



МЕДИЦИНСКИ УНИВЕРСИТЕТ –ВАРНА
„Проф. д-р Параскев Стоянов“

Факултет по ФАРМАЦИЯ
Катедра по ФИЗИКА И БИОФИЗИКА

ДИСЕРТАЦИОНЕН ТРУД

за присъждане на образователна и научна степен „доктор“
на тема:

КОРОЗИОННА УСТОЙЧИВОСТ В БИОЛОГИЧНИ ФЛУИДИ
НА АУСТЕНИТНА СТОМАНА AISI 321 СЛЕД
ПОВЪРХНОСТНО ВЪЗДЕЙСТВИЕ С ЛАЗЕР

Наталина Константинова Панова

Научна специалност: Медицинска физика

Научни ръководители:

1. проф. инж. Цанка Димитрова Дикова, д.т.н.
2. проф. Кръстена Тодорова Николова, д.ф.

ВАРНА
2024

СЪДЪРЖАНИЕ

	Стр.
Използвани означения	5
Използвани съкращения	6
УВОД	7
ПЪРВА ГЛАВА: КОРОЗИОННА УСТОЙЧИВОСТ В БИОЛОГИЧНИ ФЛУИДИ НА АУСТЕНИТНИ НЕРЪЖДАЕМИ СТОМАНИ СЛЕД ПОВЪРХНОСТНО ВЪЗДЕЙСТВИЕ С ЛАЗЕР	10
1. ПРИЛОЖЕНИЕ НА ЛАЗЕРИТЕ И ЛАЗЕРНИТЕ ТЕХНОЛОГИИ В СЪВРЕМЕННАТА ДЕНТАЛНА МЕДИЦИНА	10
1.1. Класификация на лазерите	11
1.2. Механизъм на взаимодействие на лазерното лъчение с материалите и живите тъкани	14
1.3. Приложение на лазерите в денталната медицина	15
1.3.1. Приложение на лазерите за обработка на материали	16
1.3.1.1. Лазерно рязане	16
1.3.1.2. Лазерно заваряване	17
1.3.1.3. Адитивни технологии	19
• Стереолитография с лазер	20
• Селективно лазерно стопяване	21
1.3.2. Приложение на лазерите за диагностика и лечение	22
1.3.2.1. Диагностични приложения	22
1.3.2.2. Клинични приложения	22
1.4. Физико-химични процеси в зоната на обработване с лазер	24
1.4.1. Въздействие на лазерното лъчение върху повърхността на материала	26
1.4.2. Параметри на лазерното въздействие	29
2. НЕРЪЖДАЕМИ СТОМАНИ ЗА БИОМЕДИЦИНСКИ ПРИЛОЖЕНИЯ	30
2.1. Видове неръждаеми стомани	31
2.2. Аустенитни неръждаеми стомани	34
2.3. Микроструктура на аустенитни неръждаеми стомани след лазерно въздействие	36
3. КОРОЗИЯ НА НЕРЪЖДАЕМИТЕ СТОМАНИ	38
3.1. Видове корозия	39
3.1.1. Корозия в пукнатини	39
3.1.2. Точкова корозия	40
3.1.3. Междукристална корозия	41
3.1.4. Селективна корозия	41
3.1.5. Галванична корозия	42
3.1.6. Корозия под напрежение	43
3.1.7. Корозионна умора	43
3.1.8. Трибокорозия	44
3.2. Корозия на неръждаеми стомани в биологични флуиди	45

3.3. Корозия в биологични флуиди на неръждаеми стомани след лазерно въздействие	47
3.3.1. Корозия на неръждаеми стомани, произведени чрез селективно лазерно стопяване	47
3.3.2. Корозия на неръждаеми стомани след повърхностно лазерно въздействие	50
3.3.3. Корозия на лазерно заварени неръждаеми стомани	54
ИЗВОДИ КЪМ ПЪРВА ГЛАВА	55
ЦЕЛ И ЗАДАЧИ	58
ВТОРА ГЛАВА: МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ	59
1. СХЕМА НА ЕКСПЕРИМЕНТА	59
2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИ ЗА ИЗРАБОТВАНЕ НА ОБРАЗЦИТЕ	60
2.1. Материал и размери на образците	60
2.2. Повърхностна обработка на образците с лазер	60
3. ИЗСЛЕДВАНЕ НА КОРОЗИЯ	61
3.1. Изпитания на корозия чрез потапяне на образците	62
3.2. Изпитания на електро-химична корозия	62
4. ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ОБРАЗЦИТЕ	64
4.1. Изследване морфология на повърхността	64
4.2. Изследване на микроструктурата	64
ТРЕТА ГЛАВА: МИКРОСТРУКТУРА НА СТОМАНА AISI 321 СЛЕД СТОПЯВАНЕ НА ПОВЪРХНОСТТА С ЛАЗЕР	68
1. ПОЛУЧЕНИ РЕЗУЛТАТИ	68
1.1. Микроструктура на аустенитна стомана AISI 321	68
1.2. Микроструктура на повърхностен слой, стопен с лазер	70
2. АНАЛИЗ НА РЕЗУЛТАТИТЕ	73
ИЗВОДИ КЪМ ТРЕТА ГЛАВА	74
ЧЕТВЪРТА ГЛАВА: КОРОЗИЯ НА ЛАЗЕРНО-СТОПЕНИ СЛОЕВЕ НА СТОМАНА AISI 321 ВЪВ ФИЗИОЛОГИЧЕН РАЗТВОР РИНГЕР	76
1. ИЗСЛЕДВАНЕ НА КОРОЗИЯТА ЧРЕЗ ПОТАПЯНЕ НА ОБРАЦИТЕ	76
1.1. Получени резултати	76
1.2. Анализ на резултатите	78
2. ЕЛЕКТРО-ХИМИЧНА КОРОЗИЯ В РАЗТВОР РИНГЕР	78
2.1. Получени резултати	78
2.2. Анализ на резултатите	83
ИЗВОДИ КЪМ ЧЕТВЪРТА ГЛАВА	84
ПЕТА ГЛАВА: КОРОЗИОННО РАЗРУШАВАНЕ НА ЛАЗЕРНО-СТОПЕНИ СЛОЕВЕ НА СТОМАНА AISI 321 ВЪВ ФИЗИОЛОГИЧЕН РАЗТВОР РИНГЕР	86
1. ИЗСЛЕДВАНЕ МОРФОЛОГИЯТА НА ПОВЪРХНОСТТА	86
2. КОРОЗИОННО РАЗРУШАВАНЕ В ДЪЛБОЧИНА НА МЕТАЛА	86
2.1. Корозионни питинги по повърхността на стомана AISI 321	86
2.2. Корозионно разрушаване по повърхността на лазерно-стопените слоеве	93
3. АНАЛИЗ НА РЕЗУЛТАТИТЕ	95
ИЗВОДИ КЪМ ПЕТА ГЛАВА	98

ШЕСТА ГЛАВА: ЕЛЕКТРО-ХИМИЧНА КОРОЗИЯ НА ЛАЗЕРНО-СТОПЕНИ СЛОЕВЕ НА АУСТЕНИТНА СТОМАНА AISI 321 В ИЗКУСТВЕНА СЛЮНКА	100
1. ЕЛЕКТРО-ХИМИЧНА КОРОЗИЯ В ИЗКУСТВЕНА СЛЮНКА С ПОВИШЕНА КИСЕЛИННОСТ	100
1.1. Получени резултати	100
1.2. Анализ на резултатите	105
2. СРАВНИТЕЛЕН АНАЛИЗ НА ЕЛЕКТРО-ХИМИЧНА КОРОЗИЯ В ИЗКУСТВЕНА СЛЮНКА С РАЗЛИЧНА КИСЕЛИННОСТ	107
2.1. Получени резултати	107
2.2. Анализ на резултатите	110
ИЗВОДИ КЪМ ШЕСТА ГЛАВА	111
ОБЩИ ИЗВОДИ	113
ПРИНОСИ	115
ПУБЛИКАЦИИ, СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИЯТА	117
УЧАСТИЯ В НАУЧНИ ФОРУМИ	118
УЧАСТИЕ В НАУЧНИ ПРОЕКТИ	118
ИЗПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА	119

ИЗПОЛЗВАНИ ОЗНАЧЕНИЯ

- λ - дължина на светлинна вълна излъчена от лазер, nm
 η - коефициент на полезно действие, отчитащ ефективността на използване на енергията на източника
 τ - време за въздействие, s
 E - енергия на лазерния лъч, J
 S - площ на петното на въздействие, cm²
 d - диаметър на петното на въздействие, cm
 v - скорост на движение на източника по повърхността, cm/s
 N - ефективна мощност на потока, W
 N_l - изходна мощност на лазера, W
 N_s - плътност на мощността на въздействие, W/cm²
 E_s - плътност на енергията на въздействие, J/cm²
 E_v - специфична обемна енергия, J/cm³
 E_f - свободен потенциал, mV
 E_{ss} - стационарна стойност на свободният потенциал, mV
 E_{cor} - среден корозионен потенциал, mV
 i_{corr} - големина на корозионния ток, mA
 E_{pit} - питингов потенциал, mV

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

- SLM - селективно лазерно стопяване (selective laser melting)
SLA - стереолитография (stereolithography)
FDM - напластяване на материал (fused deposition modeling)
IJP - мастилено-струен печат (ink-jet printing)
CAD/CAM - Computer Aided Design / Computer Aided Manufacturing
EDX - енергийно-дисперсионната рентгенова спектрометрия (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
HBE - нормален водороден електрод
SBF - симулирани телесни течности
SCE - стандартен сравнителен електрод - наситен каломелов електрод
AISI 304 - аустенитната хром-никелова неръждаема стомана
AISI 304L - аустенитната нисковъглеродна хром-никелова неръждаема стомана (L от Low)
AISI 321 (EN X 6CrNiTi 18-10, X18H10T ГОСТ) - аустенитната хром-никелова неръждаема стомана
AISI 316L - аустенитната нисковъглеродна хром-никелова неръждаема стомана (L от Low)
HV - твърдост по Викерс
КТР - твърдотелен лазер, който използва кристал на калиев титанил фосфат (potassium titanium phosphate)
PBS - фосфатно буфериран физиологичен разтвор
СЛС - селективното лазерно синтероване (selective laser sintering – SLS)
ПММА - полиметилметакрилат (polymethyl methacrylate - PMMA)
ОМ - оптичен микроскоп
СЕМ - сканиращ електронен микроскоп
ПДК - потенциодинамични криви
ИС - изкуствена слюнка (artificial saliva - AS)
СЗ - стопена зона
ЗТВ - зона на термично влияние

УВОД

Аустенитните неръждаеми стомани са едни от първите сплави, използвани за изработване на импланти, конструкции и устройства за общата и дентална медицина, поради своята висока корозионна устойчивост и добри механични свойства. Техният състав включва ниско количество въглерод ($<0,03\%$), високо съдържание на хром (15–20%) и никел (3-14%), манган (1-7,5%) и минимални количества други легиращи елементи (Si, Mo, Nb, Ti). Наличието на никел и манган стабилизира аустенитната структура до стайна температура. Корозионната устойчивост на тези стомани се дължи от една страна на еднофазната аустенитна структура, а от друга - на пасивиращия ефект на хрома. Поради наличието на голямо количество хром, по повърхността на стоманата се образува плътен тънък слой Cr_2O_3 , който предпазва конструкцията от по-нататъшното проникване на кислорода и другите елементи от корозионната среда към метала. От аустенитните неръждаеми стомани най-широко приложение в медицината намира AISI 316 L, която се използва за изработване на коронарни стентове, ортопедични импланти и устройства за фиксиране на фрактури. Други аустенитни неръждаеми стомани, които намират биомедицинско приложение са AISI 304, AISI 304L и AISI 321. Те се използват предимно за производство на ортодонтски телове и ленти за денталната медицина.

През последните години в производството на различни видове импланти и медицински устройства широко се внедряват лазерните технологии. Лазерното рязане се използва за изработване на стентове, селективното лазерно стопяване и лазерното заваряване – за производство на персонализирани импланти и конструкции със сложна форма, лазерната термична обработка – за повишаване свойствата на повърхността на детайлите. Прилагането на тези технологии, обаче, води до промени в микроструктурата на обработения повърхностен слой,

което може да доведе до промяна на устойчивостта на корозия и механичните свойства.

Имплантите, денталните конструкции и медицинските устройства работят в условията на агресивни биологични флуиди при температурата на човешкото тяло. Телесните течности са силно корозионни, тъй като съдържат хлоридни, хидроксидни и други йони, бактерии, протеини и разтворен кислород. Човешкото тяло се характеризира с рН 7,4, но след операции или поради хематоми, възпаления и инфекции тази стойност може да варира от 4 до 9. Подобни промени повишават риска от корозия и освобождаване на метални йони, които могат да причинят определени цитотоксични ефекти. Затова е важно материалите и технологиите, които се използват за изработване на импланти и дентални конструкции, да гарантират високи свойства и корозионна устойчивост. От друга страна, бурното развитие на материалите и производствените технологии в последните години оставят проблема за изследване на свойствата и специално на корозионната устойчивост постоянно актуален.

В настоящата дисертация е изследвана корозионната устойчивост в биологични флуиди на аустенитна неръждаема стомана AISI 321 след повърхностно въздействие с лазер. Първоначално е изследвана микроструктурата на повърхността на стоманата след стопяване с лазер и е направено сравнение с микроструктурата на необработения материал. След това са изследвани корозионната устойчивост и механизма на корозионно разрушаване на лазерно-стопените слоеве на стомана AISI 321 във физиологичен разтвор Рингер. Направен е и сравнителен анализ на електро-химичната корозия в изкуствена слюнка с различна киселинност.

Установено е, че:

- 1) В разтвор Рингер лазерно-стопените слоеве на стомана AISI 321 показват повишена устойчивост на корозия в сравнение с необработената стомана;
- 2) В изкуствена слюнка с рН 6,5 корозионната устойчивост на лазерно-стопените слоеве и на основния метал е близка;

3) В изкуствена слюнка с повишена киселинност рН 5,6 лазерно разтопените слоеве имат по-ниска устойчивост на корозия.

На базата на получените резултати са направени препоръки за приложението на лазерните технологии при производство на импланти, дентални конструкции и медицински устройства от аустенитна неръждаема стомана AISI 321.

ГЛАВА 1

КОРОЗИОННА УСТОЙЧИВОСТ В БИОЛОГИЧНИ ФЛУИДИ НА АУСТЕНИТНИ НЕРЪЖДАЕМИ СТОМАНИ СЛЕД ПОВЪРХНОСТНО ВЪЗДЕЙСТВИЕ С ЛАЗЕР

1. Приложение на лазерите и лазерните технологии в съвременната дентална медицина

Лазерът е оптичен квантов генератор (LASER - Light Amplification in Stimulated Emission of Radiation) на монохроматично, кохерентно и насочено електромагнитно лъчение с голяма плътност на енергията. Той излъчва светлина на база на процесите стимулирана емисия на фотони и инверсна населеност на енергетичните нива. При всеки акт на стимулирано излъчване броят на фотоните се увеличава с единица и ново получените фотони притежават същата фаза, честота, посока на разпространение и поляризация както стимулиращите ги. Наличието на постоянна фаза при индуцираната и стимулиращата светлина за лазерното лъчение дава възможност то да се използва за предаване на информация чрез модулация, а високата насоченост на лъча позволява предаването на енергия и информация на големи разстояния. Съчетанието на насоченост с възможността за създаване на кратковременни лазерни импулси е предпоставка за генериране на импулси с огромна мощност от порядъка на гига- и теравати, намиращи широко приложение в лазерните технологии. През последните две десетилетия лазерите намират широко приложение в денталната практика не само в диагностиката за откриване на кариеси [Walsh L.J., 2003], но и в терапията за премахване на зъбен камък, дезинфекция на коренови канали [Mohammadi Z., 2009] и като режещ инструмент за твърди зъбни тъкани [Poli R., et al. 2020]. Поради понижената чувствителност при работа с лазер, все повече нараства броят на приложенията за обработка на твърди и меки тъкани в денталната медицина [Husein A., 2006; Luke A.M., et al. 2019; Han J., et al. 2021].

Освен в клиниката, лазерите вече се използват и в зъботехническите лаборатории при изработване на протезни конструкции от различни материали – пластмаси, композити, керамики, метали и сплави [Dikova T., et al. 2011]. Когато се работи с метали се използват основно процесите на лазерно заваряване, лазерно текстуриране на метални повърхности, 3D печат, по-известен като селективно лазерно стопяване (selective laser melting (SLM)), и повърхностна термична обработка с лазер. Първият процес се използва за свързване на отделните елементи при производството на металните скелети на многочленни метало-керамични дентални мостове и протезни конструкции. При втория процес се повишава грапавостта на металната повърхност чрез въздействие с лазер, което води до повишаване на адхезията между керамиката и сплавта при метало-керамичните протези или до повишаване биосъвместимостта на титановите импланти [Dikova T.D., et al. 2021; Dikova T.D., et al. 2019]. А с помощта на SLM процеса може да се произвеждат сложни детайли не само за метало-керамични дентални протези, но и за персонални импланти в лицево-челюстната хирургия от Ni-Cr, Co-Cr и Ti сплави [Dikova T., et al. 2015; Dzhendov D., et al. 2016; Dikova T., et al. 2018; Dolgov N.A., et al. 2016]. При термичната обработка с лазер се въздейства само върху отделни области от детайла, при което се променя структурата на повърхностния слой. Това води до повишаване на твърдостта и корозионната устойчивост, а от там и до износоустойчивостта [Shtarbakov V., et al. 2015; Stavrev D., et al. 2011; Dikova T., et al. 2015; Dikova T., et al. 2014; Atapek Ş.H., et al. 2016; Duran K., et al. 2018].

1.1. Класификация на лазерите

Лазерите в медицината могат да бъдат класифицирани според различни фактори. На фиг. 1-1 са представени някои от основните класификации.

Според вида на активната среда лазерите биват с течна и газова активна среда, твърдотелни, полупроводникови и влакнесто-оптични (фиг. 1-1). Течната активна среда може да бъде разтвор на органични бои като родамин, пиромин, трипафлавин или на рядкоземни елементи. При тях дължината на вълната на

лазерното лъчение може да се променя. Газовите лазери могат да бъдат с активна среда от газови молекули (СО₂ лазер), от неутрални атоми (хелий-неонов лазер), от йонизирани атоми (аргонов и криптонов лазер) или от метални пари (лазер с медни пари). За активна среда в твърдотелните лазери се използват твърди кристали като рубин и александрит или стъкла, обогатени с неодим. Типични примери са Nd:YAG (неодим-итриев алуминиев гранат) и Er:YAG (ербиев-итриев алуминиев гранат) лазери. Полупроводниковите лазери имат активна среда от полупроводник, най-често галиев арсенид. Типичен пример за този вид лазери се диодните лазери.



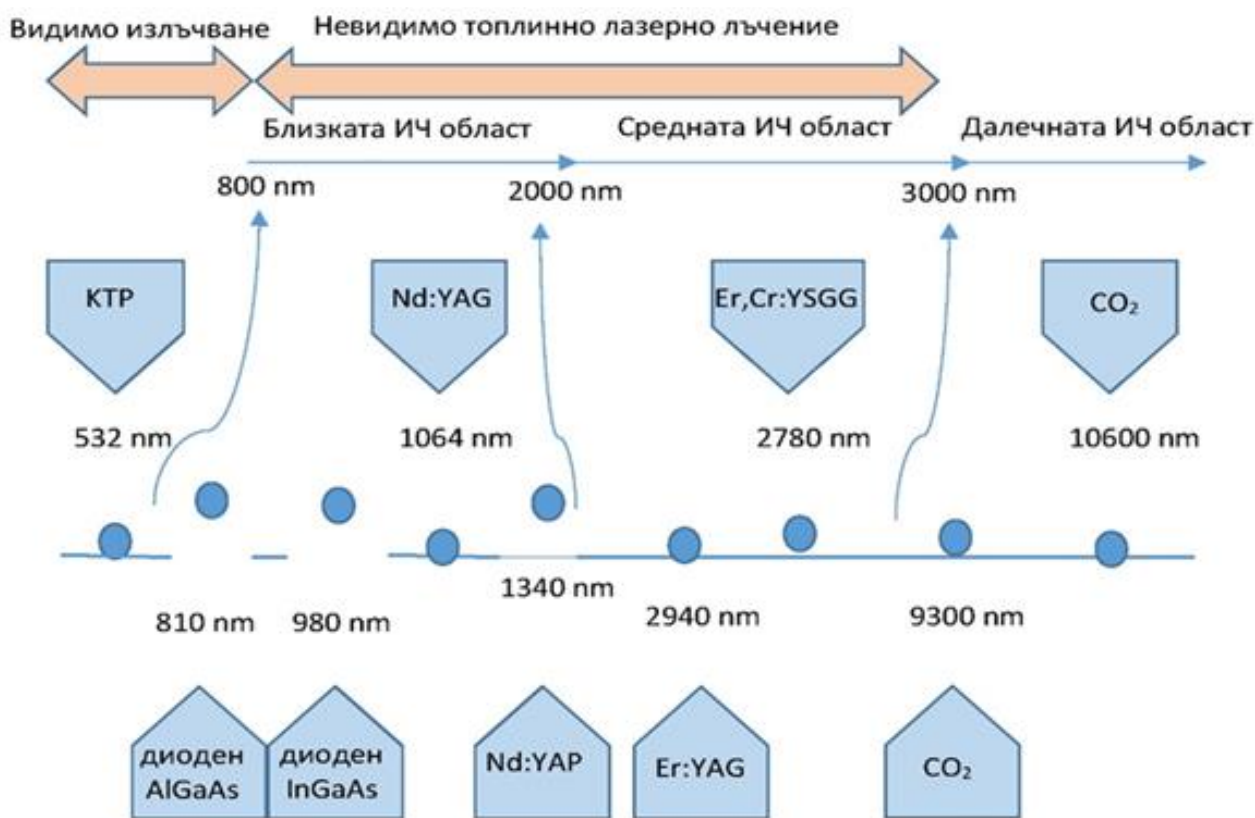
Фиг. 1-1 Класификация на лазерите според различни фактор.

Според спектралния диапазон на излъчване на светлина лазерите се разделят на работещи в ултравиолетовия регион, видимия и инфрачервения (фиг. 1-1). А според работния режим биват два вида - непрекъснати и импулсни. При непрекъснатите лазери излъчването и поглъщането са непрекъснати процеси, докато при тези, работещи в импулсен режим, се наблюдават периоди на възбуждане и излъчване с различна честота на повторение.

В зависимост от мощността лазерите са с ниска, висока и свърхвисока мощност (фиг. 1-1). За медицински и козметични приложения се използват

лазери с ниска мощност, докато за индустриалните приложения се използват високо мощни и свръх мощни лазери за рязане и заваряване на метали.

Според прецизността на насочване на лазерния лъч лазерите се разделят на: 1) едномодови, генериращи лъчение с висока прецизност в тесен спектрален диапазон; 2) многомодови лазери, генериращи лъч в широк спектрален диапазон с по-голямо разсейване, използвани повече в промишлеността, и 3) импулсни лазери с дължина на импулса от няколко пико- до няколко фемтосекунди, намиращи приложение за мултифотонна микроскопия, за лазерна хирургия и микрообработка на материали.



Фиг. 1-2 Класификация на най-често използваните лазери в денталната медицина според дължината на вълната на излъчване.

На фиг. 1-2 е представена класификация според дължината на вълната на най-често използваните лазери в денталната медицина [Tzanakakis E., et al. 2020; Lippert B.M., et al. 2003]. Излъчването на Er:YAG лазер (2940 nm), чиято дължина на вълната съвпада с пика на поглъщане на водата в ИЧ диапазон, се абсорбира

по-силно от хидроксилапатита в сравнение с това на CO₂ и Nd:YAG лазерите [Yamakawa S., et al. 2018]. Използван е при лечение на зъбни корени и пулпотомия [Kokuzawa C., et al. 2012; Wang J., et al. 2022]. Er,Cr:YSGG лазер (2780 nm) има подобни приложения и ограничения при използването му в денталната практика като Er:YAG лазера, тъй като принадлежат към една и съща група. Той има едно преимущество – при облъчване на зъбните тъкани се използва воден спрей, което не е свързано с генерирането на топлина, поради липса на триене [Fattah T., et al. 2013]. Nd:YAG лазерът е импулсен лазер с дължина на вълната около 1064 nm с ниска абсорбция във вода, с възможност за разсейване на енергията му и проникването ѝ в съседни тъкани [Aoki A., et al. 2004].

CO₂ газовият лазер (10600 nm) се използва широко в медицината и денталната медицина, защото може да контролира загубата на кръв при различни инвазивни интервенции или при директното затваряне на пулпа в денталната медицина [Suzuki M., et al. 2019]. Лесната абсорбция на лъчението му от зъбния емайл и дентина може да се счита като отрицателно, защото може да предизвика пукнатини по повърхността на зъбния емайл, а това да доведе до зараждане на микроорганизми, което от своя страна да доведе до възникване на кариеси [Luk K., et al. 2020].

Диодните лазери с дължини на вълните 810 nm / 980 nm са с ниска мощност. Поради сравнително голямата абсорбция на лъчението им от вода и голямата си оптична дивергенция основно се използват при лечение на коренови канали с цел елиминиране на микроорганизми в тях [Mathew T., et al. 2022; Genc Sen O., et al. 2019].

1.2. Механизъм на взаимодействие на лазерното лъчение с материалите и живите тъкани

Попадането на лазерното лъчение върху повърхности на дентални материали или върху живи тъкани от устната кухина е съпроводено с поглъщане на енергия. Количеството погълната енергия зависи от вида на материала и от

параметрите на лазерното лъчение - продължителност на импулса, дължина на вълната, честота на повторение, мощност [Cobb С.М., 2006].

Оптичните свойства на костите като класически композитни тъкани, изградени от хидроксилапатит, колаген и протеини определят взаимодействието на лазерното лъчение с веществото. Това взаимодействие зависи от водното и минерално съдържание, от плътността на тъканите, от пигментацията на зъбния емайл. Съществуват данни за различно въздействие на лазерите върху тъканите в устната кухина. Nd:YAG (1064 nm) и диодните (800 nm до 950 nm) лазери притежават по-ниски коефициенти на поглъщане във вода, но силно се адсорбират от пигментирани тъкани. Излъчването на Er,Cr:YSGG и Er:YAG (2780 nm и 2940 nm) силно се поглъща от хидроксилапатита в зъбите [Israel M., et al. 1997]. За постигане на добри резултати зъболекарят трябва да преценява за всеки пациент назначаваната терапия или извършване на съответната процедура.

По-различно е взаимодействието на лазерното лъчение с материали, използвани за направа на зъбни протези: единият от начините на взаимодействие е директно отстраняване на материал чрез лазерна аблация [Bulgakova N.M., et al. 2004; Jackson H.F., et al. 2011; Van der Wal R.L., et al. 1999], а вторият е извършване на контролирана повърхностна модификация на твърдите материали [Skoulas E., et al. 2021; Tsibidis G.D., et al. 2016], което води до повишаване на грапавостта и получаване на определена текстура на повърхността. При керамични и полимерни образци се наблюдава многофотонно поглъщане и нелинейни оптични процеси при попадане върху тях на лазерно лъчение с висок интензитет [Giuliano C., et al. 1967; Rethfeld B., et al. 2017].

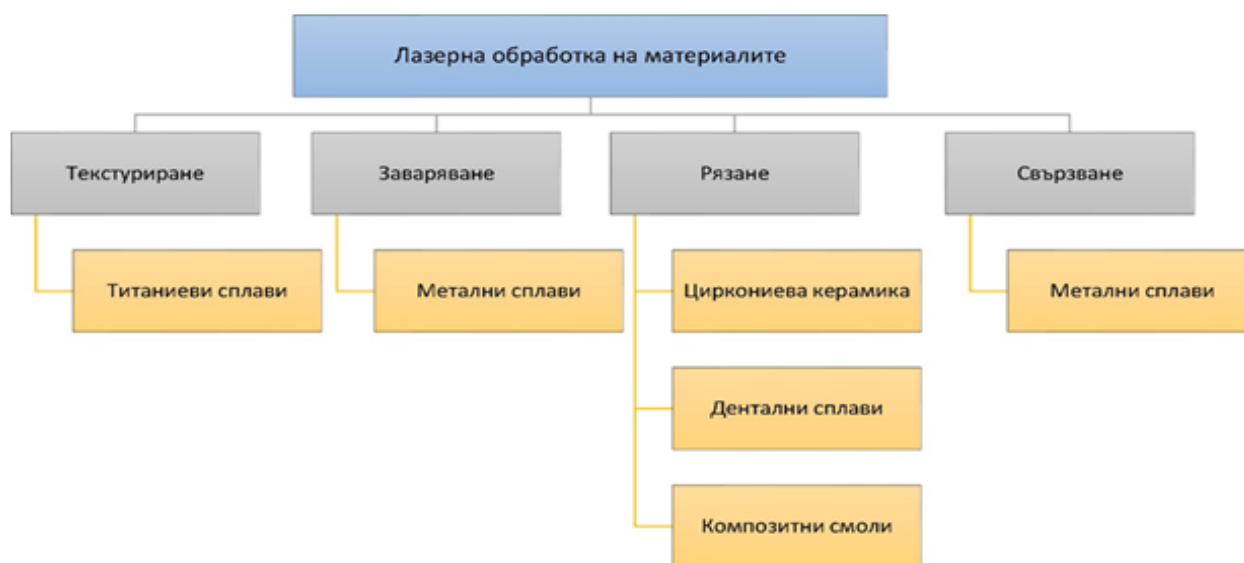
1.3. Приложение на лазерите в денталната медицина

Широките възможности на действие на лазерното лъчение позволяват то да се използва в две основни направления на денталната медицина. Първото е приложение на лазерните технологии за модификация на повърхностите на материалите с цел повишаване на техните свойства и изработване на персонализирани конструкции със сложна форма в имплантологията и

зъбопротезирането [Dikova T., et al. 2011]. Във второто направление се разработват технологии за по-ефективна и безболезнена диагностика и лечение на орални заболявания на меките и твърдите тъкани [Вој J., et al. 2011; Nazemisalman B., et al. 2015].

1.3.1. Приложение на лазерите за обработка на материали

На фиг. 1-3 са представени основните материали, използвани в стоматологията, и възможностите им за лазерна обработка [Perveen A., et al. 2018]. А фиг. 1-4 показва класификация на видовете лазери за обработка на различни материали в денталната практика [Majumdar J.D., et al. 2003].



Фиг. 1-3 Основни приложения на лазерите при обработка на материали в денталната медицина.

1.3.1.1. Лазерно рязане

При изработка на мостови конструкции се получават грешки в резултат на свиване на металните сплави в процеса на леене. За коригирането им се прилага лазерно срязване на определени места в конструкцията и последващо заваряване. Това се извършва с помощта на мощни лазери най-често въглеродни. Техниките, използвани обикновено, са лазерно рязане на принципа на топене, съпроводено с вътрешно производство на газ, или на база на изпаряване и химическо разграждане [Caiazza F., et al. 2005]. Предимствата на лазерното рязане са



Фиг. 1-4 Типове материали и видове лазери, използвани за обработката им.

голямата точност и бързина при изработка на конструкцията, липса на замърсяване, наличие на режещ ръб и изкривяване на образеца. За обработка на циркониева керамика са разработени специални мощни фемтосекундни лазери, повишаващи качеството и производителността на циркониеви конструкции [Bärsch N., et al. 2008]. Най-често за това се използват ербиеви (Er:YAG) и ербиево-хромови (Er,Cr:YSGG) лазери [Han J., et al. 2021].

1.3.1.2. Лазерно заваряване

Поради високата си мощност, насоченост и голяма плътност на енергията лазерното лъчение се използва за фино заваряване. Получените по този метод заваръчни шевове имат гладка повърхност, хомогенна микроструктура и малка деформация [Nazemisalman B., et al. 2015]. В денталната практика посочената технология се използва за обработка на метали като неръждаема стомана, титан, благородни и неблагородни сплави, керамични и полимерни материали. За получаване на качествени заваръчни шевове използването на по-дълги лазерни импулси е по-удачно, тъй като може да се загрее материалът до точката на

топене, без да се изпарява. За заваряване по повърхността се използват лазерни импулси с ниска мощност [Zhang L., 2012]. Лазерите, използвани за целта, са високо енергетични, от типа на Nd:YAG, диодни и фемтосекундни.

Лазерното заваряване при изработване на дентални конструкции има няколко предимства: прецизност, минимални загуби на обработвания материал и по-малък риск от дефекти поради минимално топлинно въздействие. Приложението на лазерното заваряване в зъботехниката е най-разнообразно - от ремонт на зъбни коронки и мостове до възстановяване на зъбни импланти, репаратура на протези и фиксация на ортодонтски елементи.

Направени са много проучвания върху ефекта на лазерно заваряване за различни стоматологични сплави, анализирани са механичните свойства на материалите, диаметъра на заваръчното петно и дълбочината на проникване, както и устойчивостта на корозия на заваръчния шев [Nazemisalman B., et al. 2015]. Обработката на златни сплави с Nd:YAG лазер води до лоша термична абсорбция. С цел намаляване отражателната способност на този вид материал преди заваряване се предлага използване на черен маркер, повишена големина на тока и намален диаметър на петното [Chai T., et al. 1998].

Установено е повишаване на якостта на заваръчния шев в процеса на стареене. Двойно заварените златни сплави демонстрират увеличена якост в сравнение с единично заварените. Направено е проучване от Goldman et al [Goldman L., et al. 1987] за възможността за замяна на запояването на фиксирана частична протеза с лазерно заваряване при потенциално използване на CO₂ и Nd:YAG лазери. Bertrand et al [Bertrand C., et al. 2001] изследват лазерното заваряване (Nd:YAG лазер) на Ni-Cr-Mo и Cr-Co-Mo сплави и доказват, че Co-Cr сплав показва отлична заваряемост, а Ni-Cr - лоша, причинена вероятно от високото количество бор и въглерод. Iwasaki et al [Iwasaki K., et al. 2004] изследват заварките на дентални сплави Ag-Pd-Au, Au-Pt-Ag и Ti с Nd:YAG с импулсен лазер и доказват повишена твърдост в зоната на заваряване и по-ниска якост. Santos et al. [Santos M., et al. 2003] изследват зъбни импланти от лазерно заварени Ag-Pd-Au-Cu сплави и като резултат доказват изключителна

устойчивост на корозия в областта на зоната на заваряване в сравнение с неблагородни метали в симулирана среда на устната кухина.

