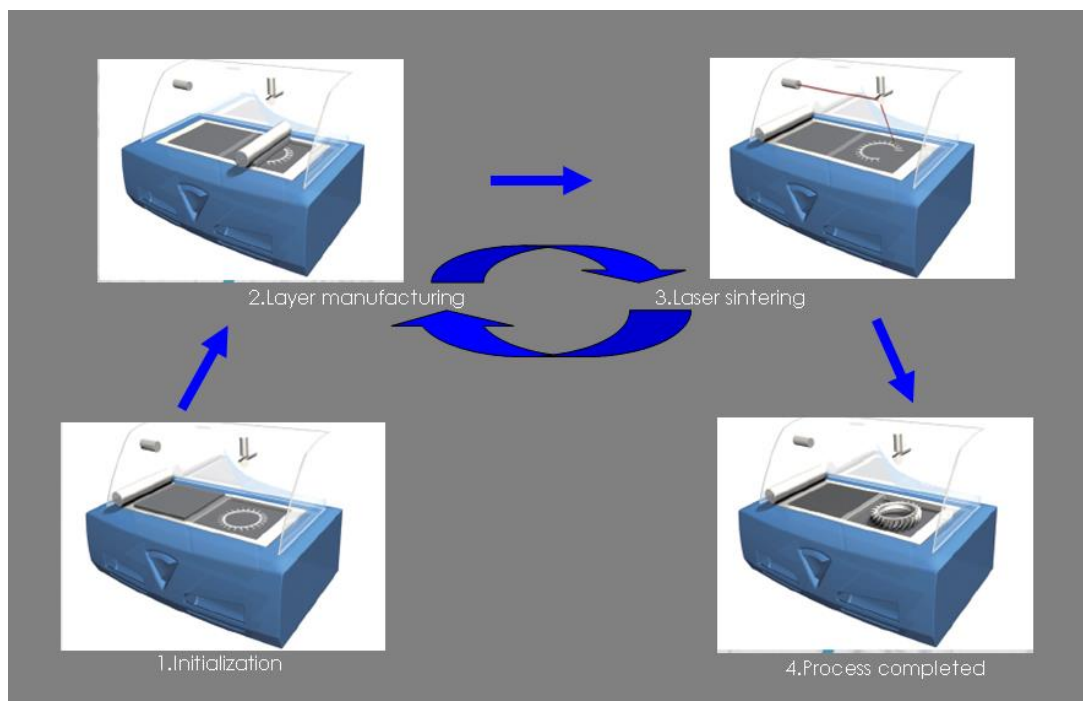
	CoCr (Starbond Co, Powders)
<u>Physical properties</u>	
density	8,4 g/cm ³
<u>Mechanical properties</u>	
ultimate tensile strength	800-850 MPa
modulus of elasticity	200-230 GPa
percent elongation	4%
vickers hardness	385 HV5
<u>Thermal properties</u>	
solidus-Liquidus interval	1200-1385 °C
Casting temperature	1485 - 1540 °C
Thermal expansion coefficient	14,5 μm/m °C

Πίνακας 14. Οι κυριότερες φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες του κράματος CoCr (Starbond Co, Powders).

Η κατασκευή των κυλινδρικών δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του laser sintering. Αφού σχεδιάστηκαν ηλεκτρονικά (CAD), κατασκευάστηκαν με την χρήση της συσκευής PXS 100 (Phenix TM Systems, Franch) (Διάγραμμα 1). Οι τεχνικές προδιαγραφές της συσκευής, σύμφωνα με την κατασκευαστική εταιρεία, περιγράφονται στον Πίνακα 15.

TECHNICAL DATA	
Fiber laser	P=50 W - $\lambda=1070$ nm
Building volume	100 x 100 x 80 mm
Repeatability	x=20 μ m ; y=20 μ m ; z=20 μ m
Loading system	Manual
CAD/CAM Software	Phenix Dental
Control software	PX Control
CAD read format	STL
Dimensions	L = 1,20 m; l = 0,77 m; H = 1,95 m
Weight	About 1000 kg
Energy (power supply requirements)	Max. 5 KVA - 230 V Mono
Pneumatic	6-8 bars
Certification	CE
Class 1 laser machine in standard production CEI 60825-1 (2007) ISO 11553-1 (2009)	

Πίνακας 15. Οι τεχνικές προδιαγραφές της συσκευής PXS 100 (Phenix TM Systems, Franch), σύμφωνα με την κατασκευαστική εταιρεία.



Διάγραμμα 1. Τα στάδια κατασκευής των δοκιμίων CoCr με την τεχνική laser sintering και με χρήση της συσκευής PXS 100 (Phenix TM Systems, Franch).

Μετά την κατασκευή τους, έγινε επεξεργασία των δοκιμίων με ειδικά λειαντικά εργαλεία από καουτσούκ και με ειδική πάστα στίλβωσης, που χρησιμοποιείται κατά τη λείανση των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών (Bego, Bremen, Germany) (40).

Μετά την κατασκευή των 7 δοκιμίων ακολούθησε ο καθαρισμός τους με μαλακή οδοντόβουρτσα και ειδικό σαπούνι (Alconox, Inc. New York, N.Y.), το οποίο χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, προκειμένου να περιοριστεί η ενδεχόμενη επιφανειακή ανάπτυξη μικροβιακού παράγοντα (24,31). Η απομάκρυνση του σαπουνιού από τα δοκίμια πραγματοποιήθηκε με συνεχή εκροή απιονισμένου H_2O (2 φορές) (24,31). Στη συνέχεια, αφού τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν σε 20 ml διαλύματος αιθανόλης 96% (39) τοποθετήθηκαν σε συσκευή υπερήχων (Ultrasonic Tuttnauer, USA, Co) για 15 min (39). Μετά την παραμονή τους στο διάλυμα της αιθανόλης για 20 min (14), ακολούθησε η απομάκρυνσή της με συνεχή καταιονισμό απιονισμένου H_2O (Milli Q Academic) (2 φορές) (31). Τοποθετήθηκαν σε αυτόκαυστο (Memmert GmbH & Co, Germany) (15, 19, 117) για 48 ώρες στους 60 °C (27,38), προκειμένου να μην παραμείνουν υπολείμματα υγρασίας στις επιφάνειες τους. Η συγκεκριμένη διαδικασία προετοιμασίας και ταυτόχρονου καθαρισμού των δοκιμίων εξασφάλισε την αποφυγή ανάπτυξης μικροβιακού παράγοντα κατά την εμβάπτισή τους στα διαλύματα και τα στάδιά της πραγματοποιήθηκαν, όπως περιγράφονται σε παρόμοιες ερευνητικές μελέτες, οι οποίες είχαν διεξαχθεί στο παρελθόν. (13, 15, 19, 33, 31, 39, 117).

Έπειτα, ακολούθησε η τοποθέτηση του κάθε προκύπτοντος μεταλλικού δοκιμίου σε δοκιμαστικούς σωλήνες πανομοιότυπους με τους αντίστοιχους, που χρησιμοποιήθηκαν στην κύρια πειραματική διαδικασία. Οι γυάλινοι δοκιμαστικοί σωλήνες χωρητικότητας 40 ml είχαν υποστεί τη διαδικασία της παλαίωσης με αραιωμένο διάλυμα HNO_3 συγκέντρωσης 5 vol% και περιεκτικότητας 67% v/v, προκειμένου να απομακρυνθούν οι πιθανές ανεπιθύμητες προσμίξεις, που ενδεχομένως είχαν εναπομείνει από το στάδιο της κατασκευής τους (119). Μετά την τοποθέτηση των μεταλλικών δοκιμίων στους δοκιμαστικούς σωλήνες συμπληρώθηκαν στους τελευταίους 10 ml διαλύματος τεχνητού σάλιου (19,52) με τιμή pH:7,2. Στο συγκεκριμένο ερευνητικό στάδιο δεν χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH, προκειμένου να εκτιμηθεί η τεχνική κατασκευής των μεταλλικών δοκιμίων ως αποκλειστική παράμετρος επίδρασης της απελευθέρωσης των μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr, που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των μεταλλικών σκελετών των μερικών οδοντοστοιχιών. Έτσι, λοιπόν, προέκυψαν 7 δοκιμαστικοί σωλήνες, καθένας από τους οποίους περιείχε ένα κυλινδρικό μεταλλικό δοκίμιο CoCr κατασκευασμένο με την τεχνική laser sintering και 10 ml διαλύματος τεχνητού σάλιου pH:7,2. (42,119).

Οι 7 δοκιμαστικοί σωλήνες ασφαλίστηκαν ερμητικά με ειδική μεμβράνη προστασίας (PARAFILM) (52), προκειμένου ν' αποφευχθεί η εξάτμιση του περιεχόμενου διαλύματος και η ενδεχόμενη μικροδιαίδυση πρόσθετων παραγόντων, που πιθανώς να επηρέαζαν την εξέλιξη της διαβρωτικής διαδικασίας ή ακόμη και τη συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα εξεταζόμενα διαλύματα. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν σε ειδικό θερμοαντήρα (Memmert GmbH & Co) σε συνθήκες ατμόσφαιρας 5 % CO_2 και θερμοκρασίας 37°C, προκειμένου να

προσομοιάζεται η θερμοκρασία του στοματικού περιβάλλοντος (19,24,119), για χρονικό διάστημα 7 ημερών (19,62).

Κάθε ημέρα μέχρι και την 7^η, γινόταν αντικατάσταση των μεμβρανών προστασίας από νέες και οι δοκιμαστικοί σωλήνες ανακινούνταν, προκειμένου να ομογενοποιηθούν τα διαλύματα και να ανανεωθεί η επαφή της επιφάνειας των μεταλλικών δοκιμίων με τα τελευταία (52). Πριν από την αντικατάσταση των μεμβρανών, το κάθε δοκίμιο είχε απομακρυνθεί από τον αντίστοιχο δοκιμαστικό σωλήνα με πλαστική λαβίδα στο τέλος κάθε εξεταζόμενης χρονικής περιόδου εμβάπτισής του. Οι εξεταζόμενες περίοδοι ήταν 7 για κάθε μεταλλικό δοκίμιο διαφορετικού κράματος στο συγκεκριμένο επίπεδο pH:7,2 και αντιστοιχούσαν σε 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ημέρες. Έτσι, λοιπόν, προέκυψαν συνολικά 7 εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου, τα οποία παρουσιάζονται αναλυτικότερα στον Πίνακα 16.

D* pH*	1	2	3	4	5	6	7
7,2

*D: days

*pH: τιμή pH εξεταζόμενου διαλύματος τεχνητού σάλιου

∴ εξεταζόμενο διάλυμα τεχνητού σάλιου με μεταλλικό δοκίμιο κράματος CoCr (laser sintering)

Πίνακας 16. Τα 7 εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου.

Ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε, η συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία δεν είναι ανεξάρτητη της κύριας ερευνητικής αντίστοιχα, αλλά συνδέεται με την τελευταία συγκριτικά, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της κατασκευαστικής τεχνικής των μεταλλικών δοκιμίων CoCr στην απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων Co και Cr των συγκεκριμένων κραμάτων κατά την εμβάπτισή τους σε διάλυμα τεχνητού σάλιου. Κατά συνέπεια, στον Πίνακα 17 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά ο αριθμός των εξεταζόμενων διαλυμάτων τεχνητού σάλιου των συγκεκριμένων ερευνητικών πειραμάτων, καθώς, επίσης και οι αντίστοιχες διερευνητικές παράμετροι.

D* pH*	1	2	3	4	5	6	7	14	21	30
3	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••
5	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••
7,2	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••

*D: days

*pH: τιμή pH εξεταζόμενου διαλύματος τεχνητού σάλιου

∴ εξεταζόμενο διάλυμα τεχνητού σάλιου με μεταλλικό δοκίμιο κράματος CoCr

∴ εξεταζόμενο διάλυμα τεχνητού σάλιου με μεταλλικό δοκίμιο κράματος Ti6Al4V

∴ εξεταζόμενο διάλυμα τεχνητού σάλιου χωρίς μεταλλικό δοκίμιο (blank)

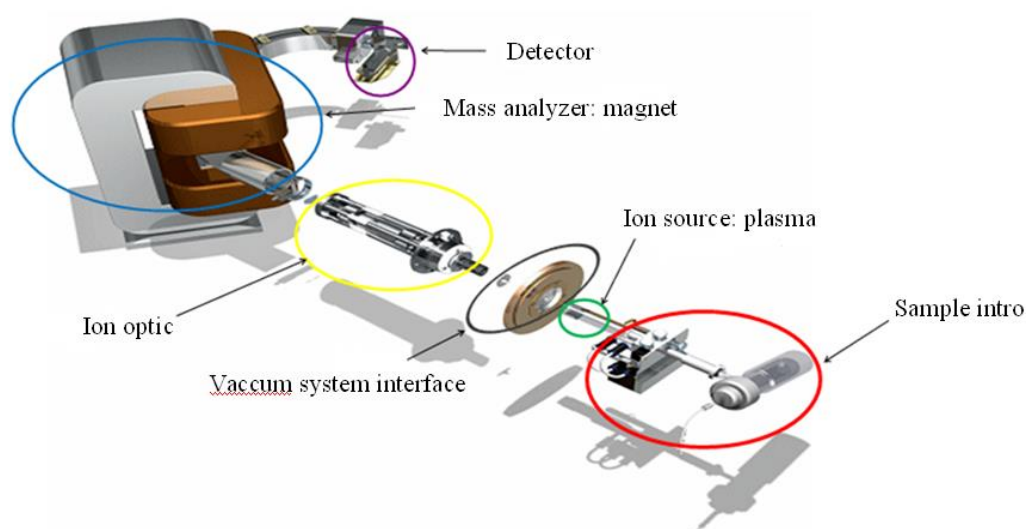
∴ εξεταζόμενο διάλυμα τεχνητού σάλιου με μεταλλικό δοκίμιο κράματος CoCr (laser sintering)

Πίνακας 17. Τα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου.

Μετά την απομάκρυνση του κάθε μεταλλικού δοκιμίου στο τέλος κάθε εξεταζόμενης περιόδου από το δοκιμαστικό σωλήνα, ο τελευταίος με το περιεχόμενο διάλυμα τεχνητού σάλιου παρέμενε στον ειδικό θερμοαντήρα μέχρι και την τελευταία εξεταζόμενη περίοδο. Κατά την 7η ημέρα λήφθηκε 1 ml διαλύματος από κάθε δοκιμαστικό σωλήνα και αφού καταμετρήθηκε η τιμή pH του (52), ακολούθησε η διαδικασία ανάλυσης του συνόλου των δειγμάτων, προκειμένου να εκτιμηθούν ποιοτικά και ποσοτικά (ppb-parts per billion) τα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία των μεταλλικών δοκιμίων των αντίστοιχων κραμάτων κατά την εμβάπτισή τους στα διαλύματα τεχνητού σάλιου.

V) Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων.

Μετά το πέρας των διερευνητικών πειραμάτων εμβάπτισης, κατά την 30^η ημέρα, αναλύθηκε το σύνολο των δειγμάτων (2 ml του περιεχόμενου διαλύματός του τεχνητού σάλιου κάθε δοκιμαστικού σωλήνα), προκειμένου να προσδιοριστούν ποιοτικά και ποσοτικά τα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία των εξεταζόμενων κραμάτων στα συγκεκριμένα διαλύματα. Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS), η οποία αποτελεί σύζευξη δύο εξαιρετικά τεχνικών (ICP και MS). Από τις αρχές της δεκαετίας του 1980, η συγκεκριμένη εφαρμογή αναπτύχθηκε ως μία από τις σπουδαιότερες τεχνικές στοιχειακής ανάλυσης, λόγω της επίτευξης εξαιρετικά χαμηλών ορίων ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία, του εκτεταμένου εύρους απόκρισης, του άριστου ελέγχου παρεμποδίσεων και της σχετικά καλής επαναληψιμότητας και ακρίβειάς της (120). Για το συγκεκριμένο λόγο, η τεχνική ICP-MS αποτελεί ένα εξαιρετικά χρήσιμο αναλυτικό μέσο καθιστώντας εύκολη την πολυστοιχειακή ανάλυση ενός διαλύματος με μία μόνο αντίστοιχη δειγματοληψία (121).



Εικόνα 27. Διαγραμματική απεικόνιση των κυριότερων λειτουργικών τμημάτων μίας συσκευής ICP-MS (Thermo Fisher Scientific Inc., 2013).

Στη συγκεκριμένη εφαρμογή, για την ατομοποίηση και τον ιοντισμό χρησιμοποιείται πυρσός επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP). Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP) είναι μία άριστη πηγή ιόντων για την ανόργανη φασματομετρία μάζας (Inorganic Mass Spectrometry), καθώς με την υψηλή θερμοκρασία, που παρέχει στην περιοχή του, διασπά πλήρως τις ενώσεις του δείγματος στα άτομά τους και προσφέρει ικανοποιητικό ιονισμό των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Η εισαγωγή του δείγματος σε μορφή διαλύματος επιτυγχάνεται με έναν πνευματικό ή υπερηχητικό εκνεφωτή. Θετικά μεταλλικά ιόντα, που παράγονται σ' έναν πυρσό ICP συμβατικού τύπου, εισάγονται ως δείγματα μίας δορυφορικής αντλίας συνδεδεμένης με το τετραπολικό φασματόμετρο μαζών. Με τη

συγκεκριμένη μέθοδο, παράγονται φάσματα απαρτιζόμενα από απλές σειρές κορυφών, οι οποίες αντιστοιχούν στα ισότοπα των στοιχείων, που υπάρχουν στο δείγμα. Τα συγκεκριμένα φάσματα χρησιμοποιούνται τόσο για την ποιοτική ταυτοποίηση, όσο και για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων του δείγματος. Ο ποσοτικός προσδιορισμός πραγματοποιείται συνήθως με καμπύλες βαθμονόμησης, οι οποίες αποδίδουν το λόγο του σήματος των ιόντων του αναλυτή προς το σήμα των ιόντων προτύπου γνωστής συγκέντρωσης (120). Έτσι, σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα είναι δυνατό να προσδιοριστούν με την τεχνική ICP-MS. Με όρια ανίχνευσης 0,01-1 ng/ml (ppb), η συγκεκριμένη τεχνική εφαρμόζεται με επιτυχία στους τομείς της γεωχημικής έρευνας, του περιβάλλοντος, της πυρηνικής χημείας, της ιατρικής, ενώ όλο και περισσότερες έρευνες δημοσιεύονται εστιάζοντας σε νέες και βελτιστοποιημένες αναλύσεις της.

Συνοπτικά, η βασική λειτουργία της τεχνικής ICP-MS στηρίζεται στη συλλογή των παραγόμενων ιόντων με την χρήση του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος πυρσού (ICP), το οποίο συμμετέχει στην ατομοποίηση και τον ιοντισμό, μετά τον διαχωρισμό των πρώτων κατά την ανίχνευσή τους από τον φασματογράφο μάζας (MS). Τα κυριότερα λειτουργικά μέρη μίας συσκευής ICP-MS παρουσιάζονται διαγραμματικά στην Εικόνα 27 και είναι τα εξής:

- Σύστημα εισαγωγής δείγματος (Sample intro)
- Πηγή ιόντων ICP (Ion source: plasma)
- Σύστημα κενού-σύζευξης πλάσματος με τον αναλυτή μάζας (Vacuum system interface)
- Σύστημα εισαγωγής ιόντων (Ion optic)
- Αναλυτής μάζας (Mass analyzer: magnet)
- Ανιχνευτής ιόντων (Detector)
- Ηλεκτρονικός υπολογιστής, με την χρήση του οποίου πραγματοποιείται η διαχείριση και η αποτίμηση των ερευνητικών δεδομένων.

Για την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των δοκιμίων των εξεταζόμενων κραμάτων κατά την εμβάπτισή τους στα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου χρησιμοποιήθηκε μέθοδος προσδιορισμού 5 ισότοπων, τα οποία αντιστοιχούν στα εξής:

- ^{27}Al , ^{48}Ti , ^{51}V , για τα δοκίμια κράματος Ti6Al4V και
- ^{52}Cr , ^{59}Co , για τα δοκίμια των κραμάτων casting CoCr και laser sintering CoCr.

Τα συγκεκριμένα μεταλλικά στοιχεία καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο τμήμα της απελευθερούμενης μάζας και συμμετέχουν στην εξέλιξη της διαβρωτικής διαδικασίας των κραμάτων, όπως έχει διαπιστωθεί σε ερευνητικές μελέτες. Για τον προσδιορισμό των συγκεκριμένων ισότοπων έγινε χρήση της συσκευής (iCAP-Qc, Thermo Fisher Scientific tm, Bremen, Germany), κατά την ανάλυση των διαλυμάτων με εφαρμογή της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) (Εικόνα 28). Στον Πίνακα 18, παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες και οι παράμετροι

της συσκευής, κατά τις οποίες πραγματοποιήθηκε η ανίχνευση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου.



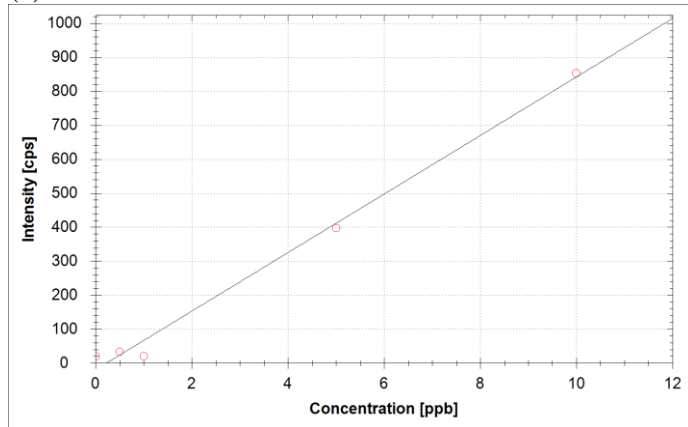
Εικόνα 28. Η χρησιμοποιούμενη συσκευή κατά την ανάλυση των διαλυμάτων με εφαρμογή της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) (iCAP-Qc, Thermo Fisher Scientific TM, Bremen, Germany), η οποία χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου (Thermo Fisher Scientific Inc., 2013).

Πειραματικές συνθήκες & παράμετροι	
Ισχύς γεννήτριας ραδιοσυχνότητας	1548 W
Ροή εκνεφωτή (φέρρον αέριο)	0,89 L min ⁻¹
Δυναμικό φακών	-5,76 V
Αναλογικό δυναμικό	-1919 V
Παλμικό δυναμικό	1067 V
Κατώφλι διευκρινιστή	-21 V
Διαχωριστικότητα	0,8
Ταχύτητα περισταλτικής αντλίας	40 rpm
Επαναλήψεις	3
Νεκρός χρόνος	60 ns

Πίνακας 18. Οι πειραματικές συνθήκες και οι παράμετροι της συσκευής ICP-MS (iCAP-Qc, Thermo Fisher Scientific TM, Bremen, Germany), κατά τις οποίες πραγματοποιήθηκε η ανίχνευση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου.

Η ποιοτική εκτίμηση ενός άγνωστου δείγματος επιτεύχθηκε με τη σύσταση του φάσματος του τελευταίου. Η παραλαβή ολόκληρου του φάσματος διήρκεσε λίγα λεπτά με κατανάλωση 2 ml δείγματος του διαλύματος και στην οθόνη του καταγραφικού της συσκευής εμφανίστηκε η πρώτη εικόνα για τη σύσταση του άγνωστου διαλύματος. Η ποσοτική ανάλυση (ppb) των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων σε ένα άγνωστο δείγμα, με χρήση της τεχνικής της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), πραγματοποιήθηκε με βάση την πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για κάθε διαφορετικό μεταλλικό στοιχείο (Εικόνα 29), η οποία συσχετιζόταν με γνωστής συγκέντρωσης πρότυπα.

(a) ^{27}Al

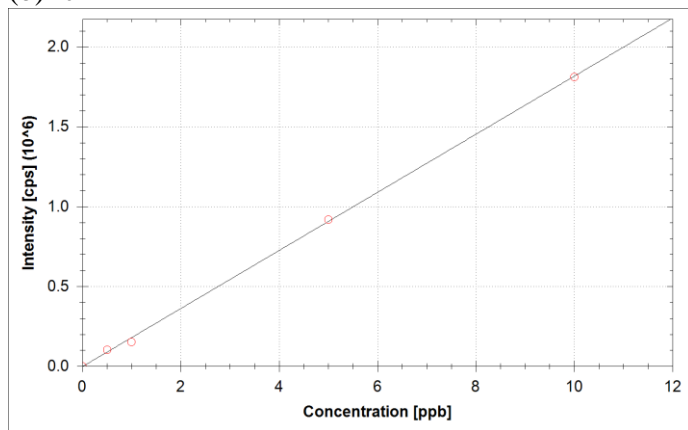


* $f(x) = 86.1648 * x + -19.6659$

* $R^2 = 0.9922$

° $\text{LoD} = 0.0000 \text{ ppb}$

(b) ^{48}Ti

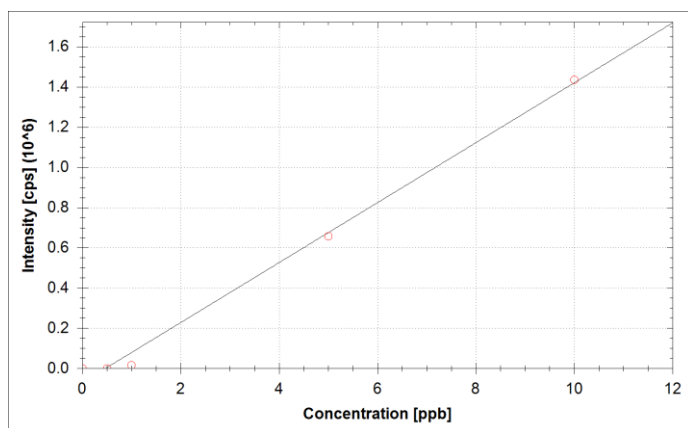


* $f(x) = 181915.0746 * x + -2898.2836$

* $R^2 = 0.9995$

° $\text{LoD} = 0.0055 \text{ ppb}$

(c) ^{51}V

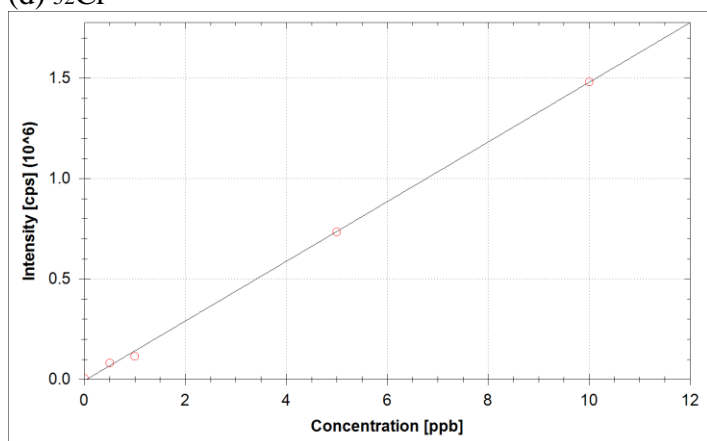


* $f(x) = 149061.7240 * x + -70356.5267$

* $R^2 = 0.9940$

° $\text{LoD} = 0.0138 \text{ ppb}$

(d) ^{52}Cr

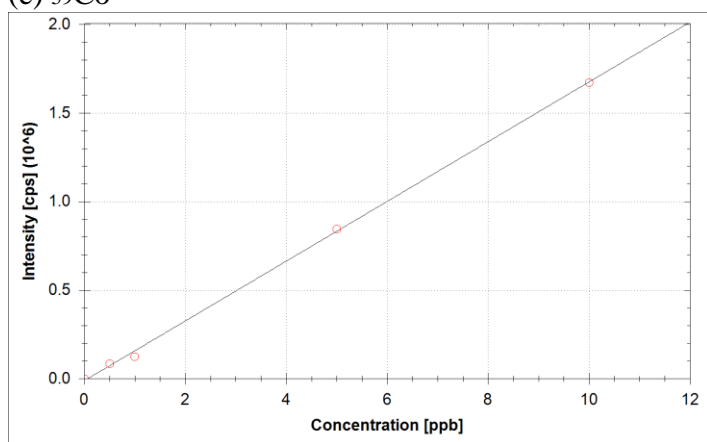


* $f(x) = 148589.6142 * x + -7267.6615$

* $R^2 = 0.9994$

° $\text{LoD} = 0.0019 \text{ ppb}$

(e) ^{59}Co



* $f(x) = 168721.8044 * x + -11973.9107$

* $R^2 = 0.9993$

° $\text{LoD} = 0.0006 \text{ ppb}$

* $f(x)$: cps (counts per second), x : concentration (ppb)

* R^2 : coefficient of determination

° LoD: limit of detect

Εικόνα 29. Η πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για κάθε μεταλλικό στοιχείο: (a) ^{27}Al , (b) ^{48}Ti , (c) ^{51}V , (d) ^{52}Cr και (e) ^{59}Co , με βάση την οποία πραγματοποιήθηκε η ποσοτική ανάλυση (ppb) των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων σε ένα άγνωστο δείγμα, με χρήση της συσκευής (ICP-MS).

VI) Στατιστική ανάλυση.

Οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων CoCr (*Vitallium III, type 5*), Ti6Al4V (*Copra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI*) και laser sintering CoCr (*Starbond Co, Powders*), που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, στα διαλύματα του τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2 στις εξεταζόμενες χρονικές περιόδους εμφάνισης, όπως προέκυψαν κατά τις αναλύσεις των αντίστοιχων δειγμάτων (2ml) των συγκεκριμένων διαλυμάτων, προσδιορίστηκαν σε μονάδες μέτρησης των ppb (parts per billion, ng/ml ή µg/l). Οι τιμές των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων κάθε εξεταζόμενου κράματος, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν κατά τη στατιστική ανάλυση των δεδομένων και την εξαγωγή των συμπερασμάτων της συγκεκριμένης διερευνητικής μελέτης, προέκυψαν μετά την αφαίρεση των μέσων συγκεντρώσεων των περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα της ομάδας ελέγχου (blank) για το σύνολο των εξεταζόμενων χρονικών περιόδων από τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων κάθε κράματος στα εξεταζόμενα διαλύματα διαφορετικών τιμών pH κατά τις διαφορετικές εξεταζόμενες χρονικές περιόδους. Έτσι, λοιπόν, οι τιμές των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα εξεταζόμενα δείγματα των αντίστοιχων διαλυμάτων τεχνητού σάλιου, οι οποίες ήταν μειωμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των δειγμάτων των διαλυμάτων τεχνητού σάλιου, που ανήκαν στους δοκιμαστικούς σωλήνες, στους οποίους δεν περιέχονταν μεταλλικά δοκίμια (ομάδα ελέγχου/blank), θεωρήθηκαν μη ανιχνεύσιμες.

Η διαχείριση και στατιστική ανάλυση των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό πρόγραμμα IBM SPSS Statistics 21.

Κατά την ενότητα της Περιγραφικής Στατιστικής Ανάλυσης γίνεται μια συνοπτική παρουσίαση των βασικών μέτρων θέσης (μέσος και διάμεσος), που προσδιορίζουν το κεντρικό σημείο, γύρω από το οποίο τείνουν να συγκεντρώνονται τα δεδομένα καθώς και των κύριων μέτρων διασποράς (εύρος τιμών, εκατοστημόρια -25%: πρώτο τεταρτημόριο, 50%: δεύτερο τεταρτημόριο ή διάμεσος, 75%: τρίτο τεταρτημόριο-, τυπική απόκλιση) προσδιορίζοντας τη μεταβλητότητα των παρατηρήσεων με τη μορφή πινάκων και γραφικών (boxplots, line charts).

Κατά την ενότητα της Επαγωγικής Στατιστικής Ανάλυσης παρουσιάζεται ο έλεγχος των στατιστικών υποθέσεων. Αρχικά τα δεδομένα μετασχηματίστηκαν σε φυσική λογαριθμική κλίμακα και ελέχθησαν στατιστικά για την κανονικότητα τους (Kolmogorov-Smirnov και Shapiro-Wilk tests of Normality). Έπειτα εφαρμόστηκαν οι στατιστικοί έλεγχοι, οι οποίοι αντιστοιχούν στον έλεγχο για την σύγκριση μέσων όρων για δύο ανεξάρτητα δείγματα (Independent Samples T-test) και την ανάλυση της διακύμανσης για την σύγκριση των μέσων όρων περισσότερων από δύο δειγμάτων (Analysis of Variance - One-way ANOVA) σε επίπεδο σημαντικότητας 95%. Στις περιπτώσεις, που διαπιστώθηκε η ύπαρξη στατιστικά σημαντικών διαφορών μεταξύ των μέσων όρων, και αφού ελέχθηκε η ύπαρξη ισότητας των διασπορών των υπό μελέτη δειγμάτων (Lavene's Test of Equality of Error Variances), επιλέχθηκαν και εφαρμόστηκαν τα αντίστοιχα post hoc κριτήρια (Tukey HSD),

προκειμένου να διαπιστωθούν τα συγκεκριμένα ζεύγη δειγμάτων, μεταξύ των οποίων παρουσιάστηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στους υπό μελέτη μέσους όρους (131).

I) Ταυτοποίηση και προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr (Vitallium III, type 5).

Συνολικά 30 δείγματα από τα διαλύματα τεχνητού σάλιου (ένα δείγμα αντιστοιχεί σε 2 ml διαλύματος τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH για κάθε διαφορετική εξεταζόμενη περίοδο), στα οποία ήταν εμβαπτισμένα τα δοκίμια κράματος CoCr (Vitallium III, type 5), αναλύθηκαν με την εφαρμογή της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Ταυτοποιήθηκαν 2 διαφορετικά είδη απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα εξεταζόμενα διαλύματα, τα οποία αντιστοιχούν στα συγκεκριμένα των Co και Cr και προσδιορίστηκε η συγκέντρωσή τους στα αντίστοιχα διαλύματα. Οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα αντίστοιχα διαλύματα εμβάπτισης για κάθε διαφορετική χρονική περίοδο προσδιορίστηκαν σε μονάδες μέτρησης των ppb (parts per billion, ng/ml ή µg/l).

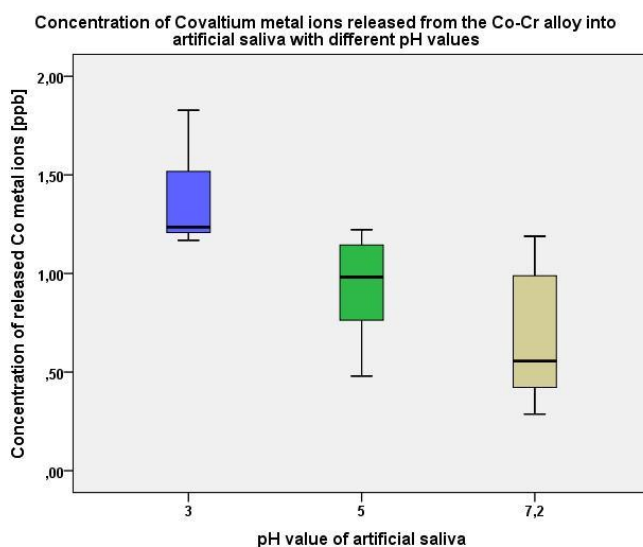
Ταυτοποίηση και προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του κράματος CoCr (Vitallium III, type 5).

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του κράματος CoCr (Vitallium III, type 5) αναλύθηκαν 30 δείγματα (2 ml) από τα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου, στα οποία περιέχονταν τα δοκίμια κατασκευασμένα από το αντίστοιχο κράμα. Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων Co στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2 της ομάδας ελέγχου (blank) για το σύνολο των 10 εξεταζόμενων χρονικών περιόδων ήταν αντίστοιχα 0,141 ppb, 0,640 ppb και 0,652 ppb. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του κράματος CoCr, των οποίων πραγματοποιήθηκε η στατιστική επεξεργασία, αντιστοιχούν στις συγκεκριμένες, που προέκυψαν μετά την αφαίρεση των μέσων συγκεντρώσεων των αντίστοιχων περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH της ομάδας ελέγχου (blank) για το σύνολο των εξεταζόμενων χρονικών περιόδων από τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr στα εξεταζόμενα διαλύματα διαφορετικών τιμών pH για κάθε διαφορετική εξεταζόμενη χρονική περίοδο (Πίνακας 19).

⁵⁹ Co	pH value		
	3	5	7,2
1 st day	15,144	2,045	1,084
2 nd day	13,802	3,219	1,748
3 rd day	15,817	4,753	1,962
4 th day	15,910	5,562	1,596
5 th day	21,942	7,844	1,707
6 th day	16,195	9,391	3,343
7 th day	14,819	9,466	5,853
8 th day	31,957	12,974	8,724
9 th day	41,827	14,247	8,896
10 th day	65,961	15,479	14,365

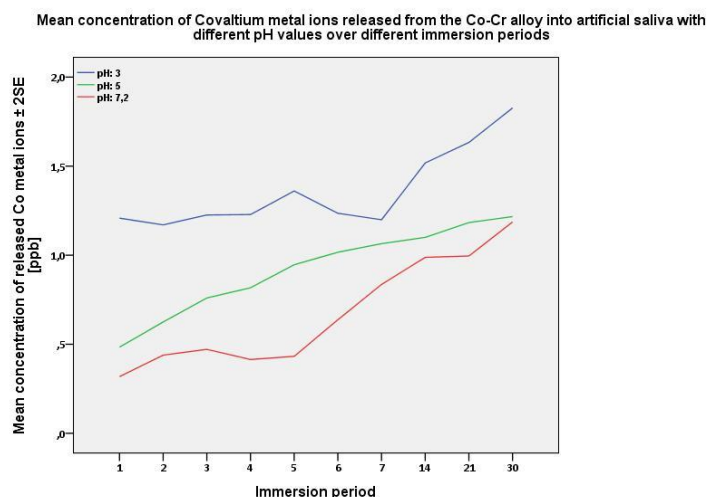
Πίνακας 19. Οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 κατά τις 10 διαφορετικές χρονικές περιόδους εμφάνισής τους στα συγκεκριμένα διαλύματα, μετά την αφαίρεσή τους από τις μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου (blank) αντίστοιχων τιμών pH για το σύνολο των εξεταζόμενων χρονικών περιόδων.

Αρχικά παρουσιάζεται η περιγραφική στατιστική ανάλυση, κατά την οποία περιγράφονται τα βασικά μέτρα θέσης και τα κύρια μέτρα διασποράς των υπό μελέτη παρατηρήσεων. Τα αρχικά δεδομένα μετασχηματίστηκαν σε φυσική λογαριθμική κλίμακα, προκειμένου να πληρείται η υπόθεση της κανονικότητας για την εφαρμογή παραμετρικών ελέγχων. Έτσι, λοιπόν, προέκυψαν οι λογαριθμησμένες μέσες τιμές (mean value) των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου τιμών pH:3, 5 και 7,2, οι οποίες είναι αντίστοιχα 1,3065 ppb, 0,9214 ppb και 0,618 ppb με αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις (standard deviation): 0,21656, 0,23683 και 0,29516 και αντίστοιχες διαμέσους (median): 1,2351, 0,9813 και 0,5562. Το αντίστοιχο εύρος (range) των συγκεκριμένων τιμών κυμαίνεται από την ελάχιστη τιμή (minimum value): 1,17, 0,48 και 0,29 μέχρι τη μέγιστη τιμή (maximum value): 1,83, 1,22 και 1,19 αντίστοιχα και είναι: 0,66, 0,74 και 0,90.



Γραφική παράσταση 1.

Στη γραφική παράσταση 1, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του εξεταζόμενου κράματος CoCr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2 καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, με τη μορφή των θηκογραμμάτων. Η συγκεκριμένη γραφική παράσταση αποτελεί την αντίστοιχη σύνοψης των κυριότερων χαρακτηριστικών της κατανομής των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στα αντίστοιχα διαλύματα τεχνητού σάλιου. Αποτελείται από 3 ορθογώνια παραλληλόγραμμα (boxes), των οποίων η κάτω οριζόντια πλευρά παρουσιάζει το 1^ο τεταρτημόριο, που αντιστοιχεί σε 25 % των παρατηρήσεων και τις τιμές 1,2073, 0,7607 και 0,4213 για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2. Η άνω οριζόντια πλευρά των συγκεκριμένων ορθογώνιων παραλληλογράμμων παρουσιάζει το 3^ο τεταρτημόριο, που αντιστοιχεί σε 75 % των παρατηρήσεων και τις τιμές 1,5184, 1,1453 και 0,9886 για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2. Η οριζόντια γραμμή στο εσωτερικό τους αντιπροσωπεύει τη διάμεσο των παρατηρήσεων, που αντιστοιχεί σε 50 % των παρατηρήσεων και τις τιμές 1,2351, 0,9813 και 0,5562 για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2. Οι οριζόντιες γραμμές, οι οποίες εκτείνονται άνω και κάτω των ορθογώνιων σε αποστάσεις ίσες το πολύ με 1,5 (3^ο τεταρτημόριο-1^ο τεταρτημόριο) αποτελούν τους φράκτες των θηκογραμμάτων. Τέλος, δεν παρατηρούνται ακραίες τιμές. Παρατηρώντας τη συγκεκριμένη γραφική παράσταση διαπιστώνεται η αύξηση των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με ταυτόχρονη μείωση της τιμής του pH των συγκεκριμένων διαλυμάτων (γραφική παράσταση 1).

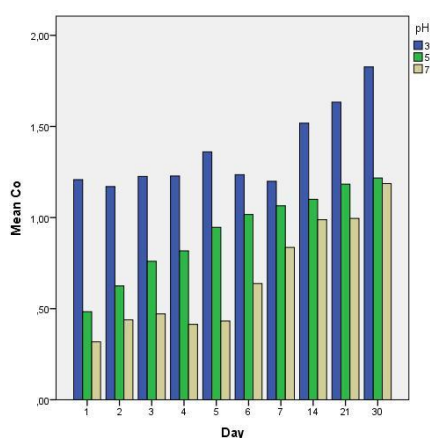


Γραφική παράσταση 2.

Το συγκεκριμένο συμπέρασμα διασαφηνίζεται παρατηρώντας και τη γραφική παράσταση 2, στην οποία περιγράφονται οι μέσες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμπόπτισης. Διαπιστώνεται ότι οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στα διαλύματα τεχνητού σάλιου αυξάνονται με την

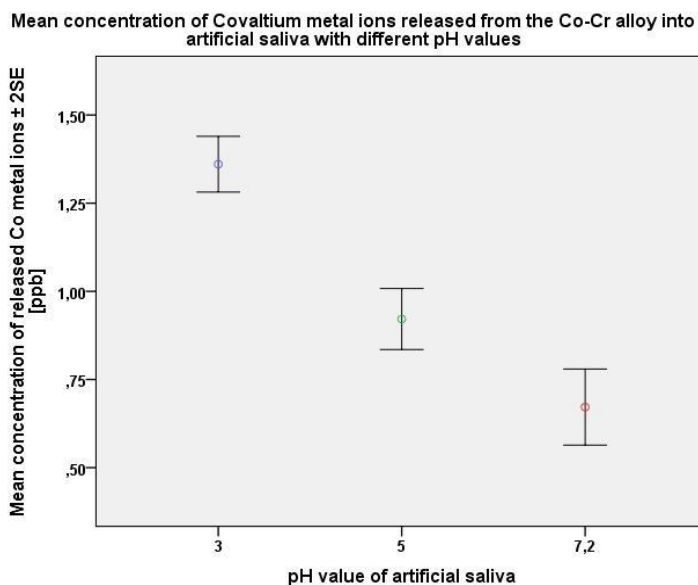
παρατεταμένη παραμονή των δοκιμίων CoCr στα αντίστοιχα διαλύματα. Ωστόσο, οι ενδιάμεσες αυξομειώσεις της συγκεκριμένης γραφικής παράστασης, οι οποίες αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH κατά τη διάρκεια των ενδιάμεσων εξεταζόμενων χρονικών περιόδων εμφάνισης, είναι δυνατό να οφείλονται σε ενδεχόμενες διαφορές στην επιφάνεια των κατασκευασμένων δοκιμίων από το αντίστοιχο κράμα ή σε σφάλματα ακριβείας ελάχιστης σημασίας κατά την ανίχνευση των συγκεκριμένων μεταλλικών στοιχείων με την εφαρμογή της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) στα αντίστοιχα διαλύματα τεχνητού σάλιου (γραφική παράσταση 2).

Οι συγκεκριμένες παρατηρήσεις παρουσιάζονται και στη γραφική παράσταση 3 με την μορφή των bar charts.



Γραφική παράσταση 3.

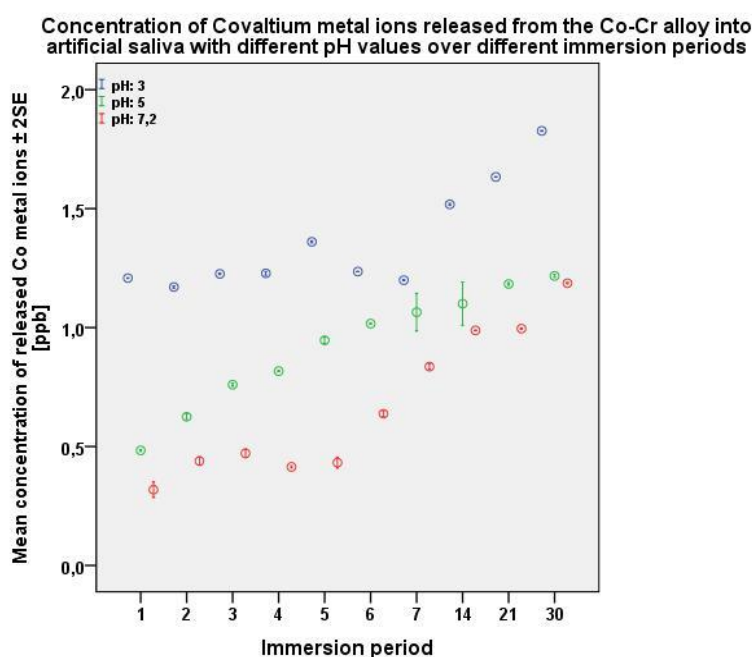
Κατά την επαγωγική στατιστική ανάλυση των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στα διαλύματα τεχνητού σάλιου πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των στατιστικών διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη μέσων συγκεντρώσεων στα συγκεκριμένα διαλύματα 3 διαφορετικών τιμών pH, καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (γραφική παράσταση 4).



Γραφική παράσταση 4.

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές συνολικά μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:3 και pH:5 (p-value:0,000), pH:3 και pH:7,2 (p-value:0,000) και μεταξύ των τιμών pH:5 και pH:7,2 (p-value:0,001), σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (one-way Anova: Co-διαφορετικές τιμές pH: 3, 5 και 7,2).

Επιπλέον, κατά την επαγωγική στατιστική ανάλυση των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των στατιστικών διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη μέσων συγκεντρώσεων στα συγκεκριμένα διαλύματα 3 διαφορετικών τιμών pH για κάθε χρονική περίοδο εμβάπτισης (γραφική παράσταση 5).



Γραφική παράσταση 5.

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με pH:3 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμβάπτισης στα συγκεκριμένα διαλύματα, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (one-way Anova: Co-pH value 3 (περίοδοι εμβάπτισης)).

Διεξοδικότερα:

- **pH:3, 1^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:3 κατά την 1^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των υπό μελέτη χρονικών περιόδων εμβάπτισης (p-value:0,000), εκτός της 7^{ης} ημέρας (p-value > 0,05).

- **pH:3, 4^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:3 κατά την 4^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των υπό μελέτη χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000-0,042), εκτός της 3^{ης} ημέρας και της 6^{ης} ημέρας (p-value > 0,05).

- **pH:3, 2^η, 5^η, 14^η, 21^η και 30^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:3 κατά την 2^η, την 5^η, την 14^η, την 21^η και την 30^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια όλων των υπό μελέτη χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000).

Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με pH:5 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμφάνισης στα συγκεκριμένα διαλύματα, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (one-way Anova: Co-pH value 5 (περίοδοι εμφάνισης)).

Διεξοδικότερα:

- **pH:5, 1^η και 2^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 1^η και την 2^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια όλων των υπό μελέτη χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000-0,002).

- **pH:5, 4^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 4^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια των υπό μελέτη χρονικών περιόδων εμφάνισης: 5^η ημέρα-30^η ημέρα (p-value:0,000-0,004). Δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά της υπό μελέτη μέσης συγκέντρωσης από τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια των υπό μελέτη χρονικών περιόδων εμφάνισης: 1^η ημέρα-3^η ημέρα (p-value>0,05).

- **pH:5, 6^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 6^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των υπό μελέτη χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000) εκτός από την αντίστοιχη κατά τη διάρκεια των υπό

μελέτη χρονικών περιόδων εμφάνισης: 5^η ημέρα, 7^η ημέρα, 14^η ημέρα και 30^η ημέρα (p-value>0,05).

- **pH:5, 21^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 21^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των υπό μελέτη χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000-0,010), εκτός της 14^{ης} ημέρας και της 30^{ης} ημέρας (p-value>0,05).

Τέλος, παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με pH:7,2 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμφάνισης στα συγκεκριμένα διαλύματα, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (*one-way Anova: Co-pH value 7,2 (περίοδοι εμφάνισης)*).

Διεξοδικότερα:

- **pH:7,2, 1^η, 6^η, 7^η και 30^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 1^η, την 6^η, την 7^η και την 30^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια όλων των υπό μελέτη χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000).

- **pH:7,2, 2^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά τη 2^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των υπό μελέτη χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000), εκτός της 3^{ης} ημέρας, της 4^{ης} ημέρας και 5^{ης} ημέρας (p-value>0,05).

- **pH:7,2, 5^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 5^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των υπό μελέτη χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000), εκτός της 2^{ης} ημέρας, της 3^{ης} ημέρας και 4^{ης} ημέρας (p-value>0,05).

- **pH:7,2, 14^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά τη 14^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των υπό μελέτη χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000), εκτός της 21^{ης} ημέρας (p-value>0,05).

Ταυτοποίηση και προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr του κράματος CoCr (Vitallium III, type 5).

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr του κράματος CoCr (Vitallium III, type 5) αναλύθηκαν 30 δείγματα (2 ml) από τα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου, στα οποία περιέχονταν τα δοκίμια κατασκευασμένα από το αντίστοιχο κράμα. Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2 της ομάδας ελέγχου (blank) για το σύνολο των 10 εξεταζόμενων χρονικών περιόδων ήταν αντίστοιχα 0,245 ppb, 0,510 ppb και 0,101 ppb. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr του κράματος CoCr, των οποίων πραγματοποιήθηκε η στατιστική επεξεργασία, αντιστοιχούν στις συγκεκριμένες, που προέκυψαν μετά την αφαίρεση των μέσων συγκεντρώσεων των αντίστοιχων περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH της ομάδας ελέγχου (blank) για το σύνολο των εξεταζόμενων χρονικών περιόδων από τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr στα εξεταζόμενα διαλύματα διαφορετικών τιμών pH για κάθε διαφορετική εξεταζόμενη χρονική περίοδο (Πίνακας 20).

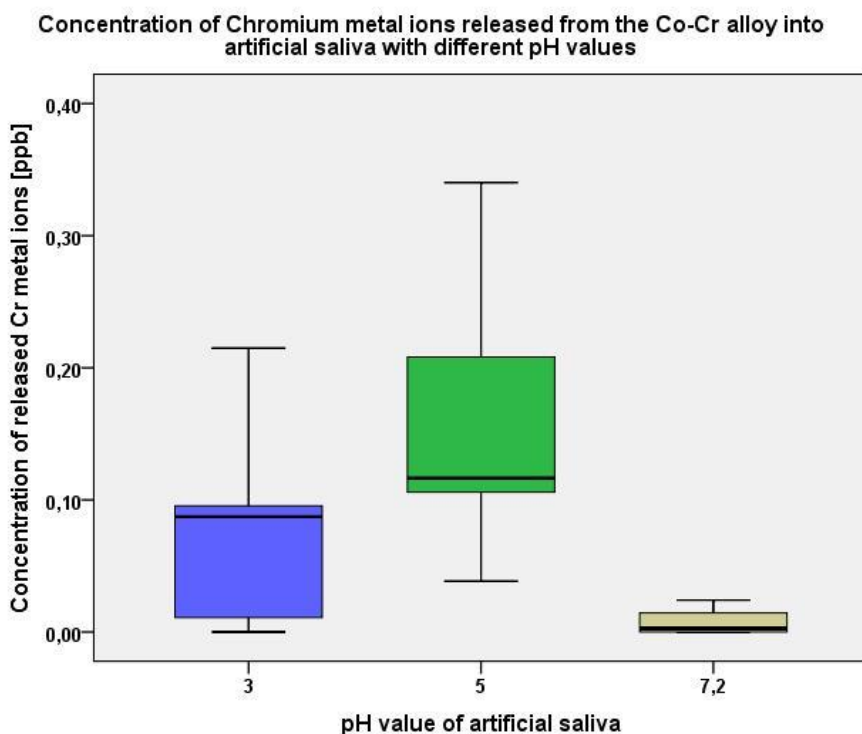
⁵² Cr	pH value		
	3	5	7,2
1 st day	0,219	0,138	nd*
2 nd day	0,172	0,210	nd*
3 rd day	0,206	0,281	nd*
4 th day	0,241	0,315	0,046
5 th day	0,354	0,275	0,036
6 th day	0,651	0,296	0,005
7 th day	0,270	nd*	0,012
8 th day	0,216	0,720	nd*
9 th day	0,711	0,494	0,010
10 th day	0,750	0,671	0,054

*: non detective (μη ανιχνεύσιμο)

Πίνακας 20. Οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 κατά τις 10 διαφορετικές χρονικές περιόδους εμφάνισής τους στα συγκεκριμένα διαλύματα, μετά την αφαίρεσή τους από τις μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου (blank) αντίστοιχων τιμών pH για το σύνολο των εξεταζόμενων χρονικών περιόδων.

Αρχικά παρουσιάζεται η περιγραφική στατιστική ανάλυση, κατά την οποία περιγράφονται τα βασικά μέτρα θέσης και τα κύρια μέτρα διασποράς των υπό μελέτη παρατηρήσεων. Τα αρχικά δεδομένα μετασχηματίστηκαν σε φυσική λογαριθμική κλίμακα, προκειμένου να πληρείται η υπόθεση της κανονικότητας για την εφαρμογή παραμετρικών ελέγχων. Έτσι, λοιπόν, προέκυψαν οι λογαριθμησμένες μέσες τιμές (mean value) των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου τιμών

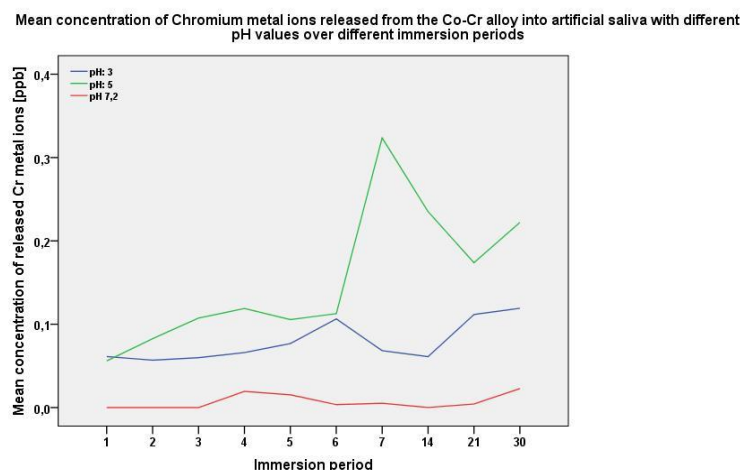
pH:3, 5 και 7,2, οι οποίες είναι αντίστοιχα 0,787 ppb, 0,1538 ppb και 0,071 ppb με αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις (standard deviation): 0,06527, 0,08185 και 0,00866 και αντίστοιχες διαμέσους (median): 0,0888, 0,1165 και 0,0027. Το αντίστοιχο εύρος (range) των συγκεκριμένων τιμών κυμαίνεται από την ελάχιστη τιμή (minimum value): 0,00, 0,04 και 0,00 μέχρι τη μέγιστη τιμή (maximum value): 0,23, 0,34 και 0,02 αντίστοιχα και είναι: 0,23, 0,30 και 0,02.



Γραφική παράσταση 6.

Στη γραφική παράσταση 6, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr του εξεταζόμενου κράματος CoCr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2 καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, με τη μορφή των θηκογραμμάτων. Το 1^ο τεταρτημόριο κάθε ορθογώνιου παραλληλόγραμμου αντιστοιχεί στις τιμές 0,109, 0,1057 και 0,000 για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2. Το 3^ο τεταρτημόριο αντιστοιχεί στις τιμές 0,963, 0,2147 και 0,145 για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2. Η διάμεσος των παρατηρήσεων, αντιστοιχεί στις τιμές 0,0888, 0,1165 και 0,0027 για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2. Δεν παρατηρούνται ακραίες τιμές. Παρατηρώντας τη συγκεκριμένη γραφική παράσταση διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:3 αυξάνονται με ταυτόχρονη αύξηση της τιμής του pH σε pH:5. Παράλληλα, διαπιστώνεται μείωση των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων

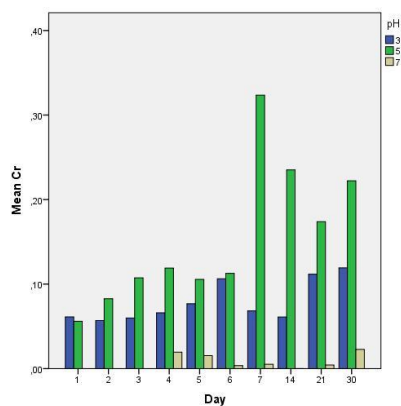
μεταλλικών στοιχείων Cr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 με ταυτόχρονη αύξηση του pH σε τιμή 7,2. Οι συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων μεταλλικών στοιχείων Cr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 είναι μειωμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:3 (γραφική παράσταση 6).



Γραφική παράσταση 7.

Το συγκεκριμένο συμπέρασμα διασαφηνίζεται παρατηρώντας και τη γραφική παράσταση 7, στην οποία περιγράφονται οι μέσες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμβάπτισης. Διαπιστώνεται ότι οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου αυξάνονται με την παρατεταμένη παραμονή των δοκιμίων CoCr στα αντίστοιχα διαλύματα. Αξιοσημείωτο αποτελεί το γεγονός, ότι η τιμή της συγκέντρωσης των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την εξεταζόμενη 7^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου στο συγκεκριμένο διάλυμα είναι ιδιαίτερα αυξημένη συγκριτικά με τις αντίστοιχες, που καταγράφηκαν κατά τις υπόλοιπες εξεταζόμενες χρονικές περιόδους εμβάπτισης. Ωστόσο, οι ενδιάμεσες αυξομειώσεις της συγκεκριμένης γραφικής παράστασης, οι οποίες αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH κατά τη διάρκεια των ενδιάμεσων εξεταζόμενων χρονικών περιόδων εμβάπτισης, είναι δυνατό να οφείλονται σε παρόμοιες παραμέτρους των αντίστοιχων περιπτώσεων κατά τις καταμετρήσεις των μεταλλικών στοιχείων του Co (γραφική παράσταση 7).

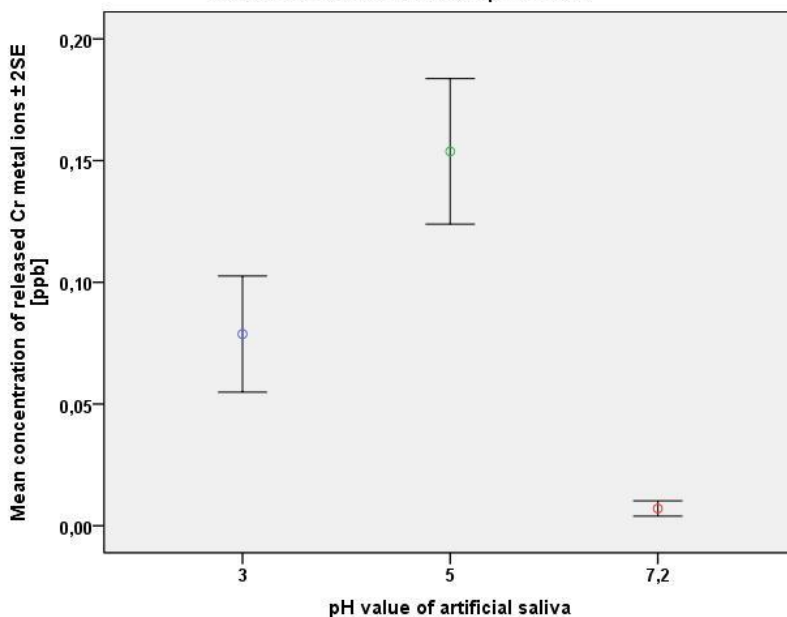
Οι συγκεκριμένες παρατηρήσεις παρουσιάζονται και στη γραφική παράσταση 8 με την μορφή των bar charts.



Γραφική παράσταση 8.

Κατά την επαγωγική στατιστική ανάλυση των υπο μελετη συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των στατιστικών διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη μέσων συγκεντρώσεων στα συγκεκριμένα διαλύματα 3 διαφορετικών τιμών pH, καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (γραφική παράσταση 9).

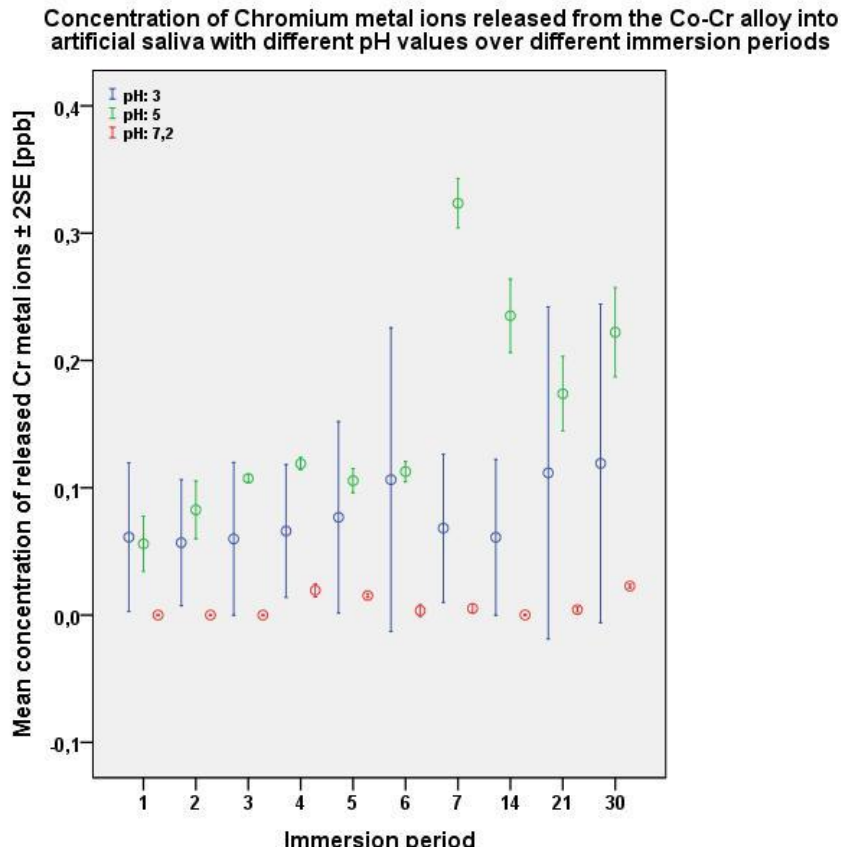
Mean concentration of Chromium metal ions released from the Co-Cr alloy into artificial saliva with different pH values



Γραφική παράσταση 9.