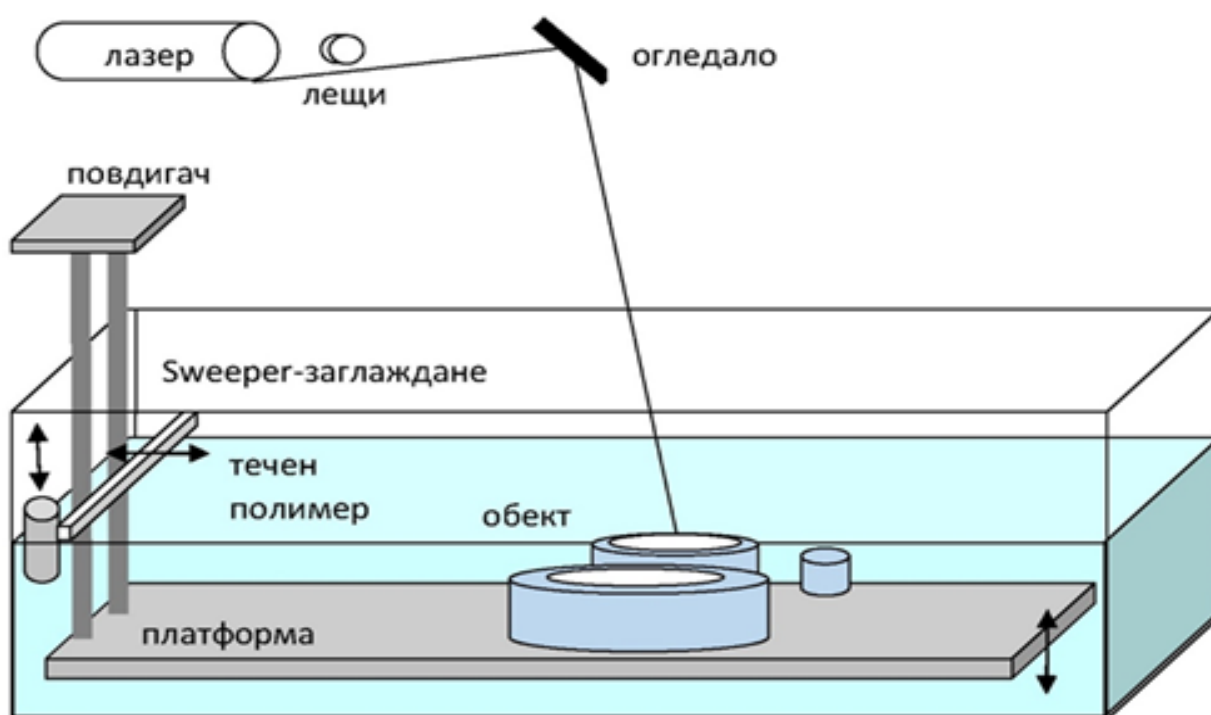
1.3.1.3. Адитивни технологии

Производството на детайли чрез адитивни технологии или по-известни като 3D печат се осъществява от CAD/CAM системи по предварително проектиран 3D виртуален модел. Виртуалният модел се генерира от CAD модула, а изработването на конструкцията става от CAM модула, който реално представлява машината за производство. При адитивните технологии самото производство на детайлите се осъществява чрез добавяне на материал [Dikova T., et al. 2015; Dikova T., et al. 2018]. Практически може да се използват цялата гама познати материали – полимери, керамики, метали и сплави. При адитивните технологии, материалът е във вид на слой прах или течност, който се свързва към предходния слой посредством полимеризация, стопяване или слепване чрез различни процеси. Основните адитивни технологии понастоящем включват: стереолитография (SLA), селективното лазерно синтероване (СЛС), селективно лазерно стопяване (SLM), изработка на обекти чрез напластяване на материал (fused deposition modeling (FDM)) и мастилено-струен печат (ink-jet printing (IJP)). [Dikova T., et al. 2011; Ataee A., et al. 2017; Averyanova M., et al. 2011; Barazanchi A., et al. 2017; Torabi K., et al. 2015; Van Noort R., 2012]. Лазери се използват в три от изброените процеси: стереолитография с лазер и селективното лазерно синтероване/стопяване. Приложението на горепосочените методи позволява да се получат конструкции, приложими в различни области на денталната медицина като метални скелети за дентални протези, персонализирани импланти в лицево-челюстната хирургия, водачи за импланти, пластмасови модели за отливане на метални скелети и др. [Bagis B., 2013; Chen H., et al. 2015; Cosmin D.I.C.S., 2012; Dobrzański L.A., et al. 2013; Dobrzański L.A., 2016; Dobrzański L.A., et al. 2015; Dobrzański L.A., et al. 2015; Dobrzański L.A., 2014; Jardini A.L., et al. 2014; Jevremovic D., et al. 2012]. Получените сложни

обекти могат да са от един и същи или различен материал, като тяхното производство е бързо и лесно управляемо.

- *Стереолитография с лазер*

При процеса на стереолитография се работи с фотополимеризиращи пластмаси и композити на основата на полиметилметакрилат (ПММА). При голяма част от 3D принтерите за източник на светлина се използва лазерен лъч като се работи чрез обхождане на площта (фиг. 1-5).



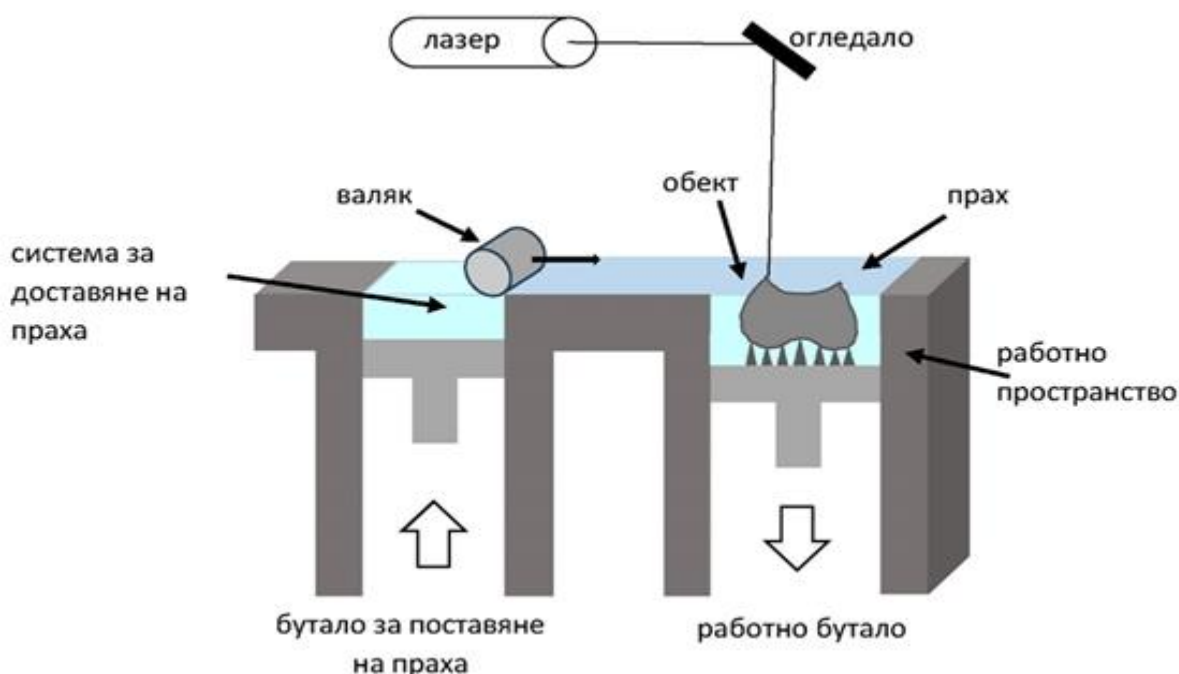
Фиг. 1-5 Схема на метода на лазерна стереолитография (SLA) [Dikova T, et al. 2011].

Изхождайки от вида на материалите, в денталната медицина тази технология намира приложение за производство на: модели, които да заместват гипсовите в протетичната дентална медицина и ортодонтията; индивидуални отпечатъчни лъжици и основи на протези; хирургични водачи за импланти; временни коронки и мостове, както и модели за отливане на дентални

конструкции от метали и сплави [Dikova T., et al. 2015; Barazanchi A., et al. 2017; Torabi K., et al. 2015; Van Noort R., 2012].

- *Селективно лазерно стопяване*

Технологията на селективното лазерно стопяване използва високата концентрация на енергия от лазерния лъч, за да се стопят и слоят метални прахове в тримерни обекти. При сканирането металният прах (фиг. 1-6) поглъща голямо количество енергия от лазерното лъчение и това води до повишаване на температурата над точката на топене на метала. При движението на лазерния лъч по повърхността температурата бързо се понижава и това води до образуване на добра спойка между различните слоеве. SLM се използва за изработка на дентални импланти, коронки, мостове и други метални конструкции, като изработените сложни детайли са с висока механична якост [Dikova T., et al. 2015; Dzhendov D., et al. 2016; Dikova T., et al. 2018].



Фиг. 1-6 Схема на процес на изборително стопяване с лазер.

Получените чрез този процес висококачествени детайли за денталната медицина притежават свойства, които се определят от мощността на лазерния лъч, скоростта на сканиране, плътността на енергията на лъчението, разликата в

скоростите на охлаждане в близост и на разстояние от зоната на топене, предизвикано от лазерното лъчение и др. [Liu S., et al. 2023].

1.3.2. Приложение на лазерите за диагностика и лечение

1.3.2.1. Диагностични приложения

Аргоновият и диодният лазери намират приложения при диагностика на зъбен кариес. Диодните лазери се използват за откриване на зъбен камък и за доплерова флоуриметрия на пулпния кръвоток [Mittal N., et al. 2020]. Диодните лазери намират приложение и при оперативна намеса за корекция на венците, като осигуряват безболезнени и безкръвни процедури, а също така и бързо възстановяване и по-скорошно зарастване на раните. Горепосочените лазери са ефективни при лечение на орален афтозен стоматит [Sarver D.M., 2005]. При тяхното приложение се наблюдава както намаляване на болката, така и намаляване на размера на раните в устната кухина. Препоръчваните параметри на лазерното лъчение са дължина на вълната 810 nm и мощност до 1 MW [Aggarwal H., et al. 2014].

1.3.2.2. Клинични приложения

Ербиевият лазер е с добра ефективност при премахване на кариеси, без да се уврежда пулпната тъкан както е при рубинения [Verma S.K., et al. 2012]. Използва се за аблация и отстраняване на твърди тъкани при кореново лечение [Wang J., et al. 2022] Посоченият лазер е високоефективен, като се използва голяма част от енергията на лъчението за лечебната процедура, а много малка част се трансформира в топлинни загуби. Използването на високо ефективни лазери намалява риска от топлинни увреждания на околните зъбен и тъканен материал, подобрява прецизността и безопасността при извършване на инвазивни лечебни процедури, намалява болката и дискомфорта на пациента, спомага за бързото му възстановяване след извършване на процедурата. Въпреки това е необходим контрол на енергията на лазерния импулс и честотата на

повторения на процедурите, за да се избегнат пукнатини в зъбния емайл [Bader C., et al. 2006].

Двата вида - CO₂ и Nd:YAG лазери са мощни, често използвани в денталната практика. Първият от тях се използва за бързо отстраняване на меки тъкани, намиращи се на малка дълбочина, тъй като е известно, че той може да контролира кръвоизливи и за затваряне на пулпа, но поради това, че силно се поглъща лъчението му от вода, трябва да се използва внимателно поради възможност за получаване на пукнатини в зъбния емайл [Suzuki M., et al. 2019; Luk K., et al. 2020]. Nd:YAG лазер е ефективен при хирургично рязане и коагулация на меки тъкани [Verma S.K., et al. 2012].

Nd:YAP лазер се използва в импулсен режим с цел избягване на термичния ефект върху околни тъкани. Ефективен е при премахване на петна [Liu T., et al. 2019; Gu Y., et al. 2017], както и за пренос на енергия в извити зъбни канали [Namour A., et al. 2016].

Диодните лазери намират приложение за естетично реконструиране на венците, за премахване на възпаления и удължаване на короната на зъба. Лазерите намират приложение и в low-level laser therapy. Тук лазерното лъчение се използва с цел терапевтично ускорено зарастване на рани, намаляване на възпаление и отоци [Convissar R.A., 2016; Convissar R.A., et al. 2022].

Лазерът може да помогне за оформянето на кореновия канал, като се намали рискът от инфекция по време на лечението. За целта той се използва за изпаряване на водата от твърдата зъбна тъкан и аблация на повърхностната тъкан в канала. Доказано е, че използването на Er:YAG лазер намалява риска от коренови фрактури [Kokuzawa C., et al. 2012], както и осигурява по-добра ефективност при почистване на стените на канала [Samiei M., et al. 2014]

Er:CrYSGG и Er:YAG лазери все по-успешно се използват за ефикасно, безопасно и контролируемо отстраняване на фасети на зъби [Spitz S.D., 2008; Broome P.J., 2007]. Разлепването на фасета без увреждане на зъбната структура при разстояние между крайника на лазера и зъбната структура 2 mm отнема до 10 секунди [Van As G., 2012; Bajunaid S.O., 2017].

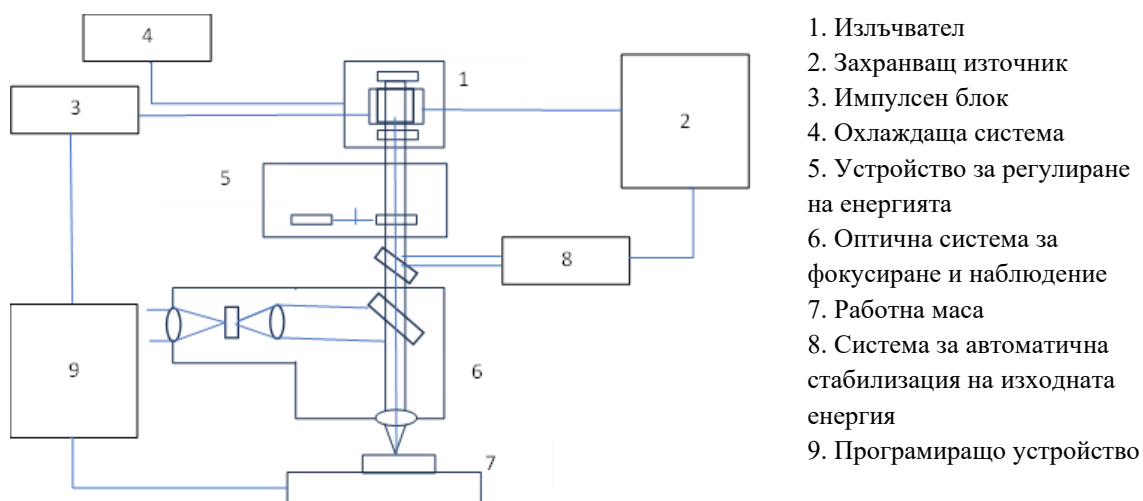
Друг тип често използвани лазери в денталната медицина са кратко импулсните, генериращи импулси в областта на пикосекундия и фемтосекундия интервал. Поради високата си прецизност и възможност за контролиране на лазерното излъчване са подходящи за микрообработка на материали, както и за лазерна хирургия. Наносекундните импулсни лазери са способни да съхраняват и освобождават енергия много бързо в порядъка на наносекунди. Тяхната мощност може да достигне до десетки киловати, което позволява използването им при аблация на различни материали [Jokanović V.R., et al. 2020]. Друг вид импулсни лазери са фемтосекундните лазери, работещи в широк спектрален диапазон, генериращи импулси с голям интензитет и набор от честоти. Тези свръх бързи импулси са полезни поради високата си пикова мощност за разработка на техники за многофотонно възбуждане, удобни за получаване на триизмерен образ на жива тъкан [Steinmeyer G., 2020]. Използват се също за прецизна микрообработка на материали - изрязване, свързване и обработка на фини детайли.

1.4. Физико-химични процеси в зоната на обработване с лазер

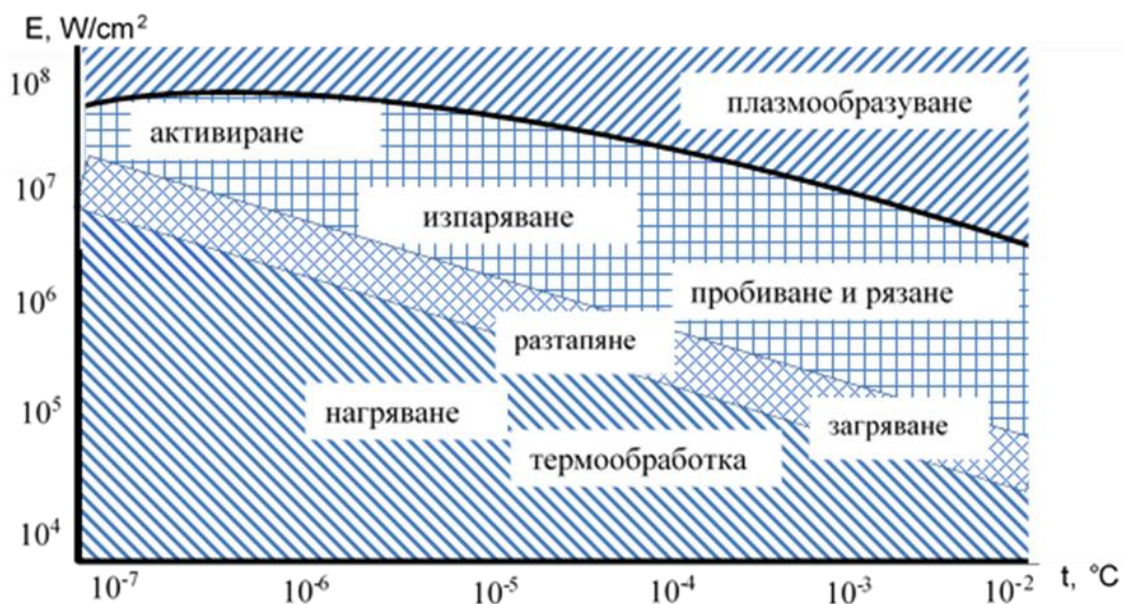
За концентрирани енергийни потоци е прието да се смятат тези, чиято концентрация на енергия надхвърля 10^3 W/cm^2 . За получаване на такива потоци с плътности на мощността по-големи от 10^3 W/cm^2 , в сегашния момент се използват плазмени, лазерни и електронно-лъчеви източници. Най-широко използвани са лазерните източници, поради бързото усвояване на производството им в промишлеността и възможността за сравнително просто и надеждно регулиране на технологичните параметри на излъчването.

При лазерна обработка на материали електромагнитното излъчване, което се генерира от оптичния квантов генератор, наречен лазер, се формира с фокусираща оптична система и се концентрира върху обработвания детайл (фиг. 1-7). При това става нагряване, топене, изпарение или взривно разрушаване на материала. В зависимост от температурата, която се развива на повърхността на материала, са възможни различни варианти на посочените процеси и

следователно - различни видове лазерна обработка (фиг. 1-8) [Григорянц А.Т., 1989].



Фиг. 1-7 Схема на машина за обработка с лазер.



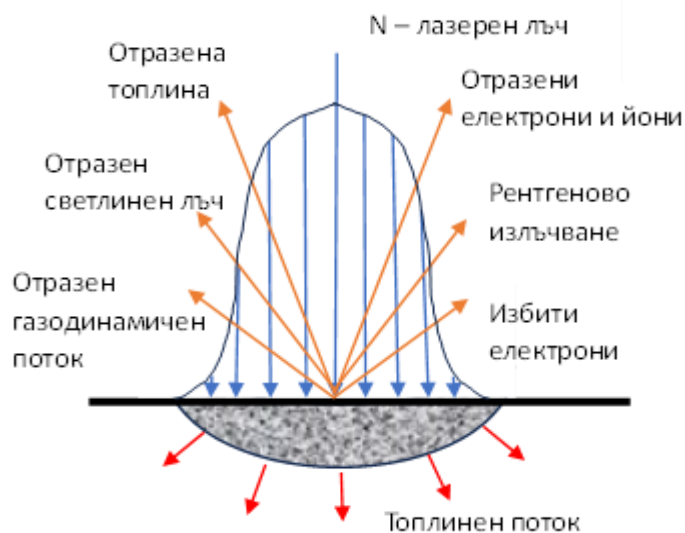
Фиг. 1-8 Диаграма на процесите при различни видове лазерно въздействие на повърхността.

Лазерното излъчване притежава уникални свойства, позволява върху обработвания материал да се концентрира огромна енергия при плътност на мощността до 10⁷ W/cm² (фиг. 1-8). При това енергията на излъчване може да се предаде на материала безконтактно, бързо и точно дозирано. Локалността на

топлинния процес, протичащ в повърхностния слой при такива условия на облъчване осигурява високи скорости на нагряване и охлаждане. При традиционните методи на термична обработка такива скорости са недостижими. Тези особености на топлинните процеси обуславят широките възможности на лазера за термична обработка на детайли и инструменти.

1.4.1. Въздействие на лазерното лъчение върху повърхността на материала

Мощността, в частност топлинната мощност, по сечението на лазерния лъч е нехомогенно разпределена (фиг. 1-9). Петното на контакта на лъча с обработваемата повърхност е кръг с определен радиус, който зависи от разстоянието до фокуса. При лазер с непрекъснато действие, въздействието на лазерния поток върху повърхността може да се счита с постоянна мощност.



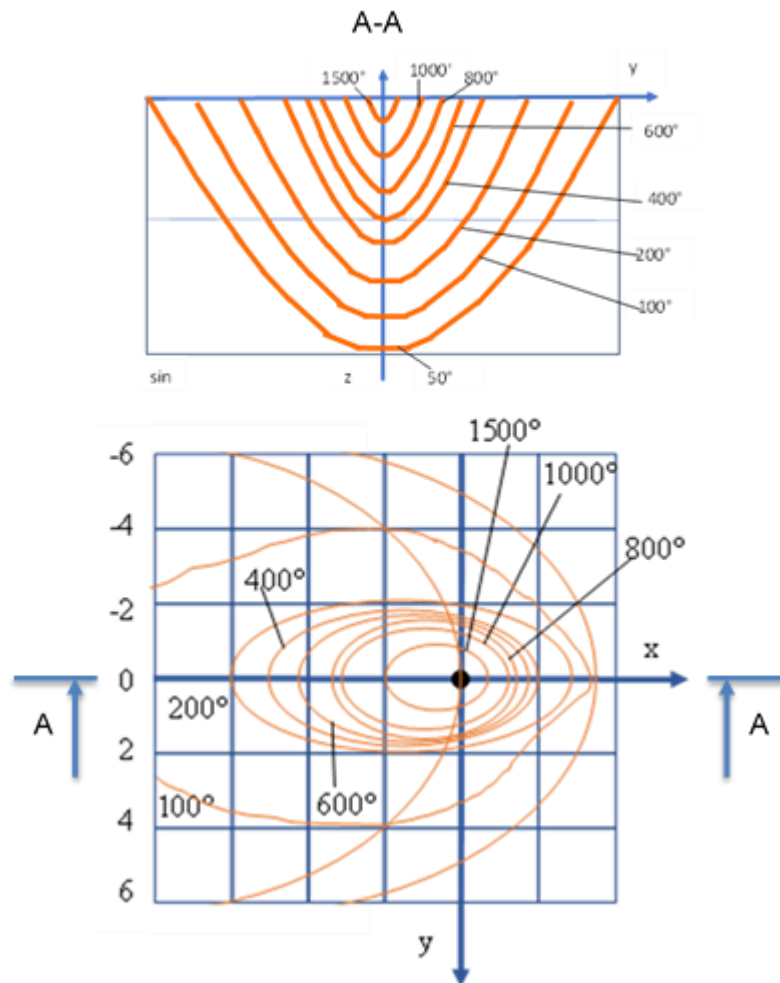
Фиг. 1-9 Схема на взаимодействието на концентриран енергиен поток с материала.

Сложното взаимодействие с повърхността на обработване, свързано с отражението на различните съставки на енергийния поток (фиг. 1-9), може с известна доза приближение да се отрази с един интеграционен коефициент на полезно действие.

$$\eta = \frac{N}{N_d}, \quad (1)$$

където: N - ефективна мощност на потока; N_L - изходна мощност на лазера.

Най-важният фактор от въздействието на лазерния лъч върху обекта е преобразуването на енергията му в топлина и нейното разпространение чрез интензивен топлинен поток в дълбочина на материала (фиг. 1-10).



Фиг. 1-10 Разпространение на топлината в материала (по дълбочина - изотерми в равнината yOz и по повърхността - изотерми в равнината xOy).

Възможността за концентрация на енергията в определена точка на повърхността създава реални възможности за промени в агрегатното състояние - поява на течна фаза под формата на локална ванна. За да се получи стопяване на повърхността, е необходимо плътността на мощността на въздействие N_S да премине определена критична стойност. Мощността на въздействие, необходима

за стопяване, е пропорционална на скоростта на движение на лазерния лъч по обработваемата повърхност и обемната топлемкост на материала.

Въздействието на лазерното излъчване върху материала с плътности на мощността, водещи до стопяване на метала, формира на обработваната повърхност стопена зона, обемът на която с течение на времето се увеличава. Формата на стопената област, наречена вана на стопяване, с течение на въздействието с лазерния лъч непрекъснато се променя. В зависимост от свойствата на обработваемия материал, енергетичните и пространствено-временни характеристики на лазерния лъч границата, разделяща твърдата и течната фаза, се премества с различна скорост. На повърхността могат да възникват както тънки разтопени слоеве при относително малки плътности на мощността, така и дълбоко разтопяване, при което отношението на дълбочина на разтопяване към диаметъра може да бъде много по-голяма от единица. Образуването на разтопена вана при въздействие с лазер протича при специфични условия, което обуславя най-висока температура във ваната да се развива в нейните горни слоеве.

В условие на въздействие с лазерен лъч, когато температурният градиент в стопилката е ориентиран в направление на силата на тежестта, се възбужда конвекция в стопилката. Това става под действие на реактивното налягане на изпаренията (нееднородно разпределени по повърхността) и води до неравномерно деформиране на стопилката. Обикновено в центъра на ваната деформацията на стопилката е по-голяма отколкото в краищата. Промяната на формата на стопената вана при въздействие с лазер оказва съществено влияние на окончателните геометрични характеристики, преразпределението на примесите в сплавта и появата на дефекти в термообработената зона.

Формата на ваната на стопилката зависи от ред фактори: плътност на потока, физичните свойства на стопилката, включително топлофизичните коефициенти, температурите на топене и изпарение, вискозитета, плътността, повърхностните сили. Движението на стопилката във ваната под действието на указаните причини може да има както ламинарен, така и турбулентен характер. Установено

е, че в повечето практически случаи при обработване на материалите с лазер движението на стопилката има турбулентен характер.

1.4.2. Параметри на лазерното въздействие.

Главните параметри на въздействието са:

- Ефективна мощност на въздействие

$$N = N_{\text{л}} \cdot \eta, [\text{W}] \quad (2)$$

където: $N_{\text{л}}$ - мощност на лазерния източник, [W]; η - коефициент на полезно действие отчитащ ефективността на използване на енергията на източника.

- Енергия на лазерния лъч

$$E = N \cdot \tau, [\text{J}] \quad (3)$$

където: τ - време за въздействие, [s]; N – ефективна мощност на въздействие, [W].

- Площ на петното на въздействие

$$S = \frac{\pi \cdot d^2}{4}, [\text{cm}^2] \quad (4)$$

където d - диаметър на петното на въздействие, [cm].

- Време на въздействие

$$\tau = \frac{d}{v}, [\text{s}] \quad (5)$$

където v е скорост на движение на източника по повърхността, [cm/s]; d - диаметър на петното на въздействие, [cm].

- Плътност на мощността на въздействие

$$N_S = \frac{N}{S}, \left[\frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right] \quad (6)$$

където N – ефективна мощност на въздействие, [W]; S - Площ на петното на въздействие, [cm²].

- Плътност на енергията на въздействие

$$E_S = N_S \cdot \tau, \left[\frac{\text{J}}{\text{cm}^2} \right] \quad (7)$$

където: N_S – Плътност на мощността на въздействие, $[W/cm^2]$; τ - време за въздействие, $[s]$.

- Специфична обемна енергия

$$E_v = \frac{N_S}{v}, \left[\frac{J}{cm^3} \right] \quad (8)$$

където: N_S – Плътност на мощността на въздействие, $[W/cm^2]$; v е скорост на движение на източника по повърхността, $[cm/s]$.

Нагриването на материала с лазерен лъч се определя от плътността на поглъщаната мощност, т.е. зависи от коефициента на поглъщане на дадения материал при дадена дължина на вълната. Технологично най-перспективни са газовите лазери с въглероден диоксид, при които дължината на вълната е $10,6 \mu m$. За тази дължина на вълната, коефициентът на поглъщане на полирани повърхности съставя няколко процента (5% за Fe). За увеличаване на коефициента на поглъщане се прилагат най-различни покрития, в качеството на които се използват сажди, манганов фосфат или цинков фосфат.

2. Неръждаеми стомани за биомедицински приложения

Около 80% от всички материали, които се използват за импланти, са биомедицински сплави, като с най-дълга история в това отношение са неръждаемите стомани [Yan X., et al. 2022]. Те представляват желязо-въглеродни сплави, които съдържат минимум 10,5% хром (Cr). В състава им могат да присъстват и легиращи елементи, като никел (Ni), молибден (Mo), манган (Mn), титан (Ti) и др. (таблица 1-1). Успехът на неръждаемите стомани се дължи на тяхната устойчивост на обща корозия в много среди, благодарение на тънкия, плътен и самовъзстановяващ се богат на хромов оксид слой, който се образува върху повърхността на стоманата в присъствието на кислород [Borgioli F., 2022]. Високата корозионна устойчивост, в комбинация с добри механични свойства, е в основата на широкото приложение на неръждаемите стомани в относително агресивни среди [Yan X., et al. 2022; Borgioli F., 2022; Wang L., et al. 2021; Srinivasan N., 2021; Ko G., et al. 2021].

Таблица 1-1

Състав на хром-никеловите аустенитни неръждаеми стомани [Voort, G.F.V., et al., 2004].

Тип	Обозначение	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Други
304	S30400	0.08	2.00	1.00	-20.0	-10.5	0.045	0.03	...
304H	S30409	0.04-0.10	2.00	1.00	18.0-20.0	8.0-10.5	0.045	0.03	...
304L	S30403	0.03	2.00	1.00	-20.0	-12.0	0.045	0.03	...
304LN	S30453	0.03	2.00	1.00	18.0-20.0	8.0-12.0	0.045	0.03	0.10-0.16 N
302Cu	S30430	0.08	2.00	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.045	0.03	3.0-4.0 Cu
304N	S30451	0.08	2.00	1.00	18.0-20.0	8.0-10.5	0.045	0.03	0.10-0.16 N
305	S30500	0.12	2.00	1.00	17.0-19.0	10.5-13.0	0.045	0.03	...
308	S30800	0.08	2.00	1.00	19.0-21.0	10.0-12.0	0.045	0.03	...
309	S30900	0.20	2.00	1.00	22.0-24.0	12.0-15.0	0.045	0.03	...
309S	S30908	0.08	2.00	1.00	22.0-24.0	12.0-15.0	0.045	0.03	...
310	S31000	0.25	2.00	1.50	24.0-26.0	19.0-22.0	0.045	0.03	...
310S	S31008	0.08	2.00	1.50	24.0-26.0	19.0-22.0	0.045	0.03	...
314	S31400	0.25	2.00	1.5-3.0	23.0-26.0	19.0-22.0	0.045	0.03	...
316	S31600	0.08	2.00	1.00	-18.0	-14.0	0.045	0.03	-3.0 Mo
316F	S31620	0.08	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.20	0.10 min	1.75-2.5 Mo
316H	S31609	0.04-0.10	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo
316L	S31603	0.03	2.00	1.00	-18.0	-14.0	0.045	0.03	-3.0 Mo
316LN	S31653	0.03	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo; 0.10-0.16 N
316N	S31651	0.08	2.00	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo; 0.10-0.16 N
317	S31700	0.08	2.00	1.00	18.0-20.0	11.0-15.0	0.045	0.03	3.0-4.0 Mo
317L	S31703	0.03	2.00	1.00	18.0-20.0	11.0-15.0	0.045	0.03	3.0-4.0 Mo
321	S32100	0.08	2.00	1.00	-19.0	-12.0	0.045	0.03	5 X %C min Ti
321H	S32109	0.04-0.10	2.00	1.00	17.0-19.0	9.0-12.0	0.045	0.03	5 X %C min Ti

2.1. Видове неръждаеми стомани

Стоманата е сплав от желязо с въглерод до 2,1% и други елементи. В зависимост от количеството въглерод съществуват три типа стомани [Дикова Ц., 2014]:

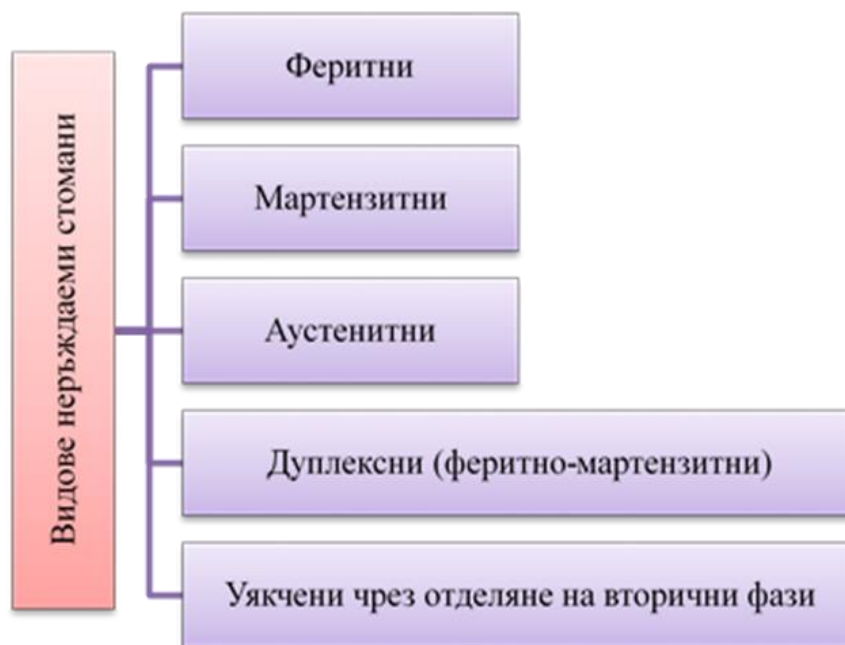
- подевтектоидни стомани - 0,008-0,83 % C;
- евтектоидна стомана - 0,8 % C;
- надевтектоидни стомани - 0,83-2 % C.

В системата желязо - въглерод (Fe-C) желязото и въглеродът могат да съществуват под формата на химичното съединение железен карбид Fe_3C или като твърд разтвор на вместване, в който атомите на въглерода се разполагат между атомите на желязото в кристалната решетка. Поради полиморфните модификации на желязото в процеса на кристализация и при термични обработки се наблюдават следните структурни видове (фази) между желязото и въглерода [Дикова Ц., 2014].

- Ферит - твърд разтвор на въглерод в α -Fe, характеризиращ се с обемно-центрирана кубична решетка. Това е корозионно неустойчива, мека и пластична фаза.
- Аустенит - твърд разтвор на въглерод с γ -Fe, характеризиращ се с стенно-центрирана кубична решетка, която определя неговата висока корозионна устойчивост. Това е пластична фаза, която съществува в температурния интервал 908-1392°C.
- Циментит - много твърд и крехък карбид от типа Fe_3C .
- Перлит - механична смес от ферит и циментит, която се получава при разпадане на аустенита при 723°C и съществува до стайна температура.

Неръждаемите стомани се класифицират според тяхната микроструктура в пет групи: феритни, мартензитни, аустенитни, дуплексни (феритно-аустенитни) и неръждаеми стомани, уякчени чрез отделяне на вторични фази (фиг. 1-11) [Borgioli F., 2022; Chen Q., et al. 2015].

Феритните неръждаеми стомани обикновено съдържат Cr в диапазона от 10,5–30 % и C до 0,2 %. В състава им присъства и Ni в минимални количества. Те са феромагнитни, имат добра пластичност и са силно устойчиви на корозионно напукване под напрежение [Borgioli F., 2022; Chen Q., et al. 2015].



Фиг. 1-11 Видове неръждаеми стомани според микроструктурата.

Мартензитните неръждаеми стомани се характеризират с балансирано съдържание на Cr и C, което позволява трансформацията от аустенитна структура в мартензитна да се осъществява чрез закаляване. Обикновено съдържанието на Cr е в диапазона от 10,5-18 %, докато съдържанието на C може да надвишава 1,2 %. Тези стомани се отличават с висока якост и твърдост. Устойчивостта им на корозия е по-ниска в сравнение с аустенитните и феритните [Borgioli F., 2022; Chen Q., et al. 2015].

Аустенитните неръждаеми стомани имат високо съдържание на химични елементи, като Ni, Mn и N, които стабилизират аустенитната структура. Тези стомани са немагнитни, проявяват отлична устойчивост на корозия, лесно се формоват и заваряват и могат да се използват в широки температурни интервали [Borgioli F., 2022; Chen Q., et al. 2015; Eliaz N., 2019].

Дуплексните неръждаеми стомани се характеризират с микроструктура, съдържаща както ферит, така и аустенит. Количеството на всяка фаза е функция от съдържанието на Cr и Ni и на термичната обработка. Тези стомани имат устойчивост на корозия, сравнима с тази на аустенитните неръждаеми стомани със сходно съдържание на легиращи елементи, но имат по-висока граница на

провлачване и повишена устойчивост на корозионно напукване под напрежение, както и на корозионна умора [Borgioli F., 2022; Chen Q., et al. 2015].

Неръждаемите стомани, уячени чрез отделяне на вторични фази, освен Cr и Ni съдържат и легиращи елементи като Cu, Al и Ti, които спомагат за повишаване на твърдостта при стареене. След отгряване те могат да притежават мартензитни, аустенитни и полуаустенитни структури. По време на последваща термична обработка полуаустенитните стомани се трансформират в мартензитни. Формирането на преципитати определя тяхната висока якост и добрата корозионна устойчивост [Borgioli F., 2022].

2.2. Аустенитни неръждаеми стомани

От голямото многообразие неръждаеми стомани с различен състав, структура и свойства най-широко приложение за биомедицински цели намират тези с аустенитна микроструктура. Аустенитните неръждаеми стомани са подходящи за дентални цели поради високата си корозионна устойчивост, немагнитни свойства и лесна обработваемост.

Те представляват подевтектоидни сплави на желязо и въглерод с хром Cr никел Ni и други легиращи елементи - титан Ti, молибден Mo, тантал Ta (таблица 1-1). Добрите механични свойства и високата корозионна устойчивост се дължат на влиянието на различните легиращи елементи. Въглеродът повишава твърдостта, но понижава корозионната устойчивост, затова в аустенитните стомани той трябва да бъде в минимално количество. Хромът Cr повишава корозионната устойчивост. В присъствие на никел Ni хромът Cr трябва да е минимум 18 % за съществуване на аустенитна структура до стайна температура. Никелът Ni подобрява ковкостта и стабилизира аустенитната структура [Дикова Ц., 2014].

Неръждаемата аустенитна стомана съдържа от 12 % до 30 % Cr. Корозионната устойчивост се дължи освен на еднофазната ѝ аустенитна структура и на пасивиращият ефект на хрома. Когато тази стомана е изложена на оксидираща атмосфера, по повърхността ѝ се образува тънък слой от Cr₂O₃. Този

слой се явява бариера за по-нататъшното проникване на кислорода и другите елементи от корозионната среда към повърхността, лежаща под него. По този начин предпазва конструкцията от по-нататъшно развитие на корозионния процес [Дикова Ц., 2014].

Следователно, аустенитната финозърнеста структура на неръждаемата стомана е най-благоприятна за денталната практика. Тя е немагнитна и корозионноустойчива, но е нестабилна. При бавно охлаждане или механично обработване се разпада до ферито-перлитна структура. Новополучената хетерогенна структура е с по-висока твърдост, лесно корозира и се привлича от магнит. Аустенитната структура може да се възстанови чрез допълнителна термична обработка, наречена “аустенитизация”.

Аустенитизацията се извършва чрез: 1) нагриване на конструкцията до температура 1000 - 1150°C за 10 - 20 минути, при което феритът и перлитът отново се превръщат в аустенит; 2) Бързо охлаждане чрез потапяне във вода, за да се фиксира аустенитната структура. В резултат аустенитната структура се възстановява в цялата конструкция, стоманата става по-пластична и корозионно устойчива. Следователно окончателната аустенитизация на денталните конструкции трябва да се извърши чрез механичната обработка.

В денталната медицина неръждаема стомана е използвана за първи път през 1920 година. През 1924 година е въведена високо легираната хром-никелова стомана 18/8. Аустенитните стомани се използват предимно за ортодонтски телове, ендодонтски инструменти и импланти. Тези стомани са предпочитани за дентални цели поради отличната комбинация от свойства, които притежават: висока пластичност и възможност да претърпяват пластична деформация, без да се разрушават; уякчаване след обработване чрез пластична деформация; добра заваряемост [Дикова Ц., 2014].

Литературният преглед показва, че през последните години в медицината и в денталната медицина основно се прилага аустенитната неръждаема стомана AISI 316L. Тя представлява хром-никелова неръждаема стомана, като символът L (от Low) я определя като нисковъглеродна. Пониженото съдържание на

въглерод ограничава образуването на хромни карбиди, което допълнително подобрява корозионната устойчивост на крайните изделия. Други аустенитни неръждаеми стомани, които намират биомедицинско приложение са AISI 304, AISI 321 и AISI 304L [Дикова Ц., 2014].

Неръждаемите стомани намират широко приложение в общата и дентална медицина за производство на био-медицински изделия, оборудване, хирургични и дентални инструменти, както и на помощни средства. Високата якост и добрите им корозионни показатели във физиологични среди ги правят предпочитани материали за изработка на различни ортопедични импланти, винтове, щифтове, телове, сърдечносъдови стентове, части за сърдечни клапи, коронарни стентове и др. В денталната медицина най-често се използват аустенитните неръждаеми стомани, като от тях се изработват дентални импланти, щамповани коронки и основи на зъбни мостове в близкото минало, ортодонтски куки и апарати и други основни и помощни изделия [Chen Q., et al. 2015; Manam N., et al. 2017].

2.3. Микроструктура на аустенитни неръждаеми стомани след лазерно въздействие.

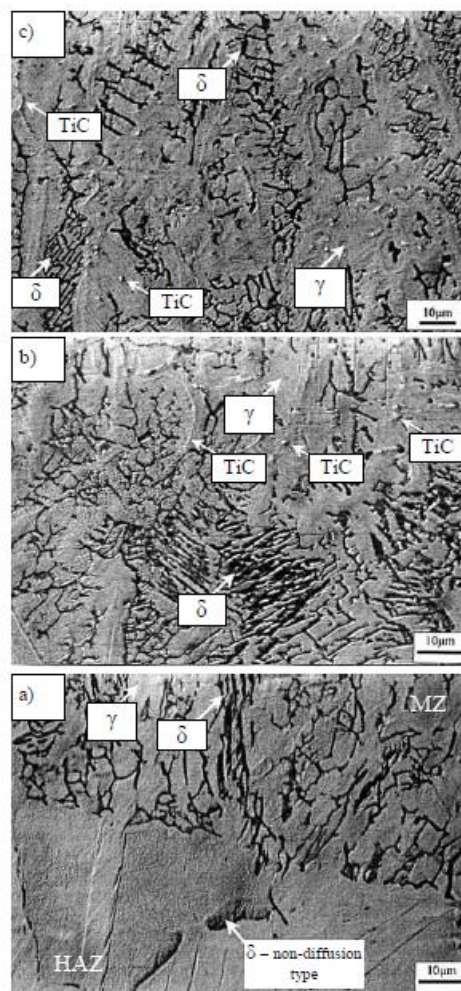
Промените в микроструктурата и свойствата на Cr-Ni аустенитни неръждаеми стомани от типа 18/9 и 18/10 след лазерно въздействие са от голям интерес за много изследователи поради влиянието на структурните изменения върху експлоатационните свойства. По-високата устойчивост на корозия, кавитация и умора при нормални и повишени температури са най-съществените предимства на тези стомани в сравнение с аустенитно-феритните и аустенитно-мартензитните [Bargel H.-J., et al. Verlag 1994]. Напоследък много изследователи обръщат все повече внимание на изследването на фазовите трансформации в условия на неравновесно нагриване и охлаждане поради навлизането на лазерните и комбинирани лазерно-дъгови технологии за заваряване и повърхностна обработка. Изследвани са както процесите на бездифузионно превръщане на аустенита при бързо нагриване и охлаждане, така и поведението на ферита при ограничена или без въглеродна дифузия [Chen T.L., et al. 1997].

Изследвана е устойчивостта на корозия на лазерно стопени повърхностни слоеве на различни видове неръждаеми стомани – аустенитни, феритни и мартензитни [Conde A., et al. 2000]. Авторите установяват, че лазерното стопяване на всички видове стомани позволява получаването на хомогенни повърхностни слоеве с много фина клетъчна дендритна структура, без големи включвания, което може да доведе до подобряване на устойчивостта на корозия. Въпреки това устойчивостта на корозия зависи най-вече от режимите на лазерна обработка.

Според С.Т.Кwok et al. [Kwok C.T., et al. 1998] стопяването на повърхността на аустенитни неръждаеми стомани с лазер подобрява устойчивостта на кавитация и на питингова корозия поради наличието на δ -ферит и елиминиране на различните включвания, особено MnS, в повърхностния слой. Изследванията на Sen Yang et al. [Yang S., et al. 2008] също показват, че лазерно стопените повърхности притежават по-висока устойчивост на интергрануларна корозия поради преразпределението на Cr. Екипът на D. Baldissin et al. [Baldissin D., et al. 2007] установява, че структурата на бързо кристализиралата разтопена стомана AISI 304 се състои от аустенит и δ -ферит, които имат различна морфология в зависимост от скоростта на охлаждане. Въпреки това, в корозионни среди двуфазното аустенитно-феритно състояние на стомана 316Ti е предпоставка за образуване на уморни пукнатини [Xu S., et al. 2008]. Изследването на съединение от аустенитна неръждаема стомана, заварено чрез хибридно Nd:YAG лазер-MAG заваряване, показва наличие на стълбчат тип аустенит и около 10-20 % δ -ферит. В корена на заваръчния шев се наблюдава и σ -фаза. Според R.S. Huang et al. [Huang R.S., et al. 2008] най-напред от стопилката се втвърдява първичен δ -ферит, част от който претърпява δ - γ трансформация в процеса на охлаждане. Изследванията на Stavrev D. et al. [Stavrev D., et al. 2011] показват, че стопеният с лазер повърхностен слой на аустенитна стомана AISI 321 се характеризира с двуфазна структура, която се състои от аустенит и ферит с различна морфология: стълбчати дендрити в стопената вана и пластинчата морфология на дъното на стопената вана, където и количеството на δ -ферита е по-голямо (фиг. 1-12). Повишаването на специфичната обемна енергия води до повишаване

количеството на ферита в степената зона. Наличието на ферит и неговото количество определят понижението на твърдостта в лазерно стопените слоеве с 60-90 HV в сравнение с основния метал.

Досегашните изследвания показват, че промените в микроструктурата играят решаваща роля и може да окажат влияние върху корозионната устойчивост на лазерно разтопените слоеве на аустенитните стомани. Тези слоеве притежават по-висока устойчивост на корозия, но по отношение на присъствието и ролята на втора фаза - δ -ферит съществуват различни мнения.



Фиг. 1-12 Микроструктура на стопен с лазер слой на стомана AISI 321. Преходна зона между зона на термично влияние и стопена вана – а), дъно на стопената вана – б) и стопена вана – с). [Stavrev D. et al., 2011]

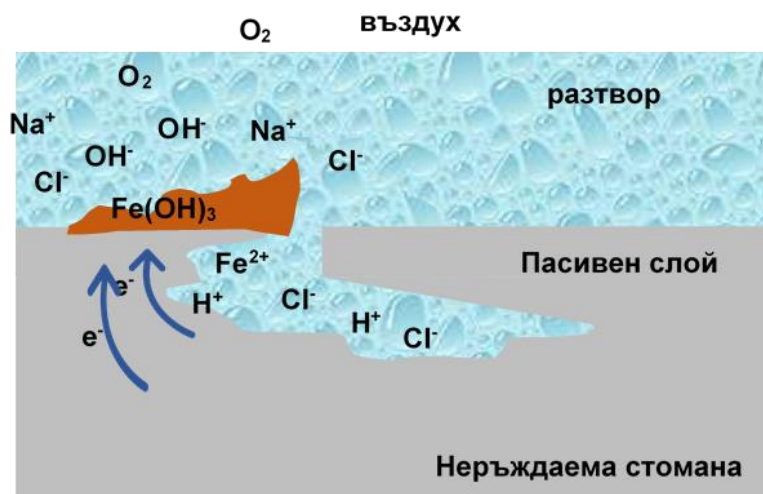
3. Корозия на неръждаемите стомани

Познаването на механизма на корозията при металните биоматериали е от първостепенно значение за тяхната биосъвместимост. През 2019 год. Eliaz [Eliaz N., 2019] обобщава осем основни механизма на корозията в *in vivo* условия: корозия в пукнатини, точкова корозия, междукристална корозия, селективна корозия, галванична корозия, корозионно напукване под напрежение, корозионна умора и трибокорозия.

3.1. Видове корозия

3.1.1. Корозия в пукнатини

Корозията в пукнатини е вид локализирана корозия, която се среща предимно в области на металната повърхност, където масообменът е ограничен, например в тесни процепи (фиг. 1-13). Основни фактори за иницирането и разпространението на това явление са понижаване на рН и увеличаване концентрацията на хлоридни йони [Eliaz N., 2019; Dikici B., et al. 2015; Sukumaran B., et al. 2020].



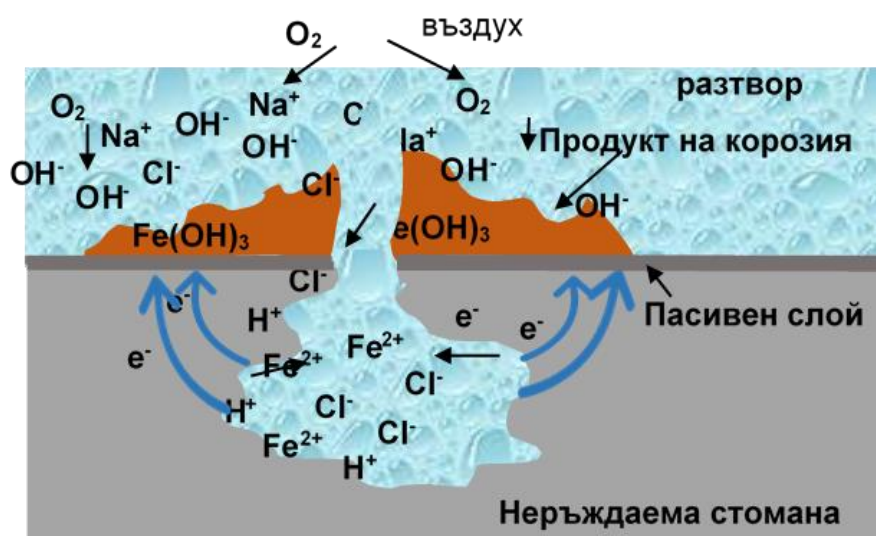
Фиг. 1-13 Схема на корозия в пукнатини адаптиран от [\[http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=crevice_corrosion\]](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=crevice_corrosion)

По време на процеса в пукнатините непрекъснато се отделят метални катиони. Това налага към процепа да се насочат аниони, най-често хлоридни, които да компенсират положителния заряд. Хлоридните аниони се свързват с металните катиони и образуват хлориди, които от своя страна реагират с вода до получаването на метални хидроксида и солна киселина. Това води до понижаване на рН в пукнатините и до увеличаване на скоростта на корозия. Процесът е автокаталитичен, тъй като образувалата се киселина се дисоциира до нови хлоридни йони, които отново реагират с металните катиони [Eliaz N., 2019]. Този процес може да се разглежда като по-лека форма на локална корозия, в сравнение с питинговата корозия. Въпреки това, корозията в пукнати е опасна, тъй като се осъществява в малки скрити зони и е трудно да се установи нейното

наличие. Освен това, щетите не могат да се доказват чрез измерване на загуба на тегло, тъй като процепите се запълват с корозионни продукти.

3.1.2. Точкова корозия

Точковата корозия, известна още като питингова, е тежка форма на локализирана корозионна атака, която води до освобождаване на значителни количества метални йони. Тя възниква поради локално разтваряне на защитния оксиден слой и се изразява в образуването на малки кухини по повърхността на метала. Най-често точковата корозия при неръждаемите стомани протича по автокаталитичен механизъм на нарастване на кухините (ямите) (фиг. 1-14).

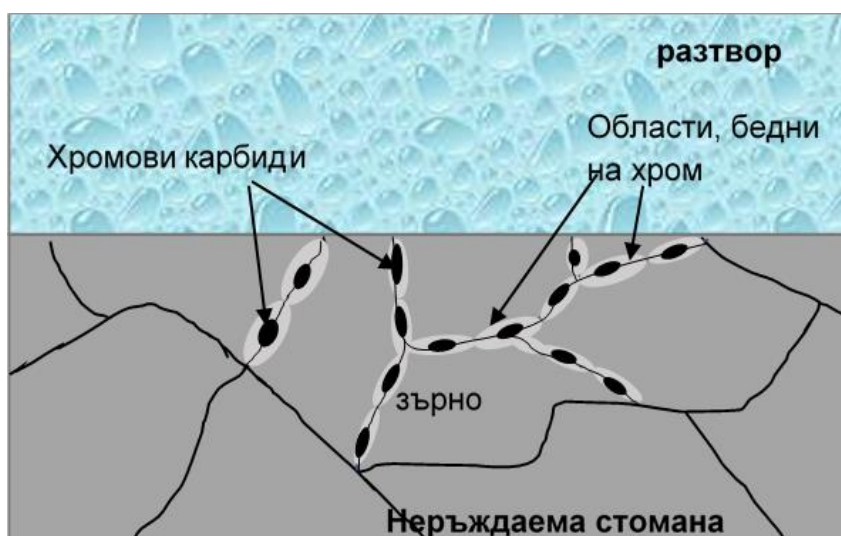


Фиг. 1-14 Схема на точкова корозия адаптиран от [\[http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting_corrosion\]](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting_corrosion)

Под действието на разтвори, съдържащи хлоридни йони, стоманите търпят анодно разтваряне, което е съпроводено с отделяне на железни катиони. Те се свързват с хлоридните аниони и след хидролиза на образувалите се соли средата в кухините се подкиселява, което катализира корозионния процес. Неръждаемите стомани са особено податливи на точкова корозия, която при тях може да бъде в резултат на локални натрупвания на манганов сулфид (MnS), повърхностни драскотини или други дефекти, нарушаващи целостта на пасивния оксиден слой [Chen Q., et al. 2015; Eliaz N., 2019; Dikici B., et al. 2015; Sukumaran B., et al. 2020; Wang L., et al. 2021; Srinivasan N., 2021].

3.1.3. Междукристална корозия

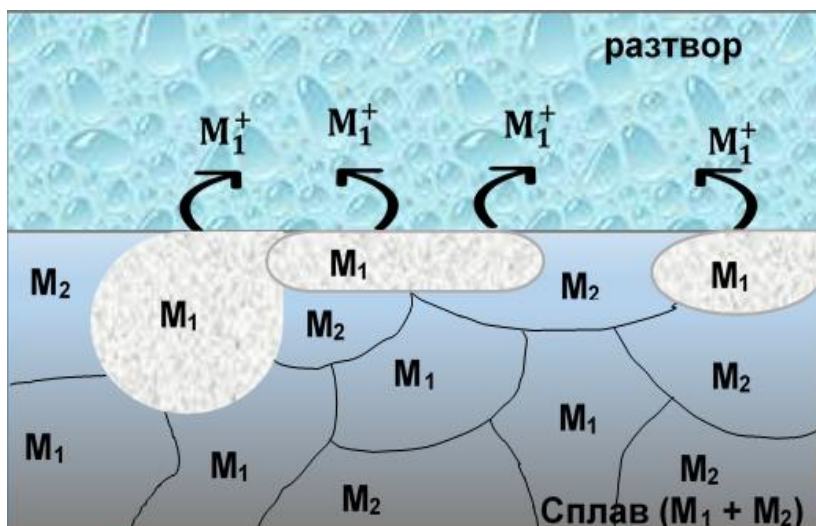
Този тип локализирана корозия възниква по границите на зърната поради наличие на втора фаза, замърсявания или атомна сегрегация (фиг. 1-15). При неръждаемите стомани, вследствие на неподходяща термична обработка, по границите между зърната се отделят хромови карбиди, получава се двуфазна структура, която е причина за възникване на междукристална корозия [Eliaz N., 2019; Dikici B., et al. 2015; Sukumaran B., et al. 2020; Wang L., et al. 2021; Srinivasan N., 2021].



Фиг. 1-15 Схема на междукристална корозия в неръждаема стомана адаптирана от [<https://www.iqsdirectory.com/articles/steel-service-center/aluminized-steel.html>]

3.1.4. Селективна корозия

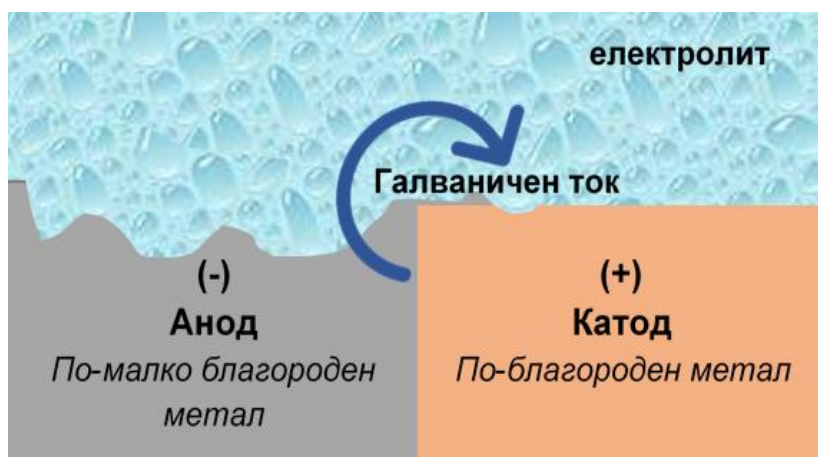
В основата на селективната корозия стои разлагането на сплавта на съставните ѝ компоненти. Това е процес, при който по-активният метал се отделя селективно от сплавта, оставяйки след себе си пореста структура, изградена от по-слабо активния благороден метал. В резултат на това материалът става порест и губи голяма част от своята якост, твърдост и пластичност (фиг. 1-16) [Eliaz N., 2019].



Фиг. 1-16 Схема на селективна корозия адаптирана от [\[https://www.asminternational.org/documents/10192/1849770/06691G_Chapter_1.pdf\]](https://www.asminternational.org/documents/10192/1849770/06691G_Chapter_1.pdf)

3.1.5. Галванична корозия

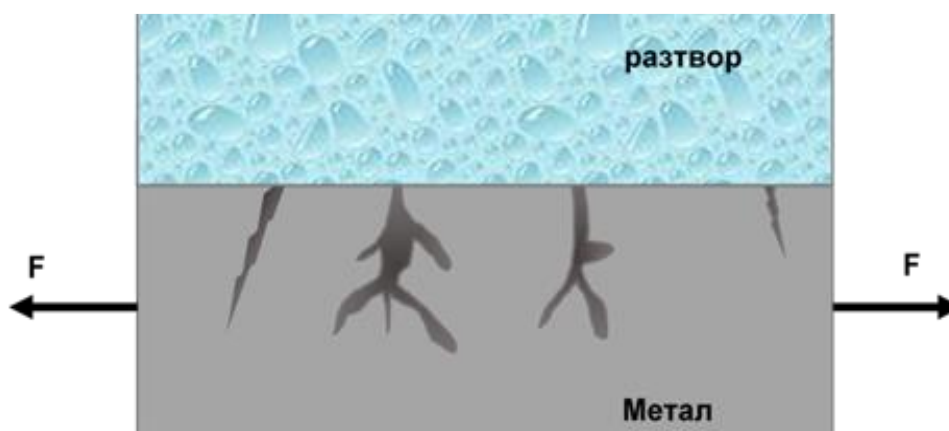
Галваничната корозия, известна още като биметална корозия, протича при директен контакт между относително активен метал (анод) и по-слабо активен метал (катод) в електролит, например телесна течност (фиг. 1-17). Тази форма на корозия може да бъде, както обща, така и локализирана. Тя е особено тежка при условия, при които по повърхността на стоманата не се образуват защитни пасивиращи филми, или когато те се отстраняват при определени въздействия [Eliaz N., 2019; Dikici B., et al. 2015; Sukumaran B., et al. 2020].



Фиг. 1-17 Схема на галванична корозия адаптирана от [\[https://galvanizeit.org/design-and-fabrication/design-considerations/dissimilar-metals-in-contact\]](https://galvanizeit.org/design-and-fabrication/design-considerations/dissimilar-metals-in-contact)

3.1.6. Корозия под напрежение

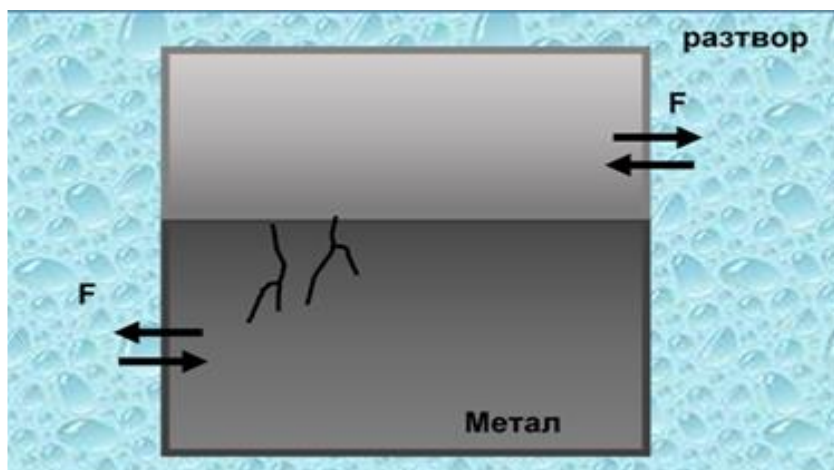
Корозионно напукване под напрежение е явление, свързано с комбинираното действие на статично напрежение на опън и корозионна среда. Напрежения на опън могат да възникнат, както под въздействието на външни сили, така и в резултат на термични или остатъчни напрежения. Като цяло, с увеличаването на тези въздействия, времето необходимо за инициране на корозионно напукване намалява (фиг. 1-18). Кинетиката на този тип корозия зависи от редица фактори, сред които: микроструктурата и химичния състав на стоманата, състав на околната среда, температура, налягане, рН, електрохимичен потенциал, вискозитет на разтвора и др. [Eliaz N., 2019; Talha M., et al. 2019].



Фиг. 1-18 Схема на корозия под напрежение адаптиран от [\[https://www.asminternational.org/documents/10192/1849770/06691G_Chapter_1.pdf\]](https://www.asminternational.org/documents/10192/1849770/06691G_Chapter_1.pdf)

3.1.7. Корозионна умора

С термина корозионна умора се обозначава образуването и разпространението на пукнатини в резултат на синергичния ефект от действието на циклично напрежение и агресивна среда. Въздействието на циклично напрежение води до локално разрушаване на повърхностните оксиди, които обикновено инхибират корозията, което от своя страна води до образуването на корозионни ями (фиг. 1-19).



Фиг. 1-19 Схема на корозионна умора адаптирана от [\[https://www.asminternational.org/documents/10192/1849770/06691G_Chapter_1.pdf\]](https://www.asminternational.org/documents/10192/1849770/06691G_Chapter_1.pdf)

В такива случаи агресивната среда оказва вреден ефект върху якостта на умора при по-малко цикли на напрежение, отколкото би било необходимо в по-инертна среда [Eliaz N., 2019; Dikici B., et al. 2015; Wang L., et al. 2021].

3.1.8. Трибокорозия

Трибокорозията представлява процес на разграждане на материала поради комбинирания ефект на корозионна среда и износване. Този тип корозия възниква при наличие на многократни микродвижения или триене между металната повърхност и други материали. Това причинява механично износване



Фиг. 1-20 Схема на трибокорозия адаптирана от [\[A. Lopez-Ortega, J.L. Arana, R. Bayon; Wear 456-457 \(2020\) 203388\]](#)

и разрушава пасивирация слой върху контактната повърхност на стоманата (фиг. 1-20).

Трибокорозията е необратим процес, който е от изключително значение при изработката на импланти от неръждаеми стомани. Това налага непрекъснато разработване и усъвършенстване на методите за модифициране на металната повърхност, които да подобрят устойчивостта на разрушаване на биоматериалите [Eliaz N., 2019; Dikici B., et al. 2015; Sukumaran B., et al. 2020].

3.2. *Корозия на неръждаеми стомани в биологични флуиди*

Телесните течности са силно корозионни, тъй като съдържат хлоридни, хидроксидни и други йони, бактерии, протеини и разтворен кислород. рН на тялото обикновено е около 7,4, въпреки че, след операции или поради хематоми, възпаления и инфекции тази стойност може да варира в диапазона от 4 до 9. Подобни промени могат да увеличат риска от корозия и следователно освобождаването на метални йони, които от своя страна да причинят определени цитотоксични ефекти [Eliaz N., 2019; Dikici B., et al. 2015; Gregorutti R., et al. 2020].

За да се изучи корозията на биоматериалите в организма, са разработени разнообразни *in vitro* методи [Zhen Zh., et al. 2013]. Основен фактор за достоверността на тези методи е използването на подходящи разтвори, които да се доближават максимално до състава и свойствата на телесните течности. Основните видове разтвори, които се използват за тази цел са: 0,9% воден разтвор на NaCl, фосфатно буфериран физиологичен разтвор (PBS), изкуствена слюнка (artificial saliva - AS), разтвор на Hank, разтвор на Ringer (таблица 1-2) и други симулирани телесни течности (SBF) с различен състав [Tiwari S., et al. 2018; Gregorutti R., et al. 2020; Zhen Zh., et al. 2013; Yilmaz B., et al. 2020; Innes E., et al. 2021; Neaga V., et al. 2022].

Таблица 1-2

Примерен химичен състав на някои разтвори, прилагани като симулирани телесни течности при *in vitro* изследвания.

Разтвор	PBS g/L	AS g/L	Hank g/L	Ringer g/L
NaCl	8,00	0,60	8,00	8,69
KCl	0,20	0,72	0,40	0,30
CaCl ₂	-	-	-	0,48
NaHCO ₃	-	1,50	0,35	-
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	1,15	-	0,25	-
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	-	-	0,06	-
CaCl ₂ ·2H ₂ O	-	0,22	0,19	-
MgCl ₂	-	-	0,19	-
MgSO ₄ ·7H ₂ O	-	-	0,06	-
NaH ₂ PO ₄ ·12H ₂ O	-	0,856	-	-
KSCN	-	0,060	-	-
KH ₂ PO ₄	0,20	0,68	-	-
Глюкоза	-	-	1	-
Лимонена киселина	-	0,030	-	-
pH (~)	7,4	6,5	6,9	6,4

Предклинични проучвания на неръждаеми стомани за дентални цели, проведени в изкуствена слюнка с различно рН са показали, че аустенитната стомана AISI 316L проявява по-добра корозионната устойчивост от AISI 321 [Neaga V., et al. 2022]. Учени от Испания са провели сравнителни изследвания на шест различни търговски дентални хром-никелови сплави в разтвор на Ringer [Garcia-Falcon C., et al. 2021]. Авторите правят извода, че решаващ фактор за висока устойчивост на корозия е концентрацията на Cr в състава на пробите.

Точните *in vivo* условия, на които са подложени металните биоматериали в организма, са трудни за прогнозиране и възпроизвеждане, тъй като след имплантирането се инициира възпалителна реакция, както в отговор на инвазивната процедура, така и поради присъствието на имплант. В резултат на това макрофаги, неутрофили и други клетки с възпалителен отговор произвеждат реактивоспособни кислородсъдържащи съединения, които ензимите в тялото бързо унищожават, като катализират превръщането им във водороден пероксид (H₂O₂). В допълнение към локалната повишена концентрация на H₂O₂, неутрофилите произвеждат и млечна киселина, което води до понижаване на рН

около импланта. E. Brooks и сътрудници [Brooks E., et al. 2017] проучват корозионната устойчивост на аустенитната неръждаема стомана AISI 316L в симулирани възпалителни състояния, като за целта използват електролитни разтвори с понижено рН и различна концентрация на H₂O₂. Изследването на пробите след периода на потапяне показва наличие на тежка локализирана корозия на повърхността на стоманата.