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές συνολικά μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:3 και pH:5 (p-value:0,000), pH:3 και pH:7,2 (p-value:0,000) και pH:5 και pH:7,2 (p-value:0,000), σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (one-way Anova: Cr-διαφορετικές τιμές pH: 3, 5 και 7,2).

Επιπλέον, κατά την επαγωγική στατιστική ανάλυση των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των στατιστικών διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη μέσων συγκεντρώσεων στα συγκεκριμένα διαλύματα 3 διαφορετικών τιμών pH για κάθε χρονική περίοδο εμβάπτισης (γραφική παράσταση 10).



Γραφική παράσταση 10.

Δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με pH:3 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμβάπτισης στα συγκεκριμένα διαλύματα, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% ($p\text{-value} > 0,05$) (one-way Anova: Cr-pH value 3 (περίοδοι εμβάπτισης)).

Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με pH:5 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμβάπτισης στα συγκεκριμένα διαλύματα, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% ($p\text{-value}: 0,000$) (one-way Anova: Cr-pH value 5 (περίοδοι εμβάπτισης)).

Διεξοδικότερα:

- **pH:5, 7^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 7^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια όλων των υπό μελέτη χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000).

- **pH:5, 30^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 30^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια των διαφορετικών υπό μελέτη χρονικών περιόδων εμφάνισης: 1^{ης} ημέρας - 7^{ης} ημέρας (p-value:0,000). Δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές της υπό μελέτη μέσης συγκέντρωσης από τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 14^{ης} ημέρας και της 21^{ης} ημέρας (p-value>0,05).

Τέλος, παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με pH:7,2 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμφάνισης στα συγκεκριμένα διαλύματα, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (one-way Anova: Cr-pH value 7,2 (περίοδοι εμφάνισης)).

Διεξοδικότερα:

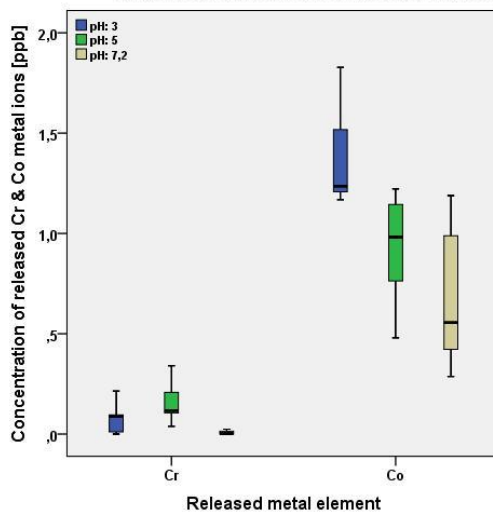
- **pH:7,2, 4^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 4^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των υπό μελέτη χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000), εκτός της 5^{ης} και της 30^{ης} ημέρας (p-value>0,05).

Σύγκριση των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co και Cr του κράματος CoCr (Vitallium III, type 5).

Κατά την περιγραφική στατιστική ανάλυση της συγκεκριμένης ενότητας, κατά την οποία συγκρίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co με τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr του κράματος CoCr (Vitallium III, type 5) στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, αρχικά παρατίθεται η γραφική παράσταση 11.

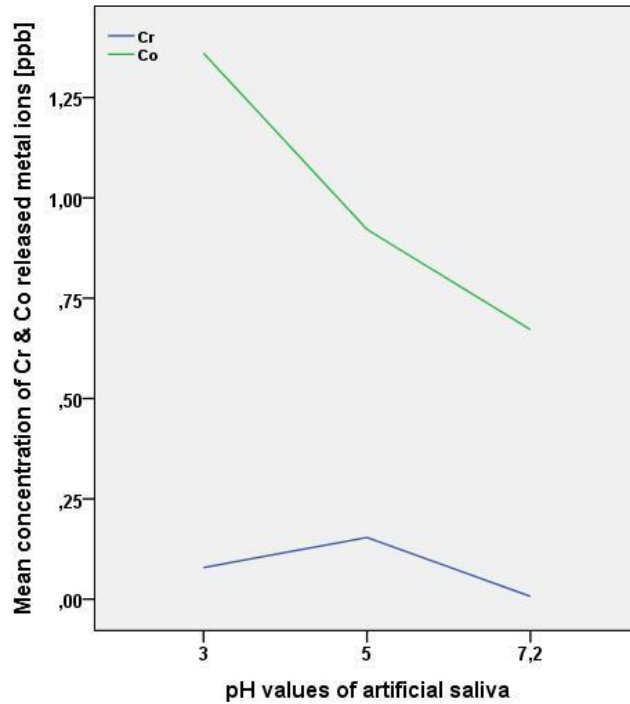
Concentration of Chromium & Cobaltium metal ions released from the Co-Cr alloy into the artificial saliva with different pH values



Γραφική παράσταση 11.

Στη συγκεκριμένη γραφική παράσταση παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co και Cr του εξεταζόμενου κράματος CoCr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2, καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, ξεχωριστά για κάθε διαφορετικό μεταλλικό στοιχείο. Η συγκεκριμένη γραφική παράσταση των θηκογραμμάτων αποτελεί την αντίστοιχη σύνοψη των κυριότερων χαρακτηριστικών της κατανομής των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co και Cr στα αντίστοιχα διαλύματα τεχνητού σάλιου. Παρατηρώντας τη συγκεκριμένη γραφική παράσταση διαπιστώνεται ότι οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co είναι αυξημένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στα συγκεκριμένα διαλύματα τεχνητού σάλιου για κάθε διαφορετική τιμή pH καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (γραφική παράσταση 11).

Mean concentration of Chromium & Covaltium metal ions released from the Co-Cr alloy into artificial saliva with different pH values

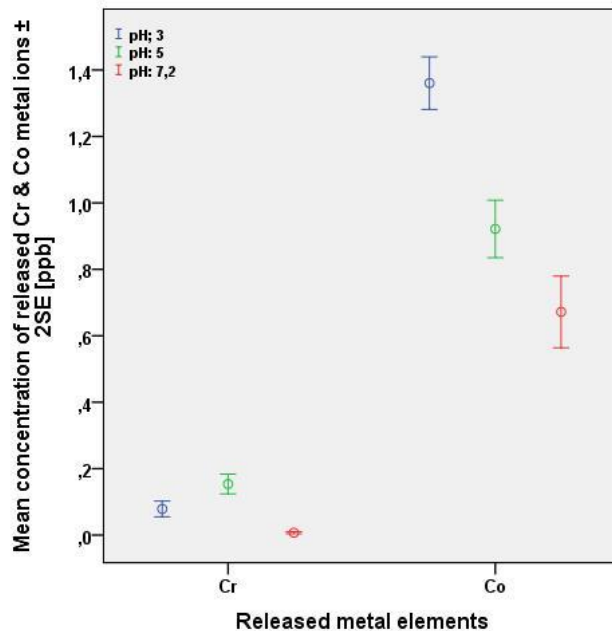


Γραφική παράσταση 12.

Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα ταυτοποιούνται και στη γραφική παράσταση 12, στην οποία περιγράφονται οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co και Cr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (γραφική παράσταση 12).

Κατά την επαγωγική στατιστική ανάλυση των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co και Cr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των στατιστικών διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη μέσων συγκεντρώσεων των 2 διαφορετικών μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου 3 διαφορετικών τιμών pH καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (γραφική παράσταση 13).

Concentration of Chromium & Cobaltium metal ions released from the Co-Cr alloy into artificial saliva with different pH values



Γραφική παράσταση 13.

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co και των αντίστοιχων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (*one-way Anova: Co-Cr-διαφορετικές τιμές pH: 3, 5 και 7,2*).

Διεξοδικότερα:

- **Cr, pH:3**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:3 παρουσίασε στατιστικά σημαντική διαφορά από την αντίστοιχη των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:3, pH:5 και pH:7,2 (p-value:0,001).
- **Cr, pH:5**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:5 παρουσίασε στατιστικά σημαντική διαφορά από την αντίστοιχη των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:7,2 (p-value:0,027) και την αντίστοιχη των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:3, pH:5 και pH:7,2 (p-value:0,000).
- **Cr, pH:7,2**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:7,2 παρουσίασε στατιστικά σημαντική διαφορά από την αντίστοιχη των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:5 (p-value:0,027) και την αντίστοιχη των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:3, pH:5 και pH:7,2 (p-value:0,000).

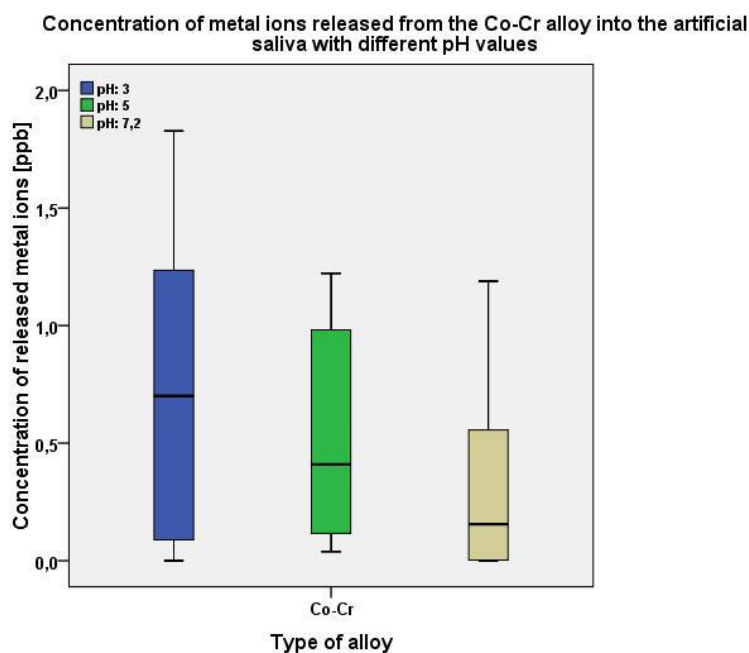
- **Co, pH:3**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:3 παρουσίασε στατιστικά σημαντική διαφορά από την αντίστοιχη των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:5 και pH:7,2 (p-value:0,000).

Προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των συνολικά απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr (Vitallium III, type 5).

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των συνολικά απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co και Cr του κράματος CoCr (Vitallium III, type 5) αναλύθηκαν 30 δείγματα (2 ml) από τα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου, στα οποία περιέχονταν τα δοκίμια κατασκευασμένα από το αντίστοιχο κράμα. Αρχικά, παρουσιάζεται η περιγραφική στατιστική ανάλυση, κατά την οποία περιγράφονται τα βασικά μέτρα θέσης και τα κύρια μέτρα διασποράς των υπό μελέτη παρατηρήσεων.

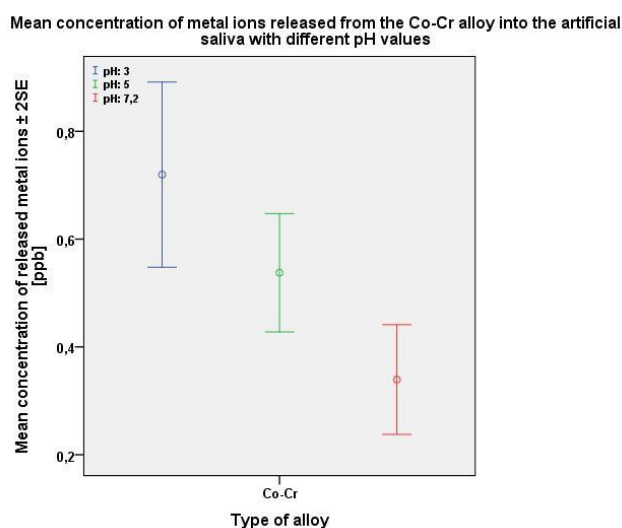
Τα αρχικά δεδομένα μετασχηματίστηκαν σε φυσική λογαριθμική κλίμακα, προκειμένου να πληρείται η υπόθεση της κανονικότητας για την εφαρμογή παραμετρικών ελέγχων. Έτσι, λοιπόν, προέκυψαν οι λογαριθμησμένες μέσες τιμές (mean value) των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου τιμών pH:3, 5 και 7,2, οι οποίες είναι αντίστοιχα 0,7196 ppb, 0,5376 ppb και 0,3394 ppb με αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις (standard deviation): 0,66547, 0,42504 και 0,39395 και αντίστοιχες διαμέσους (median): 0,7010, 0,4098 και 0,1552. Το αντίστοιχο εύρος των συγκεκριμένων τιμών (range) για τιμές pH:3, 5 και 7,2 κυμαίνεται από την ελάχιστη τιμή (minimum): 0,00, 0,04 και 0,00 μέχρι τη μέγιστη τιμή (maximum):2,83, 1,22 και 1,19 αντίστοιχα και είναι 1,83, 1,18 και 1,19.



Γραφική παράσταση 14.

Στη γραφική παράσταση 14 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των συνολικά απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του εξεταζόμενου κράματος CoCr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2 καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Η συγκεκριμένη γραφική παράσταση των θυκογραμμάτων αποτελεί την αντίστοιχη σύνοψη των κυριότερων χαρακτηριστικών της κατανομής των συνολικά απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2. Παρατηρώντας τη συγκεκριμένη γραφική παράσταση διαπιστώνεται μείωση των μέσων συγκεντρώσεων των συνολικά ανιχνεύσιμων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου καθ' όλη τη διάρκεια της εξεταζόμενης χρονικής περιόδου με ταυτόχρονη μείωση της τιμής pH του συγκεκριμένου διαλύματος (γραφική παράσταση 14).

Κατά την επαγωγική στατιστική ανάλυση των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των συνολικά απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του εξεταζόμενου κράματος CoCr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των στατιστικών διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη μέσων συγκεντρώσεων των συνολικά απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου 3 διαφορετικών τιμών pH καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (γραφική παράσταση 15).



Γραφική παράσταση 15.

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (*one-way Anova: Co-Cr-διαφορετικές τιμές pH: 3, 5 και 7,2*).

Διεξοδικότερα:

- **CoCr, pH:3**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος *CoCr* στα διαλύματα τεχνητού σάλιου *pH:3* παρουσίασε στατιστικά σημαντική διαφορά από την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:7,2 (p-value:0,001).

II) Ταυτοποίηση και προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V (Copro Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI).

Συνολικά 30 δείγματα από τα διαλύματα τεχνητού σάλιου (ένα δείγμα αντιστοιχεί σε 2 ml διαλύματος τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH για κάθε διαφορετική εξεταζόμενη περίοδο), στα οποία ήταν εμβαπτισμένα τα δοκίμια κράματος Ti6Al4V (Copro Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI), αναλύθηκαν με την εφαρμογή της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Ταυτοποιήθηκαν 3 διαφορετικά είδη απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα εξεταζόμενα διαλύματα, τα οποία αντιστοιχούν στα συγκεκριμένα των Ti, Al και V και προσδιορίστηκε η συγκέντρωσή τους στα αντίστοιχα διαλύματα.

Ταυτοποίηση και προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti του κράματος Ti6Al4V (Copro Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI).

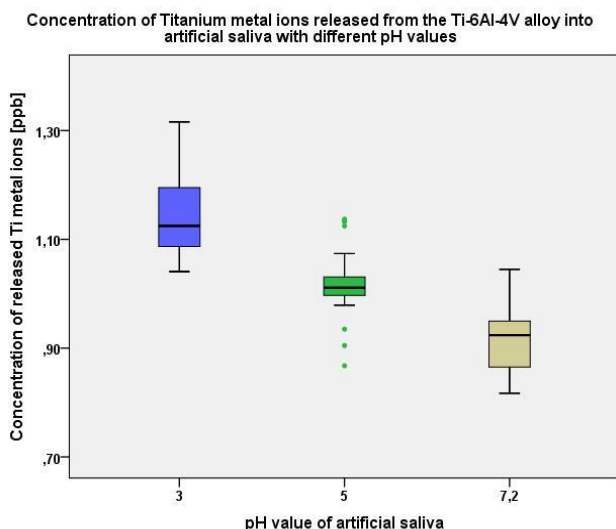
Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti του κράματος Ti6Al4V (Copro Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI) αναλύθηκαν 30 δείγματα (2 ml) από τα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου, στα οποία περιέχονταν τα δοκίμια κατασκευασμένα από το αντίστοιχο κράμα. Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2 της ομάδας ελέγχου (blank) για το σύνολο των 10 εξεταζόμενων χρονικών περιόδων ήταν αντίστοιχα 0,000 ppb, 0,000 ppb και 0,000 ppb, οι οποίες είναι δυνατό να μην ανιχνεύθηκαν με την εφαρμογή της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος καθώς ήταν μειωμένες συγκριτικά με τα όρια ανίχνευσης της αντίστοιχης συσκευής για τα συγκεκριμένα μεταλλικά στοιχεία. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti του κράματος Ti6Al4V, των οποίων πραγματοποιήθηκε η στατιστική επεξεργασία, αντιστοιχούν στις συγκεκριμένες, που προέκυψαν μετά την αφαίρεση των μέσων συγκεντρώσεων των αντίστοιχων περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH της ομάδας ελέγχου (blank) για το σύνολο των εξεταζόμενων χρονικών περιόδων από τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στα εξεταζόμενα διαλύματα διαφορετικών τιμών pH για κάθε διαφορετική εξεταζόμενη χρονική περίοδο (Πίνακας 21).

⁴⁸ Ti	pH value		
	3	5	7,2
1 st day	nd*	9,746	6,541
2 nd day	10,010	8,838	5,711
3 rd day	11,380	8,126	7,239
4 th day	11,870	9,591	6,361
5 th day	14,150	8,942	7,384
6 th day	12,940	10,127	8,025
7 th day	14,140	9,247	8,174
8 th day	11,490	10,254	7,429
9 th day	16,050	9,347	7,513
10 th day	18,830	11,137	9,135

*:non detectable(μη ανιχνεύσιμο)

Πίνακας 21. Οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2 κατά τις 10 διαφορετικές χρονικές περιόδους εμφάνισής τους στα συγκεκριμένα διαλύματα, μετά την αφαίρεσή τους από τις μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου (blank) αντίστοιχων τιμών pH για το σύνολο των εξεταζόμενων χρονικών περιόδων.

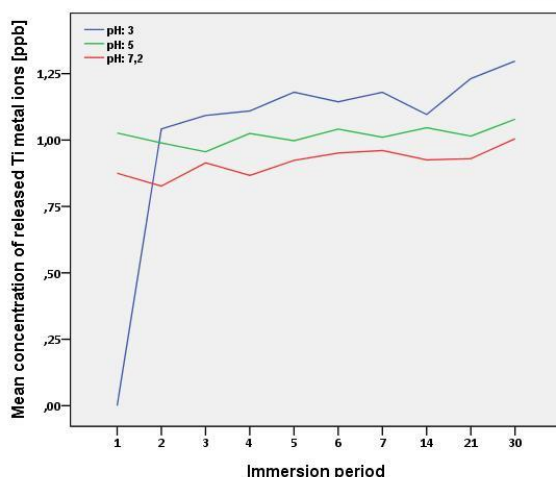
Αρχικά παρουσιάζεται η περιγραφική στατιστική ανάλυση, κατά την οποία περιγράφονται τα βασικά μέτρα θέσης και τα κύρια μέτρα διασποράς των υπό μελέτη παρατηρήσεων. Τα αρχικά δεδομένα μετασχηματίστηκαν σε φυσική λογαριθμική κλίμακα, προκειμένου να πληρείται η υπόθεση της κανονικότητας για την εφαρμογή παραμετρικών ελέγχων. Έτσι, λοιπόν, προέκυψαν οι λογαριθμησμένες μέσες τιμές (mean value) των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου τιμών pH: 3, 5 και 7,2, οι οποίες είναι αντίστοιχα 1,0373 ppb, 1,0185 ppb και 0,9178 ppb με αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις (standard deviation): 0,35911, 0,6066 και 0,05913 και αντίστοιχες διαμέσους (median): 1,1248, 1,0111 και 0,9237. Το αντίστοιχο εύρος (range) των συγκεκριμένων τιμών κυμαίνεται από την ελάχιστη τιμή (minimum value): 0,00, 0,87 και 0,82 μέχρι τη μέγιστη τιμή (maximum value): 1,32, 1,14 και 1,04 αντίστοιχα και είναι 1,32, 0,27 και 0,23.



Γραφική παράσταση 16.

Στη γραφική παράσταση 16, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti του εξεταζόμενου κράματος Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2 καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, με τη μορφή των θηκογραμμάτων. Το 1^ο τεταρτημόριο αντιστοιχεί στις τιμές 1,0851, 0,9962 και 0,8647 για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2. Το 3^ο τεταρτημόριο αντιστοιχεί στις τιμές 1,1973, 1,0316 και 0,9504 για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2. Τέλος, οι τιμές, που βρίσκονται εκτός των φρακτών είναι δυνατό να αποτελούν ακραία σημεία. Παρατηρώντας τη συγκεκριμένη γραφική παράσταση διαπιστώνεται η αύξηση των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με ταυτόχρονη μείωση της τιμής του pH των συγκεκριμένων διαλυμάτων (γραφική παράσταση 16).

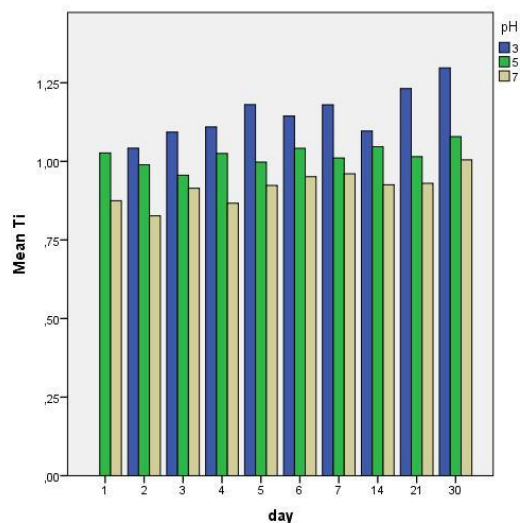
Mean concentration of Titanium metal ions released from the Ti-6Al-4V alloy into artificial saliva with different pH values over different immersion periods



Γραφική παράσταση 17.

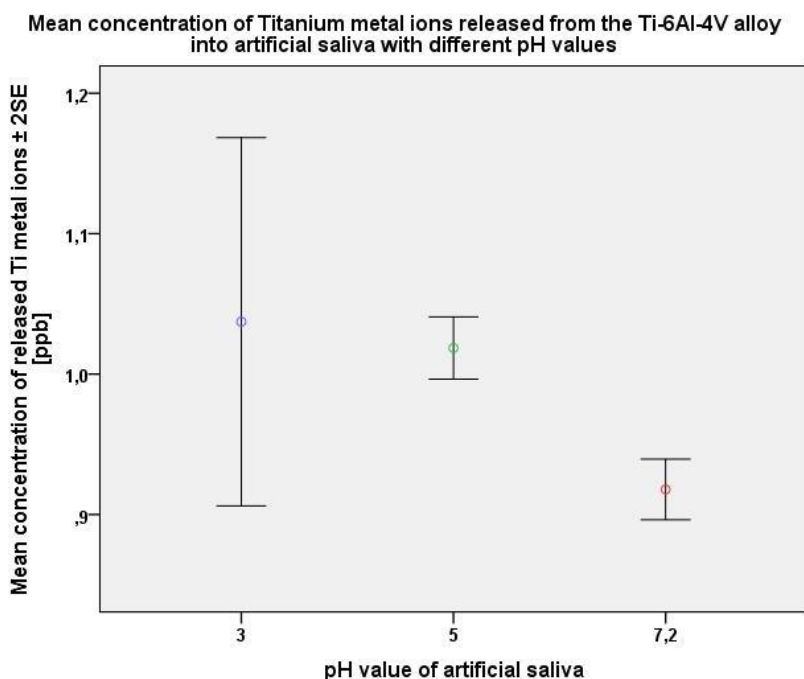
Το συγκεκριμένο συμπέρασμα διασαφηνίζεται παρατηρώντας και τη γραφική παράσταση 17, στην οποία περιγράφονται οι μέσες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμβάπτισης. Διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στα διαλύματα τεχνητού σάλιου αυξάνονται με την παρατεταμένη παραμονή των δοκιμίων Ti6Al4V στα αντίστοιχα διαλύματα. Ωστόσο, οι ενδιάμεσες αυξομειώσεις της συγκεκριμένης γραφικής παράστασης, οι οποίες αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH κατά τη διάρκεια των ενδιάμεσων εξεταζόμενων χρονικών περιόδων εμβάπτισης, είναι δυνατό να οφείλονται σε παρεμφερείς παραμέτρους, που έχουν περιγραφεί σε αντίστοιχες περιπτώσεις κατά την ανίχνευση των μεταλλικών στοιχείων Co και Cr του κράματος CoCr στο προηγούμενο κεφάλαιο (γραφική παράσταση 17).

Οι συγκεκριμένες παρατηρήσεις παρουσιάζονται και στη γραφική παράσταση 18 με την μορφή των bar charts.



Γραφική παράσταση 18.

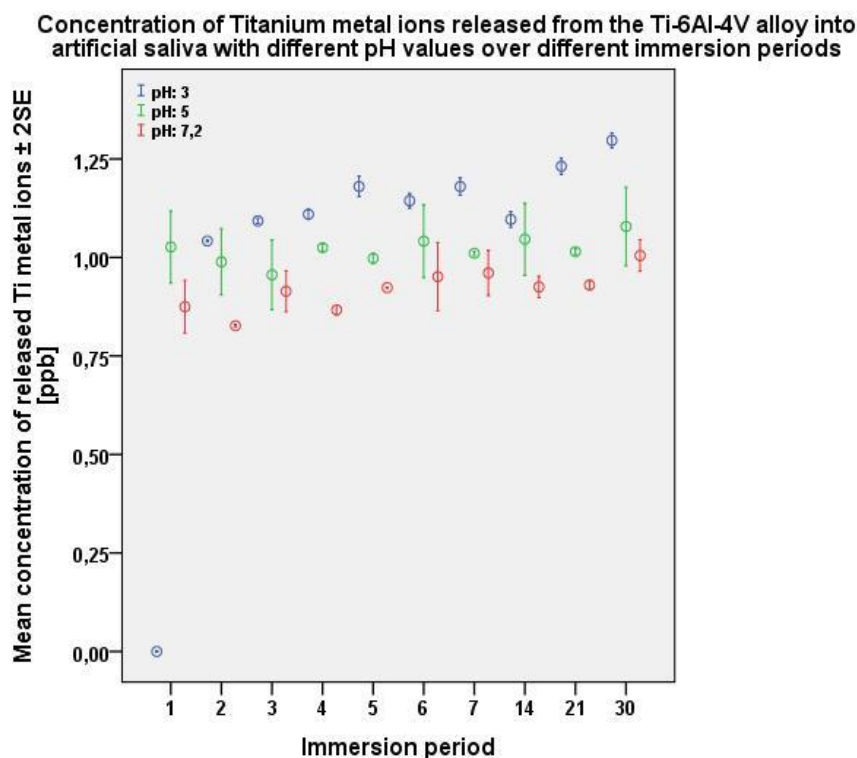
Κατά την επαγωγική στατιστική ανάλυση των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στα διαλύματα τεχνητού σάλιου πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των στατιστικών διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη μέσων συγκεντρώσεων στα συγκεκριμένα διαλύματα 3 διαφορετικών τιμών pH, καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (γραφική παράσταση 19).



Γραφική παράσταση 19.

Δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές συνολικά μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 (p-value>0,071), καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (*one-way Anova: Ti-διαφορετικές τιμές pH: 3, 5 και 7,2*).

Επιπλέον, κατά την επαγωγική στατιστική ανάλυση των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των στατιστικών διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη μέσων συγκεντρώσεων στα συγκεκριμένα διαλύματα 3 διαφορετικών τιμών pH για κάθε χρονική περίοδο εμβάπτισης (γραφική παράσταση 20).



Γραφική παράσταση 20.

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με pH:3 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμβάπτισης στα συγκεκριμένα διαλύματα, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (*one-way Anova: Ti-pH value 3 (περίοδοι εμβάπτισης)*).

Διεξοδικότερα:

- **pH:3, 1^η, 2^η, 21^η και 30^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:3 κατά την 1^η, τη 2^η, την 21^η και την 30^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια όλων των υπό μελέτη χρονικών περιόδων εμβάπτισης (p-value:0,000-0,012).

- **pH:3, 3^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:3 κατά την 3^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των υπό μελέτη χρονικών περιόδων

εμβάπτισης (p-value:0,000-0,012), εκτός της 4^{ης} ημέρας και της 14^{ης} ημέρας (p-value > 0,05).

- **pH:3, 6^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:3 κατά την 6^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των υπό μελέτη χρονικών περιόδων εμβάπτισης (p-value:0,000-0,021), εκτός της 4^{ης} ημέρας, της 5^{ης} ημέρας, της 7^{ης} ημέρας και της 14^{ης} ημέρας (p-value > 0,05).

Επιπρόσθετα, δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με pH:5 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμβάπτισης στα συγκεκριμένα διαλύματα, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value>0,05) (*one-way Anova: Ti-pH value 5 (περίοδοι εμβάπτισης)*).

Τέλος, παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με pH:7,2 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμβάπτισης στα συγκεκριμένα διαλύματα, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,001) (*one-way Anova: Ti-pH value 7,2 (περίοδοι εμβάπτισης)*).

Διεξοδικότερα:

- **pH:7,2, 2^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά τη 2^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 6^{ης} ημέρας (p-value:0,025), της 7^{ης} ημέρας (p-value:0,013).

- **pH:7,2, 3^η, 5^η, 14^η και 21^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 3^η, την 5^η, τη 14^η και την 21^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου δεν παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια των υπόλοιπων χρονικών περιόδων εμβάπτισης (p-value>0,05).

- **pH:7,2, 30^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 30^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 1^{ης} ημέρας (p-value:0,017), της 2^{ης} ημέρας (p-value:0,001) και της 4^{ης} ημέρας εμβάπτισης (p-value:0,010).

Ταυτοποίηση και προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al του κράματος Ti6Al4V (Cupra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI).

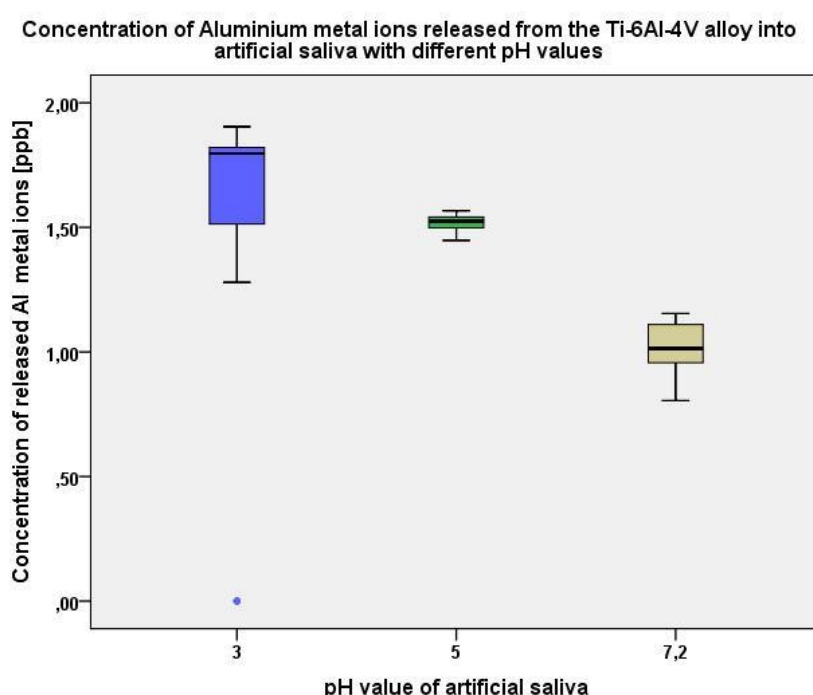
Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al του κράματος Ti6Al4V (Cupra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI) αναλύθηκαν 30 δείγματα (2 ml) από τα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου, στα οποία περιέχονταν τα δοκίμια κατασκευασμένα από το αντίστοιχο κράμα. Ωστόσο, κατά τη συγκεκριμένη διαδικασία στατιστικής ανάλυσης έχουν απαλειφθεί 2 δείγματα, καθώς οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στο διάλυμα pH:3 κατά τη διάρκεια της 5^{ης} ημέρας και της 6ης ημέρας ήταν μη ανιχνεύσιμες, αφού είναι πιθανό να ήταν μειωμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των συγκεκριμένων περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα της ομάδας ελέγχου. Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2 της ομάδας ελέγχου (blank) για το σύνολο των 10 εξεταζόμενων χρονικών περιόδων ήταν αντίστοιχα 0,000 ppb, 0,000 ppb και 0,000 ppb, οι οποίες είναι δυνατό να μην ανιχνεύθηκαν με την εφαρμογή της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος καθώς ήταν μειωμένες συγκριτικά με τα όρια ανίχνευσης της αντίστοιχης συσκευής για τα συγκεκριμένα μεταλλικά στοιχεία. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al του κράματος Ti6Al4V, των οποίων πραγματοποιήθηκε η στατιστική επεξεργασία, αντιστοιχούν στις συγκεκριμένες, που προέκυψαν μετά την αφαίρεση των μέσων συγκεντρώσεων των αντίστοιχων περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH της ομάδας ελέγχου (blank) για το σύνολο των εξεταζόμενων χρονικών περιόδων από τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στα εξεταζόμενα διαλύματα διαφορετικών τιμών pH για κάθε διαφορετική εξεταζόμενη χρονική περίοδο (Πίνακας 22).