Корозията в агресивните условия на организма е основен проблем при приложението на медицински изделия, изработени от неръждаеми стомани. Това налага непрекъснато да се усъвършенстват методите за производство и модификация на повърхностите на биомедицинските неръждаеми стомани. За целта освен разработването на подходящи процеси от съществено значение е да бъдат изучени микроструктурата и корозионното поведение в *in vitro* условия на новите биоматериали.

3.3. Корозия в биологични флуиди на неръждаеми стомани след лазерно въздействие

През последното десетилетие все по-често при производството и модификацията на повърхностите на неръждаеми стомани за биомедицински цели се прилагат различни лазерни технологии като селективно лазерно стопяване, повърхностно лазерно стопяване, лазерно заваряване и др. [Yue X., et al. 2020; Al-Mamun N.S., et al. 2020; Li Y., et al. 2022; Yue X., et al. 2021; Kose C., 2020; Thongchuea N., et al. 2020] При тези процеси настъпват промени в микроструктурата в целия обем, локално или по повърхността на материала, което налага задължително изследване на корозионното поведение на неръждаемите стомани след съответното лазерно въздействие.

3.3.1. Корозия на неръждаеми стомани, произведени чрез селективно лазерно стопяване

Процесът селективно лазерно стопяване (СЛС) представлява адитивна технология на изграждане на желания компонент слой по слой чрез нагряване и

стопяване на прахообразен материал с лазерен лъч и високоскоростно втвърдяване [Dikova T., 2018; Dzhendov Dzh., et al. 2016; Ahmed N., et al. 2022].

Корозионните характеристики на адитивно произведени неръждаеми стомани и количеството на отделяните от повърхността им метални йони са ключови фактори за тяхното приложение като биомедицински материали [Sander G., et al. 2018; Schindelholz E., et al. 2021]. M. Atapour и сътрудници [Atapour M., et al. 2020] са изследвали поведението в богата на протеини синтетична телесна течност на неръждаема стомана AISI 316L, произведена чрез СЛС. Експерименталните резултати показват, че съставът на повърхностния оксиден слой на отпечатаните образци е силно зависим от посоката на изграждане и от последващата термична обработка. Системни изследвания на микроструктурата и корозионното поведение в биологични флуиди на неръждаеми стомани, произведени чрез СЛС са показали повишена устойчивост на корозия, в сравнение с конвенционалните им аналози. Много изследователи докладват, че основна причина за този факт е образуването на по-компактен и по-дебел пасивен слой на повърхността на стоманите след лазерното въздействие [Yue X., et al. 2020; Man C., et al. 2019]. Според W. Harun и сътрудници [Harun W., et al. 2018] пасивния слой, който се образува след СЛС, може допълнително да се усъвършенства чрез процес на термично окисление.

Както беше отбелязано в предходните точки, неръждаемите стомани са особено податливи на точкова корозия, която при тях може да бъде в резултат на локални натрупвания от MnS. Установено е, че технологията на СЛС позволява да бъде произведена аустенитна неръждаема стомана 316L без включвания MnS и следователно без придружаващо изчерпване на Cr около тези зони. Това води до по-добра устойчивост на корозия в сравнение с конвенционално произведената (лята и кована) неръждаема стомана [Chao Q., et al. 2017].

От особено значение за биомедицинското приложение на неръждаемите стомани е изучаването на тяхната трибокорозия в условията на организма. J. Stendal и сътрудници [Stendal J., et al. 2018] са провели сравнителни трибокорозионни тестове в симулирани телесни течности и са доказали, че при

произведена чрез селективно лазерно стопяване неръждаема стомана се наблюдава подобрена кинетика на корозията.

Физиологичната среда на човешкото тяло се характеризира с наличието на комплексообразуващи агенти, които са способни да свързват метални йони, освободени от повърхностния слой на неръждаемите стомани и да образуват сложни молекули. Образуваните хелатни молекули могат да се групират около метален имплант или да бъдат транспортирани до различни части на тялото чрез кръвния поток [Al-Mamun N.S., et al. 2020]. Освен това, тези молекули оказват влияние върху пасивния слой по повърхността на неръждаемите стомани. N. Al-Mamun и сътрудници са изследвали влиянието на комплексообразуващи агенти върху корозионното поведение и биосъвместимостта на аустенитна неръждаема стомана AISI 316L, произведена чрез селективно лазерно стопяване [Al-Mamun N.S., et al. 2020]. Експериментите са проведени във фосфатен физиологичен разтвор (PBS), съдържащ цитратни йони, като комплексообразуващ агент. Авторите са установили, че образците които са произведени с помощта на лазерно въздействие превъзхождат конвенционалната кована AISI 316L стомана по отношение на корозионна устойчивост и биосъвместимост.

През 2021 година екип от китайски учени публикува данни от изследване на дългосрочното корозионно поведение на лазерно изградена неръждаема стомана AISI 316L, потопена в изкуствена слюнка [Li Y., et al. 2022]. Авторите правят извода, че при продължително киселинно въздействие е възможно зоната на корозионно увреждане да се разшири до няколко пъти, което да доведе до комбиниране на отделни корозионни зони и съществено да увеличи нанесените щети. След серия от сравнителни изследвания в синтетични телесни течности, съдържащи H_2O_2 е установено, че неръждаема стомана AISI 316L, произведена чрез директно лазерно синтероване, проявява добра корозионна устойчивост [Yue X., et al. 2021].

3.3.2. Корозия на неръждаеми стомани след повърхностно лазерно въздействие

Лазерът като източник на топлина може да се използва за модифициране на топографията на повърхността, химичния състав и/или микроструктурата на неръждаемите стомани. Това се осъществява чрез процеси на лазерни въздействия като нагряване, стопяване и повърхностно легиране, благодарение на които се усъвършенстват свойствата на обработваните материали.

При лазерно стопяване повърхността на материала се стопява чрез лазерен лъч, който се движи с постоянна скорост по предварително установен път. Когато лазерният лъч се отдалечи от определена точка материалът се охлажда, което води до спонтанно втвърдяване. При лазерното легиране химичният състав на стопилката се променя чрез добавяне на подходящи пропорции на легиращи елементи, обикновено под формата на прах, или чрез топене с лазерния лъч на слой, съдържащ легиращите елементи, предварително положен върху субстрата като суспензия или тънък покривен слой [Vilar R., et al. 2016; Majumdar J., et al. 2018].

Установено е, че след повърхностно лазерно стопяване на аустенитни, феритни и мартензитни неръждаеми стомани се получават хомогенни повърхностни слоеве с много фина клетъчна дендритна структура и без големи включвания, което подобрява устойчивостта на корозия. Лазерното повърхностно стопяване на аустенитни неръждаеми стомани подобрява устойчивостта на кавитация, както и устойчивостта на точкова корозия поради наличието на δ -ферит и елиминирането на различни включвания, особено от MnS, в повърхностния слой. Лазерно разтопените повърхности притежават и по-висока устойчивост на междукристална корозия поради преразпределението на Cr след лазерното въздействие [Dikova T., et al. 2015; Panova N., et al. 2014; Dikova T., et al. 2013; Dikova T., et al. 2014].

Чрез сравнителни електрохимични тестове е изследвана морфологията на лазерно стопени аустенитни неръждаеми стомани в изкуствена слюнка с различна киселинност. Установено е, че независимо от киселинността на

средата, по повърхността на всички образци се наблюдава питингова корозия [Dikova T., et al. 2015; Panova N., et al. 2014]. Авторите правят извода, че понижената корозионна устойчивост на лазерно-стопените слоеве на аустенитната неръждаема стомана AISI 321 в изкуствена слюнка с рН 5,6 се дължи предимно на киселинността на средата.

Корозията на аустенитни неръждаеми стомани след лазерно въздействие е изследвана в разтвор на Ringer. Проведените електрохимични експерименти доказват повишена устойчивост на точкова корозия на лазерно разтопените слоеве от аустенитна неръждаема стомана AISI 321. Това се обяснява с образуването на хомогенна, фино зърнеста микроструктура и усъвършенстване на пасивния слой на повърхността [Dikova T., et al. 2013; Dikova T., et al. 2014].

Проучен е ефекта от импулсно лазерно повърхностно топене върху корозионното поведение и характеристиките на износване на неръждаема стомана AISI 304. Резултатите показват, че обработените проби имат по-висока твърдост и устойчивост на износване от необработените им аналози. Чрез електрохимични тестове е доказано, че стоманата след лазерно въздействие проявява подобрена устойчивост на точкова корозия [Alwan A., et al. 2020].

Корозията на ортодонтските материали и степента на разграждането им при електрохимично въздействие в електролитната среда на устната кухина е от особено значение за денталната медицина. Основните фактори, които влияят на корозионните процеси в такива условия, са температурата, количеството и качеството на слюнката, зъбната плака, рН, протеините и хранителните вещества [Panova N., et al. 2014]. Често методите за подобряване на корозионната устойчивост на дентални материали се основават на лазерно въздействие. X. Zhang и сътрудници предлагат лазерна повърхностна обработка за подобряване на корозионната устойчивост на ортодонтски брекети, произведени от неръждаема стомана AISI 316L [Zhang X., et al. 2016; Zhang X., et al. 2017]. След проведени тестове в изкуствена слюнка те установяват, че въздействието с лазер води до усъвършенстване на повърхностния слой и подобряване на корозионната

устойчивост. Авторите отбелязват, че положителен ефект от обработката се постига само чрез лазер с подходяща мощност.

Поведението в оралната среда на различни дентални сплави след лазерно въздействие е изследвано чрез *in vitro* експерименти в изкуствена слюнка [Rasheed N., et al. 2016; Ataiwi A., et al. 2013]. Резултатите от сравнителни изследвания на лазерно обработени и необработени дентални сплави показват нарастване на корозията с повишаване на температурата на слюнката (от 37°C до 40°C) за необработените проби, докато пробите, които са облъчени с лазер проявяват висока устойчивост на корозия дори при повишаване на температурата на слюнката [Rasheed N., et al. 2016]. В друго проучване е изследвано влиянието на алкохолните напитки върху корозионното поведение на дентални сплави след повърхностно лазерно въздействие. Доказано е, че наличието на алкохол в оралната среда при pH=4 и температура 37°C повишава скоростта на корозия на някои необработени дентални сплави. Обработката чрез лазерно повърхностно стопяване и поставянето на пробите в същите условия показва понижена степен на корозия при хром-никеловите сплави [Ataiwi A., et al. 2013].

В свое проучване M. Abbass изследва влиянието, което оказва обработката с Nd-YAG лазер върху корозионното поведение на неръждаема стомана AISI 316L в изкуствена слюнка [Abbass M., 2019]. Резултатите показват, че лазерното въздействие води до получаването на хомогенна модифицирана повърхност с много фина дендритна структура, което подобрява корозионната устойчивост на изследваните проби.

Установено е, че въздействието върху AISI 304L стомана с наноимпулсен лазер води до подобряване на корозионната устойчивост на изследваните проби в разтвор на NaCl [Rasquentin W., et al. 2015]. Получените резултати показват, че лазерното повърхностно стопяване води до промени в кристалографската структура на стоманата, които основно се изразяват в образуване на δ -феритна фаза. По този начин се създава модифициран оксиден слой, който повишава устойчивостта на корозия. Чрез подробни изследвания е доказано, че химичният

състав, структурата и дебелината на защитния слой зависят от параметрите на лазерната обработка.

Изследвано е поведението на неръждаема аустенитна стомана 316L и суперсплав на основата на никел (Inconel 718) в биологични флуиди [Khan M., et al. 2017]. Установено е, че модификацията на повърхностния слой на пробите чрез лазерно въздействие подобрява корозионната устойчивост на изследваните материали.

За подобряване на корозионната устойчивост и биосъвместимостта на импланти, произведени от неръждаеми стомани, често се прибегва до нанасянето на защитни покрития върху металната повърхност. През годините са разработени различни методи за нанасянето на композитни покрития върху повърхността на метални импланти, като зол-гел технологията се е оказала сред най-подходящите [Mohammadzadeh Asl. S., et al. 2019; Stango S., et al. 2018]. Този метод се характеризира с лесна обработка при ниски температури и възможност за контрол на свойствата на получените покрития. Въпреки изброените предимства се е оказало, че е възможно якостта на адхезия на покритието към субстрата да не е достатъчно висока. Това би довело до постепенно отделяне на покритието от импланта, особено в агресивните условия на човешкото тяло. За да се избегне това, е необходима допълнителна термична обработка, чрез която да се подсили адхезията между металната повърхност и композитния слой. За тази цел все по-често в съвременните технологии се прилага лазерна обработка на нанесеното покритие. По време на повърхностната обработка с лазер, облицовъчният материал се разтопява, образувайки отлична химична и металургична връзка със субстрата. Така например е установено, че лазерната обработка оказва положително влияние върху корозионната устойчивост на неръждаема стомана 316L, модифицирана с нанокompозитно покритие от хидроксиапатит и полимлечна киселина [Mohammadzadeh Asl. S., et al. 2019].

Основен подход за подобряване на остеоинтеграцията и биосъвместимостта на металните импланти е модификацията на металната повърхност с биоактивна керамика. Чрез сравнителни тестове е изследвано влиянието, което оказва

лазерно повърхностно въздействие при нанасянето хидроксиапатит (НАР) върху импланти, изработени от аустенитна неръждаема стомана 316L [Stango S., et al. 2018]. Резултатите показват повишена адхезия на керамичното покритие към повърхността на лазерно обработените образци и по-висока корозионна устойчивост, в сравнение с необработените проби.

3.3.3. Корозия на лазерно заварени неръждаеми стомани

При производството на биомедицински изделия от неръждаеми стомани често се прилага лазерно заваряване. Процесът е предпочитан пред традиционните методи на заваряване (електродъгово, плазмено и др.) поради неоспоримите си предимства, като висока скорост на заваряване, висока концентрация на енергия, локална обработка с минимална деформация, заварка на труднодостъпни места, липса на нужда от допълнителен материал и др. [Dikova T., et al. 2015; Kose C., et al. 2016; Kose C., 2018; Kose C., 2020; Porojan L., et al. 2019]. Бързото нагриване и последващо бързо охлаждане до твърдо състояние по време на лазерно заваряване причинява микроструктурни промени в зоната на заварката, което може да окаже влияние на корозионната устойчивост [Dikova T., et al. 2015]. През годините са проведени системни изследвания на биоактивността и корозионните свойства на лазерно заварени аустенитни [Kose C., et al. 2016], мартензитни [Kose C., 2018] и дуплексни [Kose C., 2020] неръждаеми стомани. Резултатите от *in vitro* експериментите в симулирани телесни течности показват сравнително ниска скорост на корозия при трите типа лазерно заварени стомани.

С помощта на сравнителни електрохимични изследвания в изкуствена слюнка е установено, че лазерното заваряване оказва положително влияние върху корозионната устойчивост на ортодонтски телове, произведени от хром-никелова неръждаема стомана [Porojan L., et al. 2019]. Лазерното заваряване намира приложение като метод за свързване между неръждаема стомана и Ni-Ti сплав за производство на композитни ортодонтски телове [Brandal G., et al. 2015; Zhang C., et al. 2014]. При *in vitro* експерименти в PBS [Brandal G., et al. 2015] и

изкуствена слюнка [Zhang C., et al. 2014] са установени подходящи корозионни показатели и добра биосъвместимост на изследваните проби. Изследвана е корозионната устойчивост на лазерно заварена серклагна тел, произведена от неръждаема стомана 316L [Thongchuea N., et al. 2020]. След проведените електрохимични тестове в разтвор на NaCl е установено, че получените заварки имат добри корозионни характеристики при прилагане на заваряване с ниска мощност на лазера.

Съвременните лазерни технологии значително улесняват производството и дават възможност за модификация на повърхностите на неръждаеми стомани за биомедицински приложения. Сред най-актуалните методи за постигане на тази цел са адитивните технологии, като селективно лазерно стопяване и повърхностната лазерна обработка. Усъвършенстването на повърхностния слой при двата типа обработка оказва положително влияние върху корозионната устойчивост на хром-никеловите неръждаеми стомани в биологични флуиди.

ИЗВОДИ

В денталната медицина намират приложение лазери от почти всички видове и мощности. Те се използват основно в две направления: 1) за обработване на материали и изработване на дентални конструкции и 2) за диагностика и лечение.

Лазерите с висока мощност, насоченост и голяма плътност на енергията се използват за повърхностна термична обработка и текстуриране на метални повърхности, както и за изработване на детайли от метали и сплави чрез лазерно рязане, заваряване и селективно стопяване с лазер. През последните години СЛС технологията се внедрява за производството на персонализирани импланти и конструкции в общата и дентална медицина.

Процесът на обработване на материалите с лазер се характеризира с високи скорости на нагряване и охлаждане, което води до формиране на

специфична микроструктура и променен химичен състав в зоната на въздействие и следователно, неминуемо оказва влияние върху свойствата.

Неръждаемите стомани намират широко приложение в общата и дентална медицина за производство на био-медицински изделия, оборудване, хирургични и дентални инструменти, както и на помощни средства. Това се дължи на тяхната висока якост и добри корозионни показатели във физиологични среди. За изработването на различни ортопедични импланти, винтове, щифтове, телове, сърдечносъдови стентове, части за сърдечни клапи, коронарни стентове и др. най-често се използват аустенитните неръждаеми стомани.

Корозията на неръждаемите стомани в биологични флуиди е основен проблем при приложението им за биомедицински цели. За подобряване на тяхната корозионна устойчивост се прилага модифициране на контактната им повърхност.

През последното десетилетие в основата на съвременните методи за модификация на биомедицински неръждаеми стомани са различни лазерни технологии – лазерна повърхностна обработка чрез стопяване или легиране, производство чрез селективно лазерно стопяване или лазерно заваряване. Чрез подходящо подбрани параметри на тези процеси се постига получаване на хомогенни повърхностни слоеве с много фина клетъчна дендритна структура и без големи включвания, което подобрява устойчивостта на корозия.

Промените в микроструктурата и свойствата на Cr-Ni аустенитни неръждаеми стомани от типа 18/9 и 18/10 след лазерно въздействие представляват интерес поради влиянието на структурните изменения върху експлоатационните свойства.

Досегашните изследвания показват, че промените в микроструктурата оказват влияние върху корозионната устойчивост на лазерно разтопените слоеве на аустенитните стомани. Тези слоевете притежават по-висока

устойчивост на корозия, но по отношение на присъствието и ролята на втора фаза - δ -ферит съществуват различни мнения.

Следователно, в условията на внедряване на лазерните технологии за производство на персонализирани импланти от био-поносими метали и сплави, е необходимо да се правят изследвания на микроструктурата в зоните на лазерно въздействие и нейното влияние върху експлоатационните свойства, в частност устойчивостта на корозия в биологични флуиди.

ЦЕЛ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД:

Да се изследва корозионната устойчивост в биологични флуиди на аустенитна неръждаема стомана AISI 321 след повърхностно въздействие с лазер.

Целта следва да се постигне чрез решаването на следните

ЗАДАЧИ:

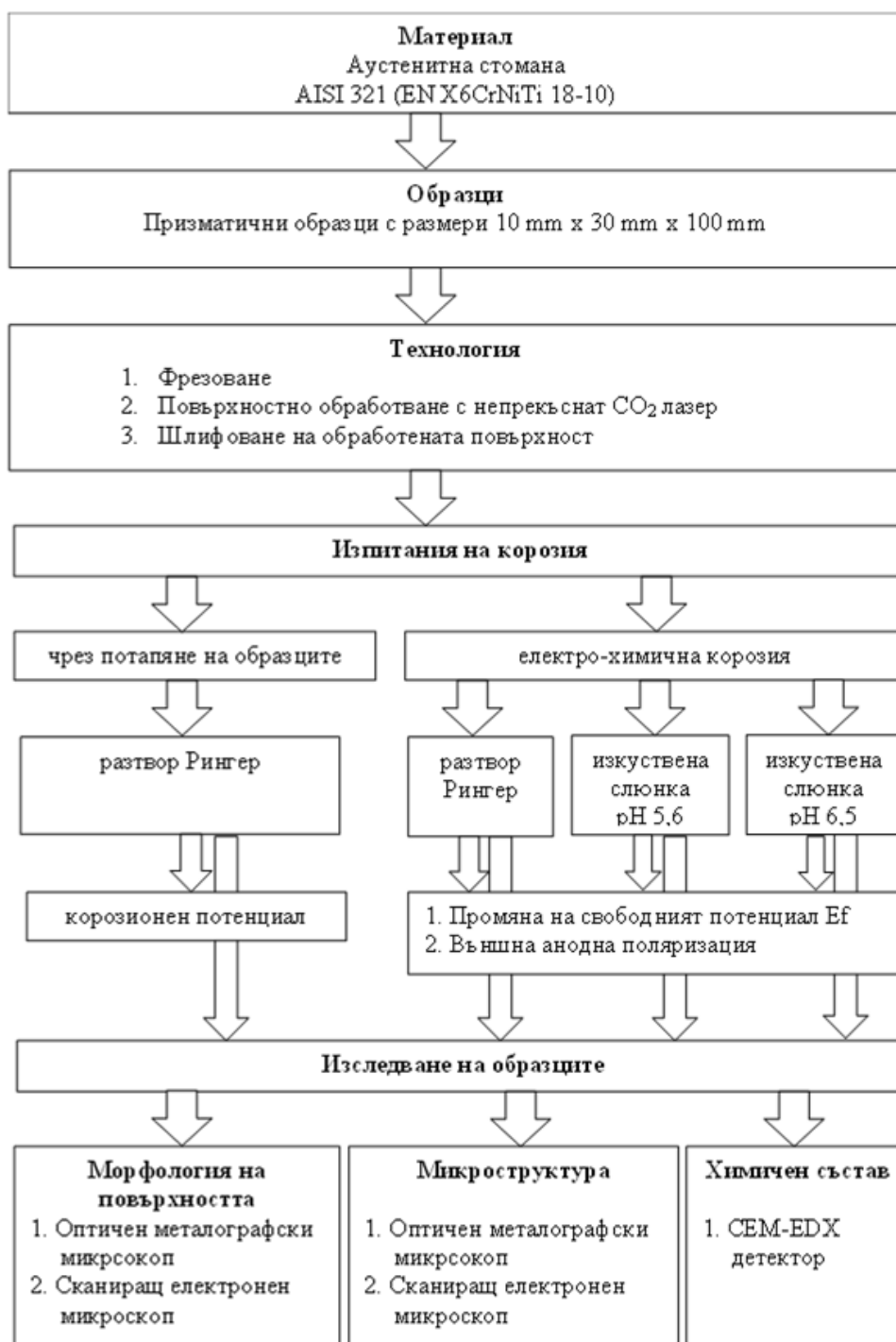
- 1. Да се изследва микроструктурата на повърхността на аустенитна стомана AISI 321 след стопяване с лазер и да се направи сравнителен анализ с микроструктурата на необработения материал.**
- 2. Да се изследва устойчивостта на корозия на лазерно-стопени слоеве на стомана AISI 321 във физиологичен разтвор Рингер.**
 - a. Да се проведат експерименти чрез потапяне на образците;
 - b. Да се изследва електро-химичната корозия в разтвор Рингер.
- 3. Да се изследва корозионното разрушаване на лазерно-стопени слоеве на стомана AISI 321 във физиологичен разтвор Рингер.**
- 4. Да се изследва електро-химичната корозия на лазерно-стопени слоеве на стомана AISI 321 в изкуствена слюнка.**
 - a. Да се изследва корозионното поведение на стоманата в изкуствена слюнка с повишена киселинност;
 - b. Да се направи сравнителен анализ на електро-химичната корозия в изкуствена слюнка с различна киселинност.

ГЛАВА 2

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

1. Схема на експеримента

На фиг. 2-1 е представена схема на експеримента и проведените изследвания.



Фиг. 2-1 Схема на експеримента

2. Материал и методи за изработване на образците

2.1. Материал и размери на образците

През последните години в общата и дентална медицина основно се прилага аустенитната неръждаема стомана AISI 316L, която представлява нисковъглеродна (L от Low) хром-никелова стомана. Други аустенитни неръждаеми стомани, които намират биомедицинско приложение са AISI 304, AISI 321 и AISI 304L [Дикова Ц., 2014].

Тъй като изследвания се провеждат предимно със стомана AISI 316, в настоящата работа е използвана стомана AISI 321 (EN X6CrNiTi 18-10, X18H10T ГОСТ) с химичен състав, представен в таблица 2-1:

Таблица 2-1
Химичен състав на образци от стомана X18H10T (тегловни %).

Химичен елемент →	C, %	Cr, %	Ni, %	Si, %	Mn, %	P, %	S, %	Ti, %	Fe, %
Стомана ↓									
AISI 321	0,075	18,20	10,85	0,98	1,82	0,042	0,012	0,52	Ост.

Първоначалните образци са призматични с размери 10 mm x 30 mm x 100 mm и са изработени чрез фрезование.

2.2. Повърхностна обработка на образците с лазер

Едната повърхност на всеки образец е обработена с непрекъснат CO₂ лазер с първоначална мощност $N_L = 1,2 \text{ kW}$ и дължина на вълната $\lambda = 10,6 \text{ }\mu\text{m}$. Лазерната обработка е реализирана с режими, които гарантират различна дълбочина на стопяване на повърхностния слой (таблица 2-2). Технологичните параметри са определени по формули (6) и (7). Повърхностната обработка създава лазерно стопен слой с дълбочина 0,2 - 0,5 mm и ширина 4 mm. За да се понижи високата грапавост след лазерно стопяване на повърхността, образците са шлифовани внимателно, а единият от тях (номер 6) е полиран.

Таблица 2-2

Технологични параметри на повърхностната обработка с лазер.

Образец	d cm	v cm/s	N _s W/cm ²	E _v J/cm ³	Състояние на повърхността
0	-	-	-	-	Шлифована
1	0,4	0,3	9,5	31,7x10 ³	Шлифована
4	0,3	0,5	17	34,4x10 ³	Шлифована
6	0,3	0,6	17	28,3x10 ³	Шлифована и полирана

3. Изследване на корозия

Корозията на стомана AISI 321 е изследвана по два начина – чрез потапяне на образците в корозионната среда и електро-химична корозия. Използвани са две корозионни среди - разтвор Рингер и изкуствена слюнка с химичен състав, даден в таблица 2-3. Изкуствената слюнка (Fusayama – Meyer) е приготвена в химичната лаборатория на факултета по Фармация – Варна. Тъй като киселинността на слюнката в устната кухина варира между 5,2-7,8 рН, електро-химичната корозия е изследвана в два варианта на рН – 6,5 и 5,6. За понижаване на рН е използвана оцетна киселина.

Таблица 2-3

Химичен състав на разтвор Рингер и изкуствена слюнка, използвани при изследването на корозия.

Състав	Разтвор Ringer g/L	Изкуствена слюнка (Fusayama – Meyer) g/L	Изкуствена слюнка с повишена киселинност g/L
NaCl	9.00	0.40	0.40
KCl	0.42	0.40	0.40
CaCl ₂	0.48	-	-
CaCl ₂ ·2H ₂ O	-	0.906	0.906
NaHCO ₃	0.20	-	-
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	-	0.690	0.690
Na ₂ S·9H ₂ O	-	0.005	0.005
Урея	-	1.000	1.000
Оцетна киселина	-	-	+
рН (~)	6.4	6.5	5.6

3.1. Изпитания на корозия чрез потапяне на образците

Проведен е експеримент чрез потапяне на пробите в разтвор Рингер (таблица 2-3) за 90 дни при температура $37\pm 1^\circ\text{C}$. Корозионният потенциал на лазерно разтопения слой и основния метал е измерван три пъти на всеки 30 дни. Тъй като повърхността бе частично обработена с лазер, не е невъзможно да се измери устойчивостта на корозия съгласно стандарт ASTM F 2129, специално предназначен за тестване на корозия на импланти [Corbett R.A., et al. 2007]. Тъй като ширината на лазерно разтопените слоеве е 3-4 mm, за целта е необходим тънък електрод. Затова измерванията бяха извършени с уред за измерване на корозионния потенциал и електродвижещото напрежение на метални предмети в устната кухина Dentotest-Six. Първият електрод бе свързан с лазерно разтопения слой, докато вторият бе потопен в разтвора на разстояние 2-4 mm от пробата.

Измерването на корозионния потенциал бе направено с помощта на доц. Миглена Балчева от ФДМ на МУ- Варна.

3.2. Изпитания на електро-химична корозия

Електрохимичните тестове са проведени при температура 37°C в три вида корозионна среда: разтвор на Рингер, изкуствена слюнка (Fusayama – Meyer) и изкуствена слюнка с повишена киселинност (таблица 2-3).

За всяка корозионна среда са проведени по два теста:

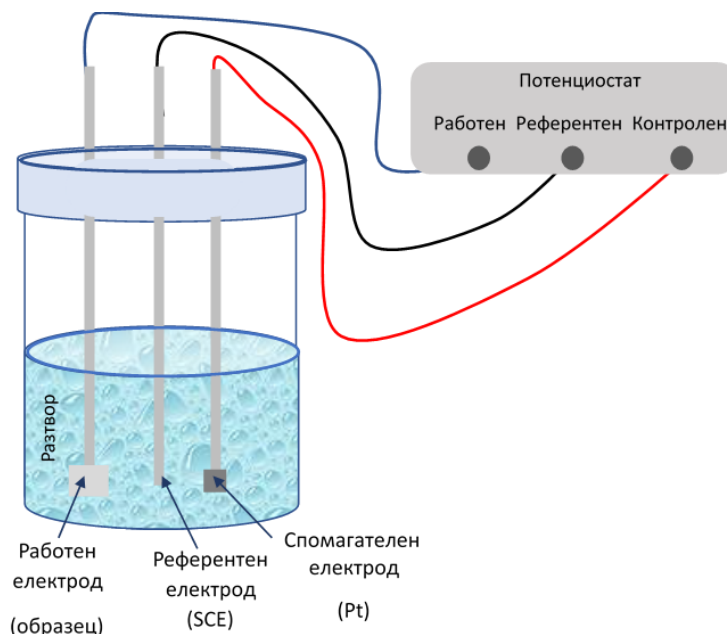
1) Проследяване изменението на свободния потенциал E_f докато се достигне стационарна стойност E_{ss} ;

2) Изследване поведението на стоманата при външна анодна поляризация.

Преди теста за електрохимична корозия работната повърхност на всички проби бе полирана за 15 минути с паста ГОИ, измита и обезмаслена. Обезмаслените образци се монтират в тefлонов държач, отворът на който осигурява постоянна повърхност на контакт с електролита ($0,4\text{ cm}^2$ при разтвор Рингер и $0,28\text{ cm}^2$ при изкуствена слюнка). На разстояние 2 mm от тази

повърхност през тefлоновото тяло е пробита капиляра на Лугин, завършваща при отвората с чашка, в която се поставя сравнителният електрод.

Проследяването на промяната на свободния потенциал E_f се осъществява чрез съставяне на двueleктродна клетка, която включва стандартен сравнителен електрод - наситен каломелов електрод (SCE) с потенциал от +233 mV спрямо водородния електрод при температурата на изследване (37°C) и изследваната проба - работен електрод.



Фиг. 2-2 Схема на изпитания на електро-гальванична корозия съгласно стандарт ASTM F3044-14.

Външната анодна поляризация е осъществена с помощта на потенциостат RADELKIS OH-405, към който е свързана стандартна триелектродна клетка (фиг. 2-2): изучаваният образец е работен електрод, за сравнителен електрод се използва наситен каломелов електрод (SCE), а като противоелектрод - платинов електрод. Потенциалът е променян от -550 mV до +1250 mV със скорост 1 mV/s при изпитания в разтвор Рингер и от -500 mV до +1000 mV със скорост 1 mV/s при изпитания в изкуствена слюнка.

Данните и от двата теста са събрани с помощта на аналогово-цифров преобразувател NI USB-6008, и след това са обработени с помощта на електронна

таблица. Всички стойности на потенциалите са изчислени спрямо нормален водороден електрод (НВЕ).

Изследването на електро-химична корозия е извършено с помощта на доц. д-р инж. Диана Цанева и гл. ас. д-р инж. Мариана Илиева от РУ „А. Кънчев“, Русе.

4. Охарактеризиране на образците

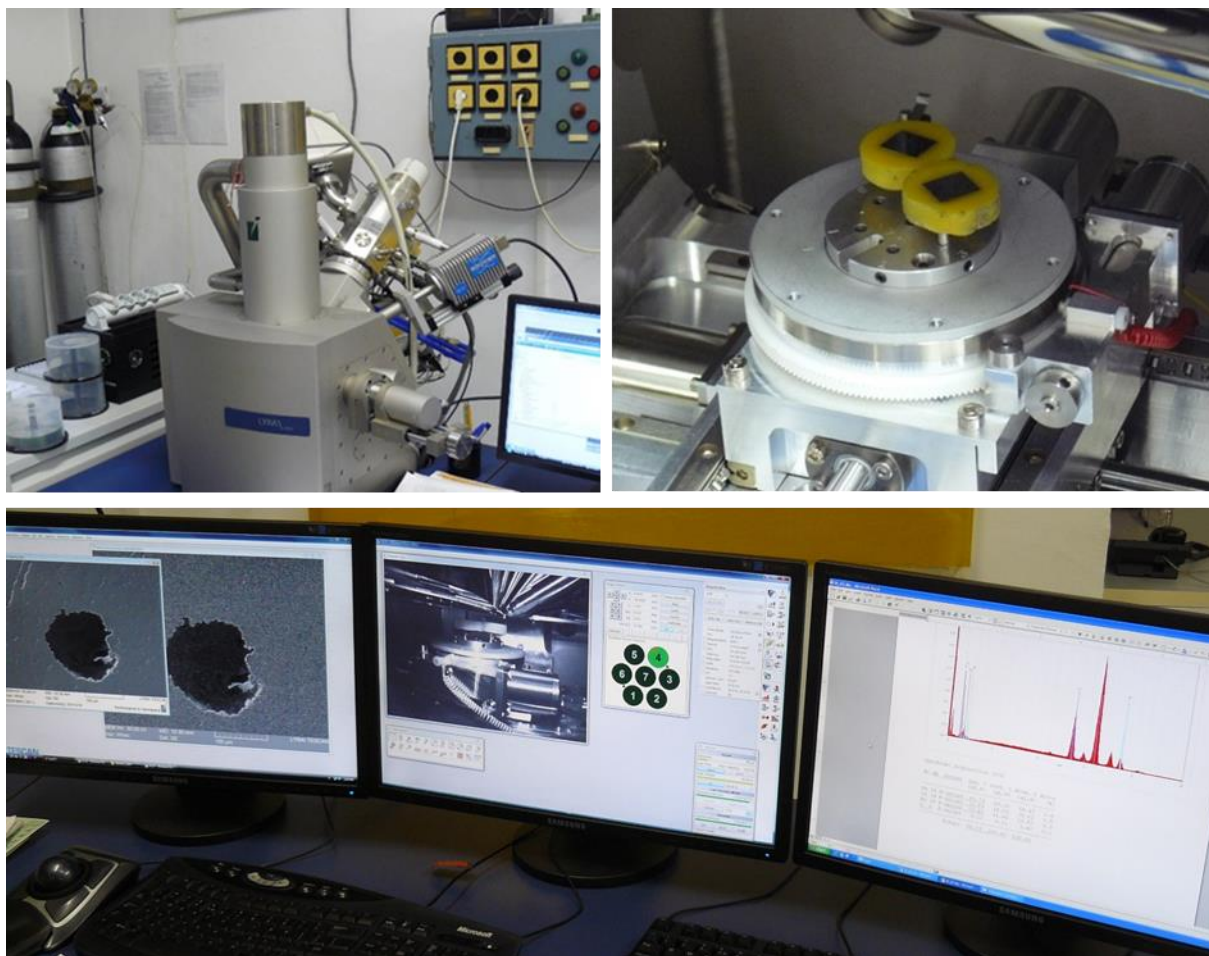
4.1. Изследване морфология на повърхността

Морфологията на повърхността на всички проби преди и след корозия е изследвана с оптични микроскопи оптичен микроскоп Olympus SZ51 и XJL-17A, снабдени с дигитална камера №TP6080000B.

Повърхността на пробите и химичния състав в дадени зони са изследвани със сканиращ електронен микроскоп (SEM) (SEM / FIB LYRA I XMU, TESCAN), оборудван с EDX детектор (Quantax 200, Bruker) във Физичния факултет на Софийски Университет (фиг. 2-3).

4.2. Изследване на микроструктурата

За изследване микроструктурата и развитието на пукнатините в дълбочина на лазерно стопените слоеве е необходимо да се направят проби в напречно сечение. За целта, образците са срязани по диагонала на площта, подложена на изпитания на корозия, или в максимална близост до корозионни дефекти (фиг. 2-4). Срязването е извършено на машина за рязане BUEHLER IsoMet 15HC/IsoMet 1000 PRECISION SAW с диамантен диск BUEHLER ISOCUT WAFERING BLADE HIGH CONCENTRATION (таблица 2-4). Получените проби са залети с епоксидна смола в специални матрици и са подготвени за по-нататъшна обработка.



Фиг. 2-3 Изследване морфология на повърхността чрез СЕМ.

Всяка една от тях е шлифована и полирана с машина BUEHLER EcoMet 30. Шлифоването е извършено последователно с шкурки с различна едрина на абразива: P 400; P 800; P 1200; P 1500. След шлифоване с дадената шкурка, пробата се измива обилно с течаща вода и се изсушава с горещ въздух. Полирането е изпълнено на 3 етапа съгласно указанията на производителя (таблица 2-4).

Най-напред пробите са полирани с диск UltraPad и диамантена суспензия MetaDi Supreme (9 μm), след това с диск TriDent и диамантена суспензия MetaDi Supreme (3 μm) и най-накрая с диск ChemoMet и суспензия за финално полиране MasterPrep Алуминий. След всеки етап на полиране пробите се измиват последователно с вода и етанол и се изсушават с въздух.

Таблица 2-4

Процеси и консумативи при изработване на металографски шлифове.

№	Процес	Консуматив	Забележка/Абразив	Ъглова честота, грм	Време, min
1.	Рязане	Диамантен диск	Противотежест 250 g	375	~25
2.	Шлифване	Шкурка (P400)	До равнинност	300	
		Шкурка (P800)			
		Шкурка (P1200)			
		Шкурка (P1500)			
3.	Полиране	Стъпка 1 UltraPad	Диамантена суспензия MetaDi Supreme, 9 μm	150	5
		Стъпка 2 TriDent	Диамантена суспензия MetaDi Supreme, 3 μm	150	3
		Стъпка 3 ChemoMet	Суспензия за финално полиране MasterPrep Алуминий	150	2

Полираните проби се разяждат (ецват) с царска вода (3 HCl+1 HNO₃), чиито състав представлява смес от 3 обемни части концентрирана солна киселина (HCl) и 1 обемна част концентрирана азотна киселина (HNO₃) [ASTM E407-99 Standard]. Проявяването на микроструктурата е контролирано на оптичен микроскоп (ОМ) Leica M 80 при различни увеличения (7,5; 10; 20; 40; и 60 пъти) и през различен интервал от време (30 s, 1 min, 2 min, 3 min, 4 min и 5 min).

Ецването за различно време е направено с цел да се разработи методика за подготовка на металографски проби, за да може да се изследва микроструктурата на лазерно стопен слой и на основен метал на един и същи образец. Беше установено, че микроструктурата на лазерно стопените слоеве се проявява при по-кратко действие на реактива – 2 min. По-дългото време води до прекомерно разяждане и неясни структурни елементи. За проявяването на микроструктурата на основния метал е необходимо по-дълго време от 5 min. Последващо полиране на пробата води до по-неясни структурни елементи.

На тази основа е **предложена оптимизирана процедура, при която обработката чрез ецване се провежда на два последователни етапи (фиг. 2-4).**



Фиг. 2-4 Методика за изработване на металографски образци.

Конвенционална процедура: 1) оглед на образца; 2) отрязване на образец; 3) срязан образец; 4) образци, зароботени в епоксидна смола; 5) шлифоване и полиране на образците; 6) проявяване на микроструктурата (ецване); 7) наблюдение с оптичен микроскоп; 8) снимка на микроструктурата.

Допълнително ецване: 9) допълнително ецване за проявяване микроструктурата на основният метал, 10) наблюдение с ОМ и 11) микроструктура на основен метал.

При първия етап се проявява микроструктурата на лазерно стопения слой за 2 min. След като се направят необходимите металографски изследвания се продължава с втория етап – допълнително ецване от 3 min за проявяване и изследване микроструктурата на основния метал.

Изследването на микроструктурата и развитието на корозионните пукнатини в дълбочина е направено с ОМ Leica M 80 с цифрова камера Leica IC 90 E, ОМ Olympus SZ51 и ОМ XJL-17A с дигитална камера №TP6080000B. Проведено е изследване на микроструктурата и химичния състав със СЕМ Zeiss Evo 10 (Jena, Germany), снабден със Zeiss Smart EDX детектор.

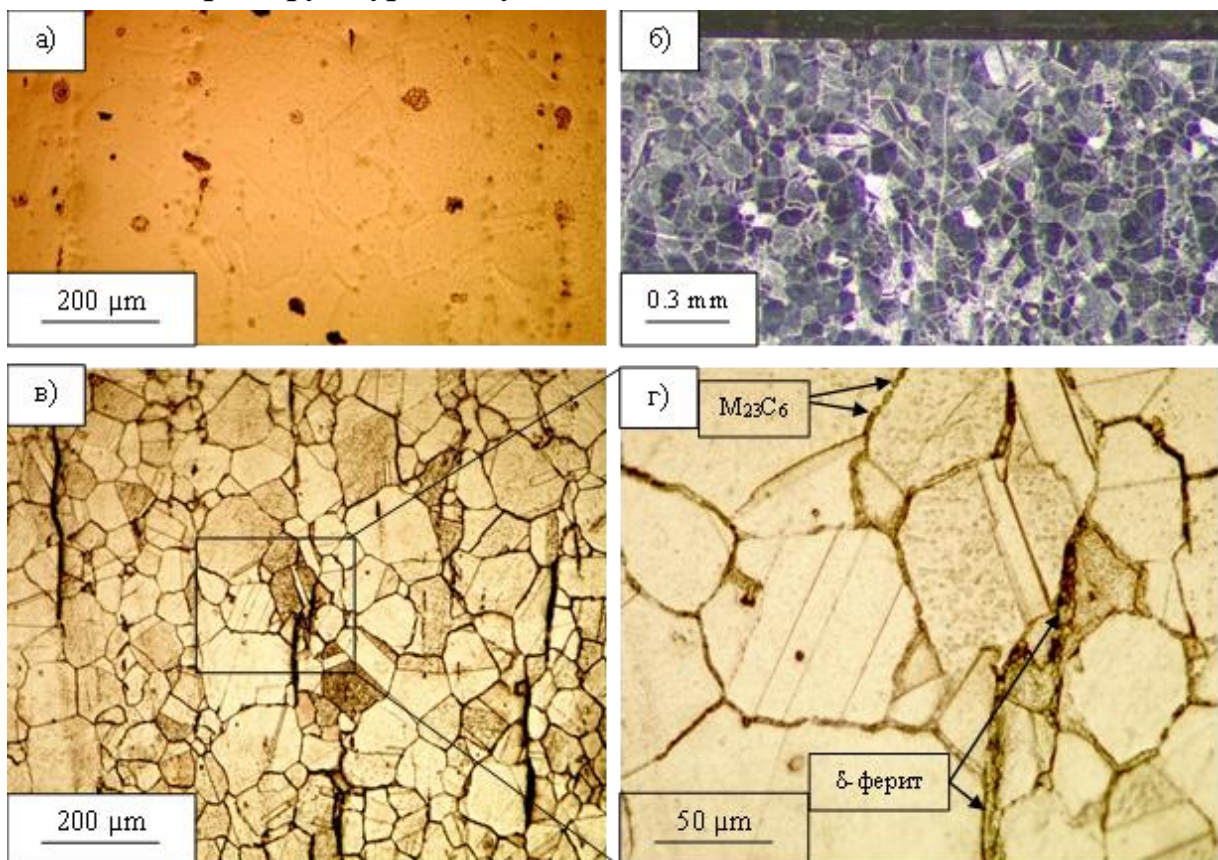
ГЛАВА 3

МИКРОСТРУКТУРА НА СТОМАНА AISI 321 СЛЕД СТОПЯВАНЕ НА ПОВЪРХНОСТТА С ЛАЗЕР

През последните години лазерните технологии навлизат все по-интензивно при производството на различни конструкции за медицински цели, затова е необходимо постоянно да се провеждат изследвания на микроструктурата и свойствата на материалите, които се обработват. В настоящата глава е изследвана микроструктурата на повърхността на аустенитна стомана AISI 321 след стопяване с лазер и е направено сравнение с микроструктурата на необработения материал.

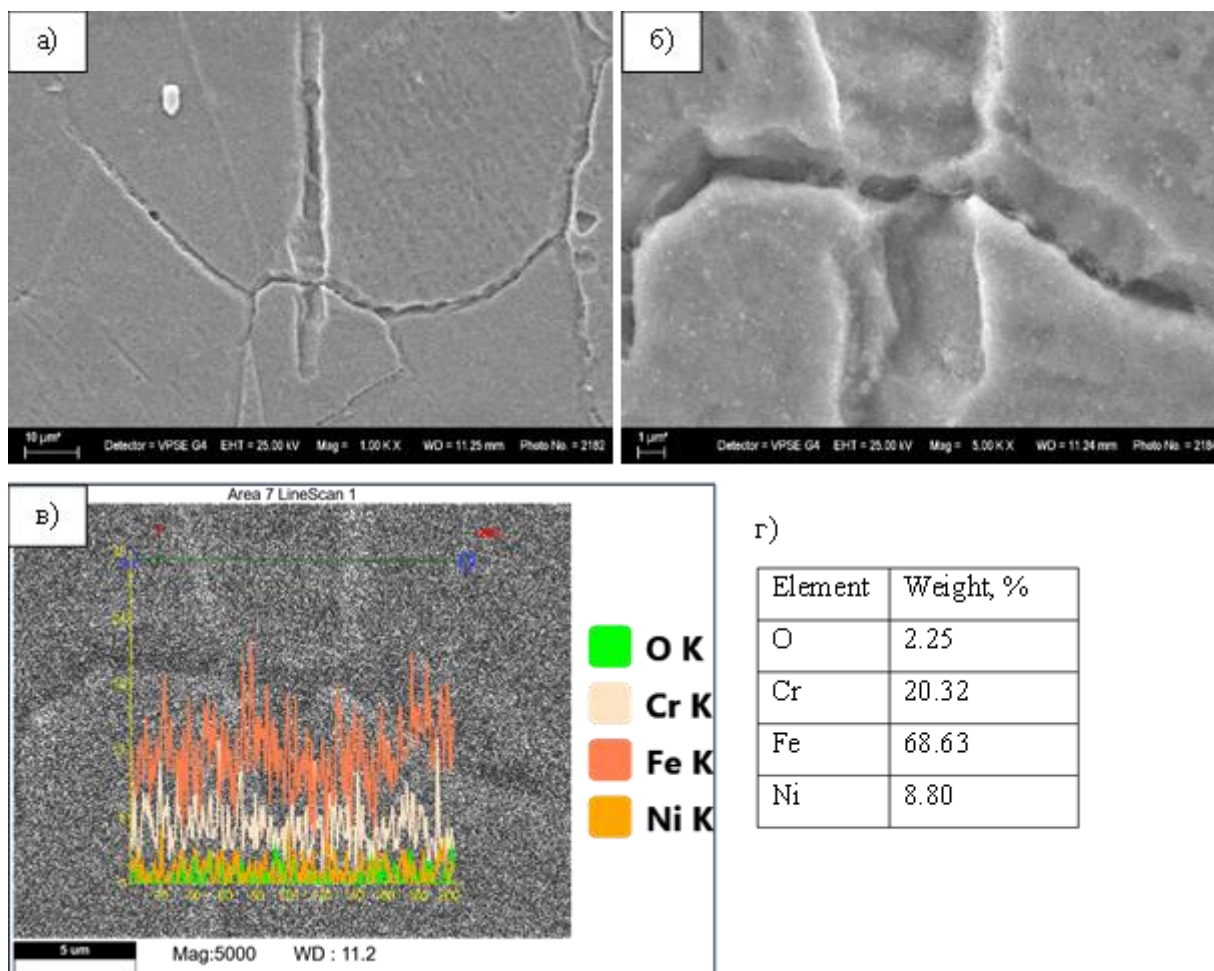
1. Получени резултати

1.1. Микроструктура на аустенитна стомана AISI 321



Фиг. 3-1 Микроструктура на аустенитна стомана AISI 321 след полиране – а) и разяждане на повърхността – б), в) и г).

На фиг. 3-1 е показана микроструктурата на изследваната стомана в състояние на доставка. На полираната проба (фиг. 3-1а) слабо се забелязват границите на зърната и ивици, най-вероятно от неметални включения. След проявяване се вижда, че микроструктурата се състои от почти равноосни аустенитни зърна с различна големина от 20 до 150 μm , δ -ферит във вид на ивици и сферични карбиди по границите на аустенитните зърна (фиг. 3-1г). В някои от зърната се наблюдават линии на приплъзване и двойникуване. Изследването със СЕМ (фиг. 3-2) потвърждава, че ивиците се състоят от δ -ферит, а не са неметални включения. Изследването на химичния състав показва по-високо съдържание на хром в тази зона, а на никел – по-ниско (фиг. 3-2г). Освен това се наблюдава и неравномерно разпределение на химичните елементи в аустенитните зърна и δ -ферита (фиг. 3-2в). В аустенитното зърно желязото и хромът са с повишено

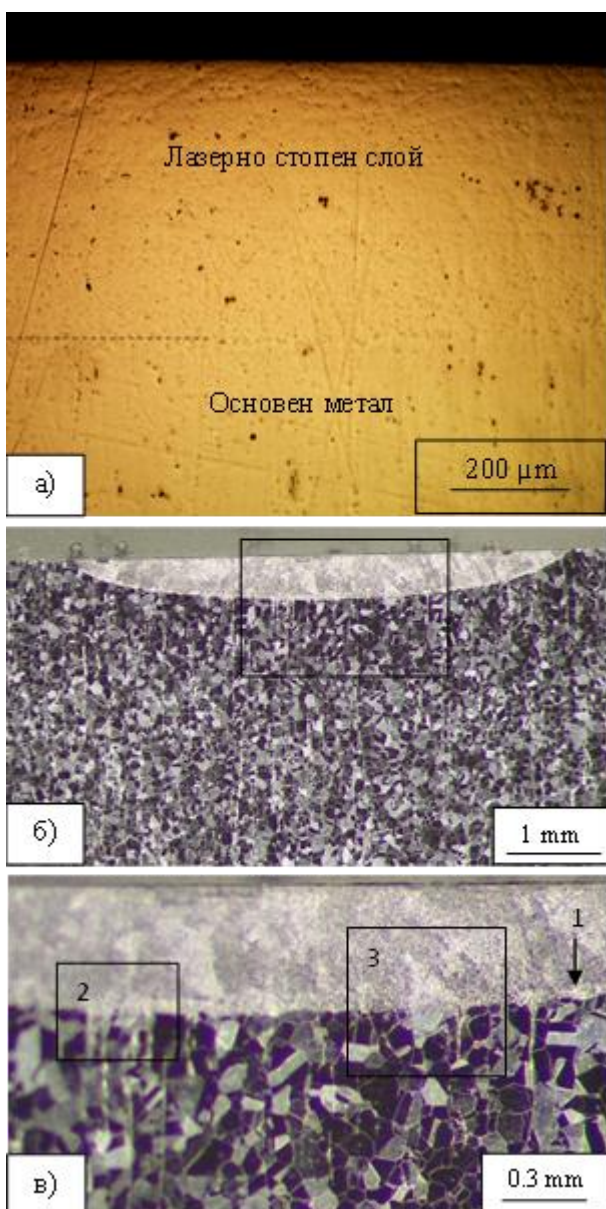


Фиг. 3-2 Делта-ферит в микроструктура на аустенитна стомана AISI 321 – а), б) и химичен състав в зоната на δ -ферита – в) и г).

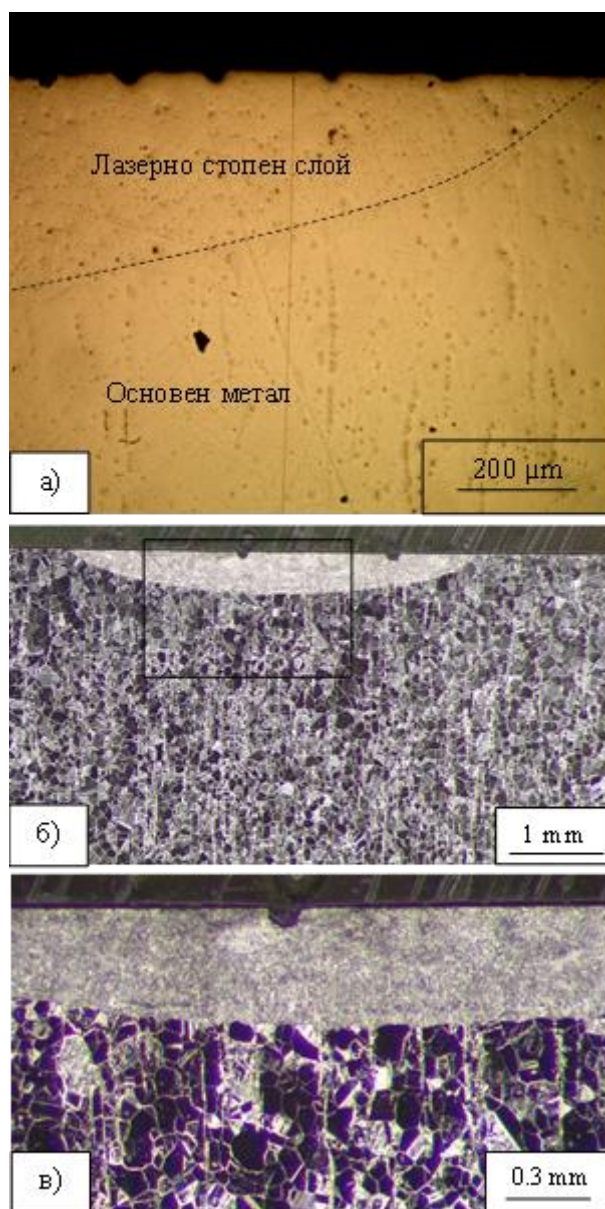
съдържание по границите с δ -ферита. В самия δ -ферит желязото е с по-ниско съдържание, а хромът е по-малко по границите, като се повишава в центъра.

1.2. Микроструктура на повърхностен слой, стопен с лазер

На фиг. 3-3 и фиг. 3-4 са показани микроструктурите на повърхността на стоманата, стопени с лазер. Още след полиране се забелязват границите на лазерно стопения слой и липсата на ивичеста структура (фиг. 3-3а и фиг. 3-4а).

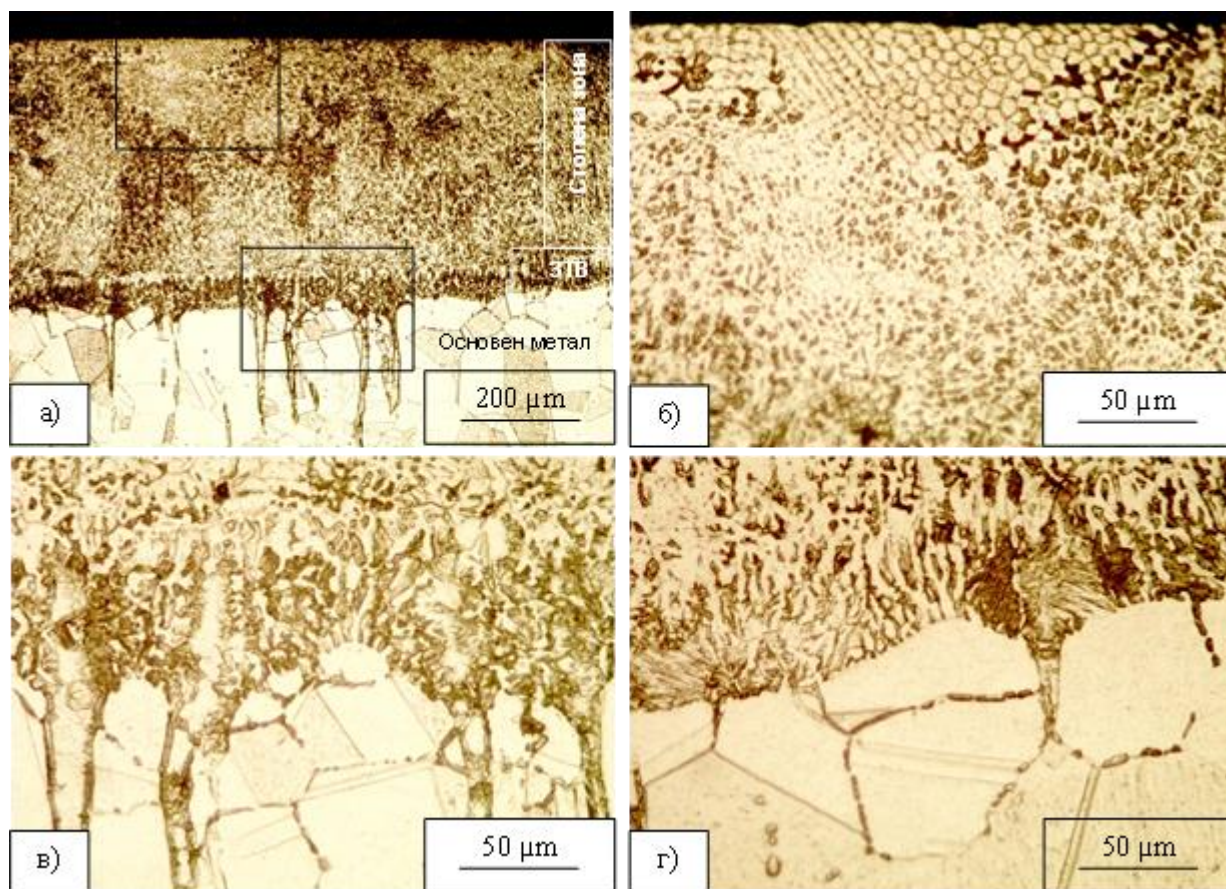


Фиг. 3-3 Микроструктура на повърхностен слой на аустенитна стомана AISI 321, стопен с лазер: след полиране – а) и разяждане на повърхността – б) и в) (образец 4).



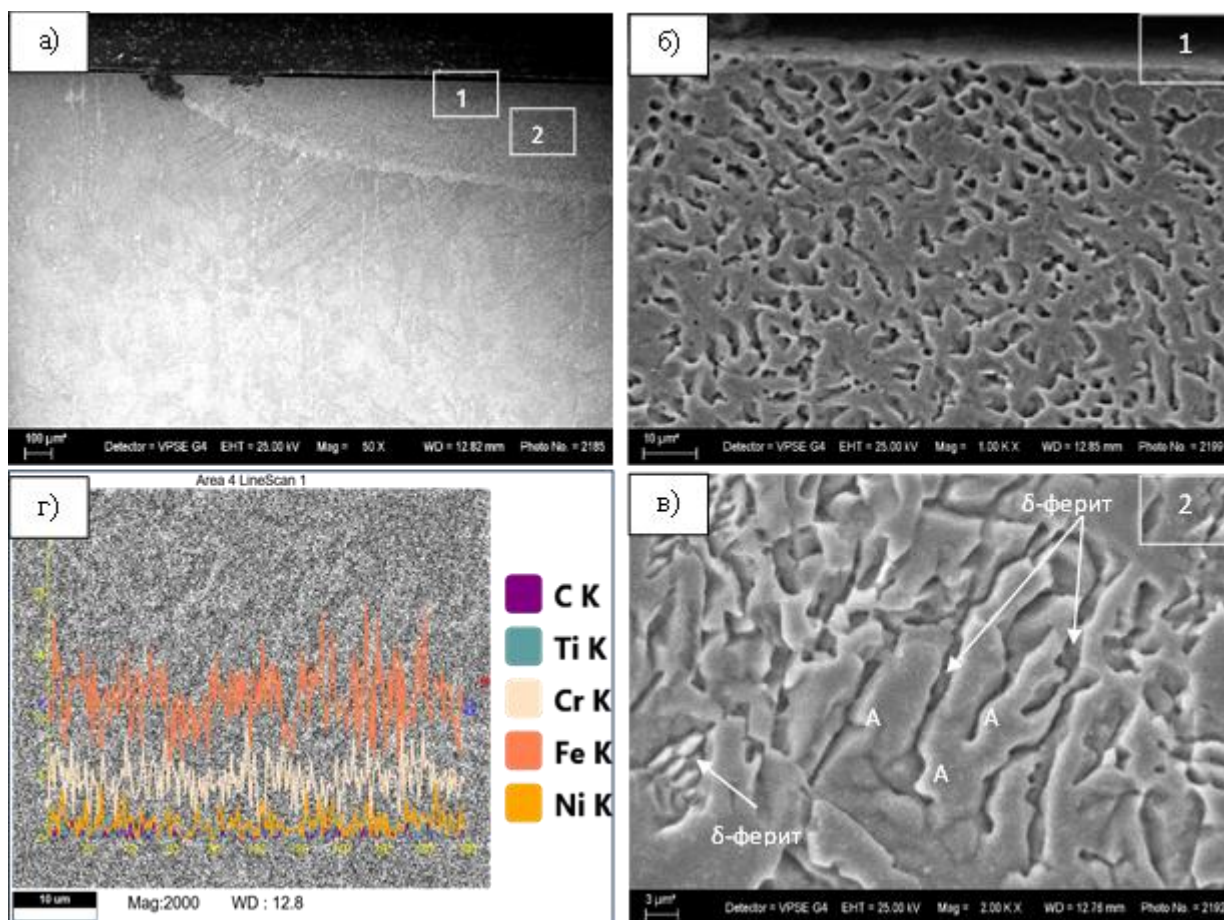
Фиг. 3-4 Микроструктура на повърхностен слой на аустенитна стомана AISI 321, стопен с лазер: след полиране – а) и проявяване на микроструктурата – б) и в) (образец 6).

След проявяване на микроструктурата ясно се забелязва различната морфология на основния метал и на стопения слой. Понижаването на обемна плътност на енергията от $34,4 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$ (образец 4) до $28,3 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$ (образец 6) закономерно води до понижаване размерите на лазерно стопения слой (фиг. 3-3б и фиг. 3-4б) както по ширина, така и по дълбочина. Изследването при по-големи увеличения показва, че повърхностният слой на стомана AISI 321 след въздействие с лазер се състои от стопена зона (СЗ), зона на термично влияние (ЗТВ), в която започва стопяването, и основен метал (фиг. 3-5а). СЗ се характеризира с дендритна морфология, като има разлика в големината и посоката на дендритите в отделните зони. На самата повърхност, където стопилката контактува с въздуха и скоростта на охлаждане, е най-висока, се наблюдават фини равноосни дендрити (фиг. 3-5б). Дендритите в дъното на стопената вана и в ЗТВ са насочени по посока на отвеждане на топлината. Интересно е, че стопяването настъпва по-интензивно в зърната от δ -ферит (фиг. 3-5в). В ЗТВ по границата с основния



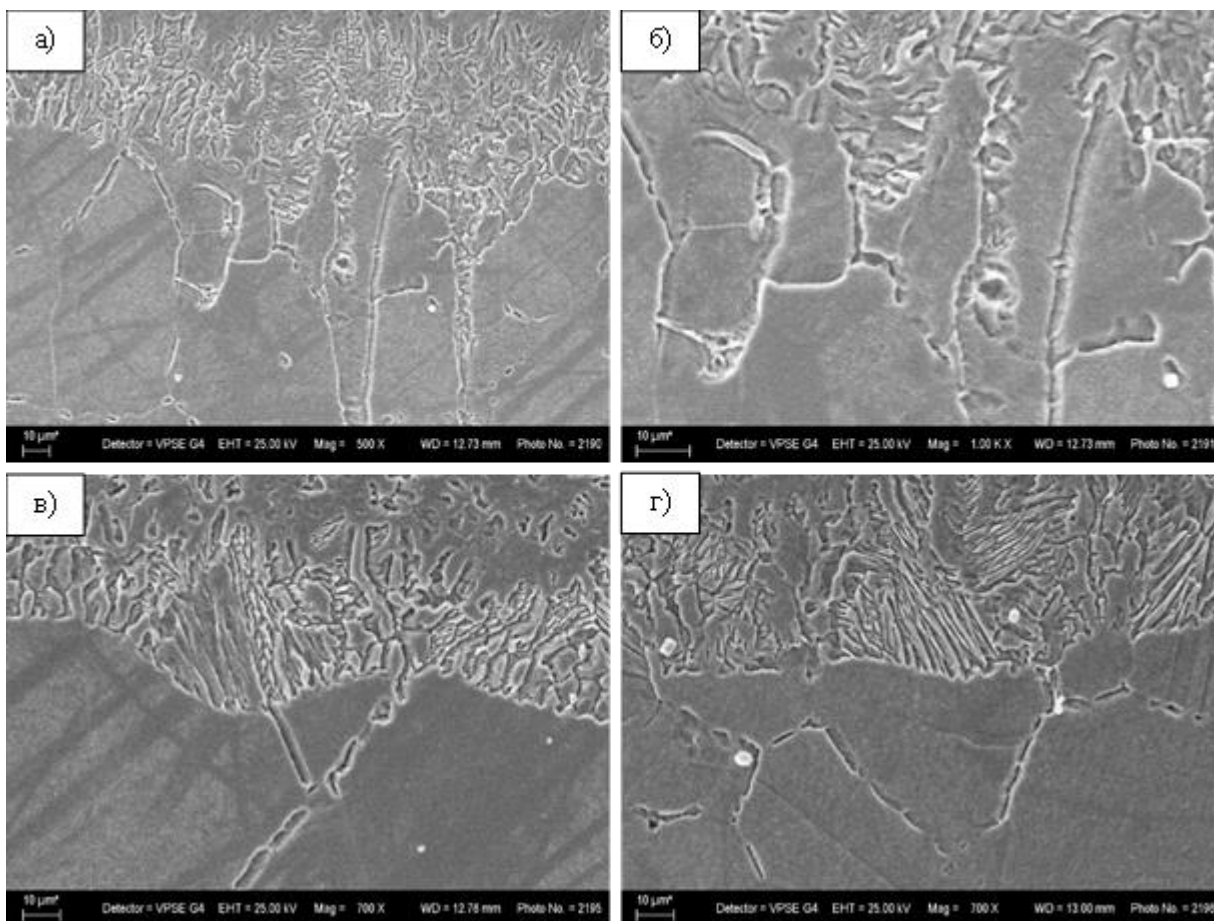
Фиг. 3-5 Микроструктура на повърхностен стопен слой на аустенитна стомана AISI 321 – а), на повърхността – б) и в граничния слой с основния метал – в) и г).

метал се наблюдава и структурна наследственост, където дендритите нарастват в границите на първоначалното аустенитно зърно (фиг. 3-5г).



Фиг. 3-6 Микроструктура на стопения слой на аустенитна стомана AISI 321 – а), б), в) и химичен състав в стопената зона - г) (А – аустенит).

Изследването със СЕМ (фиг. 3-б) потвърждава горните наблюдения. При големи увеличения (фиг. 3-бв) може да се различат отделните фази – аустенит в дендритите и δ -ферит в междудендритните пространства. Кадбиди не се наблюдават. Изследването на химичния състав (фиг. 3-бг) показва понижение на желязото и повишение на хрома в интердендритното пространство. В самия дендрит желязото е с по-високо съдържание, а хромът – с по-ниско. На фиг. 3-7а,б ясно се вижда, че стопяването започва по границите между феритните и аустенитните зърна и протича предимно във ферита. Снимките на фиг. 3-7в,г потвърждават структурната наследственост по границата на стопяване.



Фиг. 3-7 Микроструктура на граничния слой между стопената зона и основния метал.

2. Анализ на резултатите

Настоящото изследване показва, че микроструктурата на аустенитна стомана AISI 321 в състояние на доставка е сравнително нехомогенна както по морфология, така и по химичен състав. Състои се от аустенитни зърна с различна големина от 20 до 150 μm, ивичест δ-ферит и сферични карбиди по границите на зърната. Поради наличието на легиращите елементи Ti и Cr, карбидите най-вероятно са от смесен тип $M_{23}C_6$ [Chen Q., et al. 2015; Chan W.K., et al. 2018], което води до понижаване количеството на хрома по границите на аустенитните зърна (фиг. 3-2в). За постигане на хомогенна микроструктура е необходимо преди обработване стомана AISI 321 да се подложи на термичната обработка хомогенизиращо отгряване.