²⁷ Al	pH value		
	3	5	7,2
1 st day	59,20	32,60	9,44
2 nd day	60,32	33,80	8,32
3 rd day	60,56	32,30	7,16
4 th day	61,64	34,70	10,91
5 th day	nd*	28,10	6,46
6 th day	nd*	28,64	11,99
7 th day	73,95	30,50	11,10
8 th day	64,39	32,50	nd*
9 th day	31,46	32,90	12,46
10 th day	74,18	35,20	12,53

*:non detective(μη ανιχνεύσιμο)

Πίνακας 22. Οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 κατά τις 10 διαφορετικές χρονικές περιόδους εμφάνισής τους στα συγκεκριμένα διαλύματα, μετά την αφαίρεσή τους από τις μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου (blank) αντίστοιχων τιμών pH για το σύνολο των εξεταζόμενων χρονικών περιόδων.

Αρχικά παρουσιάζεται η περιγραφική στατιστική ανάλυση, κατά την οποία περιγράφονται τα βασικά μέτρα θέσης και τα κύρια μέτρα διασποράς των υπό μελέτη παρατηρήσεων. Τα αρχικά δεδομένα μετασχηματίστηκαν σε φυσική λογαριθμική κλίμακα, προκειμένου να πληρείται η υπόθεση της κανονικότητας για την εφαρμογή παραμετρικών ελέγχων. Έτσι, λοιπόν, προέκυψαν οι λογαριθμησμένες μέσες τιμές (mean value) των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου τιμών pH: 3, 5 και 7,2, οι οποίες είναι αντίστοιχα 1,4199 ppb, 1,5190 ppb και 0,9628 ppb με αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις (standard deviation): 0,73176, 0,3190 και 0,24615 και αντίστοιχες διαμέσους (median): 1,7967, 1,5252 και 1,0138. Το αντίστοιχο εύρος (range) των συγκεκριμένων τιμών κυμαίνεται από την ελάχιστη τιμή (minimum value): 0,00, 1,45 και 0,00 μέχρι τη μέγιστη τιμή (maximum value): 1,90, 1,57 και 1,17 αντίστοιχα και είναι 1,90, 0,12 και 1,15.

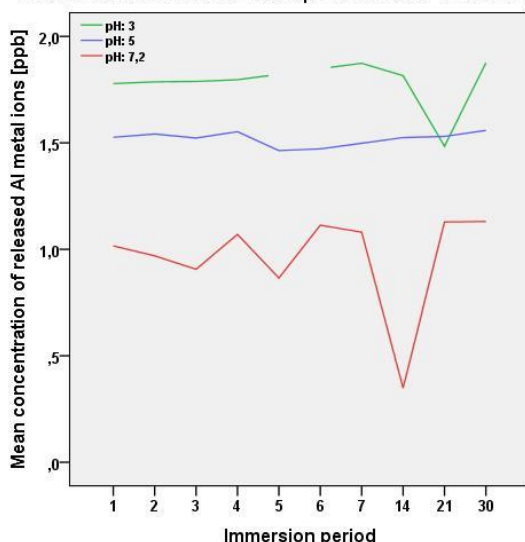


Γραφική παράσταση 21.

Στη γραφική παράσταση 21, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al του εξεταζόμενου κράματος Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2 καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, με τη μορφή των θηκογραμμάτων. Το 1^ο τεταρτημόριο αντιστοιχεί στις τιμές 1,4549, 1,4962 και 0,9367 για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2. Το 3^ο τεταρτημόριο αντιστοιχεί στις τιμές 1,8245, 1,5423 και 1,1137 για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2. Η διάμεσος των παρατηρήσεων αντιστοιχεί στις τιμές 1,7967, 1,5252 και 1,0138 για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2. Δεν παρατηρούνται

ακραίες τιμές. Παρατηρώντας τη συγκεκριμένη γραφική παράσταση διαπιστώνεται η αύξηση των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με ταυτόχρονη μείωση της τιμής του pH των συγκεκριμένων διαλυμάτων (γραφική παράσταση 21).

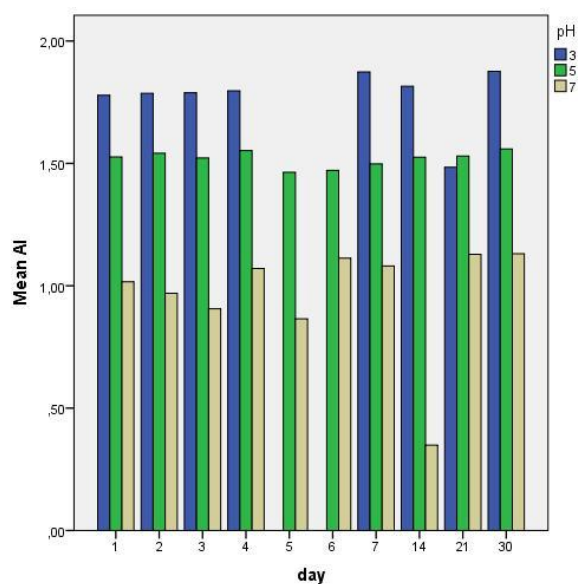
Mean concentration of Aluminium metal ions released from the Ti-4Al-6V alloy into artificial saliva with different pH values over different immersion periods



Γραφική παράσταση 22.

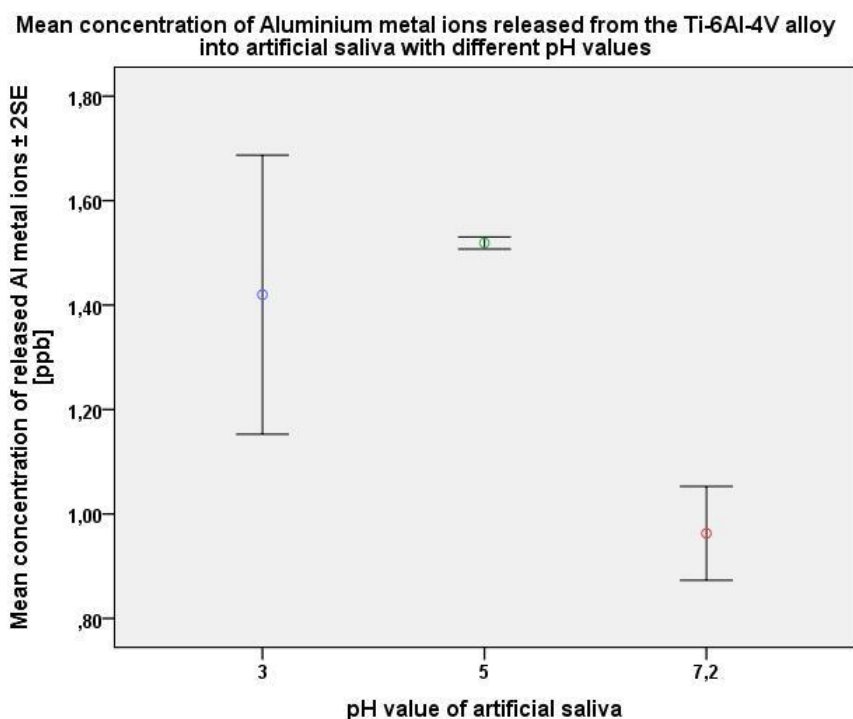
Το συγκεκριμένο συμπέρασμα διασαφηνίζεται παρατηρώντας και τη γραφική παράσταση 22, στην οποία περιγράφονται οι μέσες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμφάνισης. Διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου αυξάνονται με την παρατεταμένη παραμονή των δοκιμίων Ti6Al4V στα αντίστοιχα διαλύματα. Ωστόσο, οι ενδιάμεσες αυξομειώσεις της συγκεκριμένης γραφικής παράστασης, οι οποίες αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH κατά τη διάρκεια των ενδιάμεσων εξεταζόμενων χρονικών περιόδων εμφάνισης, είναι δυνατό να οφείλονται σε είναι δυνατό να οφείλονται σε παρεμφερείς παραμέτρους, που έχουν περιγραφεί σε αντίστοιχες περιπτώσεις κατά την ανίχνευση των μεταλλικών στοιχείων Co και Cr του κράματος CoCr στο προηγούμενο κεφάλαιο (γραφική παράσταση 22).

Οι συγκεκριμένες παρατηρήσεις παρουσιάζονται και στη γραφική παράσταση 23 με την μορφή των bar charts.



Γραφική παράσταση 23.

Κατά την επαγωγική στατιστική ανάλυση των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των στατιστικών διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη μέσων συγκεντρώσεων στα συγκεκριμένα διαλύματα 3 διαφορετικών τιμών pH, καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (γραφική παράσταση 24).

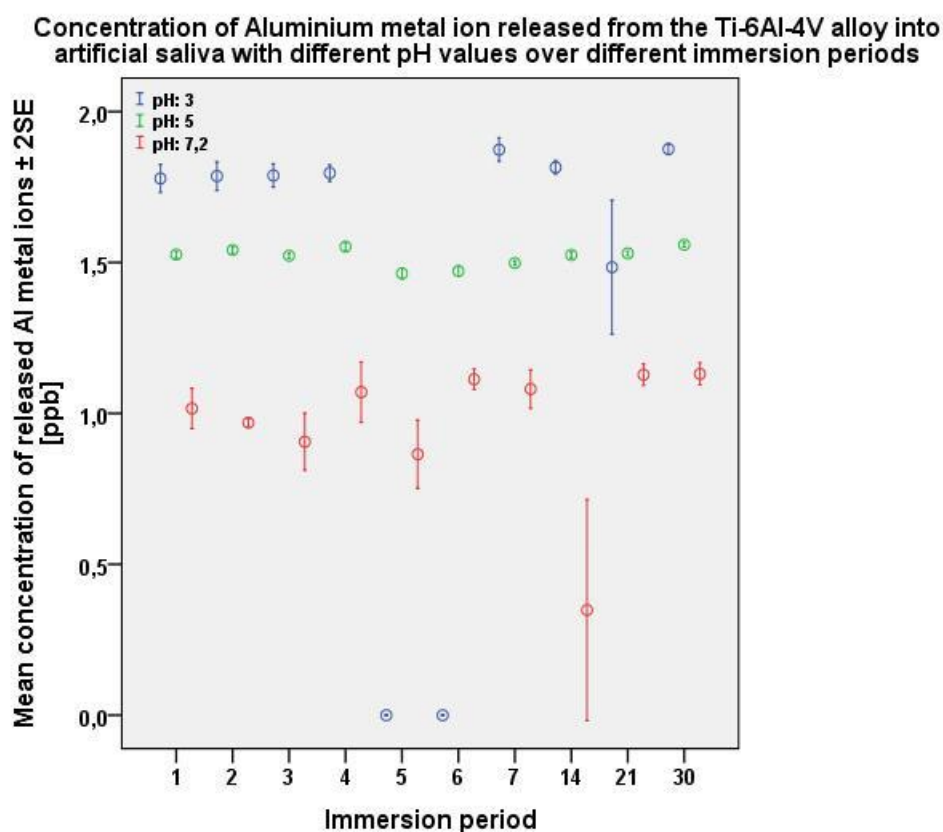


Γραφική παράσταση 24.

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές συνολικά μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:3 και pH:7,2 (p-value:0,000) και pH:5 και pH:7,2

(p-value:0,000), σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (*one-way Anova: Al-διαφορετικές τιμές pH: 3, 5 και 7,2*).

Επιπλέον, κατά την επαγωγική στατιστική ανάλυση των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των στατιστικών διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη μέσων συγκεντρώσεων στα συγκεκριμένα διαλύματα 3 διαφορετικών τιμών pH για κάθε χρονική περίοδο εμβάπτισης (γραφική παράσταση 25).



Γραφική παράσταση 25.

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με pH:3 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμβάπτισης στα συγκεκριμένα διαλύματα, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,001) (*one-way Anova: Al-pH value 3 (περίοδοι εμβάπτισης)*).

Διεξοδικότερα:

- **pH:3, 5^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:3 κατά την 5^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των χρονικών περιόδων εμβάπτισης (p-value:0,000), εκτός της 6^{ης} ημέρας (p-value>0,05).

- **pH:3, 21^η ημέρα**

- Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:3 κατά την 21^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια όλων των χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,001).

Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με pH:5 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμφάνισης στα συγκεκριμένα διαλύματα, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (one-way Anova: Al-pH value 5 (περίοδοι εμφάνισης)).

Διεξοδικότερα:

- **pH:5, 4^η ημέρα**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 4^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 3^{ης} ημέρας (p-value:0,041), της 5^{ης} ημέρας (p-value:0,000), της 6^{ης} ημέρας (p-value:0,000) και της 7^{ης} ημέρας (p-value:0,000) εμφάνισης.
- **pH:5, 5^η ημέρα**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 5^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000), εκτός της 6^{ης} ημέρας (p-value>0,05).
- **pH:5, 7^η ημέρα**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 7^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 2^{ης} ημέρας (p-value:0,001), της 4^{ης} ημέρας (p-value:0,000), της 5^{ης} ημέρας (p-value:0,013), της 21^{ης} ημέρας (p-value:0,025) και της 30^{ης} ημέρας (p-value:0,000) εμφάνισης.
- **pH:5, 30^η ημέρα**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 30^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 1^{ης} ημέρας (p-value:0,022), της 3^{ης} ημέρας (p-value:0,008) και της 14^{ης} ημέρας (p-value:0,016) εμφάνισης.

Τέλος, παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με pH:7,2 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους

εμβάπτισης στα συγκεκριμένα διαλύματα, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (*one-way* Ανονα: Al-pH value 7,2 (περίοδοι εμβάπτισης)).

Διεξοδικότερα:

- **pH:5, 14^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά τη 14^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια όλων των χρονικών περιόδων εμβάπτισης (p-value:0,000-0,001).

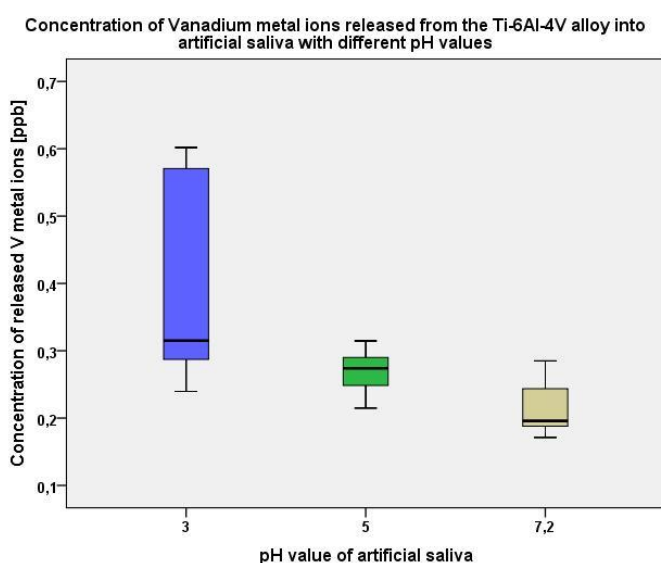
Ταυτοποίηση και προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V του κράματος Ti6Al4V (Cupra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI).

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V του κράματος Ti6Al4V (Cupra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI) αναλύθηκαν 30 δείγματα (2 ml) από τα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου, στα οποία περιέχονταν τα δοκίμια κατασκευασμένα από το αντίστοιχο κράμα. Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2 της ομάδας ελέγχου (blank) για το σύνολο των 10 εξεταζόμενων χρονικών περιόδων ήταν αντίστοιχα 0,000 ppb, 0,000 ppb και 0,000 ppb, οι οποίες είναι δυνατό να μην ανιχνεύθηκαν με την εφαρμογή της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος καθώς ήταν μειωμένες συγκριτικά με τα όρια ανίχνευσης της αντίστοιχης συσκευής για τα συγκεκριμένα μεταλλικά στοιχεία. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V του κράματος Ti6Al4V, των οποίων πραγματοποιήθηκε η στατιστική επεξεργασία, αντιστοιχούν στις συγκεκριμένες, που προέκυψαν μετά την αφαίρεση των μέσων συγκεντρώσεων των αντίστοιχων περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH της ομάδας ελέγχου (blank) για το σύνολο των εξεταζόμενων χρονικών περιόδων από τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στα εξεταζόμενα διαλύματα διαφορετικών τιμών pH για κάθε διαφορετική εξεταζόμενη χρονική περίοδο (Πίνακας 23).

⁵¹ V	pH value		
	3	5	7,2
1 st day	0,925	0,643	0,49
2 nd day	0,816	0,682	0,57
3 rd day	1,045	0,931	0,75
4 th day	0,946	1,024	0,53
5 th day	1,068	0,857	0,55
6 th day	1,050	0,808	0,64
7 th day	2,663	0,889	0,57
8 th day	2,690	0,777	0,55
9 th day	2,771	0,946	0,88
10 th day	2,845	1,033	0,91

Πίνακας 23. Οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 κατά τις 10 διαφορετικές χρονικές περιόδους εμφάνισής τους στα συγκεκριμένα διαλύματα, μετά την αφαίρεσή τους από τις μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου (blank) αντίστοιχων τιμών pH για το σύνολο των εξεταζόμενων χρονικών περιόδων.

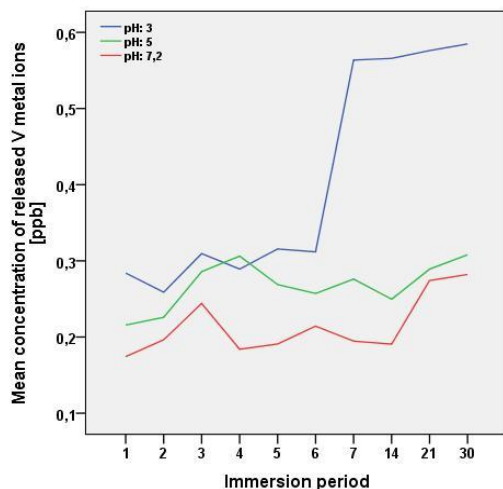
Αρχικά παρουσιάζεται η περιγραφική στατιστική ανάλυση, κατά την οποία περιγράφονται τα βασικά μέτρα θέσης και τα κύρια μέτρα διασποράς των υπό μελέτη παρατηρήσεων. Έτσι, λοιπόν, προέκυψαν οι λογαριθμησμένες μέσες τιμές (mean value) των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου τιμών pH:3, 5 και 7,2, οι οποίες είναι αντίστοιχα 0,4059 ppb, 0,2683 ppb και 0,2146 ppb με αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις (standard deviation): 0,14065, 0,03049 και 0,03741 και αντίστοιχες διαμέσους (median): 0,3151, 0,2740 και 0,1958. Το αντίστοιχο εύρος (range) των συγκεκριμένων τιμών κυμαίνεται από την ελάχιστη τιμή (minimum value): 0,24, 0,21 και 0,17 μέχρι τη μέγιστη τιμή (maximum value): 0,60, 0,31 και 0,29 αντίστοιχα και είναι 0,36, 0,10 και 0,11.



Γραφική παράσταση 26.

Στη γραφική παράσταση 26, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V του εξεταζόμενου κράματος Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2 καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, με τη μορφή των θηκογραμμάτων. Το 1^ο τεταρτημόριο αντιστοιχεί στις τιμές 0,2859, 0,2484 και 0,1877 για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2. Το 3^ο τεταρτημόριο αντιστοιχεί στις τιμές 0,5714, 0,2902 και 0,2448 για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2. Η διάμεσος των παρατηρήσεων αντιστοιχεί στις τιμές 0,3151, 0,2740 και 0,1958 για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2. Τέλος, δεν παρατηρούνται ακραίες τιμές. Παρατηρώντας τη συγκεκριμένη γραφική παράσταση διαπιστώνεται η αύξηση των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με ταυτόχρονη μείωση της τιμής του pH των συγκεκριμένων διαλυμάτων (γραφική παράσταση 26).

Mean concentration of Vanadium metal ions released from the Ti-6Al-4V alloy into artificial saliva with different pH values over different immersion periods

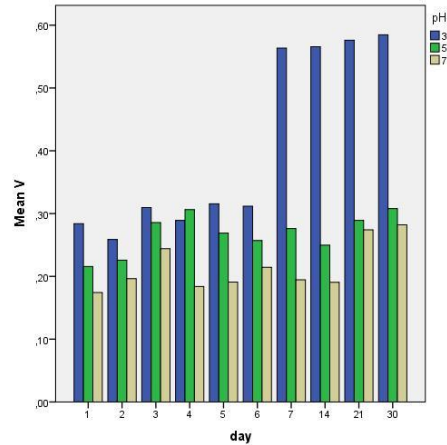


Γραφική παράσταση 27.

Το συγκεκριμένο συμπέρασμα διασαφηνίζεται παρατηρώντας και τη γραφική παράσταση 27, στην οποία περιγράφονται οι μέσες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμφάνισης. Διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου αυξάνονται με την παρατεταμένη παραμονή των δοκιμίων Ti6Al4V στα αντίστοιχα διαλύματα. Ωστόσο, οι ενδιάμεσες αυξομειώσεις της συγκεκριμένης γραφικής παράστασης, οι οποίες αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH κατά τη διάρκεια των ενδιάμεσων εξεταζόμενων χρονικών περιόδων εμφάνισης, είναι δυνατό να οφείλονται σε είναι δυνατό να οφείλονται σε παρεμφερείς παραμέτρους, που έχουν περιγραφεί σε

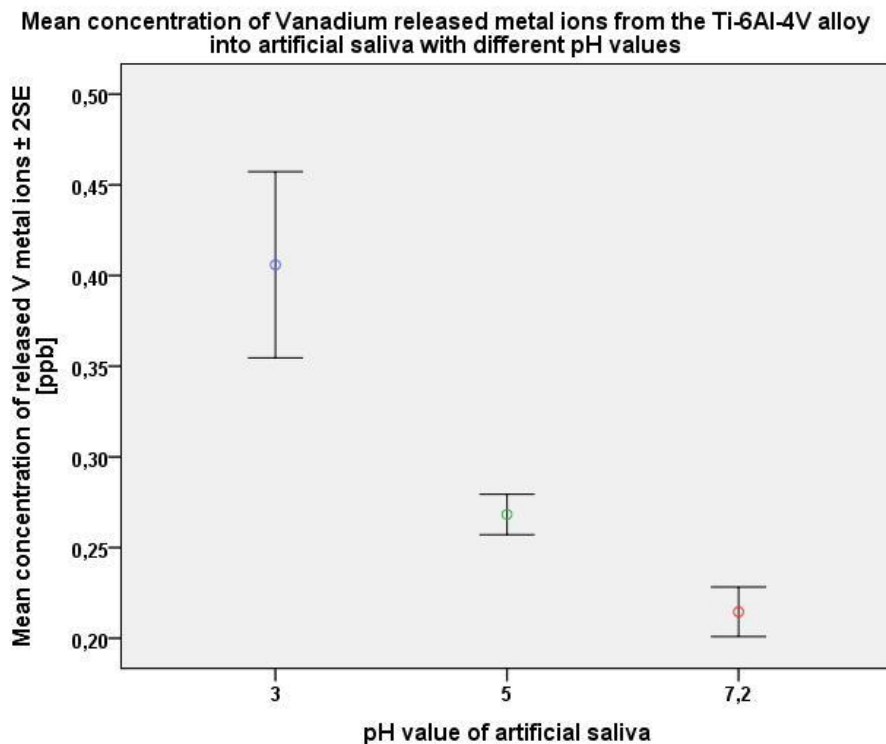
αντίστοιχες περιπτώσεις κατά την ανίχνευση των μεταλλικών στοιχείων Co και Cr του κράματος CoCr στο προηγούμενο κεφάλαιο (γραφική παράσταση 27).

Οι συγκεκριμένες παρατηρήσεις παρουσιάζονται και στη γραφική παράσταση 28 με την μορφή των bar charts.



Γραφική παράσταση 28.

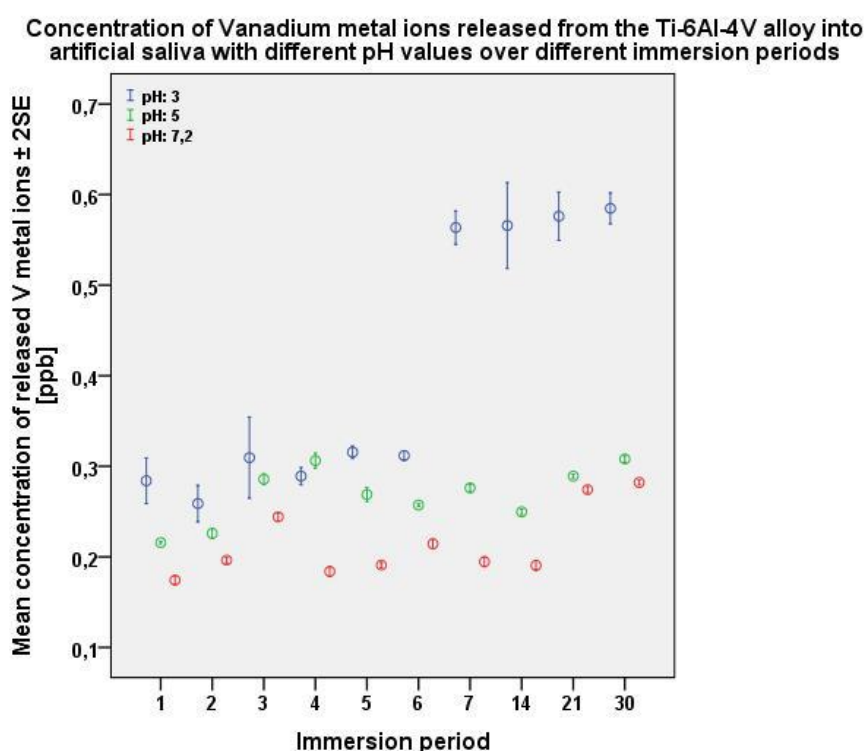
Κατά την επαγωγική στατιστική ανάλυση των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των στατιστικών διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη μέσων συγκεντρώσεων στα συγκεκριμένα διαλύματα 3 διαφορετικών τιμών pH, καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (γραφική παράσταση 29).



Γραφική παράσταση 29.

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές συνολικά μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:3 και pH:5 (p-value:0,000), pH:3 και pH:7,2 (p-value:0,000) και pH:5 και pH:7,2 (p-value:0,046), σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (*one-way Anova: V-διαφορετικές τιμές pH: 3, 5 και 7,2*).

Επιπλέον, κατά την επαγωγική στατιστική ανάλυση των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των στατιστικών διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη μέσων συγκεντρώσεων στα συγκεκριμένα διαλύματα 3 διαφορετικών τιμών pH για κάθε χρονική περίοδο εμβάπτισης (γραφική παράσταση 30).



Γραφική παράσταση 30.

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με pH:3 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμβάπτισης στα συγκεκριμένα διαλύματα, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (*one-way Anova: V-pH value 3 (περίοδοι εμβάπτισης)*).

Διεξοδικότερα:

- **pH:3, 1^η, 2^η, 3^η, 4^η, 5^η και 6^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:3 κατά τις 1^η, 2^η, 3^η, 4^η, 5^η και 6^η ημέρες εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη

μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 7^{ης} ημέρας, της 14^{ης} ημέρας, της 21^{ης} ημέρας και της 30^{ης} ημέρας εμβάπτισης (p-value:0,000).

Επιπλέον, παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με pH:5 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμβάπτισης στα συγκεκριμένα διαλύματα, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (one-way Anova: V-pH value 5 (περίοδοι εμβάπτισης)).

Διεξοδικότερα:

- **pH:5, 1^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 1^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των χρονικών περιόδων εμβάπτισης (p-value:0,000), εκτός της 2^{ης} ημέρας (p-value>0,05).

- **pH:5, 4^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 4^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των χρονικών περιόδων εμβάπτισης (p-value:0,000-0,003), εκτός της 30^{ης} ημέρας (p-value>0,05).

- **pH:5, 6^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 6^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των χρονικών περιόδων εμβάπτισης (p-value:0,000-0,001), εκτός της 5^{ης} ημέρας και της 14^{ης} ημέρας (p-value>0,05).

- **pH:5, 7^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 7^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των χρονικών περιόδων εμβάπτισης (p-value:0,000-0,037), εκτός της 5^{ης} ημέρας (p-value>0,05).

- **pH:5, 21^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 21^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των χρονικών περιόδων εμβάπτισης (p-value:0,000-0,037), εκτός της 3^{ης} ημέρας και της 5^{ης} ημέρας (p-value>0,05).

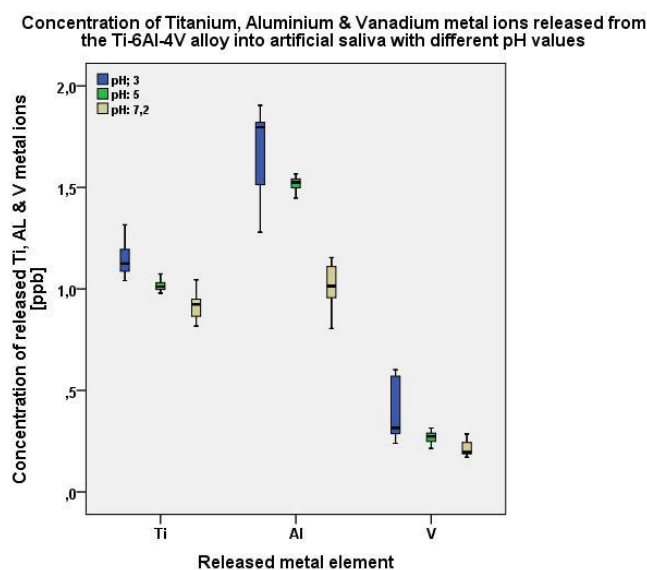
Τέλος, παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου με pH:7,2 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμφάνισης στα συγκεκριμένα διαλύματα, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (*one-way Anova: V-pH value 7,2 (περίοδοι εμφάνισης)*).