Трябва да се отбележи, че все още има противоречия при изследването на аустенитни стомани, обработени повърхностно с лазер. В работата на [Stavrev

D., et al. 2011] микроструктурата на стомана AISI 321 се състои основно от аустенит, а след обработка на повърхността с лазер микроструктурата е двуфазна (δ -ферит и аустенит) при всички използвани режими. Докато в изследването на [Cui C.Y., et al. 2011] стомана AISI 304 се характеризира с двуфазна структура от α -Fe (феритна фаза) и γ -Fe (аустенитна фаза). След стопяване на повърхността с лазер, количеството на феритната фаза намалява с повишаване плътността на енергията. При най-високата използвана стойност α -Fe изчезва и лазерно стопеният слой се характеризира само монофазна аустенитна структура.

Микроструктурата, която се получава в повърхностния слой на изследваната стомана след стопяване с лазер потвърждава резултатите на други учени [Kwok C.T., et al., 1998; Baldissin D., et al. 2007; Stavrev D., et al. 2011]. Тя е по-хомогенна в сравнение с основния метал. Не се забелязват карбиди и δ -ферит във вид на дълги ивици. Делта-феритът е разположен в между дендритните пространства (фиг. 3-6в). Неговото количество е по-голямо в ЗТВ и там той е във вид на пластини (фиг. 3-5в,г и фиг. 3-7в,г) [Baldissin D., et al. 2007; Stavrev D., et al. 2011]. Флукуациите в химичния състав са аналогични на тези в структурата на основния метал. В между дендритните пространства съдържанието на желязо е по-ниско, а на хром – по високо, което потвърждават наличието на δ -ферит (фиг. 3-6г).

ИЗВОДИ

В настоящата глава е изследвана микроструктурата на аустенитна стомана AISI 321 след стопяване на повърхността с лазер.

Установено е, че микроструктурата преди лазерната обработка е двуфазна и сравнително нехомогенна по морфология и химичен състав. Състои се от аустенит с големина на зърната между 20-150 μm , δ -ферит във вид на ивици и сферични карбиди по границите на зърната.

След стопяване с лазер микроструктурата се запазва двуфазна (δ -ферит и аустенит), но става по-хомогенна по морфология и състав.

Потвърдена е различната морфология на дендритите в отделните зони на стопения слой – фини равноосни дендрити на повърхността и стълбчати в дъното на стопената вана. Делта-феритът е разположен в между дендритните пространства и е в по-големи количества в преходната зона между стопения слой и основния метал.

ГЛАВА 4

КОРОЗИЯ НА ЛАЗЕРНО-СТОПЕНИ СЛОЕВЕ НА СТОМАНА AISI 321 ВЪВ ФИЗИОЛОГИЧЕН РАЗТВОР РИНГЕР

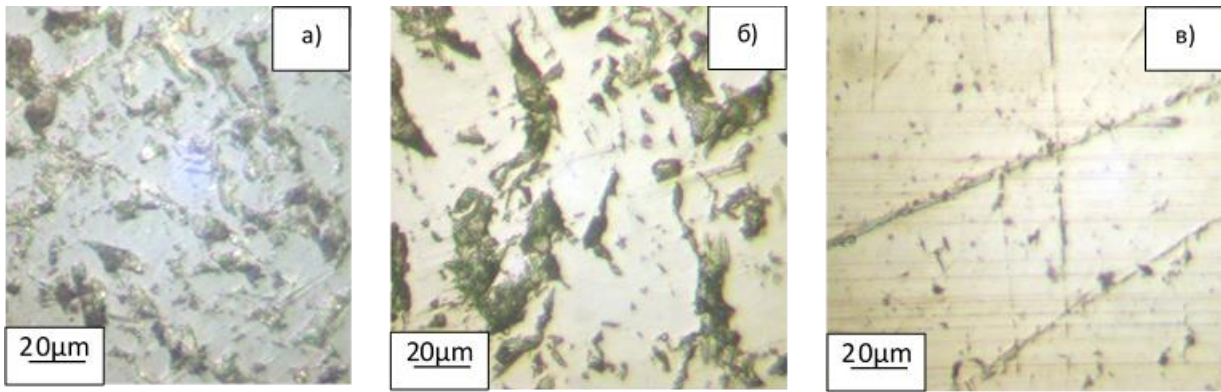
В настоящата глава е изследвано корозионното поведение на основния метал и на лазерно стопени слоеве от аустенитна стомана AISI 321 във физиологичен разтвор Рингер. Проведени са два вида експерименти – чрез потапяне на образците в корозионната среда за период от 3 месеца и електрохимична корозия.

1. Изследване на корозията чрез потапяне на образците

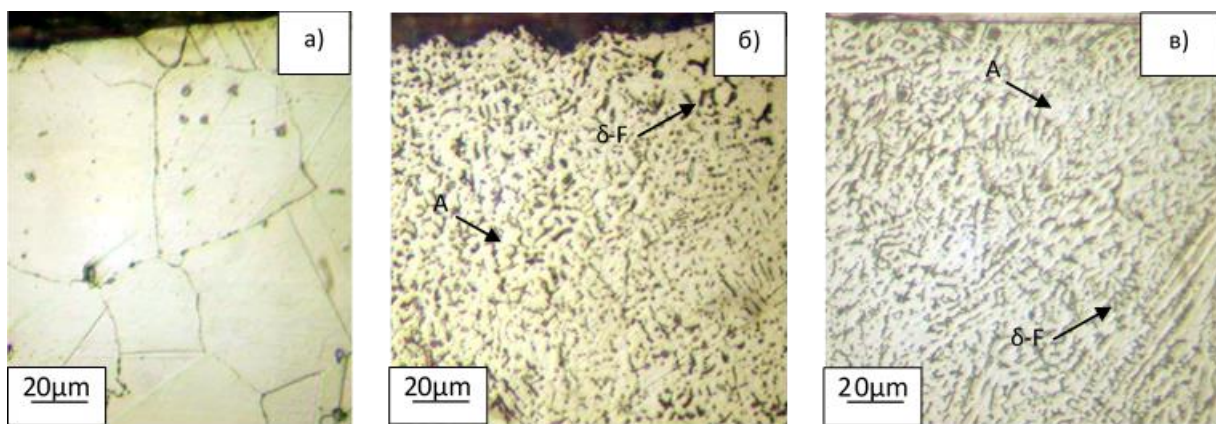
1.1. *Получени резултати*

Изследването на повърхността на образците след 90 дни престой в разтвор Рингер не показва видими промени на повърхността на основния метал и на лазерно обработените слоеве. При голямо увеличение на повърхността на всички проби се наблюдават утайки от разтвора (фиг. 4-1), предимно карбонати [Corbett R.A., 2004]. По-голямата грапавост на повърхността е предпоставка за повече отлагания. Чрез оптичната металография не са установени корозионни промени в микроструктурата на подповърхностния слой и във вътрешността нито на основния метал, нито на лазерно разтопените слоеве (фиг. 4-1 и фиг. 4-2).

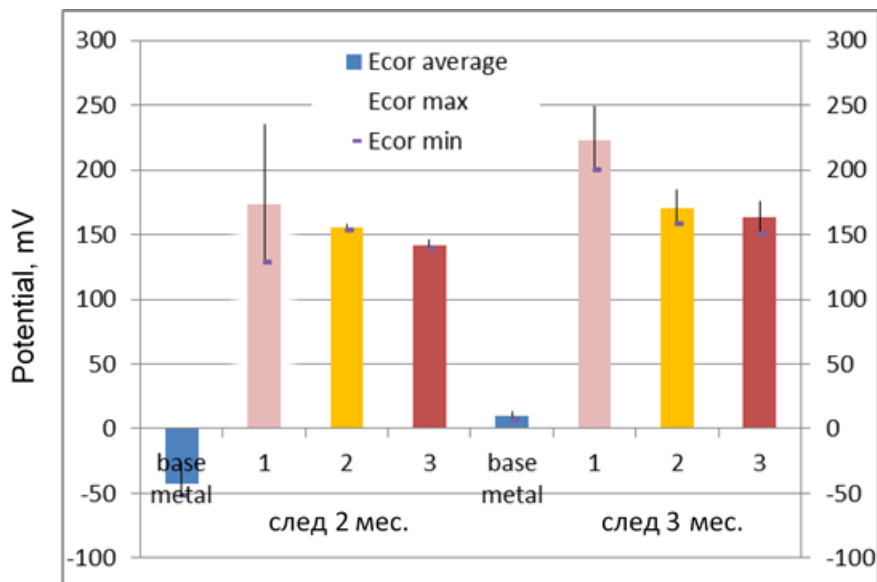
Средният корозионен потенциал E_{cor} на основния метал леко се променя за един месец: от -43 mV до $+10 \text{ mV}$ (фиг. 4-3). Корозионният потенциал на лазерно стопените слоеве е по-висок от този на основния метал. При двумесечни тестове средният корозионен потенциал E_{cor} на проба 1 е $+173 \text{ mV}$, този на проба 4 е $+155 \text{ mV}$, докато на полираната проба 6 е $+141 \text{ mV}$. След още един месец тези стойности са по-високи с $20\text{-}50 \text{ mV}$, но средният корозионен потенциал на полираната проба остава най-нисък. Като цяло стойностите на корозионния потенциал на всички проби са в референтния интервал за аустенитна стомана от -380 mV до $+300 \text{ mV}$ [Rosenbloom S.N. и Corbett R.A., 2007].



Фиг. 4-1 Повърхност на основен метал - а) и лазерно стопени слоеве - б) и в) след 3 месеца престой в разтвор Рингер. ($E_v=34 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$ - б) и $E_v=28,3 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$ - в).



Фиг. 4-2 Микроструктура на основен метал - а) и лазерно стопени слоеве - б) и в) след 3 месеца престой в разтвор Рингер. ($E_v=34 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$ - б) и $E_v=28,3 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$ - в).



Фиг. 4-3 Корозионен потенциал на стомана AISI 321 и на лазерно стопени слоеве след 2 и 3 месеца престой в разтвор Рингер: 1)-проба 1 $E_v=31,7 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$ (проба 1); 2)-проба 4 $E_v=34 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$ (проба 4) и 3)-проба 6 $E_v=28,3 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$ (проба 6).

1.2. Анализ на резултатите

Междукристалната корозия е форма на галванична корозия, дължаща се на примеси и включвания в сплавта. Неръждаемите стомани, ако са неправилно термично обработени след производството, могат да корозират по този механизъм поради относителното изчерпване на хром от областите близо до границите на зърната. Корозията в цепнатини е форма на локална корозия, дължаща се на разлики в концентрацията на електролити или промени в рН в затворено пространство. Колкото по-тъсна и дълбока е пукнатината, толкова по-вероятно е да започне корозия в пукнатината.

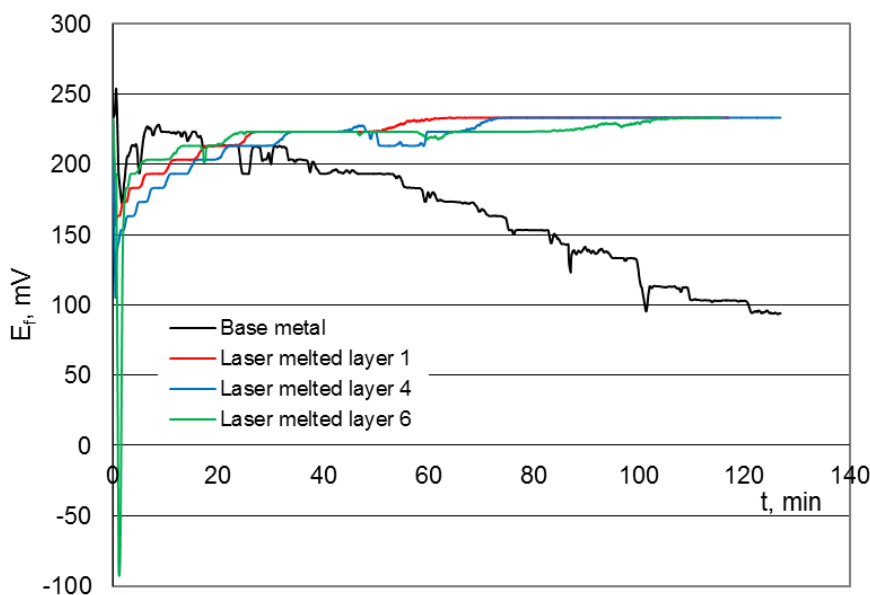
В нашите експерименти са получени по-високи корозионни потенциали на лазерно стопените слоеве в сравнение с основния метал, което най-вероятно е резултат от новообразуваната двуфазна структура. Поради малкото количество δ -ферит корозионният потенциал е все още в референтните стойности. Освен това, стопяването на повърхностния слой с лазер води до рафинирана микроструктурата без включвания, като по този начин се елиминират основните причини за питингова и междукристална корозия. Полирането понижава грапавостта на повърхността и намалява възможността за задържане на електролит, повишавайки устойчивостта на корозия в цепнатини. В резултат, корозионният потенциал на полираната проба е най-нисък през целия период на изпитване. Тъй като при стопяване на повърхността с лазер основните причини за повечето видове корозия са елиминирани, то корозионни промени по повърхностите на пробите не са наблюдавани.

Следователно, лазерната повърхностна обработка чрез стопяване на аустенитна стомана AISI 321 не води до значителни промени в нейното корозионно поведение.

2. Електро-химична корозия в разтвор Рингер

2.1. Получени резултати

Фиг. 4-4 показва промяната на свободните потенциали E_f в зависимост от времето на изпитания на основния материал и лазерно стопените слоеве в



Фиг. 4-4 Свободни потенциали E_f на основен метал и лазерно стопени слоеве на образец 1 ($E_v=31,7 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$), образец 4 ($E_v=34 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) и образец 6 ($E_v=28,3 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$).

разтвор на Рингер. Докато E_f на основния материал намалява по време на експеримента, E_f на лазерно стопените слоеве се изместват леко към по-положителни стойности. Това поведение показва, че хлоридните йони атакуват пасивния филм, образуван върху повърхността на основния материал. Лазерно разтопените повърхности не се засягат и пасивният филм увеличава дебелината си за сметка на разтворения кислород.

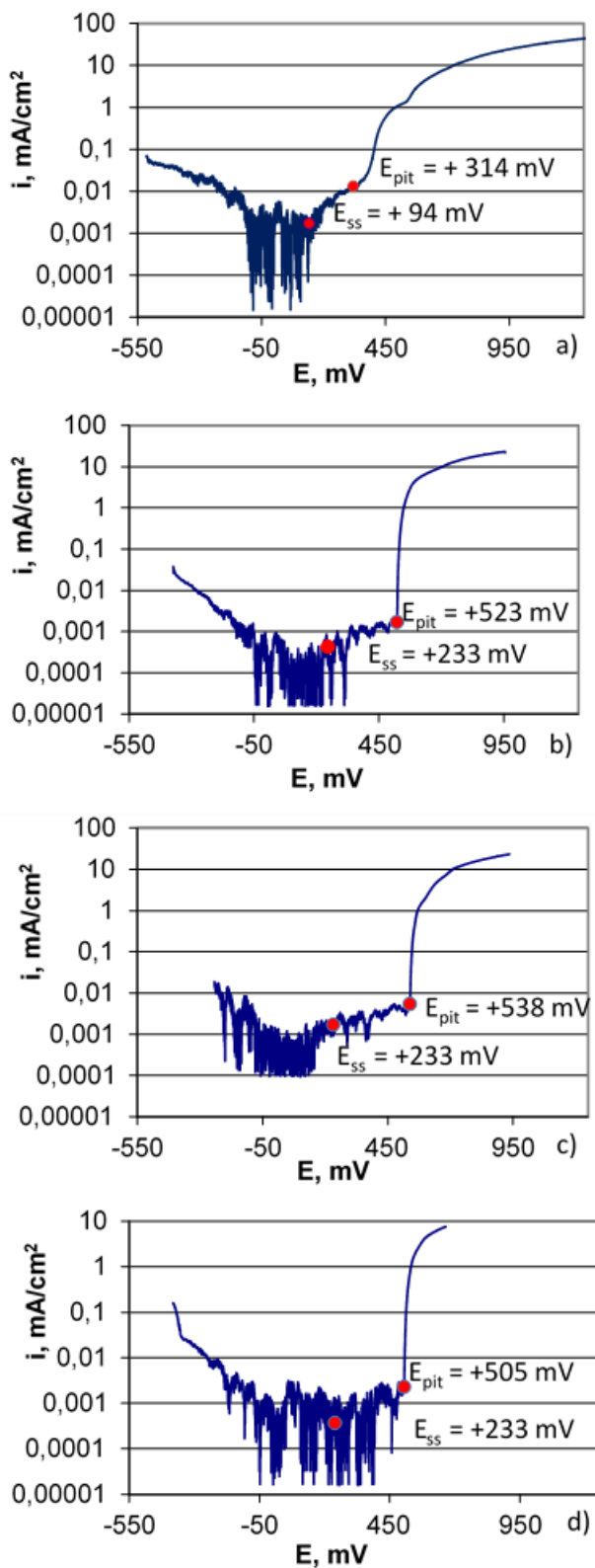
Стационарните потенциали E_{ss} на всички проби са дадени в таблица 4-1. Свободните потенциали E_f на лазерно обработените проби са близки и в края на теста достигат равни стойности на $E_{ss} = +233 \text{ mV}$, което е със 139 mV по-положително от E_{ss} на основния материал.

Таблица 4-1
Електро-химични характеристики на основен метал и на лазерно стопени слоеве.

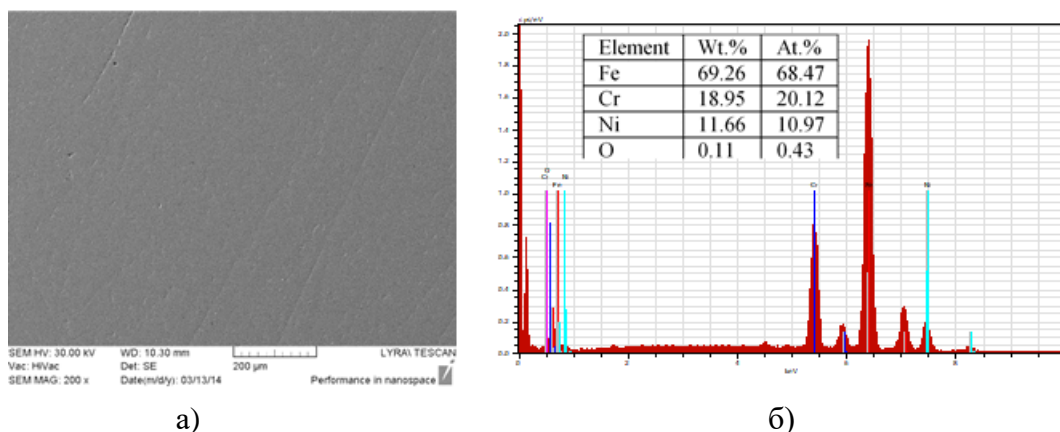
Sample	E_{ss} , <i>mV</i>	E_{pit} , <i>mV</i>	i в E_{ss} , <i>mA cm⁻²</i>	$i_{a \text{ min}}$, <i>mA cm⁻²</i>
0 Основен метал	+94	+314	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$
Лазерно стопени образци				
1 $E_v=31,7 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$	+233	+523	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-4}$
4 $E_v=34 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$	+233	+538	$2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$
6 $E_v=28,3 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$	+233	+505	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$
$i_{a \text{ min}}$ – минимална плътност на анодния ток.				

Потенциодинамичните криви (ПДК) на всички проби са представени на фиг. 4-5. ПДК демонстрират типична форма за самопасивирани метали без наличие на точкова корозия и корозия в цепнатина. Ниските стойности на катодния и анодния ток и конкуренцията между тях в близост до корозионния потенциал E_{corr} не позволяват да се оцени плътността на корозионния ток i_{corr} и E_{corr} . Както се вижда от фиг. 4-5, питинговите потенциали E_{pit} на всички лазерно разтопени слоеве са практически еднакви и са по-големи от E_{pit} на основния метал (таблица 4-1). Тази положителна промяна на E_{pit} се дължи на подобрената структура на пасивните слоеве върху лазерно обработени повърхности.

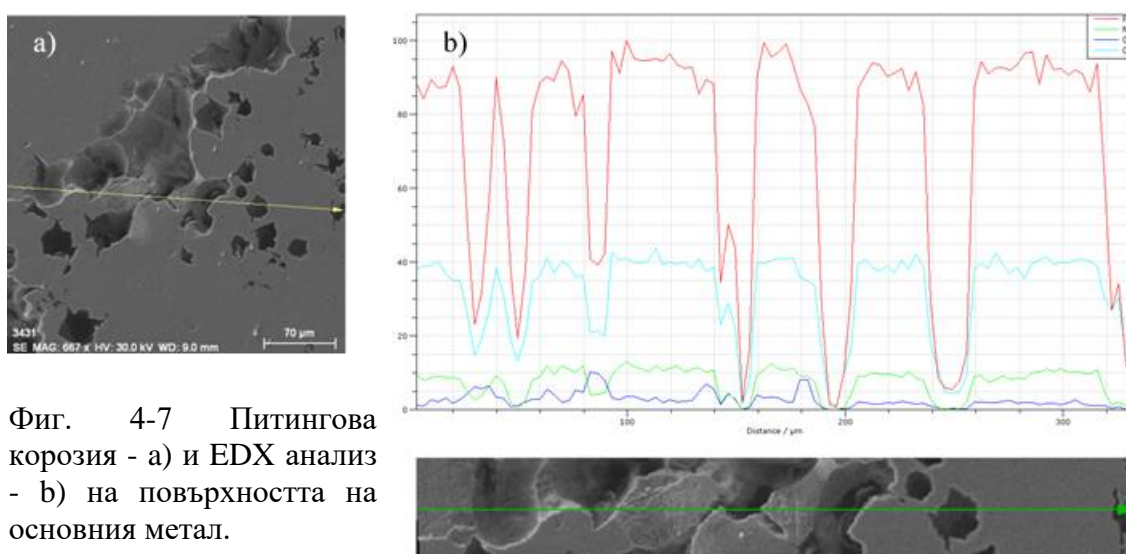
Морфологията на повърхността и химичния състав на основния метал преди и след електрохимичните изпитания са показани съответно на фиг. 4-6 и фиг. 4-7. Повърхността на пробата преди теста се характеризира с гладка повърхност (фиг. 4-6а) с тънък оксиден слой с 0,11 % кислород



Фиг. 4-5 Потенциодинамични криви на основен метал – а) и лазерно стопен слой на проба 1 ($E_v=31,7 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) - б), проба 4 ($E_v=34 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) - с) и проба 6 ($E_v=28,3 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) – д).



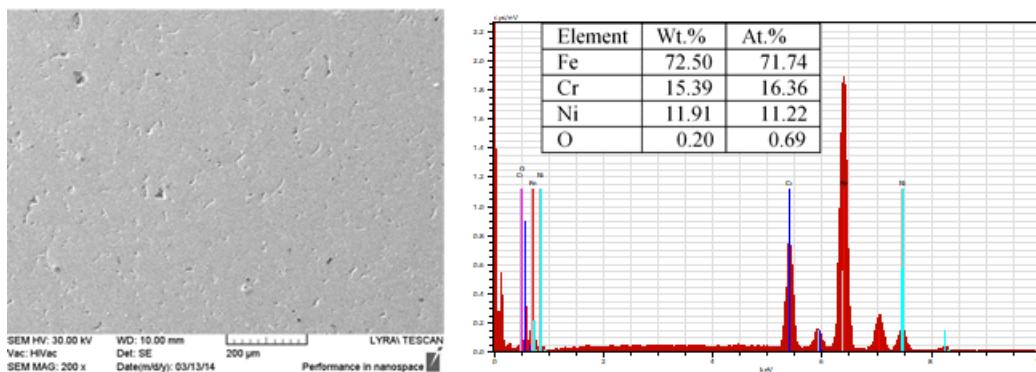
Фиг. 4-6 Морфология - а) и химичен състав - б) на повърхността на основния метал преди теста на електро-химична корозия.



Фиг. 4-7 Питингова корозия - а) и EDX анализ - б) на повърхността на основния метал.

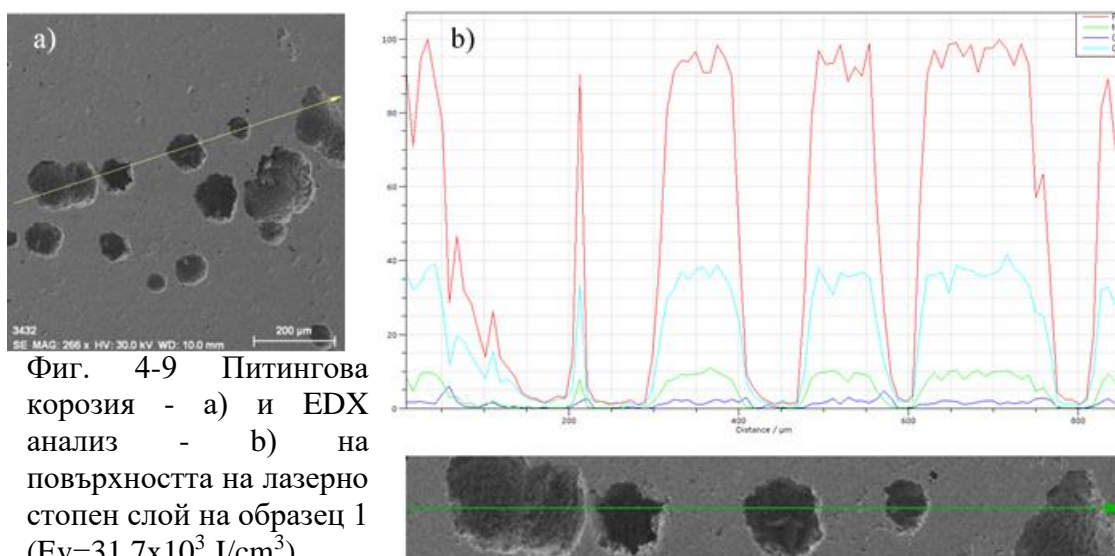
(фиг. 4-6б). След електрохимичен тест се образуват корозионни питинги по повърхността, а на границата между изследваната повърхност и гуменото уплътнение се появява корозия в цепнатина (фиг. 4-7а). Корозионните питинги се характеризират с неправилна форма и размери между 20-100 μm.

Фигури 4-8 и 4-9 показват повърхностната морфология и химичния състав на лазерно разтопен слой преди и след електрохимичен тест. На повърхността преди теста има тънък оксиден слой (0,20 % кислород). Корозионни питинги с размери между 50-250 μm, произволно разпределени по повърхността, могат да се видят след електрохимичните изпитания (фиг. 4-9а). Повърхността на пробите, лазерно стопени с различна плътност на мощността, е дадена на фиг. 4-10. Независимо от различната плътност на мощността, корозионните питинги на



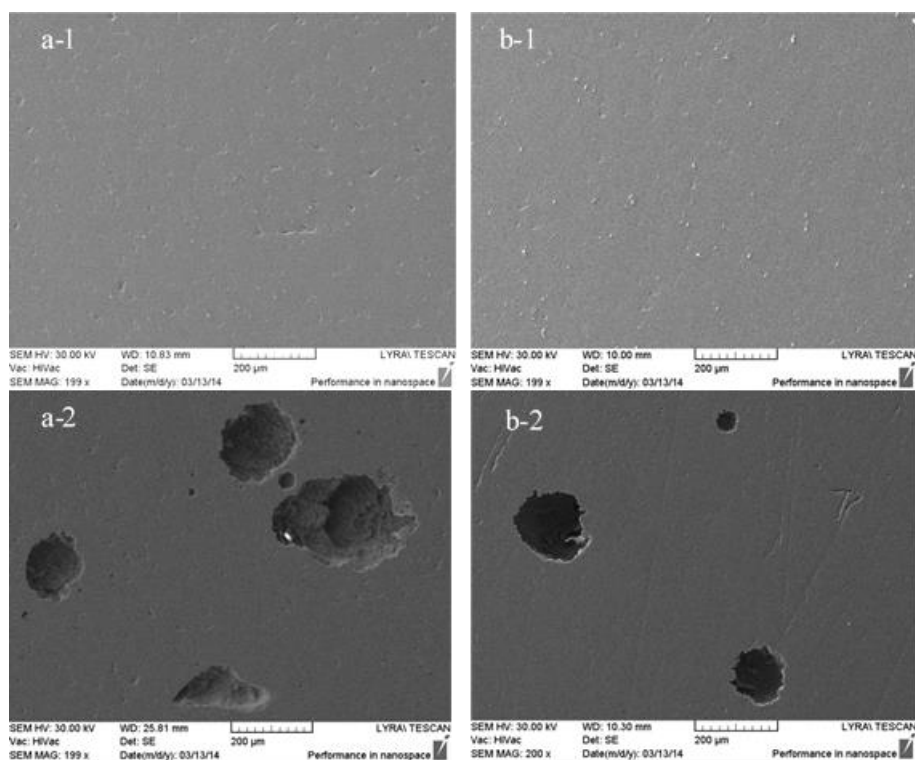
а) б)

Фиг. 4-8 Морфология - а) и химичен състав - б) на повърхността на лазерно стопен слой на образец 1 ($E_v=31,7 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) преди тест на електрохимична корозия.

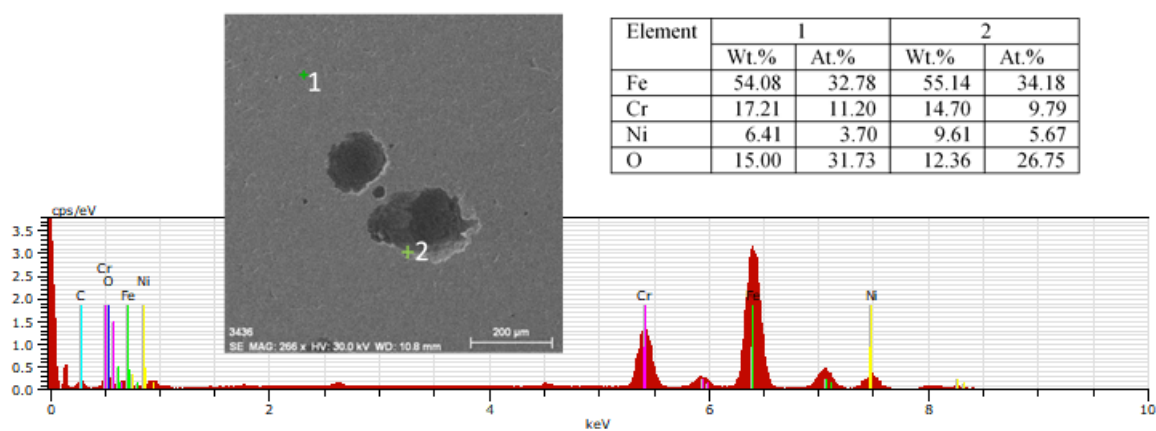


Фиг. 4-9 Питингова корозия - а) и EDX анализ - б) на повърхността на лазерно стопен слой на образец 1 ($E_v=31,7 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$).

всички проби се характеризират с равноосна форма и сравнително еднакви размери от около 50-300 μm . Изследването на химичния състав в различни точки на повърхността на модифицирания слой (фиг. 4-11) показва повишено съдържание на кислород (15,00 %) след електрохимичния тест. Това е доказателство, че дебелината на пасивния филм се увеличава и е в добро съответствие с изместването на E_f и E_{pit} на лазерно стопените слоеве към положителни стойности. Резултатите на фиг. 4-11 показват също, че съдържанието на Ni намалява в повърхностния оксиден филм, което очевидно се дължи на преференциалното освобождаване на Ni йони в околния разтвор.



Фиг. 4-10 Морфология на повърхността на лазерно стопен слой на образец 4 ($E_v=34 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) - а) и образец 6 ($E_v=28,3 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) - б) преди (а-1 и б-1) и след електро-химична корозия (а-2 и б-2).



Фиг. 4-11 Химичен състав в различни точки от кородиралата повърхност на лазерно стопен образец 4 ($E_v=34 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$).

2.2. Анализ на резултатите

Корозионното поведение на материала се определя от неговата микроструктура и повърхностно състояние, както и от условията на околната среда. Във водни разтвори, съдържащи хлорид, неръждаемата стомана се атакува главно от питингова корозия и корозия в пукнатина [Cvetkovski Sv., 2012] поради примеси в структурата и разлики в концентрацията на електролити или промени

в рН в отделни зони [Sharan D., 1999; Schmutz P. et al., 2008]. Нашите изследвания (глава 3) показват, че микроструктурата на лазерно разтопения слой се състои от аустенит и малко количество δ -ферит. Стопеният слой е по-хомогенен, без неметални включвания и притежава дендритна морфология. Делта-феритът е разположен по границата на дендритите и неговото количество е по-голямо в дъното на стопената вана в сравнение с повърхността.

Нашите резултати показват наличие на точкова корозия и корозия в цепнатина на повърхността на всички проби след електрохимичните тестове. В зависимост от микроструктурата, корозионните питинги на основния метал се различават от тези на лазерно разтопените слоеве както по форма, така и по размери. Съдейки по съдържанието на кислород, няма голяма разлика в дебелината на пасивния слой на основния метал и лазерно стопените повърхности преди електрохимичните тестове. Докато след това съдържанието на кислород в лазерно обработения слой се увеличава до 15 %. Подобрената структура на пасивния слой най-вероятно се дължи на по-рафинираната, лишена от включвания микроструктура на модифицираната повърхност. Тъй като δ -феритът е малко количество, той не оказва значително влияние. В резултат E_f и E_{pit} на лазерно стопените слоеве се изместват към по-положителни стойности, демонстрирайки по-добра устойчивост на корозия.

ИЗВОДИ

В настоящата глава е направено изследване на корозионното поведение на лазерно стопени слоеве от аустенитна стомана AISI 321 във физиологичен разтвор Рингер.

След 3-месечни изпитания чрез потапяне на образците е установено, че лазерната повърхностна обработка чрез стопяване не води до значителни промени в корозионното поведение на аустенитна стомана AISI 321.

Средният корозионен потенциал на стопените слоеве (+163 mV до +223 mV) е по-висок от този на основния метал, но е в референтни стойности. Не бяха забелязани корозионни промени в микроструктурата на

повърхността и в дълбочина нито на основния метал, нито на стопените слоеве.

След тестове на електрохимична корозия по повърхността на всички проби – необработени и лазерно стопени се наблюдава питингова корозия и корозия в пукнатина.

Корозионните питинги по повърхността на основния метал се характеризират с неправилна форма и размери между 20-100 μm . Докато питингите по лазерно стопените повърхности са с произволно разпределение, правилна равноосна форма и по-големи размери между 50-250 μm .

Свободният потенциал E_f на основния метал намалява по време на експеримента (+94 mV), докато E_f на лазерно стопените слоеве се изместват към по-положителни стойности (+233 mV). Питинговите потенциали E_{pit} на всички лазерно стопени слоеве са практически равни (+505 mV / +536 mV) и са по-високи от E_{pit} на основния метал (+348 mV).

Лазерно стопените слоеве се характеризират с подобрена структура на пасивния слой след електрохимичните тестове в разтвор Рингер поради рафинираната и без включвания микроструктура на повърхността.

Електрохимичното изследване показва повишена устойчивост на питингова корозия на лазерно стопените слоеве от аустенитна неръждаема стомана AISI 321, което се дължи както на по-хомогенната и финозърнеста микроструктура, така и на подобрения пасивен слой на повърхността.

ГЛАВА 5

КОРОЗИОННО РАЗРУШАВАНЕ НА ЛАЗЕРНО-СТОПЕНИ СЛОЕВЕ НА СТОМАНА AISI 321 ВЪВ ФИЗИОЛОГИЧЕН РАЗТВОР РИНГЕР

В настоящата глава е изследвано разрушаването на основния метал и на лазерно стопени слоеве от аустенитна стомана AISI 321 след изпитания на електро-химична корозия във физиологичен разтвор Рингер. Направен е анализ на морфологията на повърхността и на развитието на корозионните питинги в дълбочина на метала.

1. Изследване морфологията на повърхността

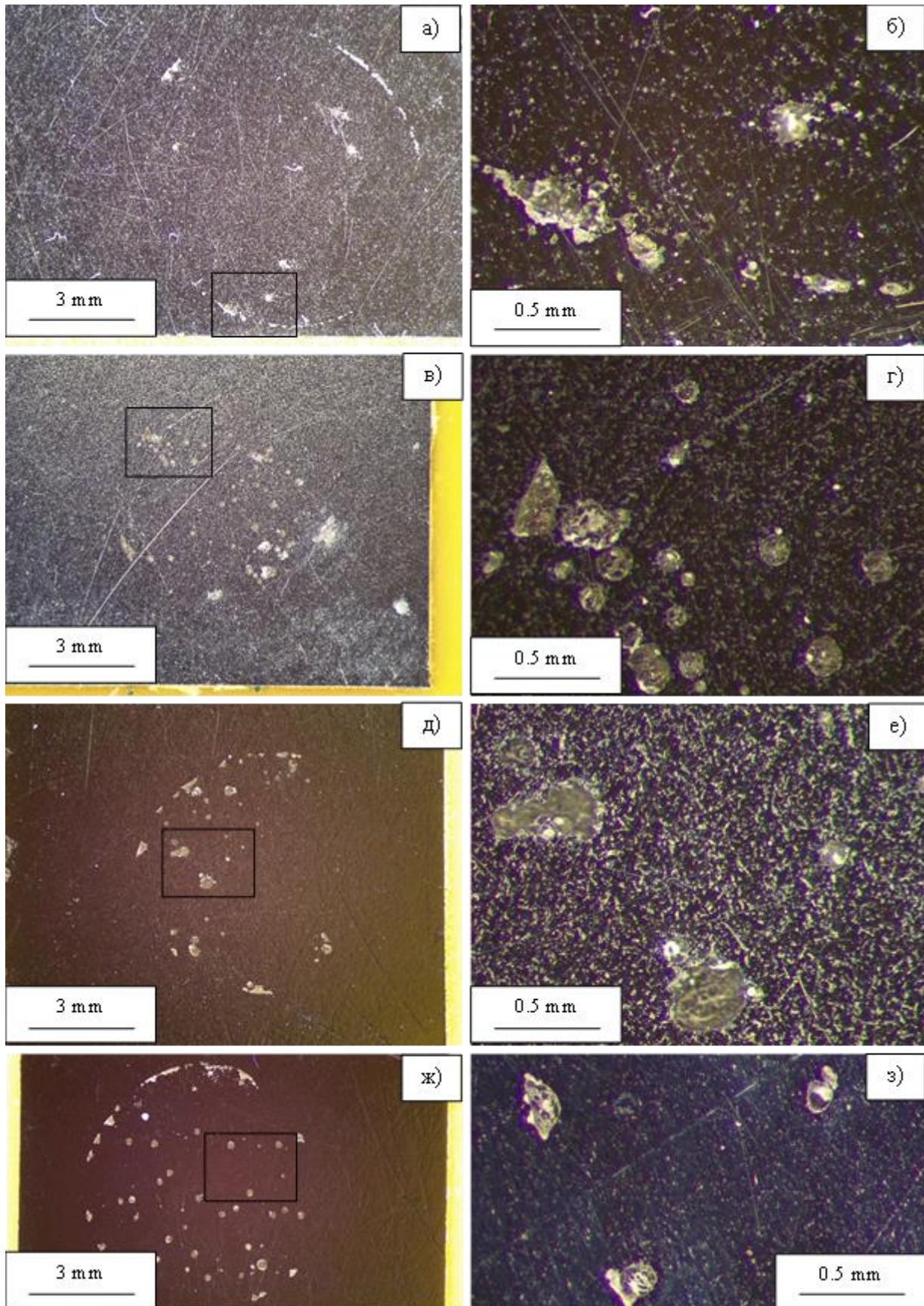
На фиг. 5-1 са показани снимки с оптичен микроскоп на образци от стомана AISI 321 след изпитания на електро-химична корозия във физиологичен разтвор Рингер. По повърхността на всички проби се наблюдават корозионни питинги с различна форма и големина. Питингите по повърхността на основния метал (фиг. 5-1а и фиг. 5-1б) са с неравномерно разпределение и неправилна форма в сравнение с тези по повърхността на лазерно-стопените слоеве (фиг. 5-1в – фиг. 5-1з). Изследването със СЕМ потвърди тези резултати (фиг. 5-2). Питингите по повърхността на основния метал са с неправилна форма, гладки стени и размери, вариращи от 10 μm за единичните питинги до над 300 μm при коагулиралите. (фиг. 5-2а и фиг. 5-2б). Питингите по повърхността на лазерно-стопените слоеве са със закръглена форма, по-малка дълбочина и грапави стени. Техните размери са в подобни граници от 10 - 400 μm (фиг. 5-2в - фиг. 5-2е).

2. Корозионно разрушаване в дълбочина на метала

2.1. *Корозионни питинги по повърхността на стомана AISI 321*

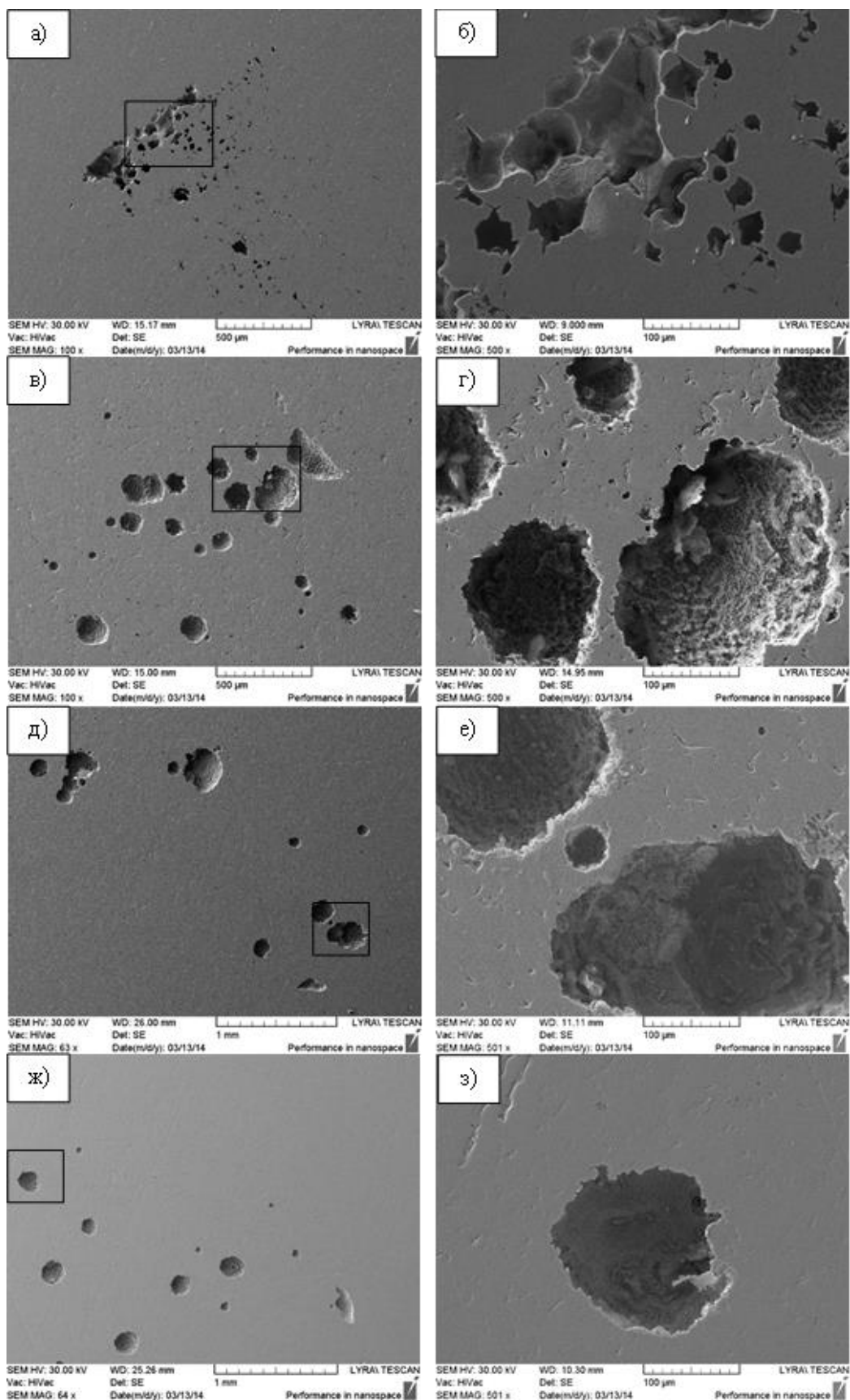
По-нататъшните изследвания с оптичен микроскоп показват, че при необработената аустенитна стомана AISI 321 корозионните питинги се развиват

на голяма дълбочина (50-300 μm) в участъци и направления, които съвпадат

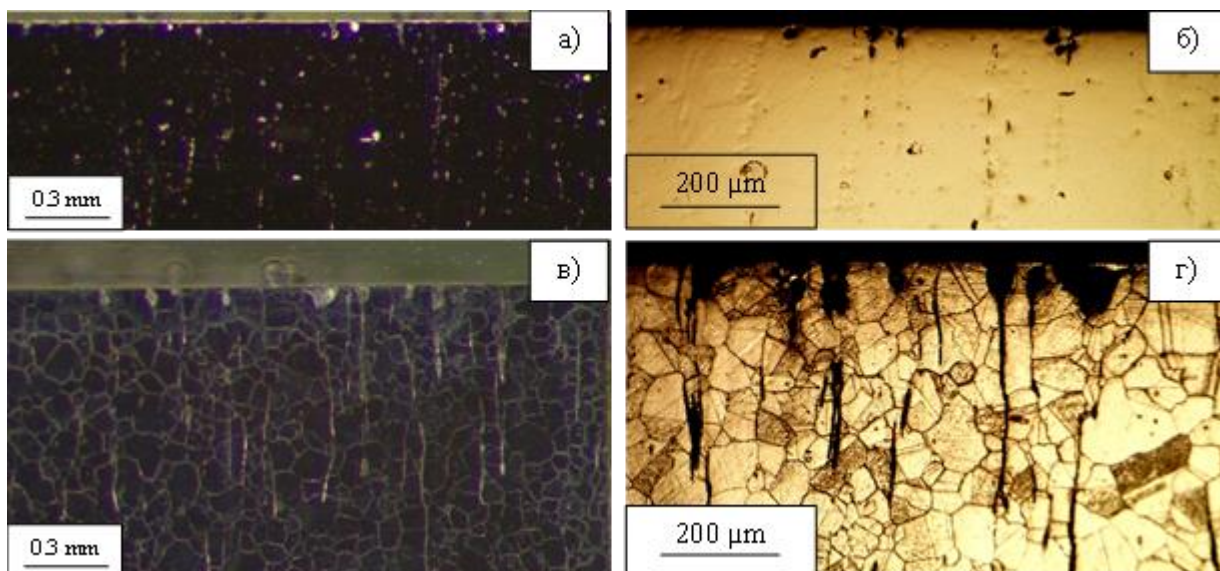


Фиг. 5-1 Корозионно повредане на повърхността на аустенитна стомана AISI 321 образец 0 – а), б) и след стопяване на повърхностния слой с лазер: образец 1 – в) и г), образец 4 – д), е) и образец 6 – ж) и з). (Изследване с ОМ).

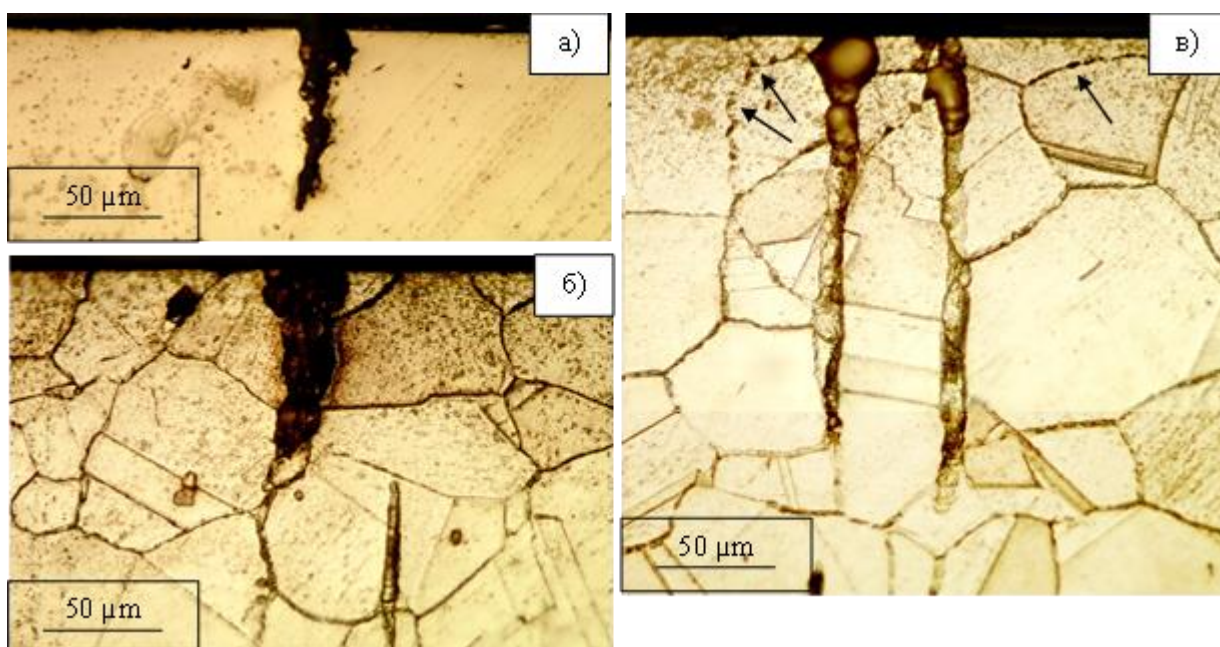
напълно с тези на зърната δ -ферит (фиг. 5-3 и фиг. 5-4). Освен това, по границите



Фиг. 5-2 Корозионно повредане на повърхността на аустенитна стомана AISI 321 образец 0 – а), б) и след стопяване на повърхностния слой с лазер: образец 1 – в) и г), образец 4 - д), е) и образец 6 – ж) и з). (Изследване със СЕМ).

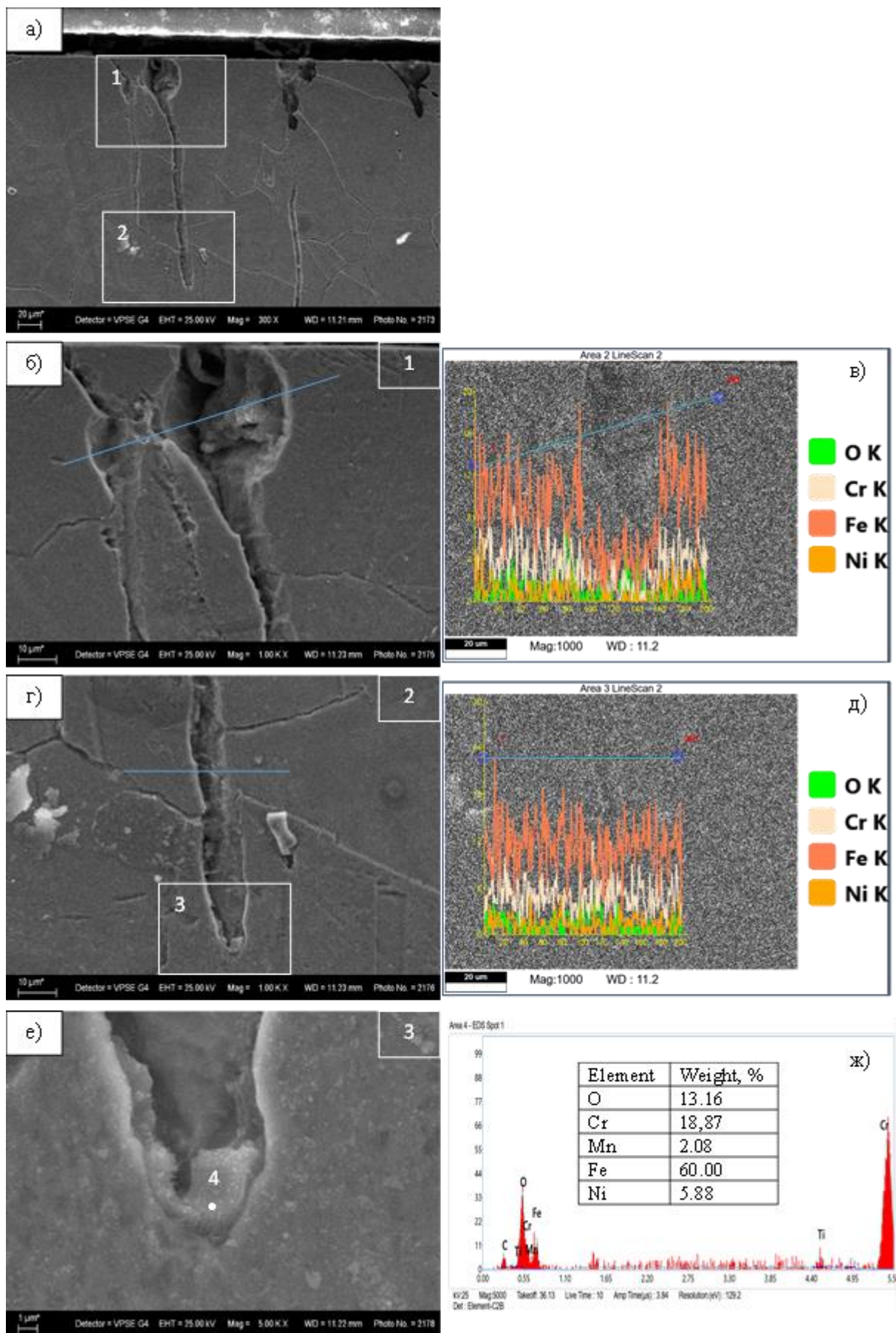


Фиг. 5-3 Корозионно повреждане в дълбочина на аустенитна стомана AISI 321 (образец 0 след полиране – а), б) и проявяване на микроструктурата – в) и г).



Фиг. 5-4 Развитие на корозионни пукнатини в дълбочина на аустенитна стомана AISI 321 (образец 0). Междукристалната корозия е означена със стрелки.

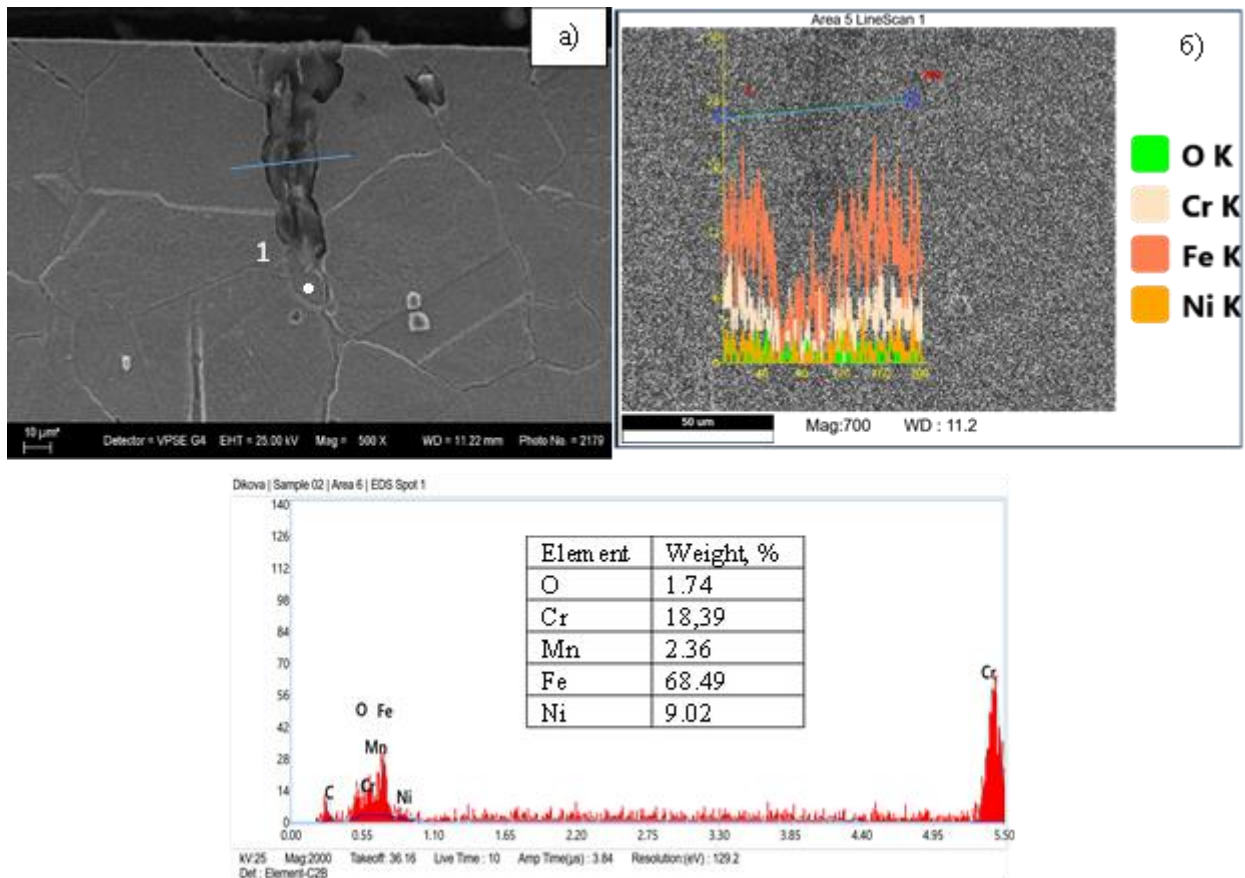
на аустенитните зърна се наблюдава наличие на междукристална корозия, означена със стрелки на фиг. 5-4в. Наблюдението със СЕМ потвърждава тези резултати (фиг. 5-5 и фиг. 5-6). Направените изследвания на химичния състав в различни зони по дълбочина на питинга показват повишение на кислорода и понижение на желязото (фиг. 5-5б,в и фиг. 5-5г,д). Следователно, образуванията по стените и вътрешността на питинга имат оксиден характер. На дъното на



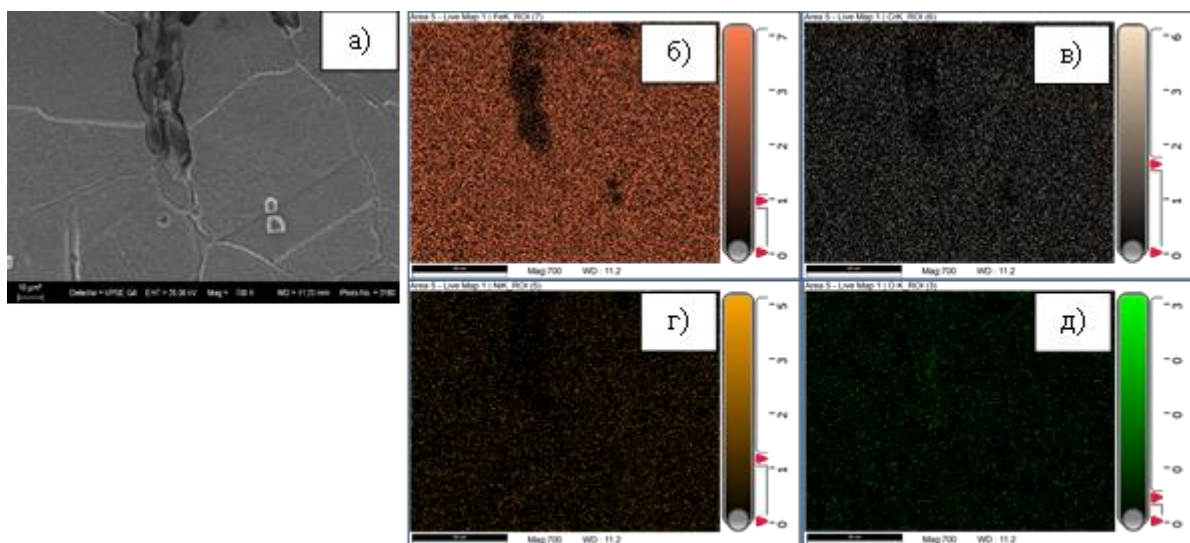
Фиг. 5-5 Химичен състав в корозионна пукнатина на аустенитна стомана AISI 321 (образец 0).

питинга се наблюдава добре оформен метален оксид със съдържание на кислород

13,16 % (фиг. 5-5е,ж). Той е доказателство за начина на развитие на корозионното разрушаване в дълбочина на стоманата. Подобни резултати са показани и на фиг. 5-6. Само че тук, в дъното на питинга кислородът е с ниско съдържание (1,74 %), а количеството на другите елементи е близко до основния състав на стоманата.

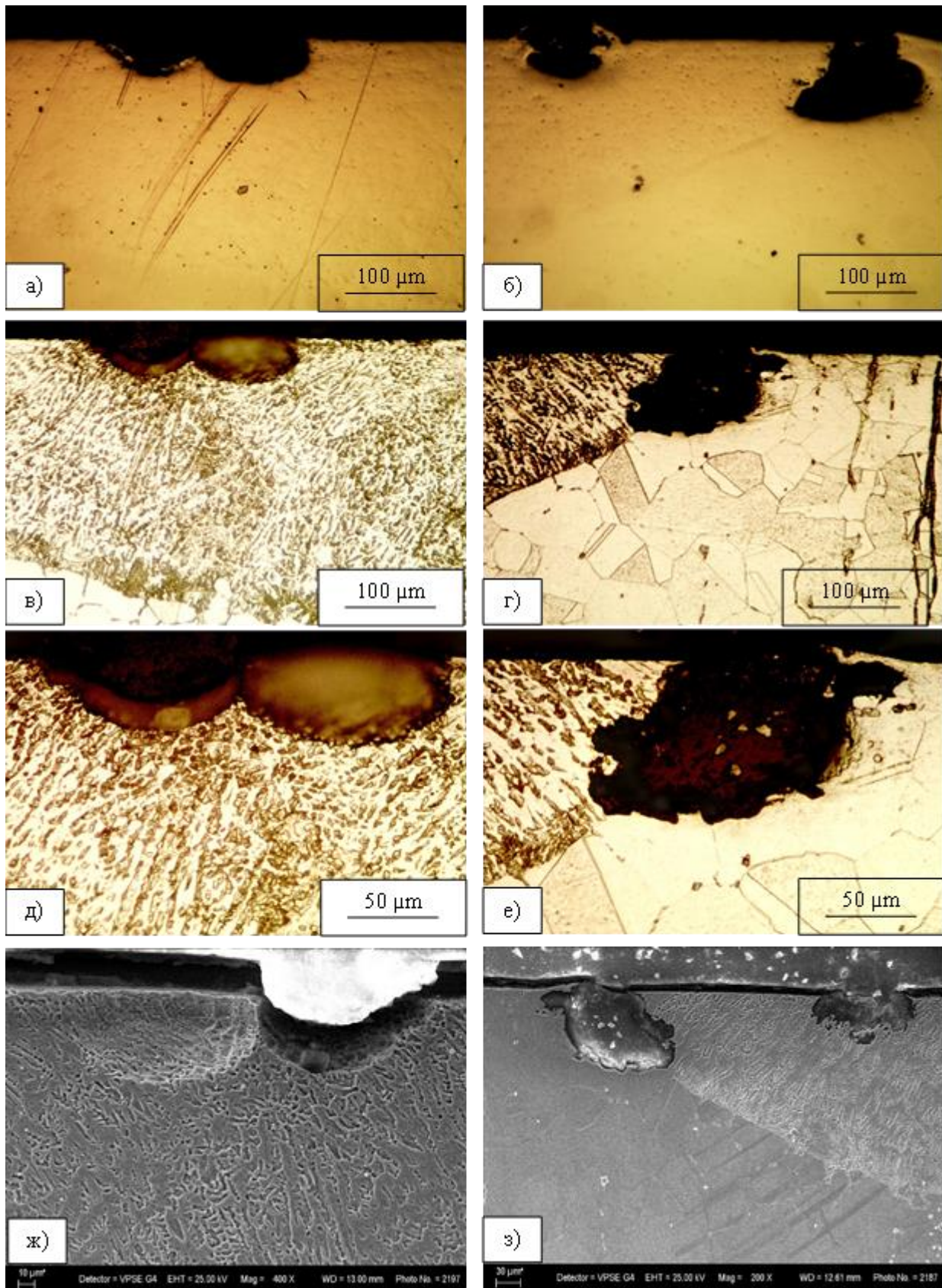


Фиг. 5-6 Химичен състав в корозионна пукнатина на аустенитна стомана AISI 321 (образец 0).



Фиг. 5-7 Разпределение на химичните елементи в зоната на корозионна пукнатина. Корозионна пукнатина – а), Fe - б), Cr - в), Ni - г) О - д).

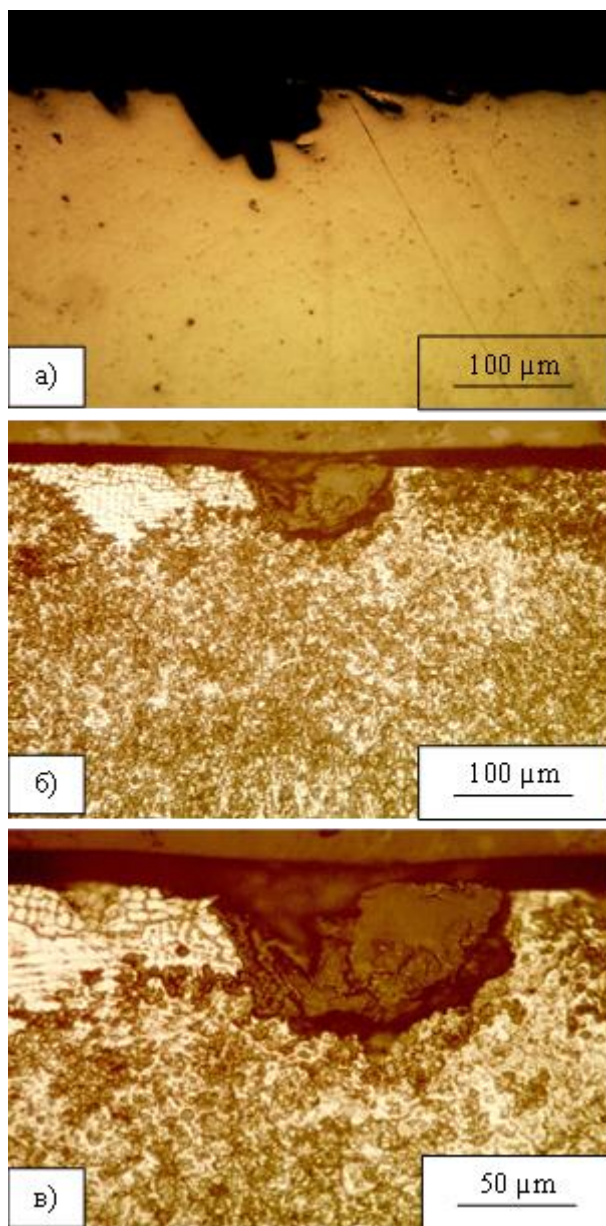
Изследването на разпределението на химичните елементи по площ (фиг. 5-7)



Фиг. 5-8 Развитие на корозионно разрушаване в дълбочина на лазерно стопен слой на аустенитна стомана AISI 321 (образец 4). След полиране – а), б) и след проявяване на микротструктурата от в) до з). (ОМ изображения от а) до е) и СЕМ изображения – ж) и з)).

също показва равномерно разпределение на Fe, Cr и Ni в микроструктурата на метала и липса на кислород в питинговата пукнатина. Следователно, образуването в дъното на питинга е част от зърното δ -ферит, която все още не е окислена. Това е пряко доказателство за корозионно разрушаване предимно на феритните зърна при необработената аустенитна стомана AISI 321.