Διεξοδικότερα:

- **pH:7,2, 1^η ημέρα**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 1^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000-0,001), εκτός της 4^{ης} ημέρας (p-value>0,05).
- **pH:7,2, 2^η ημέρα**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά τη 2^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000-0,020), εκτός της 5^{ης} ημέρας, της 7^{ης} ημέρας και της 14^{ης} ημέρας (p-value>0,05).
- **pH:7,2, 4^η ημέρα**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 4^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 2^{ης} ημέρας (p-value:0,020), της 3^{ης} ημέρας (p-value:0,000), της 6^{ης} ημέρας (p-value:0,000), της 21^{ης} ημέρας (p-value:0,000) και της 30^{ης} ημέρας (p-value:0,000) εμφάνισης.
- **pH:7,2, 5^η ημέρα**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 5^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 1^{ης} ημέρας (p-value:0,001), της 3^{ης} ημέρας (p-value:0,000), της 6^{ης} ημέρας (p-value:0,000), της 21^{ης} ημέρας (p-value:0,000) και της 30^{ης} ημέρας (p-value:0,000) εμφάνισης.
- **pH:7,2, 21^η ημέρα**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 21^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια σχεδόν όλων των χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000), εκτός της 30^{ης} ημέρας εμφάνισης (p-value>0,05).

Σύγκριση των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti, Al και V του κράματος Ti6Al4V (Cupra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI).

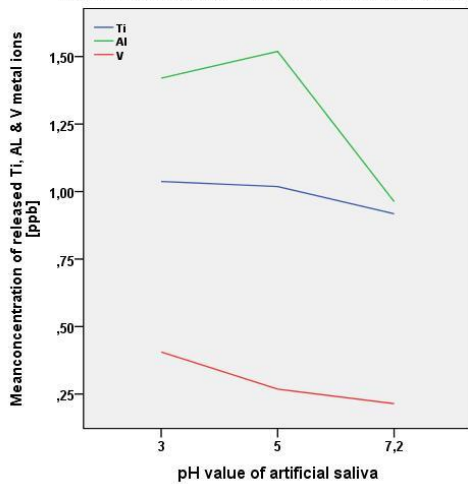
Κατά την περιγραφική στατιστική ανάλυση της συγκεκριμένης ενότητας, κατά την οποία συγκρίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις, των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti με τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al και τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V του κράματος Ti6Al4V (Cupra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI) στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, αρχικά παρατίθεται η γραφική παράσταση 31.



Γραφική παράσταση 31.

Στη συγκεκριμένη γραφική παράσταση παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti, Al και V του εξεταζόμενου κράματος Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2, καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, ξεχωριστά για κάθε διαφορετικό μεταλλικό στοιχείο. Παρατηρώντας τη συγκεκριμένη γραφική παράσταση διαπιστώνεται ότι οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al είναι αυξημένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στα συγκεκριμένα διαλύματα τεχνητού σάλιου για κάθε διαφορετική τιμή pH καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Επιπλέον, οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V είναι μειωμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των υπόλοιπων υπό μελέτη απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων (γραφική παράσταση 31).

Mean concentration of Titanium, ALuminium & Vanadium metal ions released from the Ti-6Al-4V alloy into artificial saliva with different pH values

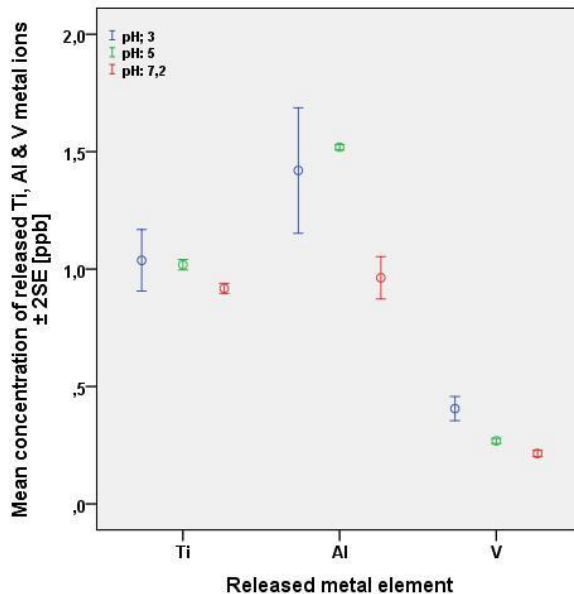


Γραφική παράσταση 32.

Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα ταυτοποιούνται και στη γραφική παράσταση 32, στην οποία περιγράφονται οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti, Al και V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (γραφική παράσταση 32).

Κατά την επαγωγική στατιστική ανάλυση των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti, Al και V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των στατιστικών διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη μέσων συγκεντρώσεων των 3 διαφορετικών μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου 3 διαφορετικών τιμών pH καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (γραφική παράσταση 33).

Concentration of Titanium, Aluminium & Vanadium metal ions released from the Ti-6Al-4V alloy into artificial saliva with different pH values



Γραφική παράσταση 33.

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti , των αντίστοιχων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al και των αντίστοιχων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών $pH:3, 5$ και $7,2$ σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (*one-way Anova: Ti-Al-V-διαφορετικές τιμές pH: 3, 5 και 7,2*).

Διεξοδικότερα:

- **Ti, pH:3**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στα διαλύματα τεχνητού σάλιου $pH:3$ παρουσίασε στατιστικά σημαντική διαφορά από την αντίστοιχη των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου $pH:5$ (p-value:0,000) και την αντίστοιχη των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου $pH:3, pH:5$ και $pH:7,2$ (p-value:0,000).
- **Ti, pH:5**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στα διαλύματα τεχνητού σάλιου $pH:5$ παρουσίασε στατιστικά σημαντική διαφορά από την αντίστοιχη των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου $pH:3$ και $pH:5$ (p-value:0,000) και την αντίστοιχη των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου $pH:3, pH:5$ και $pH:7,2$ (p-value:0,000).
- **Ti, pH:7,2**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti στα διαλύματα τεχνητού σάλιου $pH:7,2$ παρουσίασε στατιστικά σημαντική διαφορά από την αντίστοιχη των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου $pH:3$ και $pH:5$ (p-value:0,000) και την αντίστοιχη των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου $pH:3, pH:5$ και $pH:7,2$ (p-value:0,000).
- **Al, pH:3**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου $pH:3$ παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου $pH:3$ και $pH:5$ και $pH:7,2$ (p-value:0,000).
- **Al, pH:7,2**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου $pH:7,2$ παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V και Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου $pH:3$ και $pH:5$ και $pH:7,2$ (p-value:0,000).
- **V, pH:3**
Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου $pH:3$ παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V και Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου $pH:3$ και $pH:5$ και $pH:7,2$ (p-value:0,000), εκτός από την αντίστοιχη των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου $pH:5$ και $pH:7,2$ (p-value>0,05).

- **V, pH:5**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:5 παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti, V και Al στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:3 και pH:5 και pH:7,2 (p-value:0,000).

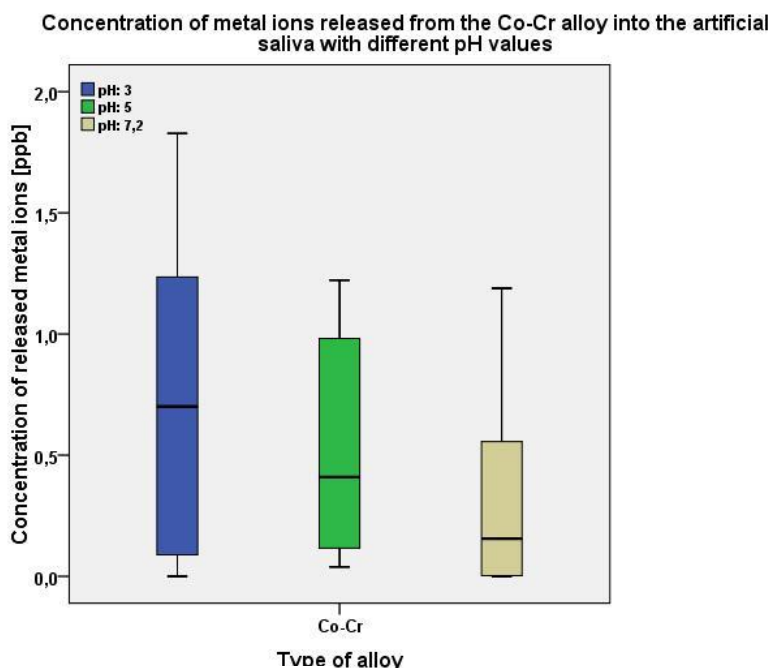
- **V, pH:7,2**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:7,2 παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:3 και pH:5 και pH:7,2 (p-value:0,000).

Προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των συνολικά απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V (Copro Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI).

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των συνολικά απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti, Al και V του κράματος Ti6Al4V (Copro Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI) αναλύθηκαν 30 δείγματα (2 ml) από τα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου, στα οποία περιέχονταν τα δοκίμια κατασκευασμένα από το αντίστοιχο κράμα. Αρχικά, παρουσιάζεται η περιγραφική στατιστική ανάλυση, κατά την οποία περιγράφονται τα βασικά μέτρα θέσης και τα κύρια μέτρα διασποράς των υπό μελέτη παρατηρήσεων.

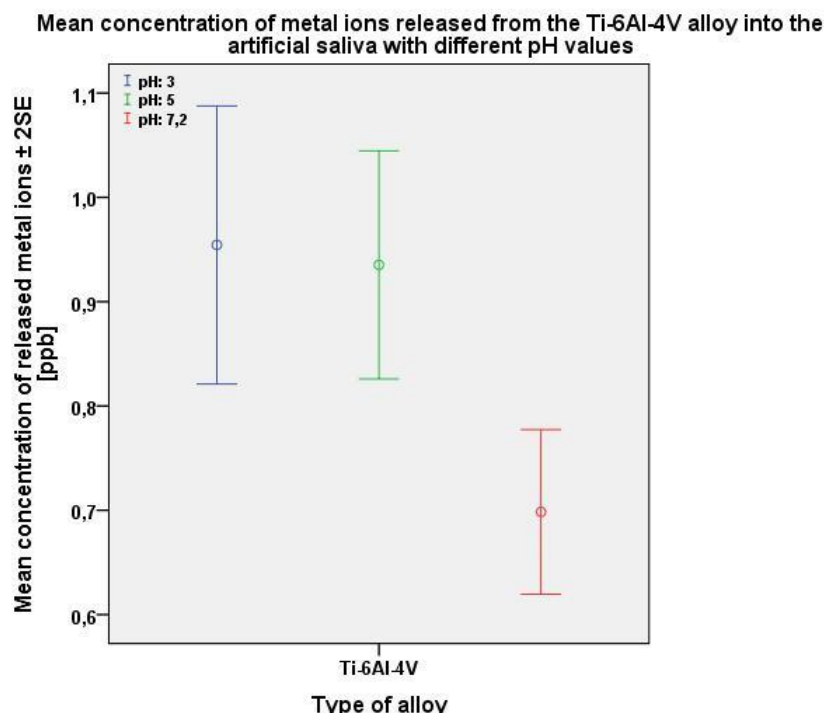
Τα αρχικά δεδομένα μετασχηματίστηκαν σε φυσική λογαριθμική κλίμακα, προκειμένου να πληρείται η υπόθεση της κανονικότητας για την εφαρμογή παραμετρικών ελέγχων. Έτσι, λοιπόν, προέκυψαν οι λογαριθμησμένες μέσες τιμές (mean value) των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου τιμών pH:3, 5 και 7,2, οι οποίες είναι αντίστοιχα 0,9544 ppb, 0,9353 ppb και 0,6984 ppb με αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις (standard deviation): 0,63222, 0,51865 και 0,37423 και αντίστοιχες διαμέσους (median): 1,0941, 1,0111 και 0,8762. Το αντίστοιχο εύρος των συγκεκριμένων τιμών (range) για τιμές pH:3, 5 και 7,2 κυμαίνεται από την ελάχιστη τιμή (minimum): 0,00, 0,21 και 0,00 μέχρι τη μέγιστη τιμή (maximum):1,90, 1,57 και 1,15 αντίστοιχα και είναι 1,90, 1,35 και 1,15.



Γραφική παράσταση 34.

Στη γραφική παράσταση 34 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των συνολικά απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του εξεταζόμενου κράματος Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3, 5 και 7,2 καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Παρατηρώντας τη συγκεκριμένη γραφική παράσταση διαπιστώνεται μείωση των μέσων συγκεντρώσεων των συνολικά ανιχνεύσιμων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στο διάλυμα τεχνητού σάλιου καθ' όλη τη διάρκεια της εξεταζόμενης χρονικής περιόδου με ταυτόχρονη μείωση της τιμής pH του συγκεκριμένου διαλύματος (γραφική παράσταση 34).

Κατά την επαγωγική στατιστική ανάλυση των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των συνολικά απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του εξεταζόμενου κράματος Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των στατιστικών διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη μέσων συγκεντρώσεων των συνολικά απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου 3 διαφορετικών τιμών pH καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (γραφική παράσταση 35).



Γραφική παράσταση 35.

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (*one-way Anova: Ti6Al4V-διαφορετικές τιμές pH: 3, 5 και 7,2*).

Διεξοδικότερα:

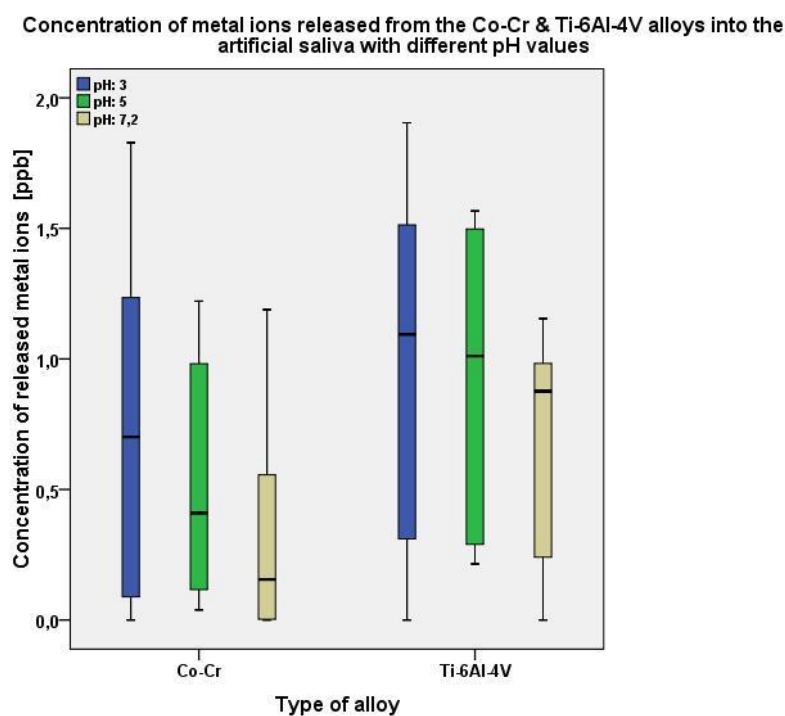
- **Ti6Al4V, pH:7,2**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:7,2 παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:3 (p-value:0,012) και από την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:5 (p-value:0,026).

III) Σύγκριση των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων CoCr (Vitallium III, type 5) και Ti6Al4V (Copro Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI).

Για τον προσδιορισμό των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων CoCr (Vitallium III, type 5) και Ti6Al4V (Copro Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI) στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH κατά τις διάφορες εξεταζόμενες χρονικές περιόδους αναλύθηκαν 60 δείγματα (2 ml) από τα συγκεκριμένα διαλύματα, στα οποία περιέχονταν τα δοκίμια των αντίστοιχων κραμάτων (30 δείγματα διαλύματος τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH για κάθε διαφορετικό τύπο κραμάτων).

Κατά την περιγραφική στατιστική ανάλυση της συγκεκριμένης ενότητας, κατά την οποία συγκρίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις των συνολικά απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων CoCr και Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH κατά τις διάφορες χρονικές περιόδους εμφάνισής τους στα συγκεκριμένα διαλύματα, παρατίθεται αρχικά η γραφική παράσταση 36.

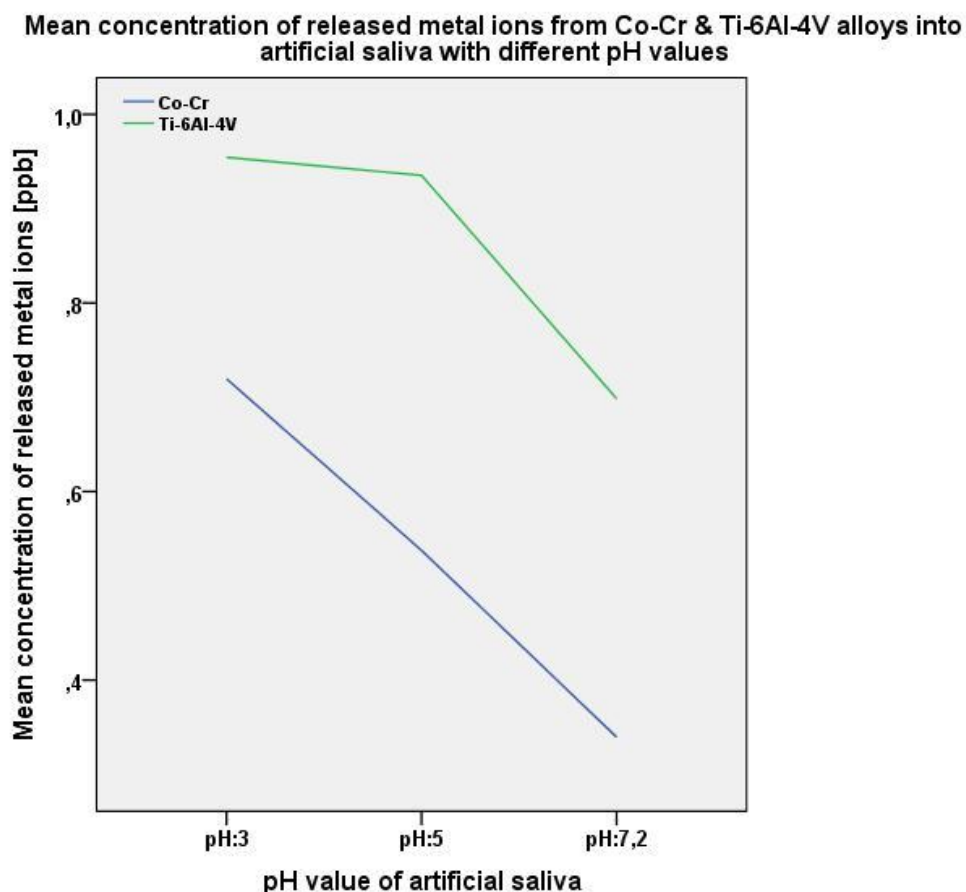


Γραφική παράσταση 36.

Στη συγκεκριμένη γραφική παράσταση παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των συνολικά απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων κάθε εξεταζόμενου κράματος ξεχωριστά στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Παρατηρώντας τη συγκεκριμένη γραφική παράσταση διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις των συνολικά απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 ήταν μειωμένες συγκριτικά με

τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στα αντίστοιχα διαλύματα εμβάπτισης καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (γραφική παράσταση 36). Στη συγκεκριμένη ενότητα, καθίσταται αναγκαίο να τονιστεί ότι στην παρούσα διερευνητική μελέτη δεν πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση των μεταλλικών στοιχείων Mo, τα οποία περιέχονταν στην χημική σύσταση του εξεταζόμενου κράματος CoCr, στα αντίστοιχα διαλύματα εμβάπτισης των δοκιμίων του συγκεκριμένου κράματος, καθώς ήταν πιθανό να παρεμποδιστεί η φυσιολογική λειτουργία του οργάνου ICP-MS (iCAP-Qc, Thermo Fisher Scientific *TM*, Bremen, Germany) κατά την ανίχνευσή τους στα εξεταζόμενα διαλύματα με την εφαρμογή της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος.

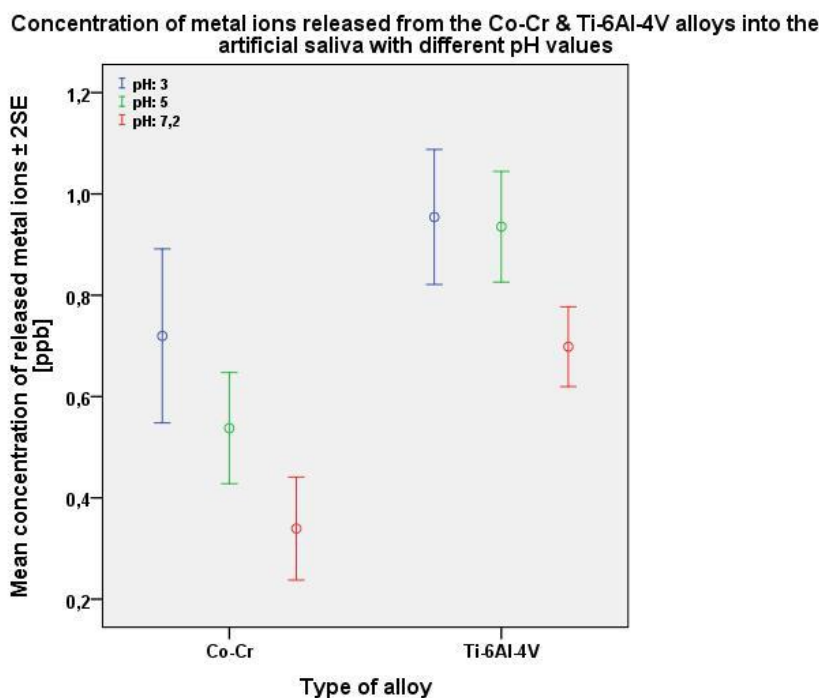
Το συγκεκριμένο συμπέρασμα ταυτοποιείται και στη γραφική παράσταση 37, κατά την οποία παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις των συνολικά απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων κάθε εξεταζόμενου κράματος στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.



Γραφική παράσταση 37.

Κατά την επαγωγική στατιστική ανάλυση των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων CoCr και Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των στατιστικών διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των 2 διαφορετικών κραμάτων στα

συγκεκριμένα διαλύματα τεχνητού σάλιου 3 διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (γραφική παράσταση 38).



Γραφική παράσταση 38.

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων CoCr και Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (*one-way Anova: CoCr-Ti6Al4V-διαφορετικές τιμές pH: 3, 5 και 7,2*).

Διεξοδικότερα:

- **CoCr, pH:3**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος *CoCr* στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:3 παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:7,2 (p-value:0,001).

- **CoCr, pH:5**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος *CoCr* στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:5 παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από την αντίστοιχη των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:3 και pH:5 (p-value:0,000).

- **CoCr, pH:7,2**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος *CoCr* στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:7,2 παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από την αντίστοιχη των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:3, pH:5 και pH:7,2 (p-value:0,000-0,001).

- **Ti6Al4V, pH:3**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:3 παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:7,2 (p-value:0,012).

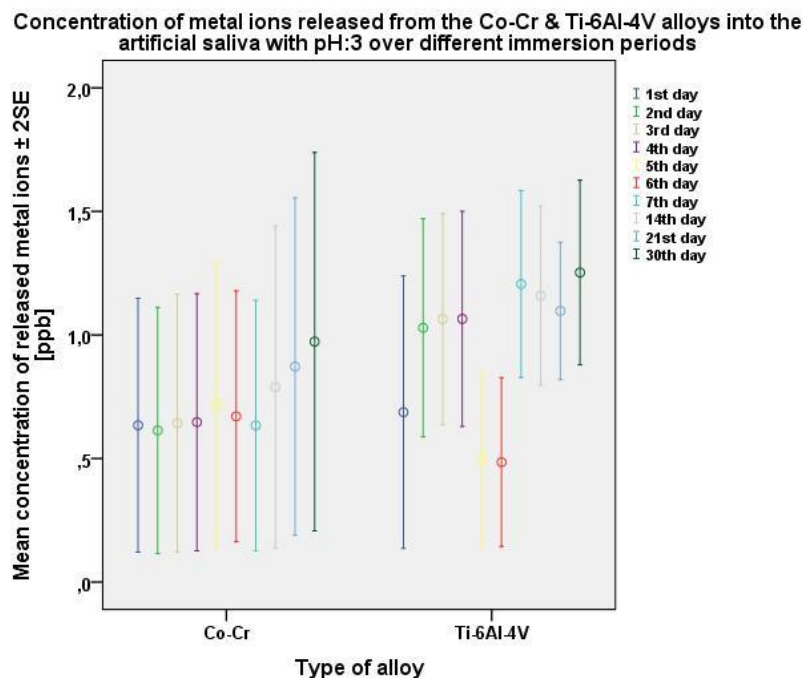
- **Ti6Al4V, pH:5**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:5 παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:7,2 (p-value:0,026).

- **Ti6Al4V, pH:7,2**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:7,2 παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:3 (p-value:0,012) και pH:5 (p-value:0,026).

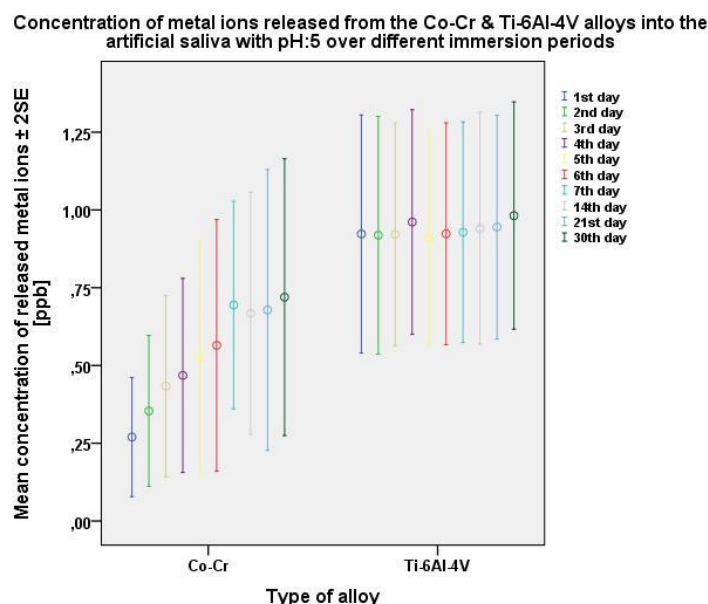
Κατά την επαγωγική στατιστική ανάλυση των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων CoCr και Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου πραγματοποιήθηκε, επιπλέον, ο έλεγχος των στατιστικών διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των 2 διαφορετικών κραμάτων στα συγκεκριμένα διαλύματα τεχνητού σάλιου 3 διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 για κάθε διαφορετική χρονική περίοδο εμβάπτισής τους (γραφικές παραστάσεις 39, 40, 41).



Γραφική παράσταση 39.

Δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων CoCr και Ti6Al4V στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:3 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη

χρονικές περιόδους εμφάνισης, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p -value>0,05) (*one-way Anova: CoCr-Ti6Al4V-(περίοδοι εμφάνισης, pH: 3)*).



Γραφική παράσταση 40.

Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων CoCr και Ti6Al4V στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμφάνισης, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p -value:0,013) (*one-way Anova: CoCr-Ti6Al4V-(περίοδοι εμφάνισης, pH: 5)*).

Διεξοδικότερα:

- **pH:5, 3^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 3^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια όλων των χρονικών περιόδων εμφάνισης (p -value:0,007-0,048), εκτός της 5^{ης} ημέρας (p -value>0,05).

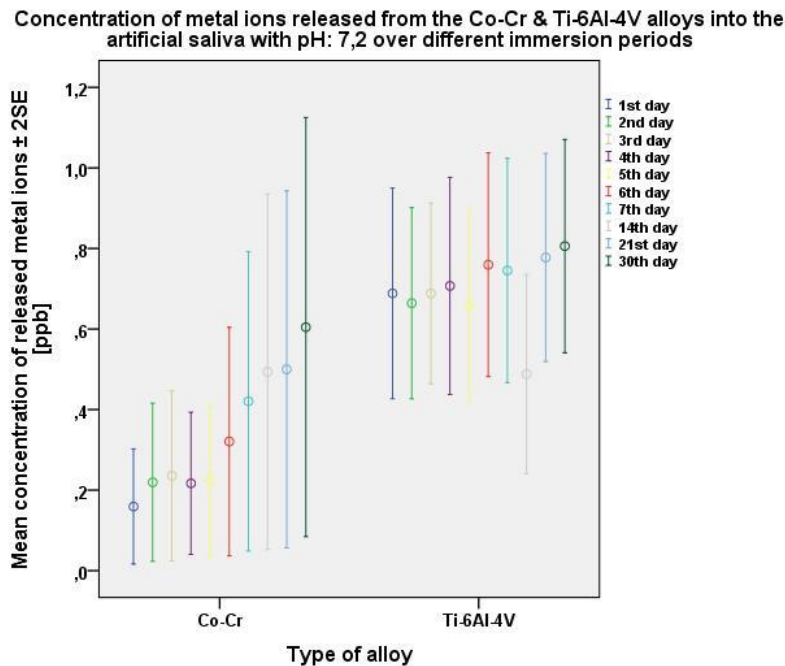
- **pH:5, 4^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 4^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντική διαφορά από τη μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 21^{ης} ημέρας (p -value:0,013) και της 30^{ης} ημέρας (p -value:0,013) εμφάνισης.

- **pH:5, 5^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:5 κατά την 5^η ημέρα

εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντική διαφορά από τη μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 4^{ης} ημέρας (p-value:0,013), της 21^{ης} ημέρας (p-value:0,027) και της 30^{ης} ημέρας (p-value:0,012) εμβάπτισης.



Γραφική παράσταση 41.

Τέλος, παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων CoCr και Ti6Al4V στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμβάπτισης, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,003) (*one-way Anova: CoCr-Ti6Al4V-(περίοδοι εμβάπτισης, pH: 7,2)*).

Διεξοδικότερα:

- pH:7,2, 3^η ημέρα**
 Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 3^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντική διαφορά από τη μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 3^{ης} ημέρας (p-value:0,043), της 4^{ης} ημέρας (p-value:0,043), της 6^{ης} ημέρας (p-value:0,008) και της 30^{ης} ημέρας (p-value:0,003) εμβάπτισης.
- pH:7,2, 4^η και 5^η ημέρα**
 Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 4^η και την 5^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντική διαφορά από τη μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια

της 6^{ης} ημέρας (p-value:0,016), της 7^{ης} ημέρας (p-value:0,023), της 21^{ης} ημέρας (p-value:0,026) και της 30^{ης} ημέρας (p-value:0,007) εμφάνισης.

- **pH:7,2, 6^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 6^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντική διαφορά από τη μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 6^{ης} ημέρας (p-value:0,018), της 7^{ης} ημέρας (p-value:0,026), της 21^{ης} ημέρας (p-value:0,018) και της 30^{ης} ημέρας (p-value:0,007) εμφάνισης.

IV) Σύγκριση των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων casting CoCr (Vitallium III, type 5) και laser sintering CoCr (Starbond Co, Powders).

Για τον προσδιορισμό των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων casting CoCr (Vitallium III, type 5) και laser sintering CoCr (Starbond Co, Powders) σε διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά τις διαφορετικές χρονικές περιόδους εμφάνισής τους στο συγκεκριμένο διάλυμα αναλύθηκαν με την εφαρμογή φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) 14 δείγματα (2ml) από τα αντίστοιχα εξεταζόμενα διαλύματα, στα οποία ήταν εμβαπτισμένα τα δοκίμια των αντίστοιχων κραμάτων (7 δείγματα διαλύματος τεχνητού σάλιου pH:7,2 για κάθε διαφορετικό τύπο κράματος και για κάθε διαφορετική εξεταζόμενη περίοδο εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου στο συγκεκριμένο διάλυμα). Ταυτοποιήθηκαν 2 διαφορετικά είδη απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα συγκεκριμένα διαλύματα (Co και Cr) και προσδιορίστηκε η συγκέντρωσή τους στα αντίστοιχα διαλύματα.

Ταυτοποίηση, προσδιορισμός και σύγκριση των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co των κραμάτων casting CoCr (Vitallium III, type 5) και laser sintering CoCr (Starbond Co, Powders).

Για τον προσδιορισμό των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co των κραμάτων casting CoCr (Vitallium III, type 5) και laser sintering CoCr (Starbond Co, Powders) στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά τις 7 διαφορετικές χρονικές περιόδους εμφάνισης των αντίστοιχων δοκιμίων στο συγκεκριμένο διάλυμα αναλύθηκαν συνολικά 14 δείγματα (2ml) από τα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου (7 δείγματα διαλύματος τεχνητού σάλιου pH:7,2 για κάθε διαφορετικό τύπο κράματος και για κάθε διαφορετική εξεταζόμενη χρονική περίοδο). Οι τιμές των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co κάθε κράματος, των οποίων πραγματοποιήθηκε η στατιστική επεξεργασία, αντιστοιχούν στις συγκεκριμένες, που προέκυψαν μετά την αφαίρεση

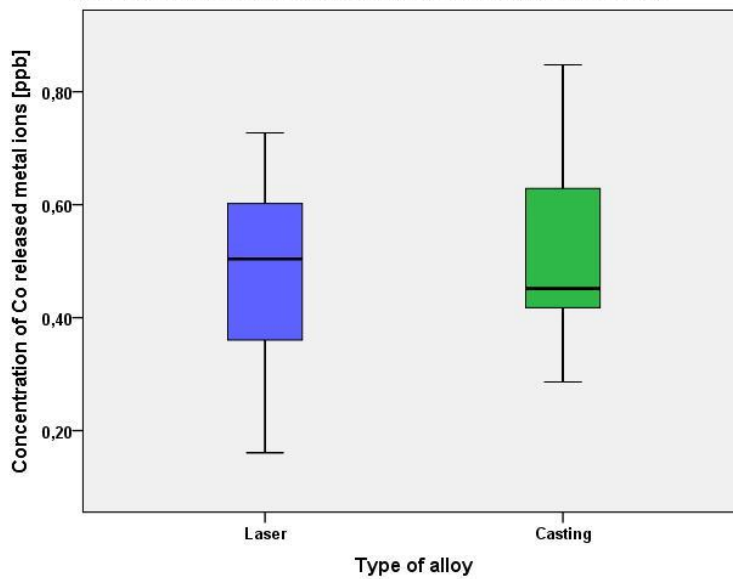
των μέσων συγκεντρώσεων των αντίστοιχων περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:7,2 της ομάδας ελέγχου (blank) για το σύνολο των εξεταζόμενων χρονικών περιόδων από τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων κάθε κράματος στα εξεταζόμενα διαλύματα pH:7,2 για κάθε διαφορετική εξεταζόμενη χρονική περίοδο (Πίνακας 24).

⁵⁹ Co	pH:7,2	
	casting CoCr	laser sintering CoCr
1 st day	1,084	0,492
2 nd day	1,748	1,908
3 rd day	1,962	2,739
4 th day	1,596	2,172
5 th day	1,707	1,029
6 th day	3,343	3,193
7 th day	5,853	3,981

Πίνακας 24. Οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά τις 7 διαφορετικές χρονικές περιόδους εμφάνισής τους στα συγκεκριμένα διαλύματα, μετά την αφαίρεσή τους από τις μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου (blank) αντίστοιχων τιμών pH για το σύνολο των εξεταζόμενων χρονικών περιόδων.

Αρχικά παρουσιάζεται η περιγραφική στατιστική ανάλυση, κατά την οποία περιγράφονται τα βασικά μέτρα θέσης και τα κύρια μέτρα διασποράς των υπό μελέτη παρατηρήσεων. Έτσι, λοιπόν, προέκυψαν οι λογαριθμησμένες μέσες τιμές (mean value) των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co των εξεταζόμενων κραμάτων casting CoCr και laser sintering CoCr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 για το σύνολο των εξεταζόμενων χρονικών περιόδων, οι οποίες είναι 0,5069 και 0,4763 αντίστοιχα με αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις (standard deviation): 0,16533 και 0,17523 και αντίστοιχες διαμέσους (median): 0,4514 και 0,5040. Το αντίστοιχο εύρος (range) των λογαριθμησμένων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co των κραμάτων casting CoCr και laser sintering CoCr κυμαίνεται από την ελάχιστη τιμή (minimum): 0,29 και 0,16 μέχρι τη μέγιστη τιμή (maximum): 0,85 και 0,73 αντίστοιχα και είναι 0,56 και 0,57.

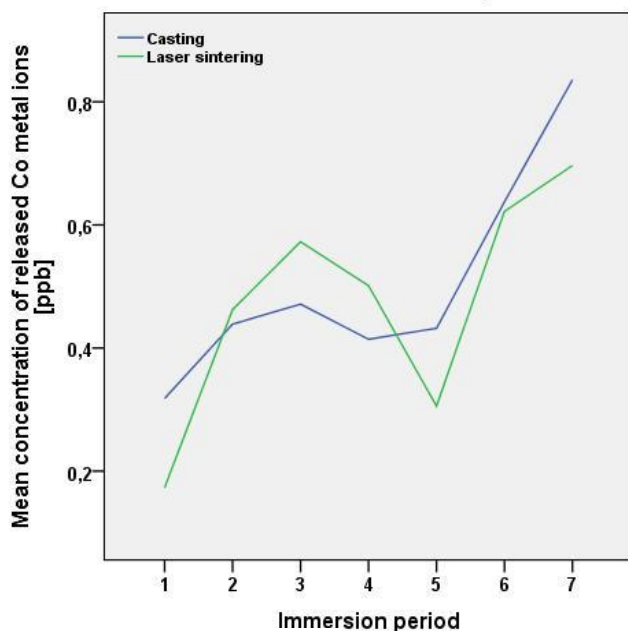
Concentration of Covaltium metal ions released from the laser sintering Cr-Co and the casting Cr-Co alloys into artificial saliva with pH value 7,2



Γραφική παράσταση 42.

Στη γραφική παράσταση 44, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co των εξεταζόμενων κραμάτων casting CoCr και laser sintering CoCr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:7,2 καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Στη συγκεκριμένη γραφική παράσταση, διαπιστώνεται ότι η διάμεσος των λογαριθμημένων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του κράματος casting CoCr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 είναι οριακά μικρότερη συγκριτικά με την αντίστοιχη των συγκεκριμένων μεταλλικών στοιχείων του κράματος laser sintering CoCr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2. Τέλος, δεν παρατηρούνται ακραίες τιμές (γραφική παράσταση 42).

Mean concentration of Cobaltium metal ions released from the laser sintering Co-Cr and the casting Co-Cr alloys into artificial saliva with pH value 7,2 over different immersion periods

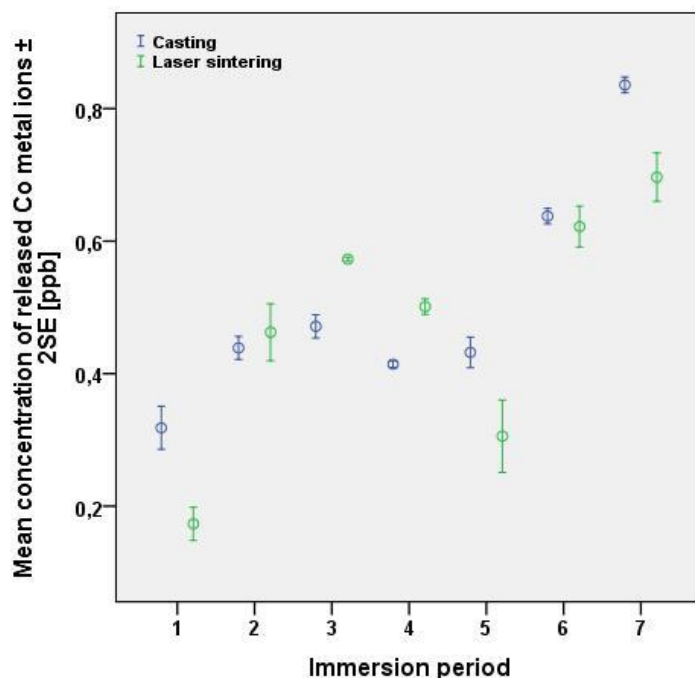


Γραφική παράσταση 43.

Στη γραφική παράσταση 43, παρατηρείται αύξηση των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του κράματος casting CoCr κατά τη διάρκεια των 3 πρώτων ημερών εμβάπτισης των αντίστοιχων δοκιμίων στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2, η οποία ακολουθείται από αντίστοιχη μείωση των συγκεκριμένων τιμών κατά τη διάρκεια της 4^{ης} ημέρας και της 5^{ης} ημέρας εμβάπτισης των συγκεκριμένων δοκιμίων στο συγκεκριμένο διάλυμα. Τέλος, κατά την 6^η ημέρα και κατά την 7^η ημέρα εμβάπτισης παρατηρείται επιπλέον αύξηση των συγκεκριμένων τιμών. Αντίστοιχα, παρατηρείται αύξηση των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του κράματος laser sintering CoCr κατά τη διάρκεια των 3 πρώτων ημερών εμβάπτισης των αντίστοιχων δοκιμίων στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2, η οποία ακολουθείται από αντίστοιχη μείωση των συγκεκριμένων τιμών κατά τη διάρκεια της 4^{ης} ημέρας και της 5^{ης} ημέρας εμβάπτισης των συγκεκριμένων δοκιμίων στο συγκεκριμένο διάλυμα. Τέλος, κατά την 6^η ημέρα και κατά την 7^η ημέρα εμβάπτισης παρατηρείται επιπλέον αύξηση των συγκεκριμένων τιμών (γραφική παράσταση 43).

Κατά την επαγωγική στατιστική ανάλυση των υπό μελέτη συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος των στατιστικών διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη μέσων συγκεντρώσεων στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τις διαφορετικές χρονικές περιόδους εμβάπτισης (γραφική παράσταση 44).

Concentration of Cobaltium metal ions released from the laser sintering Co-Cr and the casting Co-Cr alloys into artificial saliva with pH value 7,2 over different immersion periods



Γραφική παράσταση 44.

Παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co των κραμάτων casting CoCr και laser sintering CoCr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά τις διαφορετικές υπό μελέτη χρονικές περιόδους εμβάπτισης, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000) (*one-way Anova: casting CoCr- laser sintering CoCr –περίοδοι εμβάπτισης*).

Διεξοδικότερα:

- **Co, laser sintering CoCr, pH:7,2, 2^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του κράματος *laser sintering CoCr* στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά τη 2^η ημέρα εμβάπτισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος laser sintering CoCr και τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος casting CoCr στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια όλων των χρονικών περιόδων εμβάπτισης (p-value:0,000), εκτός από την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος laser sintering CoCr στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 4^{ης} ημέρας εμβάπτισης και την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος casting CoCr στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 2^{ης} ημέρας, της 3^{ης} ημέρας, της 4^{ης} ημέρας και της 5^{ης} ημέρας εμβάπτισης (p-value>0,05).

- **Co, laser sintering CoCr, pH:7,2, 3^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του κράματος *laser sintering CoCr* στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 3^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος *laser sintering CoCr* και τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος *casting CoCr* στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια όλων των χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000-0,045), εκτός από την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος *laser sintering CoCr* στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 4^{ης} ημέρας εμφάνισης και την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος *casting CoCr* στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 6^{ης} ημέρας εμφάνισης (p-value>0,05).

- **Co, laser sintering CoCr, pH:7,2, 4^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του κράματος *laser sintering CoCr* στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 4^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος *laser sintering CoCr* και τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος *casting CoCr* στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια όλων των χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000-0,006), εκτός από την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος *casting CoCr* στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 2^{ης} ημέρας, της 3^{ης} ημέρας, της 4^{ης} ημέρας και της 5^{ης} ημέρας εμφάνισης (p-value>0,05).

- **Co, laser sintering CoCr, pH:7,2, 5^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του κράματος *laser sintering CoCr* στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 5^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος *laser sintering CoCr* και τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος *casting CoCr* στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια όλων των χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000), εκτός από την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος *casting CoCr* στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 1^{ης} ημέρας εμφάνισης (p-value>0,05).

- **Co, laser sintering CoCr, pH:7,2, 6^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του κράματος *laser sintering CoCr* στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 6^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος *laser sintering CoCr* και τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος *casting CoCr* στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια όλων των χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000-0,031), εκτός από την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος *laser sintering CoCr* στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 3^{ης} ημέρας εμφάνισης (p-value>0,05).

- **Co, laser sintering CoCr, pH:7,2, 7^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του κράματος laser sintering CoCr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 7^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος laser sintering CoCr και τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος casting CoCr στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια όλων των χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000-0,031), εκτός από την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος casting CoCr στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 6^{ης} ημέρας εμφάνισης(p-value>0,05).

- **Co, casting CoCr, pH:7,2, 2^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του κράματος casting CoCr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά τη 2^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος laser sintering CoCr και τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος casting CoCr στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια όλων των χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000), εκτός από την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος casting CoCr στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 3^{ης} ημέρας, της 4^{ης} ημέρας και της 5^{ης} ημέρας εμφάνισης (p-value>0,05).

- **Co, casting CoCr, pH:7,2, 3^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του κράματος casting CoCr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 3^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος laser sintering CoCr και τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος casting CoCr στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια όλων των χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000-0,001), εκτός από την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος casting CoCr στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 4^{ης} ημέρας και της 5^{ης} ημέρας εμφάνισης (p-value>0,05).

- **Co, casting CoCr, pH:7,2, 4^η ημέρα**

Η μέση συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του κράματος casting CoCr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά την 4^η ημέρα εμφάνισης του αντίστοιχου δοκιμίου παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές από τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος laser sintering CoCr και τη μέση συγκέντρωση των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος casting CoCr στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια όλων των χρονικών περιόδων εμφάνισης (p-value:0,000), εκτός από την αντίστοιχη των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος casting CoCr στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια της 5^{ης} ημέρας εμφάνισης (p-value>0,05)

Ταυτοποίηση, προσδιορισμός και σύγκριση των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr των κραμάτων casting CoCr (Vitallium III, type 5) και laser sintering CoCr (Starbond Co, Powders).

Για τον προσδιορισμό των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr των κραμάτων casting CoCr (Vitallium III, type 5) και laser sintering CoCr (Starbond Co, Powders) στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά τις 7 διαφορετικές χρονικές περιόδους εμφάνισης των αντίστοιχων δοκιμών στο συγκεκριμένο διάλυμα αναλύθηκαν συνολικά 14 δείγματα (2ml) από τα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου (7 δείγματα διαλύματος τεχνητού σάλιου pH:7,2 για κάθε διαφορετικό τύπο κράματος και για κάθε διαφορετική εξεταζόμενη χρονική περίοδο).

Ωστόσο, κατά τον προσδιορισμό των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr του κράματος laser sintering CoCr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά τις 7 διαφορετικές χρονικές περιόδους εμφάνισης των αντίστοιχων δοκιμών στο συγκεκριμένο διάλυμα, οι συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων προέκυψαν μη ανιχνεύσιμες. Το συγκεκριμένο γεγονός είναι δυνατό να οφείλεται στο ότι οι αντίστοιχες τιμές ενδέχεται να ήταν μειωμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες πρότυπες, που αντιπροσωπεύουν τα όρια ανίχνευσης του οργάνου ICP-MS για τον προσδιορισμό των υπό μελέτη μεταλλικών στοιχείων. Κατά συνέπεια, δεν παρουσιάζεται στατιστική ανάλυση των συγκεκριμένων αποτελεσμάτων συγκριτικά με τις μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr του κράματος casting CoCr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 κατά τη διάρκεια των 7 διαφορετικών χρονικών περιόδων εμφάνισης των αντίστοιχων δοκιμών στο συγκεκριμένο διάλυμα και η διαφορά μεταξύ των αντίστοιχων μέσων συγκεντρώσεων θεωρήθηκε στατιστικά σημαντική.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: Συζήτηση

Κατά τη συγκεκριμένη ερευνητική μελέτη επιβεβαιώθηκαν και διερευνήθηκαν φαινόμενα, τα οποία έχουν εκτιμηθεί σε παρελθοντικές πειραματικές έρευνες και σχετίζονται με το είδος και τις συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων CoCr (*Vitallium III, type 5*) και Ti6Al4V (*Copra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI*) σε διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 κατά τη διάρκεια 30 ημερών. Παράλληλα, ήταν σε διεξαγωγή πειραματική έρευνα, κατά την οποία εμβαπτίστηκαν δοκίμια CoCr κατασκευασμένα με την τεχνική laser sintering σε διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2, προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση της συγκεκριμένης κατασκευαστικής τεχνικής στην απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων του συγκεκριμένου κράματος.

Ορισμένα μεταλλικά στοιχεία είναι περισσότερο ασταθή κι έχουν αυξημένη τάση απελευθέρωσης στα διάφορα μέσα εμβάπτισης συγκριτικά με τα υπόλοιπα, που περιέχονται στο αντίστοιχο κράμα (31). Το συγκεκριμένο φαινόμενο επιβεβαιώνεται στην παρούσα ερευνητική μελέτη, κατά την οποία οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr του εξεταζόμενου κράματος CoCr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 ήταν αρκετά μειωμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του συγκεκριμένου κράματος, αν και η περιεκτικότητα Cr στην χημική σύσταση του συγκεκριμένου κράματος είναι αρκετά αυξημένη με την αντίστοιχη Co. Η διαφορά των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr και Co στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH κατά τη διάρκεια των 10 εξεταζόμενων χρονικών περιόδων ήταν στατιστικά σημαντική. Το συγκεκριμένο φαινόμενο ερμηνεύεται από την ικανότητα των μεταλλικών στοιχείων Cr να σχηματίζουν επιφανειακό στρώμα οξειδίων, το οποίο παρεμποδίζει την ομαλή εξέλιξη των διαβρωτικών διαδικασιών. Διεξοδικότερα, το είδος και οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων κάθε κράματος στα διάφορα μέσα εμβάπτισης των αντίστοιχων δοκιμίων είναι συνάρτηση της χημικής σύνθεσης του. Ωστόσο, δεν είναι απαραίτητο οι συγκεκριμένες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων κάθε κράματος να είναι ανάλογες της περιεκτικότητας τους στο αντίστοιχο κράμα (117).

Ο μεταλλικός σκελετός μίας μερικής οδοντοστοιχίας καθίσταται αναγκαίο να είναι κατασκευασμένος από βιοσυμβατό κράμα με εξαιρετικά καλές μηχανικές ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, ένα κράμα είναι ανθεκτικό στην εξέλιξη του διαβρωτικού φαινομένου, όταν οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του στο αντίστοιχο μέσο εμβάπτισής του είναι εξαιρετικά μειωμένες ή ακόμη και μηδενικές. Η ανθεκτικότητά του στο φαινόμενο της διάβρωσης οφείλεται στο σχηματισμό ενός προστατευτικού – παθητικού υμενίου (στρώμα οξειδωσης). Χαρακτηριστικά, κράματα, που περιέχουν στην χημική τους σύσταση μεταλλικά στοιχεία, όπως είναι τα αντίστοιχα Cr ή Ti, που έχουν εξαιρετική συγγένεια με το οξυγόνο (O₂), σχηματίζουν στην επιφάνειά τους ένα λεπτού πάχους παθητικό υμένιο απαρτιζόμενο από οξείδια, το οποίο διαδραματίζει προστατευτικό ρόλο για τα συγκεκριμένα κράματα έναντι της εξέλιξης των ενδεχόμενων διαβρωτικών διαδικασιών (25). Όσο ισχυρότερο είναι το παθητικό υμένιο, τόσο ανθεκτικότερο είναι το αντίστοιχο κράμα στις διαβρωτικές διαδικασίες. Ο τύπος των

απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων είναι συνάρτηση της φύσης του παθητικού υμενίου και της έντασης του δεσμού μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας του κράματος και του στρώματος των οξειδίων, της χημικής σύστασης και του πάχους του τελευταίου (119).

Χαρακτηριστικά, η προσθήκη Cr στην χημική σύσταση των βασικών κραμάτων ενισχύει την ικανότητά τους προς σχηματισμό προστατευτικού στρώματος οξειδίων στην επιφάνειά τους. Για το συγκεκριμένο λόγο, τα συγκεκριμένα κράματα είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά στην εξέλιξη του διαβρωτικών διαδικασιών (74). Έχει διαπιστωθεί, ότι η ανθεκτική συμπεριφορά των βασικών κραμάτων έναντι του διαβρωτικού φαινομένου ενισχύεται, όταν η περιεκτικότητα Cr στην χημική σύσταση των συγκεκριμένων κραμάτων είναι τουλάχιστον 12%, προκειμένου να επιτευχθεί ο σχηματισμός του παθητικού υμενίου (12). Στα βασικά κράματα, στον οποίων την χημική σύσταση περιέχεται Ni, η δημιουργία του στρώματος οξείδωσης επιτυγχάνεται, όταν η αντίστοιχη περιεκτικότητα Cr είναι 16-27% (68,123). Η προσθήκη Mo στην χημική σύσταση των βασικών κραμάτων έχει παρεμφερή διαδραστικό ρόλο με τον αντίστοιχο Cr (68). Έτσι, λοιπόν, τα βασικά κράματα με μειωμένη περιεκτικότητα Cr δεν είναι ικανά να δημιουργήσουν επιφανειακά στρώματα οξείδωσης και είναι λιγότερο ανθεκτικά στην εξέλιξη του διαβρωτικού φαινομένου (43). Αντίθετα, κατά την εξέλιξη του διαβρωτικού φαινομένου των βασικών κραμάτων αυξημένης περιεκτικότητας Cr και Mo είναι δυνατό να παρατηρηθούν μειωμένες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των αντίστοιχων κραμάτων στα διάφορα μέσα εμβάπτισής τους (117).

Αντίστοιχα, στα κράματα, στον οποίων την χημική σύσταση περιέχεται Ti, που είναι ένα διαδραστικό μεταλλικό στοιχείο, η διάσπαση του επιφανειακού παθητικού υμενίου κατά την εξέλιξη των διαβρωτικών διαδικασιών είναι προσωρινή, καθώς το συγκεκριμένο στρώμα οξειδίων επαναδημιουργείται άμεσα με την παρουσία O₂, όπως παρατηρείται και σε κατασκευές αντίστοιχων κραμάτων, οι οποίες χρησιμοποιούνται στον ανθρώπινο οργανισμό (119). Η χημική σύσταση του παθητικού υμενίου, που δημιουργείται στη μεταλλική επιφάνεια ενός κράματος Ti εξελίσσεται ως εξής:



Χαρακτηριστικά, σε μία δημοσιευμένη ερευνητική μελέτη τους, οι Okazaki et al μελέτησαν την επίδραση της χημικής σύστασης των χυτεύσιμων κραμάτων CoCr και διάφορων, που περιέχουν στη χημική σύστασή τους Ti, στη δημιουργία επιφανειακού παθητικού υμενίου. Διαπιστώθηκε, λοιπόν, η δημιουργία επιφανειακού παθητικού στρώματος οξειδίων Cr₂O₃, Co και Mo των κραμάτων CoCr και αντίστοιχα η δημιουργία επιφανειακού παθητικού στρώματος οξειδίων TiO, Ti₂O₃ και TiO₂ των κραμάτων, που περιελάμβαναν στην χημική σύστασή τους Ti. Το υμένιο, που δημιουργήθηκε στις μεταλλικές επιφάνειες των κραμάτων, στον οποίων την χημική σύσταση περιέχονταν Ti ήταν μεγαλύτερου πάχους και ισχυρότερο συγκριτικά με το αντίστοιχο του κράματος CoCr. Προέκυψε, λοιπόν, το συμπέρασμα ότι τα κράματα Ti ήταν ανθεκτικότερα στις διαβρωτικές διαδικασίες συγκριτικά με τα κράματα CoCr (119).

Η χημική σύσταση του παθητικού υμενίου, το πάχος και ο βαθμός προστασίας, που το συγκεκριμένο παρέχει στις κατασκευές του αντίστοιχου κράματος, στη μεταλλική επιφάνεια των οποίων δημιουργείται, είναι συνάρτηση διάφορων παραμέτρων. Οι συγκεκριμένες παράμετροι αντιστοιχούν στον τύπο του

κράματος και την αντίστοιχη χημική σύστασή του, την εργαστηριακή επεξεργασία και την τεχνική κατασκευής του, την χημική σύσταση και την τιμή pH των διάφορων μέσων εμβάπτισης του, καθώς, επίσης και στον χρόνο παραμονής του στα αντίστοιχα μέσα εμβάπτισης (67).

Κατά την παρούσα ερευνητική μελέτη διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al του κράματος Ti6Al4V σε διάλυμα τεχνητού σάλιου ήταν αυξημένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων Ti και V του συγκεκριμένου κράματος. Το συγκεκριμένο συμπέρασμα ταυτοποιήθηκε και σε μία μελέτη κατά το παρελθόν, κατά την οποία ερευνήθηκε η διαβρωτική δραστηριότητα των κραμάτων, που περιέχουν Ti (119). Ωστόσο, στο διάλυμα 1% λακτικού οξέος η συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti του κράματος Ti6Al4V ήταν αυξημένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων Al και V του συγκεκριμένου κράματος (119).

Στο συγκεκριμένο πείραμα, κατά το οποίο μελετήθηκε η διαβρωτική δραστηριότητα του χυτεύσιμου κράματος CoCrMo, διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Mo ήταν αρκετά αυξημένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr σε διάλυμα 0,9% NaCl. Ωστόσο, τα συγκεκριμένα αποτελέσματα ανατράπηκαν, αφού οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Mo του συγκεκριμένου κράματος ήταν αρκετά μειωμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των μεταλλικών στοιχείων Cr σε διάλυμα 1% λακτικού οξέος (119). Έτσι, λοιπόν, προκύπτει ότι η αστάθεια των περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων ενός κράματος και η συνεπακόλουθη απελευθέρωσή τους στα αντίστοιχα μέσα δεν είναι συνάρτηση αποκλειστικά του τύπου και της χημικής σύστασης του, αλλά και της χημικής σύστασης του μέσου εμβάπτισής του (31,125). Κατά τη συγκεκριμένη διερευνητική μελέτη, η διαβρωτική δραστηριότητα των κραμάτων CoCr και Ti6Al4V εκτιμήθηκε σε διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH: 3,5 και 7,2.

Τα συγκεκριμένα συμπεράσματα ταυτοποιούνται σε διάφορες ερευνητικές μελέτες, κατά τις οποίες διαπιστώθηκαν αρκετά μειωμένες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Cr του εξεταζόμενου κράματος CoCr σε εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου (17). Χαρακτηριστικά, σε πείραμα, κατά το οποίο μελετήθηκε η διαβρωτική δραστηριότητα του χυτεύσιμου κράματος CoCr σε διαλύματα τεχνητού σάλιου 3 διαφορετικών τιμών pH διαπιστώθηκε ότι τα μειωμένης περιεκτικότητας μεταλλικά στοιχεία του εξεταζόμενου κράματος απελευθερώνονται σε αυξημένες συγκεντρώσεις στα συγκεκριμένα διαλύματα συγκριτικά με τα υπόλοιπα (15). Το φαινόμενο της αυξημένης αστάθειας ορισμένων μεταλλικών στοιχείων ενός βασικού κράματος, με συνεπακόλουθες τις αυξημένες συγκεντρώσεις απελευθέρωσής τους στα εξεταζόμενα μέσα εμβάπτισής του, διατυπώθηκε σε μια δημοσιευμένη διερευνητική μελέτη των Wataha et al, κατά την οποία η αναλογία των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων στα μέσα εμβάπτισης των αντίστοιχων δοκιμίων προς την αντίστοιχη περιεκτικότητα τους στην χημική σύσταση των συγκεκριμένων κραμάτων, χρησιμοποιήθηκε για να ερμηνεύσει τη διαφορετική αστάθεια των περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων των τελευταίων (28). Επιπλέον, σε μελέτες κατά το παρελθόν έχει διατυπωθεί ότι η επιφανειακή σύσταση των βασικών κραμάτων επηρεάζει το είδος και τις συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών

στοιχείων στα αντίστοιχα μέσα εμβάπτισης (53,124). Έτσι, λοιπόν, η οποιαδήποτε ενδεχόμενη εργαστηριακή επεξεργασία των κατασκευασμένων δοκιμίων από τα συγκεκριμένα κράματα είναι δυνατό να τροποποιήσει την επιφανειακή σύστασή τους με ταυτόχρονη διαφοροποίηση της εσωτερικής κρυσταλλικής δομής, με συνέπεια να διαταραχθεί η σταθερότητα των ορισμένων περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων και να παρατηρηθούν αυξημένη δραστηριότητα των τελευταίων και αυξημένες συγκεντρώσεις απελευθέρωσής τους στα εξεταζόμενα μέσα εμβάπτισής τους (19).

Κατά την παρούσα ερευνητική μελέτη παρατηρήθηκε, ότι οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων CoCr και Ti6Al4V στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:3 ήταν ιδιαίτερα αυξημένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2. Σχετικά με το εξεταζόμενο κράμα CoCr, το φαινόμενο των αυξανόμενων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα διαφορετικών τιμών pH με ταυτόχρονη μείωση της τιμής pH παρατηρήθηκε έντονα με τη δραστηριότητα των μεταλλικών στοιχείων Co, του οποίου οι συγκεντρώσεις στα εξεταζόμενα διαλύματα μειώθηκαν με την αύξηση της τιμής pH. Η δραστηριότητα των συγκεκριμένων μεταλλικών στοιχείων είναι δυνατό να ερμηνεύεται από το γεγονός ότι διαταράχθηκε η σταθερότητά τους στην εσωτερική δομή του εξεταζόμενου κράματος σε συνθήκες όξινου περιβάλλοντος, με συνέπεια να αυξηθούν οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:3. Αντίθετα, η δραστηριότητα των μεταλλικών στοιχείων Cr δεν είναι παρόμοια έντονη, ενώ παρατηρήθηκε σχετική μείωση των απελευθερούμενων συγκεντρώσεων του με ταυτόχρονη μείωση της τιμής pH του διαλύματος pH:5 σε pH:3. Το συγκεκριμένο φαινόμενο, που παρατηρήθηκε κατά την απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων Cr του εξεταζόμενου κράματος CoCr, ενδέχεται να οφείλεται στο σχηματισμό του παθητικού υμενίου απαρτιζόμενου από οξείδια Cr, του οποίου ο προστατευτικός ρόλος στο φαινόμενο της απελευθέρωσης των αντίστοιχων μεταλλικών στοιχείων είναι εμφανής, όπως έχει αναφερθεί σε παρελθοντικές διερευνητικές μελέτες (74,119). Παρατηρώντας, ωστόσο, τις συγκεντρώσεις των συνολικά απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας διαπιστώθηκε, ότι μειώθηκε η ανθεκτικότητά του στην εξέλιξη του διαβρωτικού φαινομένου με τη μείωση της τιμής pH του διαλύματος τεχνητού σάλιου. Το συγκεκριμένο γεγονός ενδέχεται να οφείλεται στη δραστηριότητα των μεταλλικών στοιχείων Co.

Σχετικά με το εξεταζόμενο κράμα Ti6Al4V, κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας διαπιστώθηκε αύξηση των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του στο διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:3. Το συγκεκριμένο φαινόμενο παρατηρήθηκε έντονα κατά την απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων Al. Το συγκεκριμένο γεγονός είναι δυνατό να ερμηνεύεται από την ενδεχόμενη αυξημένη αστάθεια των συγκεκριμένων μεταλλικών στοιχείων στην εσωτερική δομή του κράματος, με συνέπεια την αυξημένη τάση απελευθέρωσής τους σε συνθήκες όξινου περιβάλλοντος, όπως είναι το διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:3. Αντίθετα, δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Ti του κράματος Ti6Al4V στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 (p-value>0,071) καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι δυνατό να ερμηνεύεται κατά τη δημιουργία του επιφανειακού

παθητικού υμενίου απαρτιζόμενο από οξείδια Ti και επιβεβαίωσε την ανθεκτικότητά του και τον προστατευτικό ρόλο, που διακατέχει το τελευταίο έναντι της απελευθέρωσης των συγκεκριμένων μεταλλικών στοιχείων του εξεταζόμενου κράματος ακόμη και σε συνθήκες όξινου τεχνητού σάλιου αποτελώντας ένα ιδιαίτερα διαβρωτικό μέσο, όπως έχει διαπιστωθεί σε παρελθοντικές διερευνητικές μελέτες (119,122). Ωστόσο, η συγκεκριμένη δραστηριότητα των μεταλλικών στοιχείων Ti δεν επηρέασε τις συγκεντρώσεις των συνολικά απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος Ti6Al4V, αφού παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων μεταλλικών στοιχείων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3,5 και 7,2, σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας 95% (p-value:0,000). Το τελευταίο φαινόμενο ενδεχομένως να ερμηνεύεται από τη δραστηριότητα των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Al και V του κράματος Ti6Al4V, των οποίων οι μέσες συγκεντρώσεις στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές διαφορές καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

Κατά την ερευνητική μελέτη των Khan et al (64) προέκυψε, ότι η χημική σύσταση του διαλύματος εμφάνισης δεν ήταν η αποκλειστική παράμετρος επίδρασης της διαβρωτικής δραστηριότητας των εξεταζόμενων κραμάτων. Εξαιρετικά σημαντικό ρόλο στην απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων διαδραματίζει η τιμή pH του διαλύματος τεχνητού σάλιου. Σε παρελθοντικές διερευνητικές μελέτες, κατά τις οποίες μελετήθηκε η διαβρωτική δραστηριότητα των συγκεκριμένων κραμάτων σε διάφορα μέσα εμφάνισης σε συνάρτηση με τη μεταβολή της τιμής pH των τελευταίων, διαπιστώθηκε ότι η μείωση της τιμής pH των συγκεκριμένων μέσων οδήγησε σε αύξηση των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου (15,119). Χαρακτηριστικά, σε μία, πρόσφατα, δημοσιευμένη μελέτη, κατά την οποία διερευνήθηκε η διαβρωτική δραστηριότητα του κράματος CoCr σε διαλύματα τεχνητού σάλιου 3 διαφορετικών τιμών pH, παρατηρήθηκε αύξηση των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του συγκεκριμένου κράματος στα αντίστοιχα διαλύματα τεχνητού σάλιου με ταυτόχρονη μείωση της τιμής pH των τελευταίων (15).

Διάφορα μέσα εμφάνισης διαφορετικής σύνθεσης έχουν χρησιμοποιηθεί σε παρελθοντικές διερευνητικές μελέτες, προκειμένου να διερευνηθεί η διαβρωτική δραστηριότητα διάφορων κραμάτων, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών. Τα συγκεκριμένα μέσα εμφάνισης αντιστοιχούσαν σε κυτταροκαλλιέργειες, διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικής χημικής σύνθεσης, διαλύματα βιολογικού σάλιου και αραιωμένα όξινα διαλύματα, τα οποία είναι δυνατό να περιέχουν διάφορα μεταλλικά ή οργανικά συστατικά, που ενδεχομένως επηρεάζουν τη διαβρωτική δραστηριότητα των εξεταζόμενων κραμάτων κάθε διαφορετικής διερευνητικής μελέτης (17,30,32,126,127). Οι Karen et al διερεύνησαν την επίδραση των αμινοξέων στην ανθεκτικότητα των κραμάτων, που περιέχουν Ti, στην εξέλιξη του διαβρωτικού φαινομένου και διαπίστωσαν ότι η παρουσία κιστεΐνης στα διάλυμα εμφάνισης επιτάχυνε την εξέλιξη των διαβρωτικών διαδικασιών των εξεταζόμενων κραμάτων, ενώ η παρουσία τριπτοφάνης στο συγκεκριμένο διάλυμα δεν επηρέασε την απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων των συγκεκριμένων κραμάτων (46). Όσο πιο σύνθετη είναι η χημική σύνθεση του μέσου εμφάνισης, τόσο μειωμένη είναι η επίδρασή της στην απελευθέρωση των

μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων (24). Σε σχετικές δημοσιευμένες μελέτες διατυπώνεται ότι οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων ενός εξεταζόμενου κράματος σε μέσα κυτταροκαλλιέργειας είναι μειωμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες στα διαλύματα τεχνητού σάλιου (28,118).

Το συγκεκριμένο φαινόμενο επιβεβαιώνεται σε μία δημοσιευμένη παρελθοντική διερευνητική μελέτη, κατά την οποία μελετήθηκε η ανθεκτικότητα των κραμάτων, που περιέχουν Ti, στην εξέλιξη των διαβρωτικού φαινομένου (64). Η επίδραση των πρωτεϊνικών μορίων στην εξέλιξη των διαβρωτικών διαδικασιών των διάφορων κραμάτων στα αντίστοιχα μέσα εμφάνισης ερμηνεύεται από την κατά ορισμένο τρόπο αλληλεπίδραση των πρώτων με το στρώμα οξειδίων, που έχει σχηματιστεί στη μεταλλική επιφάνεια των δοκιμίων των αντίστοιχων κραμάτων. Τα καταληκτικά συμπεράσματα του συγκεκριμένου πειράματος συνοψίζονται στο γεγονός ότι η διαβρωτική δραστηριότητα των κραμάτων, που περιέχουν Ti, αυξήθηκε σε φωσφορικό ρυθμιζόμενο διάλυμα εμφάνισης των εξεταζόμενων κραμάτων μειωμένης τιμής pH, ενώ η προσθήκη πρωτεϊνικών μορίων μείωσε την επίδραση της πεχαμετρικής παραμέτρου στην απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων, που περιέχουν Ti (64). Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τη συνδυαστική επίδραση της χημικής σύστασης του μέσου εμφάνισης και της αντίστοιχης τιμής pH στη διαβρωτική δραστηριότητα των εμφάνιζόμενων κραμάτων.

Τα αποτελέσματα της παρούσας διερευνητικής μελέτης επιβεβαίωσαν ότι η ανθεκτικότητα των κραμάτων CoCr και Ti6Al4V στην εξέλιξη του διαβρωτικού φαινομένου μειώθηκε σε συνθήκες όξινου περιβάλλοντος. Έτσι, λοιπόν, η όξινη φύση της οδοντικής μικροβιακής πλάκας και τα όξινα διαλύματα, που προσλαμβάνονται μέσω των καθημερινών διατροφικών συνηθειών, επιβαρύνουν τη διαβρωτική συμπεριφορά των συγκεκριμένων κραμάτων τροποποιώντας τα παθητικά υμένα απαρτιζόμενα από οξείδια, τα οποία σχηματίζονται στη μεταλλική επιφάνεια των προσθετικών κατασκευών των αντίστοιχων κραμάτων και έχουν προστατευτικό ρόλο περιορίζοντας το φαινόμενο της απελευθέρωσης των μεταλλικών στοιχείων των τελευταίων. Παράμετροι, όπως είναι οι παραλειτουργικές έξεις κάθε ασθενή, ενδεχομένως να συμβάλλουν μακροχρόνια στην εξέλιξη του συγκεκριμένου φαινομένου (31). Ο τρόπος, με τον οποίο οι συγκεκριμένες δυναμικές και εξατομικευμένες παράμετροι επηρεάζουν το φαινόμενο της απελευθέρωσης των μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων CoCr και Ti6Al4V, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών των μερικών οδοντοστοιχιών, είναι ιδιαίτερα καθοριστικός και υπό διερεύνηση (25).

Στην παρούσα διερευνητική μελέτη, κατά την οποία τα κράματα CoCr και Ti6Al4V, που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν πολυφασικά, ταυτοποιήθηκαν τα αποτελέσματα της προαναφερθείσας διερευνητικής μελέτης. Παρατηρήθηκε, λοιπόν, ότι οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου ήταν συνεχείς η ακόμη και αυξανόμενες σε συνάρτηση με την πάροδο του εξεταζόμενου χρόνου εμφάνισης σε σταθερές συνθήκες pH. Έτσι, λοιπόν, η συσχέτιση της απελευθερούμενης συγκέντρωσης των μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων στα αντίστοιχα διαλύματα τεχνητού σάλιου με την πάροδο του εξεταζόμενου χρονικού διαστήματος είναι συνάρτηση του τύπου των κραμάτων, των περιεχόμενων στοιχείων του και της δραστηριότητας των τελευταίων. Σε παρεμφερή συμπεράσματα με τα

αντίστοιχα της παρούσας διερευνητικής μελέτης, κατέληξε παρελθοντική δημοσιευμένη έρευνα, κατά την οποία μελετήθηκε η διαβρωτική δραστηριότητα του κράματος CoCr σε διάλυμα τεχνητού σάλιου κατά τη διάρκεια 6 εβδομάδων. Διαπιστώθηκε, ότι η συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των συγκεκριμένων κραμάτων στο διάλυμα τεχνητού σάλιου σε σταθερές συνθήκες pH αυξανόταν σταδιακά σε συνάρτηση με την πάροδο του εξεταζόμενου χρόνου εμφάνισης των αντίστοιχων δοκιμίων (15). Το συγκεκριμένο συμπέρασμα είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς το κράμα CoCr αποτελεί κράμα επιλογής για την κατασκευή των μεταλλικών σκελετών των μερικών οδοντοστοιχιών και παραμένει για μεγάλο χρονικό διάστημα σε επαφή με τους στοματικούς ιστούς των ασθενών (19).

Σε μία παρελθοντική διερευνητική μελέτη, κατά την οποία εκτιμήθηκε η διαβρωτική δραστηριότητα διάφορων κραμάτων, εκ των οποίων ορισμένα ήταν βασικά, σε χρονικό διάστημα 10 μηνών διαπιστώθηκε, ότι η μείωση της τιμής pH των μέσων εμφάνισης δεν ήταν η αποκλειστική παράμετρος επίδρασης της απελευθέρωσης των περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων στα συγκεκριμένα μέσα. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης έρευνας οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι ο χρόνος εμφάνισης των εξεταζόμενων κραμάτων στα αντίστοιχα μέσα είχε ιδιαίτερα σημαντική επίδραση στη διαβρωτική δραστηριότητα των συγκεκριμένων κραμάτων (31).

Η επίδραση του χρόνου εμφάνισης των εξεταζόμενων κραμάτων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου είναι εμφανής στην παρούσα διερευνητική μελέτη. Κατά την ανάλυση των διαλυμάτων με την εφαρμογή της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος διαπιστώθηκε η επίδραση του χρόνου παραμονής των δοκιμίων των κραμάτων CoCr και Ti6Al4V στα αντίστοιχα διαλύματα τεχνητού σάλιου στη συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των συγκεκριμένων κραμάτων στα συγκεκριμένα διαλύματα. Χαρακτηριστικά, σε παρελθοντική διερευνητική μελέτη, κατά την οποία μελετήθηκε η διαβρωτική δραστηριότητα του κράματος CoCr σε συνθήκες σταθερής τιμής pH του διαλύματος εμφάνισης και στους 37°C κατά τη διάρκεια των χρονικών διαστημάτων 1, 3 και 7 ημερών, παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του εξεταζόμενου κράματος στο συγκεκριμένο διάλυμα με την πάροδο του χρόνου (119). Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα ταυτοποιήθηκαν στην παρούσα διερευνητική μελέτη κατά τη διάρκεια της 1^{ης} εβδομάδας. Ωστόσο, η προαναφερθείσα μελέτη πραγματοποιήθηκε σε μικρό χρονικό διάστημα.

Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται ότι τα αποτελέσματα και τα αντίστοιχα συμπεράσματα βραχυπρόθεσμων διερευνητικών μελετών (εξεταζόμενος χρόνος εμφάνισης: 7 ημέρες), τα οποία σχετίζονται με τον τρόπο, με τον οποίο ο χρόνος εμφάνισης των δοκιμίων των εξεταζόμενων κραμάτων σε διάφορα μέσα επιδρά στη διαβρωτική δραστηριότητα των πρώτων, δεν είναι επαρκή, προκειμένου να διασαφηνίσουν το συγκεκριμένο φαινόμενο (128). Χαρακτηριστικά, σε μία παρελθοντική δημοσιευμένη διερευνητική μελέτη, κατά την οποία διερευνήθηκε η διαβρωτική δραστηριότητα διάφορων κραμάτων, εκ των οποίων ορισμένα ήταν βασικά, σε συνάρτηση με τον χρόνο εμφάνισης των αντίστοιχων δοκιμίων σε μέσα κυτταροκαλλιεργειών, η πειραματική διαδικασία διήρκησε 4 εβδομάδες. Διαπιστώθηκε, λοιπόν, ότι η συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων στα αντίστοιχα μέσα κυτταροκαλλιεργειών

συσχετιζόμενη με τον χρόνο εμφάνισής τους, διαφοροποιήθηκε σε συνάρτηση με τον τύπο των κραμάτων και του αριθμού των περιεχόμενων φάσεων του κάθε εξεταζόμενου κράματος (μονοφασικό / πολυφασικό). Διασαφηνίστηκε, κατά συνέπεια, ότι τα μονοφασικά κράματα απελευθέρωσαν αυξημένες συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων τους στα μέσα κυτταροκαλλιέργειας κατά τη διάρκεια της 1^{ης} εβδομάδας συγκριτικά με τις αντίστοιχες κατά τη διάρκεια του υπόλοιπου χρονικού διαστήματος. Ωστόσο, το συγκεκριμένο συμπέρασμα δεν ταυτοποιήθηκε για το σύνολο των μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων, καθώς ορισμένα από τα αντίστοιχα είχαν αυξημένη δραστηριότητα συγκριτικά με τα υπόλοιπα και συνέχιζαν να απελευθερώνονται σε αυξημένες συγκεντρώσεις καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Έτσι, λοιπόν, το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι συνάρτηση του τύπου του κράματος και των περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων του και είναι δυνατό να ερμηνευθεί κατά το σχηματισμό του παθητικού υμενίου στη μεταλλική επιφάνεια των εξεταζόμενων δοκιμών κατά την αρχική απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων. Αξίζει να αναφερθεί, επίσης, ότι το φαινόμενο των αυξημένων αρχικών συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων παρατηρείται ιδιαίτερα έντονο σε μέσα εμφάνισης βιολογικών διαλυμάτων. Αντίθετα, τα εξεταζόμενα πολυφασικά κράματα, όπως είναι τα κράματα CoCr και Ti6Al4V, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διερευνητική μελέτη, παρουσίασαν διαφορετική συμπεριφορά. Έτσι, λοιπόν, διαπιστώθηκε συνεχής ή ακόμη και αυξανόμενη συγκέντρωση των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των πολυφασικών κραμάτων σε συνάρτηση με την πάροδο του εξεταζόμενου χρόνου εμφάνισης (128).

Κατά την ανάλυση των εξεταζόμενων διαλυμάτων με την εφαρμογή της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) το φαινόμενο της απελευθέρωσης των μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων CoCr και Ti6Al4V, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, σε διάλυμα τεχνητού σάλιου ήταν συνάρτηση διάφορων παραμέτρων, η αλληλεπίδραση των οποίων ήταν εμφανής καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Οι συγκεκριμένες παράμετροι αντιστοιχούν στον τύπο των κραμάτων και την χημική σύνθεσή τους, την χημική σύνθεση και την τιμή pH του διαλύματος τεχνητού σάλιου, καθώς, επίσης και στον χρόνο εμφάνισης των συγκεκριμένων κραμάτων στο αντίστοιχο διάλυμα. Διασαφηνίζοντας τα αποτελέσματα του φαινομένου της απελευθέρωσης των μεταλλικών στοιχείων των 2 εξεταζόμενων κραμάτων και συγκρίνοντάς τα μεταξύ τους διαπιστώθηκε, ότι οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH ήταν μειωμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες του εξεταζόμενου κράματος Ti6Al4V. Ωστόσο, η συγκεκριμένη διαπίστωση αντιτίθεται στα συμπεράσματα της διεθνούς βιβλιογραφίας, στα οποία περιλαμβάνεται ότι το κράμα Ti6Al4V έχει αυξημένη ανθεκτικότητα στην εξέλιξη των διαβρωτικών διαδικασιών συγκριτικά με το αντίστοιχο CoCr (119). Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα της παρούσας διερευνητικής μελέτης είναι δυνατό να οφείλονται στο γεγονός, ότι δεν μελετήθηκε το φαινόμενο της απελευθέρωσης των μεταλλικών στοιχείων Mo του εξεταζόμενου κράματος CoCr. Το μεταλλικό στοιχείο Mo περιέχεται στο χυτεύσιμο κράμα CoCr (*Vitallium III, type 5*) σε ποσοστό 6,5 %. Ωστόσο, σε παρελθοντικές δημοσιευμένες διερευνητικές μελέτες διαπιστώθηκε, ότι το ποσοστό της συγκέντρωσης των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Mo του κράματος CoCr σε διάλυμα τεχνητού σάλιου ήταν αυξημένο συγκριτικά με το αντίστοιχο των μεταλλικών

στοιχείων Cr του συγκεκριμένου κράματος (15). Κατά συνέπεια, η ενδεχόμενη μελέτη της απελευθέρωσης των μεταλλικών στοιχείων Mo του συγκεκριμένου κράματος είναι δυνατό να διαφοροποιούσε τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας αυξάνοντας τη μέση τιμή συγκέντρωσης των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr, με αποτέλεσμα το τελευταίο να εμφανίζει μειωμένη αντοχή στην εξέλιξη του διαβρωτικού φαινομένου συγκριτικά με το εξεταζόμενο κράμα Ti6Al4V. Το γεγονός ότι δεν μελετήθηκε το φαινόμενο της απελευθέρωσης των μεταλλικών στοιχείων Mo του εξεταζόμενου κράματος CoCr οφείλεται σε περιορισμό του συγκεκριμένου διερευνητικού πειράματος, καθώς η πιθανή μελέτη τους να παρεμπόδιζε τη φυσιολογική λειτουργία του οργάνου και να αλλοίωνε το σύνολο των αποτελεσμάτων κατά την ανάλυση των διαλυμάτων με εφαρμογή της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS).

Η τεχνική κατασκευής των μεταλλικών σκελετών των μερικών οδοντοστοιχιών είναι μία επιπρόσθετη παράμετρος επίδρασης της διαβρωτικής συμπεριφοράς των κραμάτων, από τα οποία έχουν κατασκευαστεί οι πρώτοι, σε συνθήκες στοματικού περιβάλλοντος. Έτσι, λοιπόν, στη συγκεκριμένη διερευνητική μελέτη εξετάστηκε η ενδεχόμενη επίδραση της τεχνικής κατασκευής των μεταλλικών δοκιμίων του κράματος CoCr στην απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων Co και Cr του συγκεκριμένου κράματος συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των δοκιμίων του χυτεύσιμου κράματος CoCr (*Vitallium III, type 5*) (casting CoCr) σε διάλυμα τεχνητού σάλιου σταθερών συνθηκών pH:7,2 με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των δοκιμίων του κράματος CoCr (*Starbond Co, Powders*) κατασκευασμένων με την τεχνική laser sintering (laser sintering CoCr) στο συγκεκριμένο διάλυμα κατά τη διάρκεια 7 ημερών. Κατά την ανάλυση των εξεταζόμενων διαλυμάτων με την εφαρμογή της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) διαπιστώθηκε, ότι οι μέσες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co του κράματος laser sintering CoCr στο διάλυμα τεχνητού σάλιου ήταν μειωμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των συγκεκριμένων μεταλλικών στοιχείων του κράματος casting CoCr. Ωστόσο, παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά κατά την απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων Cr, καθώς οι μέσες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος laser sintering CoCr ήταν εξαιρετικά μειωμένες καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας συγκριτικά με τα αντίστοιχα όρια ανίχνευσης του οργάνου για τα συγκεκριμένα μεταλλικά στοιχεία. Κατά συνέπεια, διαπιστώθηκε, ότι χρησιμοποιώντας την τεχνική laser sintering για την κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών με κράμα CoCr (*Starbond Co, Powders*), μειώνονται οι συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του χρησιμοποιούμενου κράματος στο στοματικό περιβάλλον.

Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα ταυτοποιούνται σε μία παρελθοντική διερευνητική μελέτη, κατά την οποία εκτιμήθηκε η επίδραση της τεχνικής κατασκευής των δοκιμίων κράματος CoCr στη διαβρωτική συμπεριφορά του συγκεκριμένου κράματος και διαπιστώθηκε, ότι τα μεταλλικά δοκίμια, που ήταν κατασκευασμένα με την τεχνική laser sintering είχαν αυξημένη ανθεκτικότητα έναντι της εξέλιξης των διαβρωτικών διαδικασιών (40). Το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι δυνατό να οφείλεται στο γεγονός, ότι η τεχνική κατασκευής των δοκιμίων κράματος laser sintering CoCr είναι μία ολοκληρωτικά σύγχρονη διαφορετική τεχνολογία

συγκριτικά με την αντίστοιχη συμβατική τεχνική της χύτευσης. Ενώ τα στάδια κατασκευής κατά τη χύτευση των μεταλλικών δοκιμίων κράματος casting CoCr είναι δύσκολο να ελεγχθούν, κατά την τεχνική κατασκευής τους laser sintering οι κατασκευαστικές παράμετροι είναι δυνατό να ελέγχονται ηλεκτρονικά. Επιπλέον, τα μεταλλικά δοκίμια του κράματος laser sintering CoCr, παρουσιάζουν αυξημένη ομοιογένεια στην εσωτερική δομή τους. Το συγκεκριμένο γεγονός ενισχύει την ανθεκτικότητα των συγκεκριμένων κατασκευών έναντι του διαβρωτικού φαινομένου (40). Αντίθετα, στο εσωτερικό των μεταλλικών δοκιμίων κράματος casting CoCr αναπτύσσονται πόροι, στο εσωτερικό των οποίων είναι δυνατό να διοχετευτούν προσμίξεις μη μεταλλικής φύσης. Οι συγκεκριμένες προσμίξεις μειώνουν την ανθεκτικότητα των συγκεκριμένων κατασκευών και ενισχύουν την εξέλιξη του διαβρωτικού φαινομένου (54).

Το φαινόμενο της απελευθέρωσης των μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών των μερικών οδοντοστοιχιών, είναι σχεδόν αδύνατο να αποφευχθεί και τα αντίστοιχα κράματα να παραμείνουν αναλλοίωτα εντός του περιβάλλοντος της στοματικής κοιλότητας, ακόμη και αν τα συγκεκριμένα είναι εξαιρετικά βιοσυμβατά, καθώς το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι συνάρτηση των συνθηκών, που επικρατούν στο περιβάλλον (20). Τα κράματα casting CoCr (*Vitallium III, type 5*), Ti6Al4V (*Copra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI*) και laser sintering CoCr (*Starbond Co, Powders*), που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη συγκεκριμένη ερευνητική μελέτη για την κατασκευή των αντίστοιχων δοκιμίων, είναι ιδιαίτερα βιοσυμβατά και είναι εξαιρετικά ανθεκτικά έναντι της εξέλιξης του διαβρωτικού φαινομένου. Η συγκεκριμένη ιδιότητά τους ερμηνεύει τις μειωμένες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων τους στα εξεταζόμενα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Οποιαδήποτε μεταβολή στον τύπο και τις συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των συγκεκριμένων κραμάτων στο στοματικό περιβάλλον είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς είναι δυνατό να προκαλέσει συνεπακόλουθες μεταβολές στη βιολογική απόκριση του ανθρώπινου οργανισμού (128). Για το συγκεκριμένο λόγο, οι ερευνητές, οι οποίοι εξετάζουν το συγκεκριμένο φαινόμενο υποστηρίζουν την άποψη, ότι για την κατασκευή των μεταλλικών σκελετών των μερικών οδοντοστοιχιών καθίσταται αναγκαίο να χρησιμοποιούνται κράματα, τα οποία απελευθερώνουν το δυνατότερο μειωμένες συγκεντρώσεις μεταλλικών στοιχείων, μετά την τοποθέτηση των πρώτων, στο στοματικό περιβάλλον των ασθενών, προκειμένου να μειωθεί η έκθεση των στοματικών ιστών τους στα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία των αντίστοιχων κραμάτων.

Τα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία των κραμάτων **1) casting CoCr (Vitallium III, type 5), 2) Ti6Al4V (Copra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI) και 3) laser sintering CoCr (Starbond Co, Powders)**, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών των μερικών οδοντοστοιχιών, κατά την εμφάνισή τους στα διαλύματα τεχνητού σάλιου, τα οποία προέκυψαν κατά την ανάλυση των εξεταζόμενων διαλυμάτων με την εφαρμογή της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) κατά την παρούσα μελέτη, έχει διαπιστωθεί, ότι υπάρχουν στον υγιή ανθρώπινο οργανισμό. Χαρακτηριστικά, σε παρελθοντική διερευνητική μελέτη διαπιστώθηκαν συγκεντρώσεις των μεταλλικών στοιχείων Co και Cr με τη μορφή ιχνοστοιχείων σε υγιή ανθρώπινο οργανισμό (19). Πιο συγκεκριμένα, το μεταλλικό στοιχείο Cr έχει καταγραφεί ως ένα από τα

μεταλλικά στοιχεία, που προσλαμβάνονται, με την καθημερινή διατροφή σε αυξημένες συγκεντρώσεις, αν και στην παρούσα διερευνητική μελέτη οι συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των εξεταζόμενων κραμάτων CoCr στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH ήταν εξαιρετικά μειωμένες (19). Σε χαρακτηριστικές δημοσιευμένες μελέτες αναφέρεται ότι τα επίπεδα συγκέντρωσης (μέσος όρος τιμών +/- τυπική απόκλιση) των μεταλλικών στοιχείων Co και Cr στο πλάσμα του ανθρώπινου αίματος σε υγιείς ανθρώπινους οργανισμούς (21 γυναίκες, 23 άνδρες, ηλικία: 26-78 ετών) είναι 0,05+/-0,01 ppb και 0,06+/-0,02 ppb αντίστοιχα. Επιπλέον, τα επίπεδα συγκέντρωσης (μέσος όρος τιμών) των μεταλλικών στοιχείων Ti, Al και V στον ορό του αίματος σε υγιείς ανθρώπινους οργανισμούς (10 γυναίκες, 11 άνδρες, ηλικία: 44-72 ετών) είναι 2,67 ppb, 2,15 ppb και <0,81 ppb αντίστοιχα (119). Το εύρος τιμών και η αντίστοιχη μέση τιμή των συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων μεταλλικών στοιχείων στο πλάσμα και τον ορό του αίματος σε υγιείς ανθρώπινους οργανισμούς διαφοροποιείται στη διεθνή βιβλιογραφία, αφού είναι συνάρτηση εξατομικευμένων παραμέτρων (διατροφή, ποτά, λήψη φαρμάκων κλπ.) (119). Ωστόσο, έχοντας υπόψη τις συγκεκριμένες μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων μεταλλικών στοιχείων, που περιέχονται στον ανθρώπινο οργανισμό είναι δυνατό να γίνει παραδεκτό ότι οι συγκεντρώσεις των αντίστοιχων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των συγκεκριμένων κραμάτων στο διάλυμα του τεχνητού σάλιου είναι σχετικά συγκρίσιμες με τις πρώτες.

Μειωμένες συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων, από τα οποία κατασκευάζονται οι μεταλλικοί σκελετοί των μερικών οδοντοστοιχιών, στο στοματικό περιβάλλον είναι δυνατό να προκαλέσουν διάφορες τροποποιήσεις του μεταβολισμού των κυττάρων των στοματικών ιστών, με τους οποίους οι προσθετικές κατασκευές είναι σε άμεση επαφή (19). Χαρακτηριστικά, η δυνατότητα πρόκλησης κυτταροτοξικών επιδράσεων στους ιστούς, που είναι σε άμεση επαφή με τις κατασκευές μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών από κράμα, που περιέχει Ti, είναι πιθανό να οφείλονται σε μικρομόρια Ti, τα οποία έχουν παραχθεί κατά την εργαστηριακή επεξεργασία των αντίστοιχων κατασκευών πριν την τοποθέτησή τους στο στοματικό περιβάλλον των ασθενών (20). Επιπλέον, κλινικά περιστατικά υπερευαισθησίας στο κράμα Ti6Al4V έχουν καταγραφεί σε παλαιότερες ερευνητικές μελέτες (20).

Επιπρόσθετα, τα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία των κραμάτων CoCr και Ti6Al4V, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών των μερικών οδοντοστοιχιών, διαχέονται στο σάλιο, το οποίο απεκκρίνεται συνεχώς και μέσω του μηχανισμού της κατάποσης διανέμονται στο πεπτικό σύστημα. Καθώς τα συγκεκριμένα μεταλλικά στοιχεία διαπερνούν τον επιθηλιακό ιστό του εντερικού συστήματος είναι δυνατό να επηρεάζουν και τα υπόλοιπα όργανα του ανθρώπινου οργανισμού προκαλώντας δυσμενείς επιπτώσεις (40). Θεωρώντας ως δεδομένο ότι το παθητικό υμένιο, που αποτελείται από οξειδία και παρεμποδίζει την εξέλιξη των διαβρωτικών διαδικασιών, επανασηματίζεται συνεχώς, δημιουργείται ένα ερώτημα, το οποίο σχετίζεται με τη συχνότητα απελευθέρωσης των μεταλλικών στοιχείων CoCr και Ti6Al4V και τη συχνότητα διανομής τους μέσω του μηχανισμού της κατάποσης στο πεπτικό σύστημα των ασθενών, που φέρουν προσθετικές κατασκευές μερικών οδοντοστοιχιών για χρονικά διαστήματα 5-10 ετών. Το συγκεκριμένο ερώτημα δίνει αφορμή για την εξέλιξη περεταίρω μακροχρόνιων (χρόνος εμφάνισης > 30 ημέρες) διερευνητικών μελετών.

Κατά συνέπεια, τα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία των διάφορων κραμάτων, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών των μερικών οδοντοστοιχιών, είναι δυνατό να συσσωρευτούν στους ιστούς και τα όργανα του ανθρώπινου οργανισμού προκαλώντας δυσμενείς τοπικές και συστηματικές καταστάσεις διανεμόμενα σε ολόκληρο το οργανικό σύστημα. Κάθε μέταλλο ή κράμα, που χρησιμοποιείται σε προσθετικές κινητές κατασκευές ενδέχεται να αποτελεί μία δυναμική πηγή τοξικών ή αλλεργικών καταστάσεων (15). Ωστόσο, τα μεταλλικά στοιχεία των κραμάτων, που απελευθερώνονται στον ανθρώπινο οργανισμό, δεν προκαλούν σε όλες τις περιπτώσεις επιβαρυντικές καταστάσεις για την ανθρώπινη υγεία. Διεξοδικότερα, όταν τα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία συνδέονται με βιομόρια, είναι δυνατό να προκαλέσουν την ανοσολογική απάντηση του ανθρώπινου οργανισμού. Ωστόσο, όταν τα συγκεκριμένα μεταλλικά στοιχεία συνδέονται με μόρια H_2O ή ανιόντα, είναι δυνατό να παράγονται οξείδια, υδροξείδια ή ανόργανα άλατα, με συνέπεια να επιβραδύνονται οι διαβρωτικές διαδικασίες των συγκεκριμένων κραμάτων και να περιορίζονται οι ανεπιθύμητες επιπτώσεις του συγκεκριμένου φαινομένου στον ανθρώπινο οργανισμό (15). Για το συγκεκριμένο λόγο, το είδος των μορίων, που αλληλεπιδρούν με τα απελευθερούμενα μεταλλικά στοιχεία, καθώς, επίσης και ο τύπος και οι συγκεντρώσεις των τελευταίων στο διάλυμα του σάλιου αποτελούν παραμέτρους καθοριστικής σημασίας, προκειμένου να προσδιοριστεί η βιολογική ασφάλεια των χρησιμοποιούμενων κραμάτων για την κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών.

Συμπερασματικά, η ανθεκτικότητα των κραμάτων CoCr και Ti6Al4V, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, στην εξέλιξη του διαβρωτικού φαινομένου είναι συνάρτηση του τύπου και της χημικής σύστασης των συγκεκριμένων κραμάτων, της τεχνικής κατασκευής και της εργαστηριακής επεξεργασίας τους, της χημικής σύστασης και της οξύτητας του περιβάλλοντος, καθώς, επίσης και του χρόνου παραμονής τους στο συγκεκριμένο. Κατά τη συγκεκριμένη μελέτη οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των συγκεκριμένων κραμάτων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου, ακόμη και σε ιδιαίτερα όξινες συνθήκες ήταν μειωμένες. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα ταυτοποιούνται στη διεθνή βιβλιογραφία. Τα συγκεκριμένα κράματα προέκυψε ότι έχουν εξαιρετικές ιδιότητες βιοσυμβατότητας κι έτσι η χρήση τους συνιστάται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών. Η απελευθέρωση των μεταλλικών στοιχείων των συγκεκριμένων κραμάτων είναι πραγματικότητα, ενώ η βιοσυμβατότητά τους αποτελεί σημαντική ιδιότητά τους και δίνει αφορμή στη σύγχρονη παγκόσμια βιομηχανία των κραμάτων για παραγωγή νέων αντίστοιχων με διαφορετική χημική σύνθεση, προκειμένου να περιοριστεί το συγκεκριμένο φαινόμενο. Επιπλέον, τα επίπεδα συγκέντρωσης των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων, τα οποία προκαλούν δυσμενείς καταστάσεις στον ανθρώπινο οργανισμό παραμένουν ακόμη αδιευκρίνιστα, αν και η συσχέτιση των πρώτων με την κυτταροτοξική δράση των χρησιμοποιούμενων οδοντιατρικών κραμάτων παραμένει σύνθετη (42,79,129). Για τους συγκεκριμένους λόγους, κρίνεται απαραίτητη η διεξαγωγή νέων και συνεχόμενων μακροχρόνιων (χρόνος εμφάνισης >30 ημέρες) διερευνητικών μελετών, προκειμένου να προσδιοριστούν τα επίπεδα της απελευθερούμενης συγκέντρωσης των συγκεκριμένων μεταλλικών στοιχείων ορισμένων κραμάτων, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών και προκαλούν τη βιολογική απόκριση του ανθρώπινου οργανισμού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: Συμπεράσματα

Κατά τη συγκεκριμένη διερευνητική μελέτη προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

1. Τα μεταλλικά στοιχεία Co, Cr και Ti, Al και V απελευθερώθηκαν από τα αντίστοιχα κράματα CoCr (*Vitallium III, type 5*) και Ti6Al4V (*Copra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI*), που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, σε διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 κατά τη διάρκεια 30 ημερών εμβάπτισης των αντίστοιχων δοκιμίων στα συγκεκριμένα διαλύματα.
2. Αν και τα μεταλλικά στοιχεία Al περιέχονται σε μικρότερα ποσοστά στην χημική σύσταση του κράματος Ti6Al4V (*Copra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI*) συγκριτικά με τις αντίστοιχες των υπόλοιπων περιεχόμενων μεταλλικών στοιχείων τους, παρατηρήθηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις των πρώτων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου κατά τη διάρκεια της εξεταζόμενης χρονικής περιόδου συγκριτικά με τις αντίστοιχες των υπόλοιπων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων των συγκεκριμένων κραμάτων.
3. Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των συνολικά ανιχνεύσιμων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος CoCr (*Vitallium III, type 5*) ήταν μειωμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες του κράματος Ti6Al4V (*Copra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI*) κατά την εμβάπτιση των δοκιμίων των αντίστοιχων κραμάτων στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 κατά τη διάρκεια 30 ημερών λαμβάνοντας υπόψη, ότι κατά τη συγκεκριμένη διερευνητική μελέτη δεν εκτιμήθηκε το φαινόμενο της απελευθέρωσης των μεταλλικών στοιχείων Mo του πρώτου εξεταζόμενου κράματος. Η συγκεκριμένη παράμετρος ενδέχεται να επηρέασε την εξέλιξη της έρευνας και κατά συνέπεια τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας.
4. Το φαινόμενο της απελευθέρωσης των μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων CoCr (*Vitallium III, type 5*) και Ti6Al4V (*Copra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI*) ήταν συνάρτηση του τύπου και της χημικής σύστασής τους.
5. Οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co, Cr, Ti, Al και V των αντίστοιχων κραμάτων CoCr (*Vitallium III, type 5*) και Ti6Al4V (*Copra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI*) στα διαλύματα τεχνητού σάλιου διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 ήταν συνάρτηση της τιμής pH των συγκεκριμένων διαλυμάτων. Η μείωση της τιμής pH του διαλύματος τεχνητού σάλιου επέφερε την αύξηση των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co, Al, και V στα αντίστοιχα διαλύματα εμβάπτισης καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.
6. Οι συγκεντρώσεις των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co, Cr, Ti, Al και V των αντίστοιχων κραμάτων CoCr (*Vitallium III, type 5*) και Ti6Al4V (*Copra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI*) στα διαλύματα τεχνητού σάλιου

διαφορετικών τιμών pH:3, 5 και 7,2 ήταν συνάρτηση του χρόνου εμφάνισης των εξεταζόμενων κραμάτων στα συγκεκριμένα διαλύματα. Οι συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων αυξήθηκαν αναλογικά με την πάροδο του εξεταζόμενου χρονικού διαστήματος στα αντίστοιχα διαλύματα τεχνητού σάλιου.

7. Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων Co και Cr των δοκιμών κράματος laser sintering CoCr (*Starbond Co, Powders*) σε διάλυμα τεχνητού σάλιου pH:7,2 ήταν μειωμένες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των συγκεκριμένων απελευθερούμενων μεταλλικών στοιχείων του κράματος casting CoCr (*Vitallium III, type 5*) στο αντίστοιχο διάλυμα κατά τη διάρκεια 7 ημερών εμφάνισης των συγκεκριμένων δοκιμών στο συγκεκριμένο διάλυμα.
8. Το φαινόμενο της απελευθέρωσης των μεταλλικών στοιχείων των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, είναι δύσκολο να διασαφηνιστεί διερευνητικά, καθώς το συγκεκριμένο αποτελεί συνάρτηση διάφορων παραμέτρων. Οι συγκεκριμένες παράμετροι, οι οποίες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, αντιστοιχούν στον τύπο και την χημική σύσταση των χρησιμοποιούμενων κραμάτων, την τεχνική κατασκευής και την εργαστηριακή επεξεργασία τους, την χημική σύσταση και την τιμή pH των εξεταζόμενων μέσων εμφάνισης και τέλος στον χρόνο παραμονής των αντίστοιχων δοκιμών στα συγκεκριμένα μέσα εμφάνισής.
9. Η κυτταροτοξική δράση των κραμάτων, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, αποτελεί σύνθετο φαινόμενο, το οποίο παραμένει αδιευκρίνιστο και υπό διερευνητική μελέτη. Έτσι, λοιπόν, η βιοσυμβατότητα των κραμάτων καθίσταται σημαντική ιδιότητά τους και δίνει αφορμή στη σύγχρονη διεθνή βιομηχανία των οδοντιατρικών κραμάτων για την σύνθεση νέων με διαφορετική χημική σύσταση και βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες.
10. Τα εξεταζόμενα κράματα CoCr (*Vitallium III, type 5*) και Ti6Al4V (*Copra Ti-5, titanium alloy grade 5-ELI*), που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών μερικών οδοντοστοιχιών, είναι ιδιαίτερα βιοσυμβατά και ανθεκτικά έναντι του διαβρωτικού φαινομένου κατά την εμφάνισή τους σε διάλυμα τεχνητού σάλιου εξαιρετικά όξινων συνθηκών (pH:3).

Δ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Wataha J.C.** Alloys for prosthodontic restorations. *Prosthet Dent* 2002; 87: 351-363.
2. **Craig RG, Powers JM.** Restorative dental materials. 11th ed. Mosby, St. Louis; 2002; pp.453.
3. **Craig RG, Powers JM.** Restorative dental materials. 11th ed. Mosby, St. Louis 2002; pp.481-485.
4. **Mjor I.A., Hensten-Pettersen A.** The biological compatibility of alternative alloys. *Int Dent J* 1983; 33: 35-40.
5. **Guyer E.S., Lefkowitz W., Malone F.W., Rhoads E.J., Sproull R.C.** Veterans administration cooperative studies project No. 147. Part IV: Biocompatibility of base metal alloys. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 1987; 58 (1): 1-4.
6. **Craig RG.** Restorative dental materials. 7th ed. Mosby, St. Louis 1985; pp. 365,389,452.
7. **Flinn R.A., Trojan P.K.** Engineering materials and their applications. 3rd ed. Houghton Mifflin, Boston 1986; pp.71.
8. **Aberer W. Holub H., Slaricek R.** Palladium in dental alloys - the dermatologists' responsibility to warn? *Contact dermatitis* 1993; 28: 163-5.
9. Classification system of cast alloys. Council on Dental Materials, Instruments and Equipment. *J Am Dent Assoc* 1984; 109(5): 766.
10. **Wataha J.C.** Biocompatibility of dental casting alloys: A review. *J Prosthet Dent* 2000; 83: 223-234.
11. **Craig RG, Powers JM.** Restorative dental materials. 11th ed. Mosby, St. Louis 2002; pp.461.
12. **Anusavice K.J.** Phillips' Science of Dental Materials, 10th edn. W.B. Saunders & Co, Philadelphia 1996; 347-359, 423-459.
13. **Wataha J.C., Lockwood P.E., Khajotia S.S., Turner R.** Effect of pH on element release from dental casting alloys. *J Prosthet Dent* 1998; 80: 691-698.
14. **Geurtsen W.** Biocompatibility of dental casting alloys. *Crit Rev Oral Biol Med* 2002; 13(1): 71-84.
15. **Dimić I.D., Cvijović-Alagić I.L., Kostić I.T., Perić-Grujić A.A., Rakin M.P., Putić S.S., Branko M. Bugarski B.M.** Metallic ion release from biocompatible Cobalt-based alloy. *Chem Ind Chem Eng* 2014; 20 (4): 571-577.
16. **Takaichi A., Suyalatu Nakamoto T., Joko N., Nomura N., Tsutsumi Y., Migita S., Doi H., Kurosu S., Chiba A., Wakabayashi N., Igarashi Y., Hanawa T.** *J Mech Behav Biomed Mater* Microstructures and mechanical properties of Co-29Cr-6Mo alloy fabricated by selective laser melting process for dental applications. 2013; 21: 67-76.
17. **Al-Hisayat A.S., Bashabsheh O.M., Darmani H.** Elements released from dental casting alloys and their cytotoxic effects. *Int J Prosthodont* 2002; 15(5): 473-478.
18. **Philips R.W.:** Scinner's science of dental materials, 7th ed. WB Saunders & Co, Philadelphia 1973; pp. 250-253.
19. **Rictic N., Celebic A., Baucic I., Stipetic J., Prohic E., Miko S.** The release of ions from the base Co-Cr-Mo casting alloy in vitro into the phosphate buffer at pH 6.0. *Acta Stomatol Croat* 2003; 37(1): 13-16.
20. **Ohkubo C., Hanatani S., Hosoi T.** Present status of titanium removable dentures-a review of the literature. *J Oral Rehabil* 2008; 35(9): 706-714.
21. Revised ANS/ADA specification No 5 for dental casting alloys. Council on dental materials, instruments and equipment. *J Am Dent Assoc* 1989; 118: 379.

22. **Bayramoglu G., Alemdaroglu T., Kedici S., Aksut A.A.** The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys. *J Oral Rehab* 2000; 27: 563-575.
23. **Nomoto S., ANO M., Onese M.** Microprobe for measurement of corrosion of metallic restoration of in month. *J Dent Res* 1979; 58: 688.
24. **Nelson S.K., Wataha J.C., Neme A.M., Cibirka R.M., Lockwood P.E.** Cytotoxicity of dental casting alloys pretreated withn biologic solutions. *J Prosthet Dent* 1999; 81(5): 591-596.
25. **Denizoglu S., Yes Z., Duymus I., Akyalcin S.** Evaluation of ion release from two base-metal alloys at various pH levels. *J Int Med Res* 2004; 32: 33-38.
26. **Phillips R.W.:** Scinner's science of dental materials, 9th ed. WB Saunders & Co, Philadelphia 1967; pp. 287-297.
27. **Craig R.G., Powers J.M.** Restorative dental materials. 11th ed. Mosby, St. Louis 2002; pp.170-173.
28. **Wataha J.C., Craig R.G., Hanks C.T.** The release of elements of dental casting alloys into cell-culture medium. *J Dent Res* 1991; 70: 1014-1018.
29. **Bumgardner J.D., Lucas L.C.** Corrosion and cell culture evaluations of nickel-chromium dental casting alloys. *J Appl Biomater* 1994; 5: 203-213.
30. **Johansson B.I., Lemons J.E., Hao S.Q.** Corrosion of dental copper, nickel and gold alloys in artificial saliva and saline solutions. *Dent Mater* 1989; 5: 324-328.
31. **Wataha J.C., Lockwood P.E.** Release of elements from dental casting alloys into cell-culture medium over 10 months. *Dent Mater* 1998; 14: 158-163.
32. **Wataha J.C., Lockwood P.E., Nelson S.K. Bouillaguet S.** Long-term cytotoxicity of dental casting alloys. *Int J Prosthodont* 1999; 12: 242-248.
33. **Craig R.G., Hanks C.T.** Reaction of fibroblasts to various dental casting alloys. *J Oral Pathol* 1988; 17:341-347.
34. **Mori T., Togaya T., Jean-Louis M., Yabugami M.** Titanium for removable dentures I. Laboratory procedures. *J Oral Rehabil* 1997; 24(5): 338-41.
35. **Thomas C..J, Lechner S., Mori T.** Titanium for removable dentures II. 2-year clinical observations. *J Oral Rehabil* 1997; 24(6): 414-8.
36. **Nakajima H., Okabe T.** Titanium in dentistry: development and research in the USA. *Dent Mater J* 1996; 15(2): 77-90.
37. **Okabe T., Ohkubo C., Watanabe I., Okuno O., Takada Y.** The present status of dental titanium casting. *JOM* 1998; 50(9): 24-29.
38. **Geis-Gerstorfer J.** In vitro corrosion measurements of dental alloys. *J Dent* 1994; 22: 247-251.
39. **Aydin C.G.** The release of elements from dental casting alloy into cell-culture medium and artificial saliva. *Eur J Dent* 2007; 2:86-90.
40. **Puskar T., Jerremovic D., Williams R.J., Eggbeer D., Vucelic D., Budak I.** A comperative analysis of the corrosive effect of artificial saliva of variable pH on DMLS and cast Co-Cr-Mo dental alloy. *Materials* 2014; 7: 6486-6501.
41. **Zohdi H., Emami M., Shahverdi H.R.** Galvanic corrosion behaviour of dental alloys. *Environmental and Industrial Corrosion-Practical and Theoretical Aspects* 2012; 7: 157-168.
42. **Beck C.A., Sarantopoulos D.M., Kawasima J., Berzins D.W.** Elemental release from Co-Cr and Ni-Cr alloys containing palladium. *J Prosthodont* 2012; 21: 88-93.
43. **Sarkar N.K., Greener E.H** In vitro corrosion resistance of new dental alloys.. *Biomater Met Dev Art Org* 1973; 1: 121-129.

44. **Craig R.G.** Restorative dental materials. 10th ed. Mosby St. Louis 1997; pp.146-153, 387-389.
45. **Schmalz G., Garnhammer P.** Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues. *Dent Mater* 2002; 18: 396-406.
46. **Poljak-Guberina R. et al.** Dental alloys and corrosion resistance. *Acta Stomatol Croat* 2002; 36: 4.
47. **Kelly R.G., Rose T.C.** Non-precious alloys for use in fixed prosthodontics: a literature review. *J Prosthet Dent* 1983; 49: 363-370.
48. **Mischler S., Mathieu H.J., Landol D.** Investigation of a passive film on an iron-chromium alloy by AES and XPS. *Sur Inter Anal* 1988; 11(4): 182-188.
49. **Gil F.J., Sanchez L.A., Espias A., Planell J.A.** In vitro corrosion behaviour and metallic ion release of different prosthodontic alloys. *Int Dent J* 1999; 49: 361-367.
50. **Mareci D., Sutiman D., Cailean A., Bolat G.** Comparative corrosion study of Ag-Pd and Co-Cr alloys used in dental applications. *Bull Mater Sci* 2010; 33(4): 491-500.
51. **Kedici S.P., Aksut A.A., Kilicarslan M.A., Bayramoglu G., Gokdemir K.** Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media. *J Oral Rehabil* 1998; 25: 800-808.
52. **Al-Hity R.R., Kappert H.F., Viennot S., Dalard F., Grosgeat B.** Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated? *Dent Mater* 2007; 23: 679-687.
53. **Wataha J.C., Malcolm C.T.** Effect of alloy surface composition on release of elements from dental casting alloys. *J Oral Rehabil* 1996; 23: 583-589.
54. **Geis-Gerstorfer J., Sauer K.H., Pässler K.** Ion release from Ni-Cr-Mo and Co-Cr-Mo casting alloys. *Int Prosthodont* 1991; 4: 152-158.
55. **Geurtsen W., Marx R.** Use of titanium in conservative dentistry. *Zahnarztl Welt* 1990; 99: 977-980.
56. **Yoshida K., Tanagawa M., Kamada K., Hatada R., Baba K., Inoi T. et al.** Silica coatings formed on noble dental casting alloy by the sol-gel dipping process. *J Biomed Mater Res* 1999; 48: 778-785.
57. **Yoshida K., Kamada K., Sato K., Hatada R., Baba K., Atsuta M.** Thin sol-gel-derived silica coatings on dental pure titanium casting. *J Biomed Mater Res* 1999; 48: 778-785.
58. **Shanbhag A.S., Yang J., Lilien J., Black J.** Decreased neutrophil respiratory burst on exposure to cobalt-chrome alloy and polystyrene in vitro. *J Biomed Mater Res* 1992; 26: 185-195.
59. ISO 13485:2012. Medical Devices-Quality Management Systems-Requirements for Regulatory Purposes; International Organization for Standardization (ISO): Geneva, Switzerland.
60. **Alifui-Segbaya F., Foley P., Williams R.J.** The corrosive effects of artificial saliva on cast and rapid manufacture-produced cobalt chromium alloys. *Rapid Prototyp J* 2013; 19: 95-99.
61. **Zhang B., Huang Q., Gao Y., Luo P., Zhao C.** Preliminary study on some properties of Co-Cr dental alloy formed by selective laser melting technique. *Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed.* 2012; 27: 665-668.
62. **Stipetic J., Celebic A., Baucic I., Rincic N., Catic A., Baucic M.** The release of nickel ions from 3 different dental casting alloys. *Acta Stomatol Croat* 2002; 36(4): 389-395.

63. **Rodrigues D.C., Valderamma P., Wilson C.G., Palmer K., Thomas A., Shridhar S., Adapalli A., Burbano M.** Titanium corrosion mechanisms in the oral environment: A retrieval study. *Mater*2013; 6: 5258-5274.
64. **Khan M.A., Williams R.L., Williams D.F.** Conjoint corrosion and wear in titanium alloys. *Biomater* 1999; 20: 765-772.
65. **Bumgardner J.D., Johansson B.I.** Effects of titanium-dental restorative alloy galvanic couples on cultured cells. *J Biomed Mater Res* 1998; 43:184-191.
66. **Yang J., Shanbhag A.S., Lilien J., Black J.** Human neutrophil response to short-term exposure to F-75 cobalt-based alloy. *J Biomed Mater Res* 1992; 26: 1217-1230.
67. **Canay A., Hersek N., Çulha A., Bilgiç S.** Evaluation of titanium in oral conditions and its electrochemical corrosion behaviour. *J Oral Rehabil* 1998; 25: 759-764.
68. **Brune D.** Metal release from dental biomaterials. *Biomater* 1986; 7:163-75.
69. **Vaidyanathan T.K., Prasad A.** In vitro corrosion and tarnish characterization of typical dental gold compositions. *J Biomed Mater Res* 1981; 15: 191-201.
70. **Huang J., Hu X., Zhang J., Li K., Yan Y., Xu X.** The application of inductively coupled plasma mass spectrometry in pharmaceutical and biomedical analysis. *J Pharm Biomed Anal* 2006; 40: 227–234.
71. **Schwickerath H.** Solubility of dental alloys. *Dtsch Zahnärztl Z* 1988; 43: 339-342.
72. **Johansson B.I., Bumgardner J.D., Lucas L.C.** Metal release from dental casting prosthodontic alloys. *Encyclop Hdbk Biomater Bioeng* 1995; B: 1765-1783.
73. **Leyhausen G., Sapotnik A., Bumgardner J., Geurtsen W.** Influence of extraction media on cytotoxicity of various alloys. *Trans Acad Dent Mater* 1998; 12: 220.
74. **Lucas L.C., Lemons J.E.** Biodegradation of Restorative Metallic Systems. *Adv Dent Res* 1992; 6:32-37.
75. **Geis-Gerstorfer J., Passler K.** Studies on the influence of Be content on the corrosion behavior and mechanical properties of Ni-25Cr-10Mo alloys. *Dent Mater* 1993; 9: 177-181.
76. **Blackman R., Barghi N., Tran C.** Dimensional changes in casting titanium removable partial denture frameworks.. *J Prosthet Dent* 1991; 65: 309.
77. **Ewers G.J., Thornber M.R.** The corrosion of dental alloys in the oral environment. *J Electroanal Chem* 1981; 118: 290-275.
78. **Blanco-Dalmau L.** The nickel problem. *J Prosthet Dent* 1982; 48: 99-101.
79. **Wataha J.C., Malcolm C.T., Hanks C.T.** Correlation between cytotoxicity and the elements released by dental casting alloys. *Int J Prosthodont* 1995; 8: 9-14.
80. **Pierce L.H., Goodkind R.J.** A status report of possible risks of base metal alloys and their components. *J Prosthet Dent* 1989; 62: 234-237.
81. **Black J.** Systemic effects of biomaterials. *Biomater* 1984; 5: 11-8.
82. **Stenberg T.** Release of cobalt from cobalt chromium alloy construction in the oral cavity of man. *Scand J Dent Res* 1982; 90: 472-479.
83. **Wagner M., Klein C.L., Van Kooten T.G., Kirkpatrick C.J.** Mechanisms of cell activation by heavy metal ions. *J Biomed Mater Res* 1998; 42: 443-452.
84. **Elinder C.G., Friberg L., Kjellstrom T., et al.** Biological Monitoring of Metals. World Health Organization, Geneva 1994.

85. **Messer R.L., Lucas L.C.** Evaluations of metabolic activities as biocompatibility tools: a study of individual ions' effects on fibroblasts. *Dent Mater* 1999; 15: 1-6.
86. **Wataha J.C., Hanks C.T., Craig R.G.** In vitro synergistic, antagonistic, and duration of exposure effects of metal cations on eukaryotic cells. *J Biomed Mater Res* 1992; 26: 1297-309.
87. **Puleo D.A., Huh W.W.** Acute toxicity of metal ions in cultures of osteogenic cells derived from bone marrow stromal cells. *J Appl Biomater* 1995; 6: 109-116.
88. **Arvidson K., Cottler-Fox M., Hammarlund E., Friberg U.** Cytotoxic effects of cobalt-chromium alloys on fibroblasts derived from human gingival.. *Scand J Dent Res* 1986; 95: 356-363.
89. **Evans E.J.** Cell damage in vitro following direct contact with fine particles of titanium, titanium alloy and cobalt-chromemolybdenum alloy. *Biomater* 1994; 15:713-717.
90. **Yao J., Cs-Szabó G., Jacobs J.J., Kuettner K.E., Glant T.T.** Suppression of osteoblast function by titanium particles. *J Bone Joint Surg Am* 1997; 79:107-112.
91. **Glant T.T., Jacobs J.J., Molnar G., Shanbhag A.S., Valyon M., Galante J.O** Bone resorption activity of particulate-stimulated macrophages.. *J Bone Miner Res* 1993; 8: 1071-1079.
92. **Shanbhag A.S., Jacobs J.J., Black J., Galante J.O., Glant T.T** Macrophage/particle interactions: effect of size, composition and surface area.. *J Biomed Mater Res* 1994; 28: 81-90.
93. **Veien N.K., Kaaber K.** Nickel, cobalt and chromium sensitivity in patients with pompholyx (dyshidrotic eczema). *Contact Dermatit* 1979; 5: 371-374.
94. **Axéll T., Spiechowicz E., Glantz P.O.** Andersson G., Larsson A. A new method for intraoral patch testing. *Contact Dermatitis* 1986; 15: 58-62.
95. **Nordlind K.** Further studies on the ability of different metal salts to influence the DNA synthesis of human lymphoid cells.. *Int Arch Allergy Appl Immunol* 1986; 79: 83-85.
96. **Van Loon L.A., Van Elsas P.W., Van Joost T., Davidson C.L.** Test battery for metal allergy in dentistry. *Contact Dermatit* 1986; 14: 158-161.
97. **Szepietowski J.C., McKenzie R.C., Keohane S.G., Aldridge R.D., Hunter J.A.** Atopic and non-atopic individuals react to nickel challenge in a similar way. A study of the cytokine profile in nickel-induced contact dermatitis. *Br J Dermatol* 1997; 137: 195-200.
98. **Basketter D., Dooms-Goossens A., Karlberg A.T., Lepoittevin J.P.** The chemistry of contact allergy: why is a molecule allergenic? *Contact Dermatitis* 1995; 32: 65-73.
99. **Vreeburg K.J., De Groot K., Von Blomberg M., Scheper R.J** Induction of immunological tolerance by oral administration of nickel and chromium.. *J Dent Res* 1984; 63: 124-8.
100. **Vreeburg K.J., Van Hoogstraten I.M., Von Blomberg B.M., De Groot K., Scheper R.J.** Oral induction of immunological tolerance to chromium in the guinea pig. *J Dent Res* 1990; 69: 1634-9.
101. **Hasséus B., Jontell M., Bergenholtz G., Eklund C., Dahlgren U.I.** Langerhans cells from oral epithelium are more effective in stimulating allogenic tcells in vitro than Langerhans cells from skin epithelium. *J Dent Res* 1999;78:751-8.

102. **Hensten-Pettersen A.** Casting alloys: side-effects. *Adv Dent Res* 1992; 6: 38-43.
103. **Izumi A.K.** Allergic contact gingivostomatitis due to gold. *Arch Dermatol Res* 1982; 272: 387-391.
104. **Laeijendecker R., Van Joost T.** Oral manifestation of gold allergy. *J Am Acad Dermatol* 1994; 30: 205-209.
105. **Örtengren U., Andreasson H., Karlsson S., Meding B., Barregard L.** Selfreported skin symptoms and association to dental materials among Swedish dentists. *J Dent Res* 1998; 77SI: 823.
106. **Gjerdet N.R., Askevold E.** National reporting of adverse reactions to dental materials. The Norwegian registry. *J Dent Res* 1998; 77SI:823.
107. **Moffa J.P., Ellison J.E., Hamilton J.C.** Incidence of nickel sensitivity in dental patients. *J Dent Res* 1983; 22: 22-28.
108. **Namikoshi T., Yoshimatsu T., Suga K., Fujii H., Yasuda K.** The prevalence of sensitivity to constituents of dental alloys. *J Oral Rehabil* 1990; 17: 377-81.
109. **Khan M.A., Williams R.L., Williams D.F.** The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions. *Biomater* 1999; 20: 631-637.
110. **Schmalz G.** Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues. *Trans Acad Dent Mater* 1999; 13: 97-114.
111. **Mau J., Richter G., Schneider S., Schwickerath H. Schwickerath H.** Klinisch-epidemiologische Studie zum "allergenem Potential" von Dentallegierungen [Clinical-epidemiological study about the "allergenic potency" of dental alloys]. In: *Verträglichkeit von Dentallegierungen unter besonderer Berücksichtigung „alternativer Verfahren“, zur Diagnostik [Compatibility of dental alloys with special reference to "alternative" methods in diagnosis]* (in German with English summary). Deutscher Ärzteverlag, Germany: Cologne 1998.
112. **Abdallah H.I., Balsara R.K., O'Riordan A.C.** Pacemaker contact sensitivity: clinical recognition and management. *Ann Thorac Surg* 1994; 57:1017-1018.
113. **Silvennoinen-Kasinen S., Ikuahimo I., Tuilidainen A.** TAP1 and TAP2 genes in nickel allergy. *Int Arch Allergy Immunol* 1997; 114: 94-6.
114. **Oller A.R., Costa M., Oberdörster G.** Carcinogenicity assessment of selected nickel compounds. *Toxicol Appl Pharmacol* 1997; 143: 152-66.
115. **Abbrachio M.P., Simmons-Hansen J., Costa M.** Cytoplasmic dissolution of phagocytized crystalline nickel sulfide particles: a prerequisite for nuclear uptake of nickel. *J Toxicol Environ Health* 1982; 9 :663-76.
116. **Merritt K., Brown S.A.** Release of hexavalent chromium from corrosion of stainless steel and cobalt-chromium alloys. *J Biomed Mater Res* 1995; 29: 627-33.
117. **Nejatidanesh A., Savabi O., Yazdanparast A.** An investigation on metallic ion release from four dental casting alloys. *Journal of Dentistry of Tehran University of Medical Sciences* 2005; 2(4):168-173.
118. **Wataha J.C., Nelson S.K., Lockwood P.E.** Elemental release from dental casting alloys into biological media with and without protein. *Dent Mater.* 2001; 17(5):409-14.
119. **Okazaki Y., Gotoh E.** Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials* 2005; 26(1):11-21.
120. **Scoog D.A., Holler F. J. Nieman T.A.** Αρχές ανόργανης ανάλυσης, Έκδοση 5^η, Εκδόσεις Κωσταράκη, 2000, Κεφάλαιο 11^ο, 304-320.

121. **Becker J.S., Dietze H.** State of the art in inorganic mass of spectrometry for analysis of high purity. *International journal of mass spectrometry* 2003; 228: 127.
122. **Okazaki Y., Tateishi T., Ito Y.** Corrosion resistance of implant alloys in pseydo-pfysiological solution and role of alloying elements in passive films. *Mater Trans JIM* 1997; 38:78-84.
123. **Meyer J.M., Nally J.N.** Corrosion resistance of commercial NiCr dental casting alloys. *J. Dent. Res.* 1975;54:113.
124. **Wataha J.C. Lockwood P.E., Noda M., Nelson S.K., Mettenburg D.J.** Effect of tooth brushing on the toxicity of casting alloys. *J. Prosthet. Dent.* 2002; 87:94-98.
125. **Sherwood P.M.A.** Surface analysis for the investigation of electrochemical and corrosion systems. *Analytica chimica Acta* 1993;283:52-61.
126. **Geis-Gerstorfer J., Weber H.** In vitro corrosion behaviour of 4 Ni-Cr dental alloys in lactic acid and sodium chloride solutions. *Dent Mater* 1987; 3:289-95.
127. **Nelson S.K., Wataha J.C., Lockwood P.E.** Accelerated toxicity testing of casting alloys and reduction of intraoral release of elements. *J Prosthet. Dent* 1999; 81:715-20.
128. **Wataha J.C., Lockwood P.E., Nelson S.K.** Initial versus subsequent relese of elements from dental casting alloys. *J. Oral Rehabil.* 1999; 26:798-803.
129. **Brune D.** Mechanisms and kinetics of metal release from dental alloys. *Int Dent J.* 1988; 21: 135-42.
130. **Νικολοπούλου Χαρ. Φ.** Μελέτη της μεταβολής του pH του σάλιου σε νωδούς ασθενείς μετά την τοποθέτηση ολικών οδοντοστοιχιών και την χρήση συγκρατητικών ουσιών. Διδακτωρική διατριβή. Αθήνα 1988.
131. **Εμβαλωτής Α., Κατσής Α., Σιδερίδης Γ.** Στατιστική μεθοδολογία εκπαιδευτικής έρευνας. Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. 2006