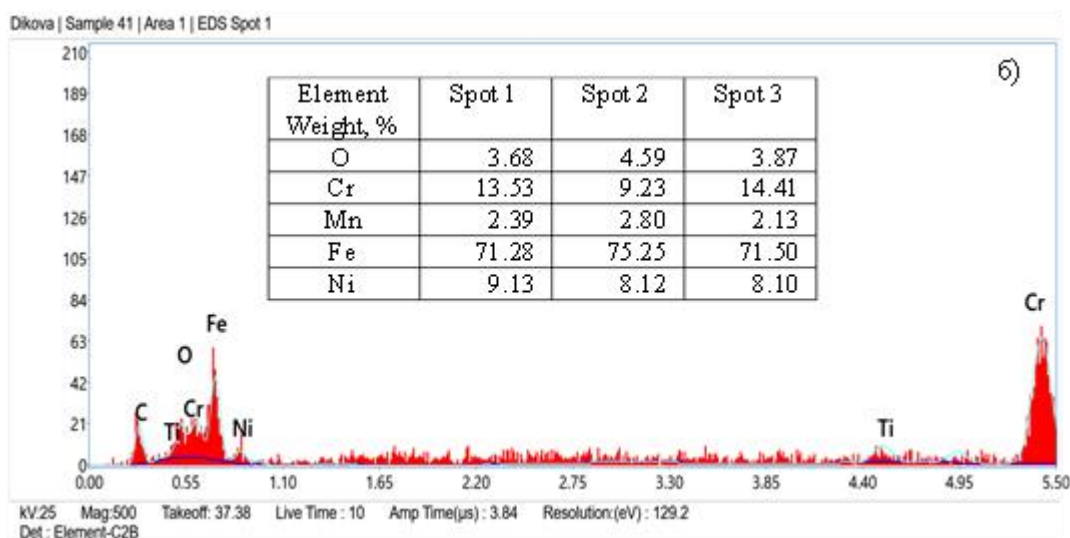
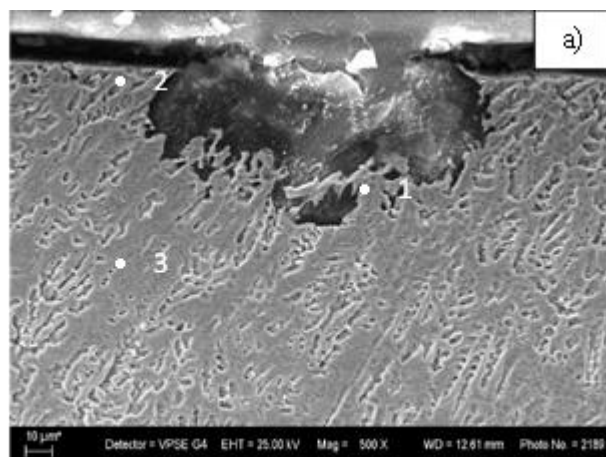
2.2. *Корозионно разрушаване по повърхността на лазерно-стопените слоеве*



Фиг. 5-9 Развитие на корозионно разрушаване в дълбочина на лазерно стопен слой на аустенитна стомана AISI 321 (образец 6).

На фигури 5-8 и 5-9 са показани корозионните питинги, които възникват по повърхността на лазерно-стопения слой и на границата стопен слой / основен метал на стомана AISI 321. Ясно се вижда, че те са с по-малка дълбочина (40-100 μm) и закръглена форма. На снимките, направени със СЕМ, се наблюдават остатъци от неокислени дендрити по стените на питингите в лазерно-стопените слоеве (фиг. 5-8ж,з, фиг. 5-10 и фиг. 5-11).

Няма голяма разлика в химичния състав в различни точки от лазерно-стопения слой (фиг. 5-10). Желязото е между 71,28-75,25 %, никелът е 8,10-9,13 %, манганът е 2,13-2,80 %, кислородът е 3,68-4,59 %. Само хромът е малко по-нисък на повърхността (9,23 % в т. 2). Трябва да се има предвид, че всички

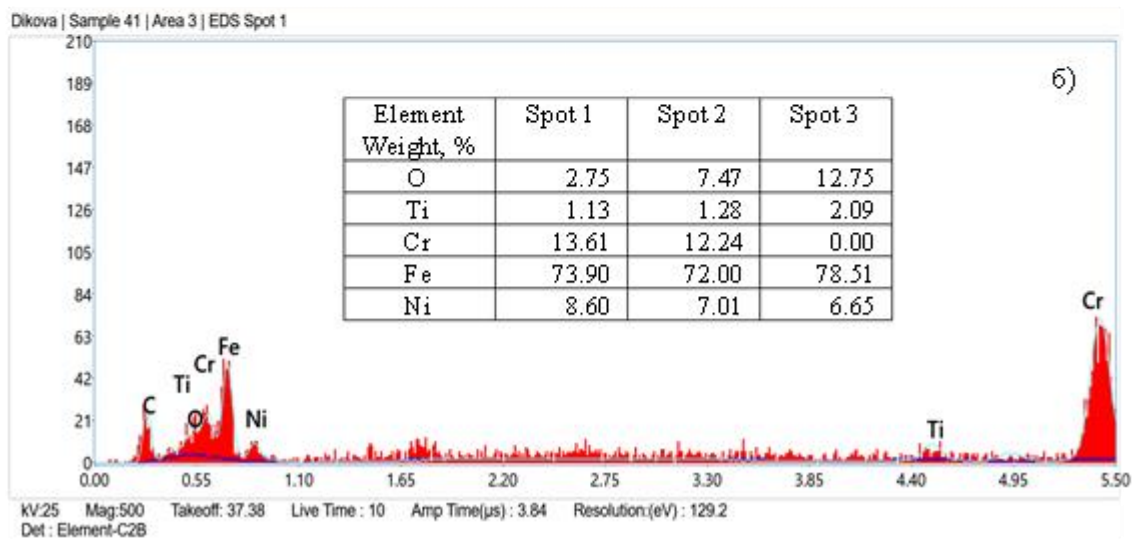
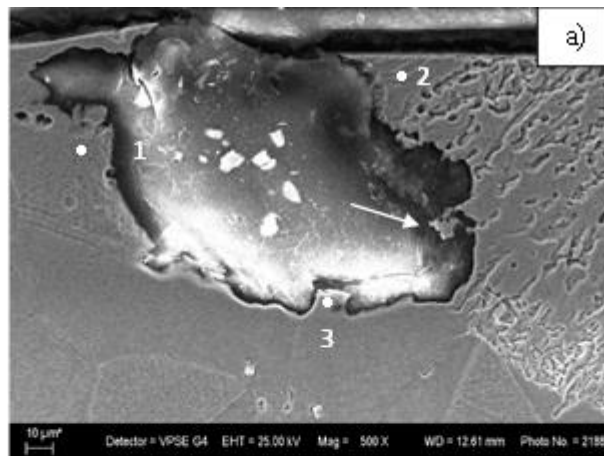


Фиг. 5-10 Корозионно разрушаване в дълбочина на лазерно стопен слой на аустенитна стомана AISI 321 – а) и химичен състав в различни точки – б) (образец 4).

измервания са направени в зони от самите дендрити. Много е трудно да се измери химичен състав в междудендритните пространства. Изследването на разпределението на химичните елементи по площ (карта на химичните елементи) не даде задоволителни резултати. От направеното до момента може да се заключи, че **дендритите в лазерно-стопения слой на стомана AISI 321 са хомогенни по химичен състав.**

Изследването на химичния състав в различни точки на питинг, който е на границата основен метал / лазерно-стопен слой, показва разлика в съдържанието на елементите (фиг. 5-11). Химичният състав в т. 1, която се намира в аустенитно зърно на основния метал от фиг. 5-11а, е много подобен на този в т. 1 от дендрита на лазерно-стопения слой от фиг. 5-10а. Това потвърждава нашите

предположения, че **остатъците от дендрити по стените на корозионните питинги са с аустенитен строеж**. Химичният състав в т. 2 от лазерно-стопения слой на фиг. 5-11а показва повишено количество кислород - 7,47 % най-вероятно поради близостта на тази точка до повърхността на образеца. Съдържанието на кислород е най-голямо в т.3 - 12,75 %, която се намира на дъното на питинга в основния метал. Освен това, там има липса на хром. Най-вероятно наблюдаваното образуване представлява метален оксид, предимно железен (78,51 % Fe).



Фиг. 5-11 Корозионно разрушаване в дълбочина на лазерно стопен слой на аустенитна стомана AISI 321 – а) и химичен състав в различни точки – б) (образец 4).

3. Анализ на резултатите

Известни са осем основни механизма на корозията при *in vivo* условия: корозия в пукнатини (процеп), точкова (питингова), междукристална, селективна

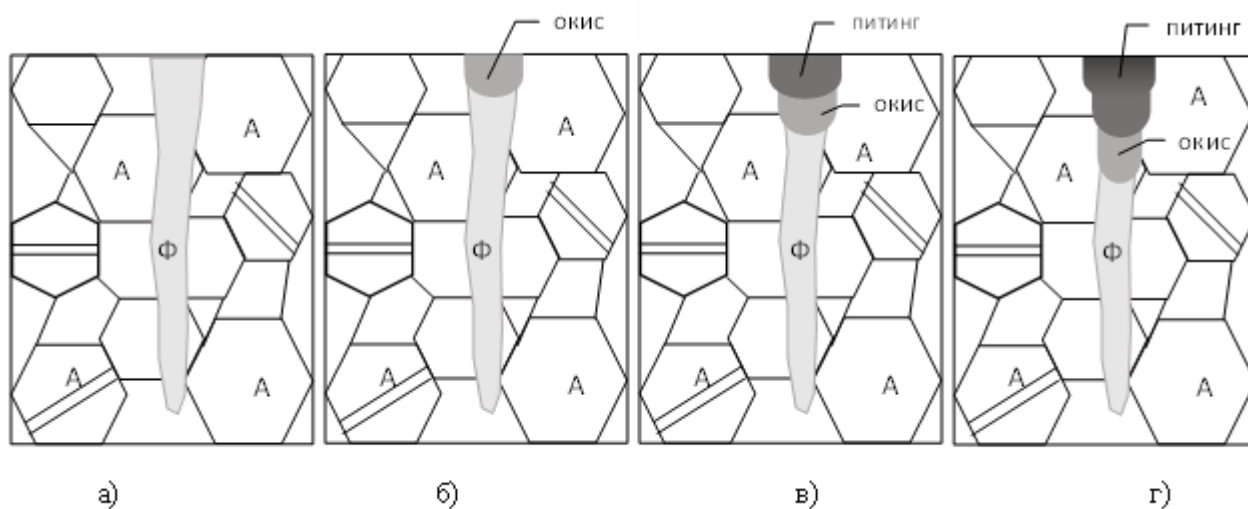
и галванична корозия, корозионно напукване под напрежение, корозионна умора и трибокорозия [Eliaz N., 2019]. Начинът, по който ще настъпи разрушаване на материала, зависи от неговата структура и от условията на работа на импланта.

След изпитания на електро-химична корозия във физиологичен разтвор Рингер в повърхностния слой на аустенитна неръждаема стомана AISI 321 се наблюдава селективно разрушаване във вид на питинги основно на зърната от δ -ферит (фиг. 5-3 и фиг. 5-4). В близост до повърхността, по границите на аустенитните зърна, има наличие на междукристална корозия (означена със стрелки на фиг. 5-4в). Тези механизми на корозия са обусловени от: 1) двуфазната структура на стоманата и наличието на карбиди по границите на зърната (фиг. 3-1г от глава 3); 2) формата на δ -ферита във вид на ивици и неговата корозионна неустойчивост [Дикова Ц., 2014; Dikova T. et al., 2014].

Според С.Т.Кwok et al. [Kwok C.T., et al. 1998] стопяването на повърхността на аустенитни неръждаеми стомани с лазер подобрява устойчивостта на кавитация и на питингова корозия поради наличието на δ -ферит и елиминиране на различните включвания, особено MnS, в повърхностния слой. Изследванията на Sen Yang et al. [Yang S., et al. 2008] също показват, че лазерно стопените повърхности притежават по-висока устойчивост на интергрануларна корозия поради преразпределението на Cr. Екипът на D. Baldissin et al. [Baldissin D., et al. 2007] установява, че структурата на бързо кристализиралата разтопена стомана AISI 304 се състои от аустенит и δ -ферит, които имат различна морфология в зависимост от скоростта на охлаждане.

Микроструктурата на лазерно стопения слой на изследваната от нас стомана се характеризира с дендритен строеж и фина дребнозърнеста структура по повърхността (фиг. 3-5 и фиг. 3-6 от 3 глава). Тя е двуфазна и се състои от аустенит в дендритите и δ -ферит в междудендритните пространства. С това се потвърждават резултатите на С.Т.Кwok et al. [Kwok C.T., et al. 1998], D. Baldissin et al. [Baldissin D., et al. 2007], Stavrev D. et al. [Stavrev D., et al. 2011]. Нашите наблюдения показват, че след изпитанията на корозия първоначално се разрушава δ -ферита. След неговото разрушаване остава мрежа от аустенитни

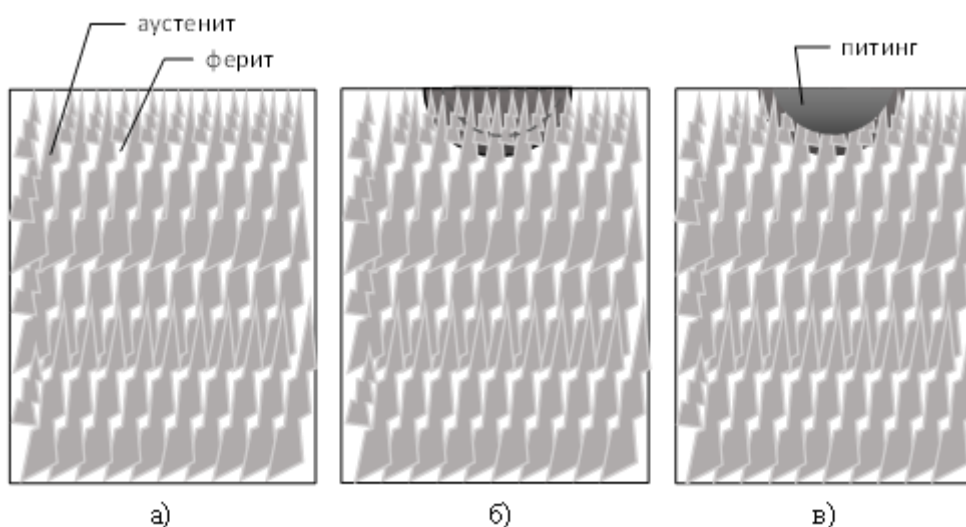
дендрити (фиг. 5-10а), които впоследствие механично се отчупват от стените на корозионния питинг (означено със стрелка на фиг. 5-11а). Тъй като δ -феритът е разпределен равномерно в междудендритните пространства, получените питинги са с равноосна форма, по-малка дълбочина и грапави стени. Тази морфология предполага и по-висока устойчивост на корозионно разрушаване на самия имплант, което потвърждава изследванията на С.Т.Кwok et al. [Kwok С.Т., et al. 1998]. Но за разлика от него, ние считаме, че не самото наличието на δ -ферит повишава устойчивостта на питингова корозия, а по-скоро неговото равномерно разпределение в междудендритните пространства. В лазерно стопения слой на стомана AISI 321 не е наблюдавана междукристална корозия, което потвърждава резултатите на Sen Yang et al. [Yang S., et al. 2008]. Следователно, тук преобладава селективният механизъм на корозионно разрушение под формата на питинги.



Фиг. 5-12 Механизъм на селективно корозионно разрушаване на аустенитна стомана AISI 321 чрез окисляване на δ -ферита по фиг. 5-4в (А – аустенит, Ф – ферит).

Може да се обобщи, че **основният механизъм на корозионно разрушаване при аустенитна неръждаема стомана AISI 321 без повърхностна обработка и след лазерно стопяване (фиг. 5-12 и фиг. 5-13) е идентичен – селективно разрушаване на корозионно неустойчивата фаза δ -ферит под формата на питинги. Но морфологията и размерите на**

корозионните питинги е различна, което се определя от морфологията на δ -ферита в микроструктурата. При необработената стомана δ -феритът е във вид на ивици и след корозионни изпитания се образуват питинги с неравномерна форма и голяма дълбочина (50-300 μm). Докато δ -феритът в лазерно стопените слоеве е разположен по-равномерно в междудендритните пространства и като резултат корозионните питинги са равноосни с малка дълбочина (40-100 μm). От гледна точка устойчивост на разрушаване на самото изделие/имплант, по-благоприятни условия се създават след стопяване на повърхността на стомана AISI 321 с лазер.



Фиг. 5-13 Механизъм на селективна корозия на лазерно стопен слой на стомана AISI 321 по фиг. 5-10а: схематично представена микроструктура – а); разрушаване на δ -ферита и мрежа от аустенитни дендрити – б); питинг, образуван се след разрушаване на аустенитните дендрити – в).

ИЗВОДИ

В настоящата глава е изследвано разрушаването на основния метал и на лазерно стопени слоеве от аустенитна стомана AISI 321 след изпитания на електро-химична корозия във физиологичен разтвор Рингер.

Установено е, че по повърхността на всички проби има наличие на корозионни питинги с различна форма и големина. Питингите по повърхността на необработената стомана са с неправилна форма, гладки стени и размери между 10-300 μm . Питингите по повърхността на лазерно-

стопените слоеве са със закръглена форма, размери от 10-400 μm , по-малка дълбочина и грапави стени.

Установено е, че основният механизъм на корозионно разрушаване при аустенитна неръждаема стомана AISI 321 без повърхностна обработка и след лазерно стопяване е идентичен – селективно разрушаване на корозионно неустойчивата фаза δ -ферит под формата на питинги. Но морфологията и размерите на корозионните питинги е различна, което се определя от морфологията на δ -ферита в микроструктурата.

Корозионното разрушаване на повърхностния слой на аустенитна неръждаема стомана AISI 321 е селективно, основно на δ -ферита, под формата на питинги с неравномерна форма и голяма дълбочина (50-300 μm). По границите на аустенитните зърна в близост до повърхността има наличие на междукристална корозия.

Корозионното разрушаване на лазерно стопените слоеве на стомана AISI 321 е селективно чрез разрушаване на δ -ферита под формата на равноосни питинги с малка дълбочина (40-100 μm).

Следователно, от гледна точка устойчивост на корозионно разрушаване, стопяването на повърхността на стомана AISI 321 с лазер създава по-благоприятни условия за дълготрайността на конструкцията на импланта.

ГЛАВА 6

ЕЛЕКТРО-ХИМИЧНА КОРОЗИЯ НА ЛАЗЕРНО-СТОПЕНИ СЛОЕВЕ НА АУСТЕНИТНА СТОМАНА AISI 321 В ИЗКУСТВЕНА СЛЮНКА

Денталните материали в устната кухина взаимодействат непрекъснато с физиологичните течности. Те са подложени както на химични и физични въздействия, така и на метаболизма на около 30 вида бактерии [Chaturvedi T.P., 2008]. Слюнката е хипотоничен разтвор, съдържащ биоактонат, хлорид, калий, натрий, азотни съединения и протеини [Martinez J.R. and Barker S., 1987]. Киселинността на слюнката (pH) варира от 5,2 до 7,8. Корозията, т.е. постепенното разграждане на материалите при електрохимично въздействие, е от голямо значение, особено когато ортодонтските апарати и други метални конструкции са поставени в електролитната среда на човешката уста [Maijer R. and Smith D.C., 1982; Maijer R. and Smith D.C., 1986]. Температурата, количеството и качеството на слюнката, плаката, pH, протеините, свойствата на храната и оралните условия са основните фактори, които влияят на корозионните процеси.

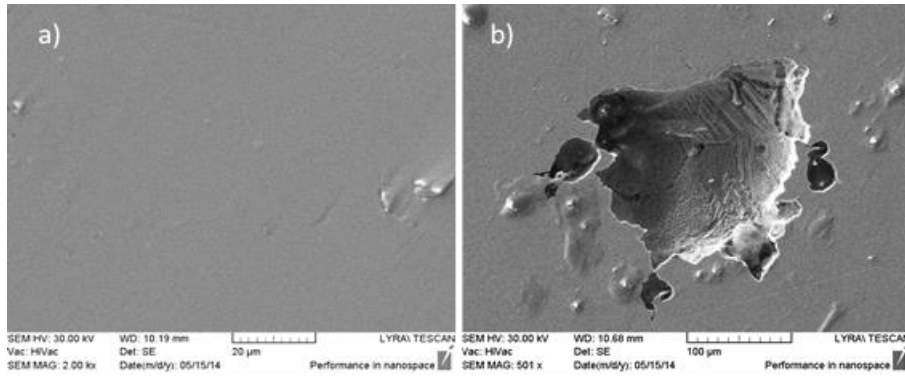
В настоящата глава е изследвана електро-химичната корозия на лазерно стопени слоеве на аустенитна неръждаема стомана AISI 321 след изпитания в изкуствена слюнка (ИС) с различна киселинност: pH 5,6 и pH 6,5.

1. Електро-химична корозия в изкуствена слюнка с повишена киселинност

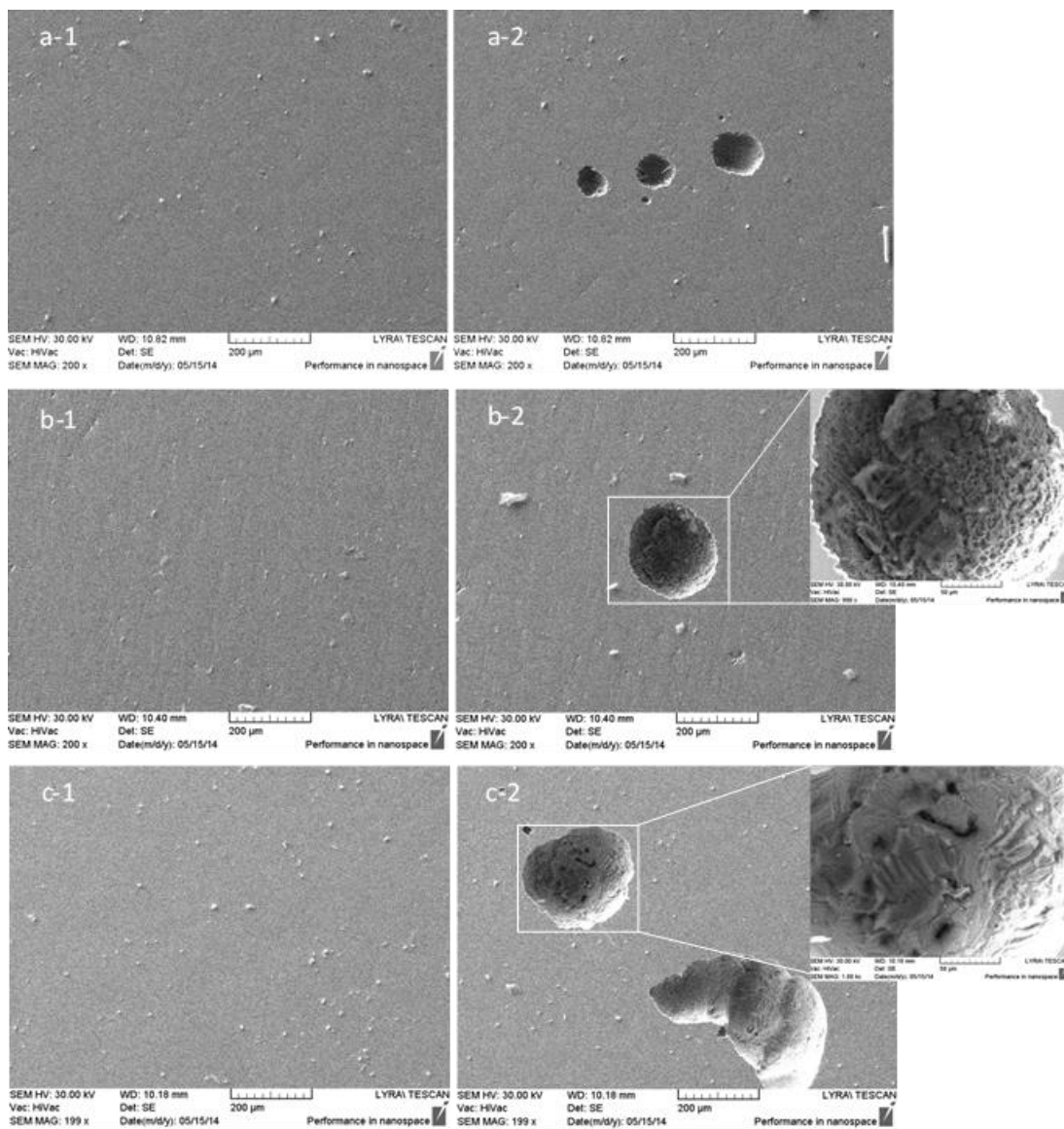
1.1. Получени резултати

Фигури 6-1 и 6-2 представят изследваните повърхности на основния метал и лазерно разтопените слоеве преди и след електро-химична корозия в изкуствена слюнка с pH 5,6. След тестовете на повърхността на всички проби се

забелязват различни по форма и размери питинги. Трябва да се отбележи, че



Фиг. 6-1 Морфология на повърхността на основния метал преди – а) и след тест на електро-химична корозия (питингова корозия) – б).



Фиг. 6-2 Морфология на повърхността на лазерно стопен слой на образец 1 ($E_v=31,7 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) - а), образец 4 ($E_v=34 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) - б) и образец 6 ($E_v=28,3 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) – с) преди (a-1, b-1 и c-1) и след електро-химична корозия (a-2, b-2 и c-2).

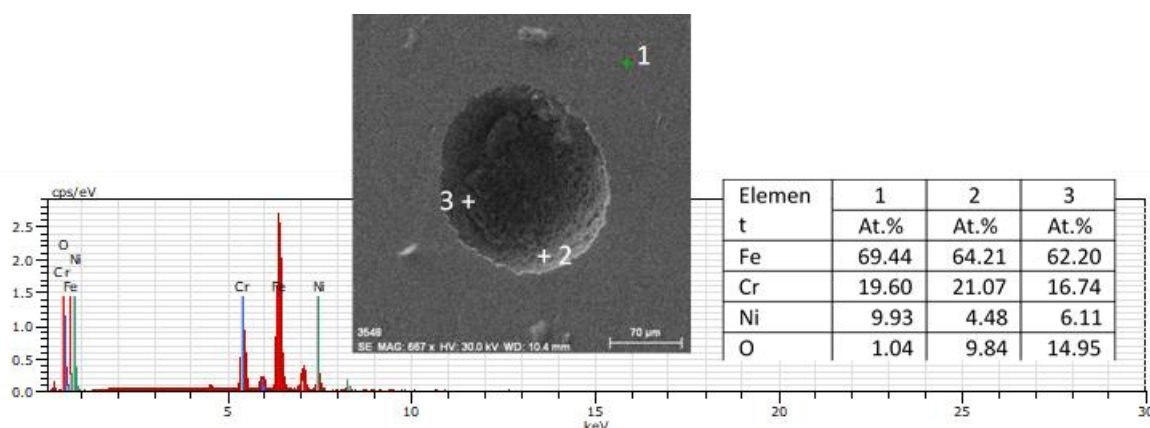
броят на питингите, наблюдавани върху лазерно обработените проби, е по-голям от този на основния метал.

Таблица 6-1

Технологични параметри на лазерната обработка, химичен състав по повърхността на образците извън питингите и електрохимични характеристики.

Sample	d cm	v cm/s	N _s W/cm ²	E _v J/cm ³	Химичен състав, At. %				E _{ss} mV	E _{pit} mV
					Fe	Cr	Ni	O		
0	-	-	-	-	69,70	20,46	9,27	0,57	+238	+802
1	0,4	0,3	9,5	31,7	70,72	17,64	11,26	0,38	+178	+684
4	0,3	0,5	17	34,4	69,44	19,60	9,93	1,04	+180	+601
6	0,3	0,6	17	28,3	69,81	19,13	10,80	0,27	+195	+526

В таблица 6-1 са дадени технологичните параметри на лазерната обработка, химичният състав по повърхността на пробите извън питингите и електрохимичните характеристики - стационарен E_{ss} и питингов E_{pit} потенциали. От таблица 6-1 и фиг. 6-3 се вижда, че стопяването с лазер води до намаляване на съдържанието на хром, най-вероятно поради изпаряване [Mundra K. и Debroy T., 1993]. Нашите изследвания в глава 3 показват, че микроструктурата на лазерно стопеният слой на стомана AISI 321 се състои от аустенит и малко количество δ-ферит. Микроструктурата е по-хомогенна, без неметални включения и притежава дендритна морфология. Делта-феритът се намира по

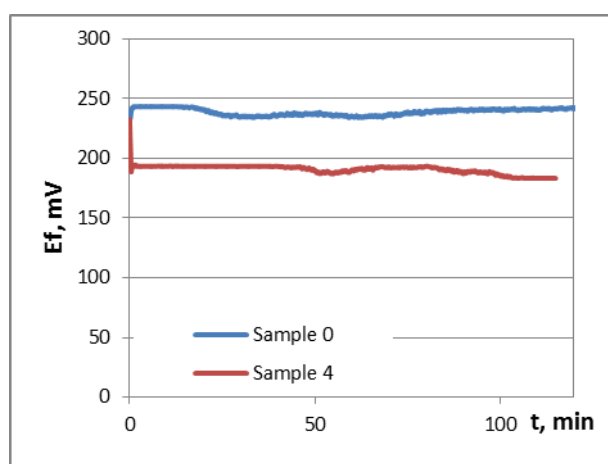


Фиг. 6-3 Химичен състав в различни точки от кородиралата повърхност на лазерно стопен слой на образец 4 (E_v=34x10³ J/cm³).

границите на дендритите, като количеството му е по-голямо в дъното на стопената вана в сравнение с повърхността.

Според [Lippold C. and Savge W.F., 1979; Lippold C. and Savge W. F., 1980] по-малкото количество δ -ферит съответства на по-ниски концентрации на хром. Минималното съдържание на хром в проба 1 предполага наличие на най-малко количество δ -ферит. Тъй като измереното съдържание на хром в проби 4 и 6 е близко, следователно в техните лазерно разтопени слоеве се съдържа почти еднакво количество δ -ферит.

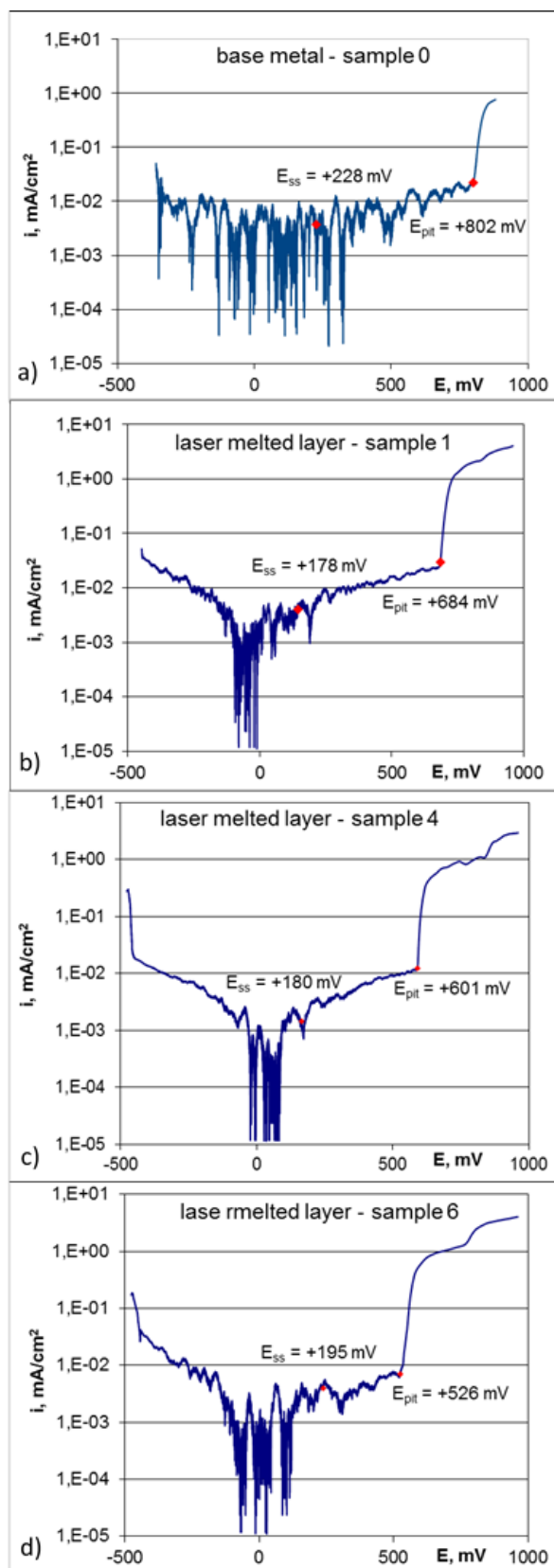
Известно е, че неръждаемите стомани са податливи на локална корозия - питингова и в пукнатини. Възможността за тези видове корозия се определя не само от околната среда, но и от структурата на неръждаемата стомана. Нехомогенността в структурата на неръждаемите стомани повишава възможността за възникване на корозия по две причини: 1) различните фази имат различни тенденции към пасивиране [Yurchenko Y.F., 1976] и взаимодействие с околната среда; 2) фазовите граници улесняват възникването на корозия, тъй като те определят зони, където пасивният слой е нарушен. Това може да обясни наблюдаваното разрушаване на лазерно стопените повърхности по време на електрохимичните тестове и тяхното влошено корозионно поведение, както се вижда от таблица 6-1 и фигури 6-4 и 6-5.



Фиг. 6-4 Промяна във времето на свободните потенциали E_f на основен метал - образец 0 и лазерно стопен слой на образец 4.

Фиг. 6-4 демонстрира стабилен пасивен слой върху повърхността на основния метал – свободният потенциал E_f на проба 0 има постоянна стойност. Разликата с измерения свободен потенциал E_f на проба 4 е малка - около 50 mV. Следователно, можем да приемем, че същото е вярно и за лазерно разтопената повърхност (проба 4). Подобни промени в стойностите на потенциала на отворената верига са получени за проби 1 и 6 (не са представени тук). Независимо от това, резултатите показват по-ниски стационарни потенциали E_{ss} , практически еднакви за обработените с лазер повърхности (таблица 6-1).

Веднага след достигане на стационарния потенциал, пробите се поляризират, започвайки от -500 mV. Получените потенциодинамични криви (ПДК) са представени на фиг. 6-5 и са характерни за самопасивирани метали. Самопасивирането на пробите е в корелация с данните от таблица 6-1 - хромът във всички лазерно обработени проби е повече от изискваното от правилото на Tamman



Фиг. 6-5 Потенциодинамични криви на основен метал - а) и лазерно стопени слоеве на образец 1 ($E_v=31,7 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) - б), образец 4 ($E_v=34 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) - с) и образец 6 ($E_v=28,3 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) - д).

за образуване на пасивен слой и положително изместване на потенциала (11,75 тегл.%).

Плътностите на тока, измерени близо до корозионния потенциал, са ниски и непрекъснато променят знака на абсолютната стойност. Този факт прави невъзможно определянето на потенциала на корозия, но показва конкуренция между катодните и анодните реакции. Стационарните потенциали E_{ss} на всички проби имат стойности, които съответстват на пасивните области на ПДК, където анодните плътности на тока са в диапазона от 0,002 до 0,005 mA/cm². Ако не се приложи поляризация, тези стойности ще характеризират анодно разтваряне на изследваните проби. Увеличаването на поляризационния потенциал води до разрушаване на пасивния слой и образуване на питинги при питингов потенциала E_{pit} . Следващата поляризация засилва образуването и растежа на питингите, като по този начин плътностите на анодния ток се увеличават с няколко порядъка. Точните стойности на E_{pit} са показани в таблица 6-1.

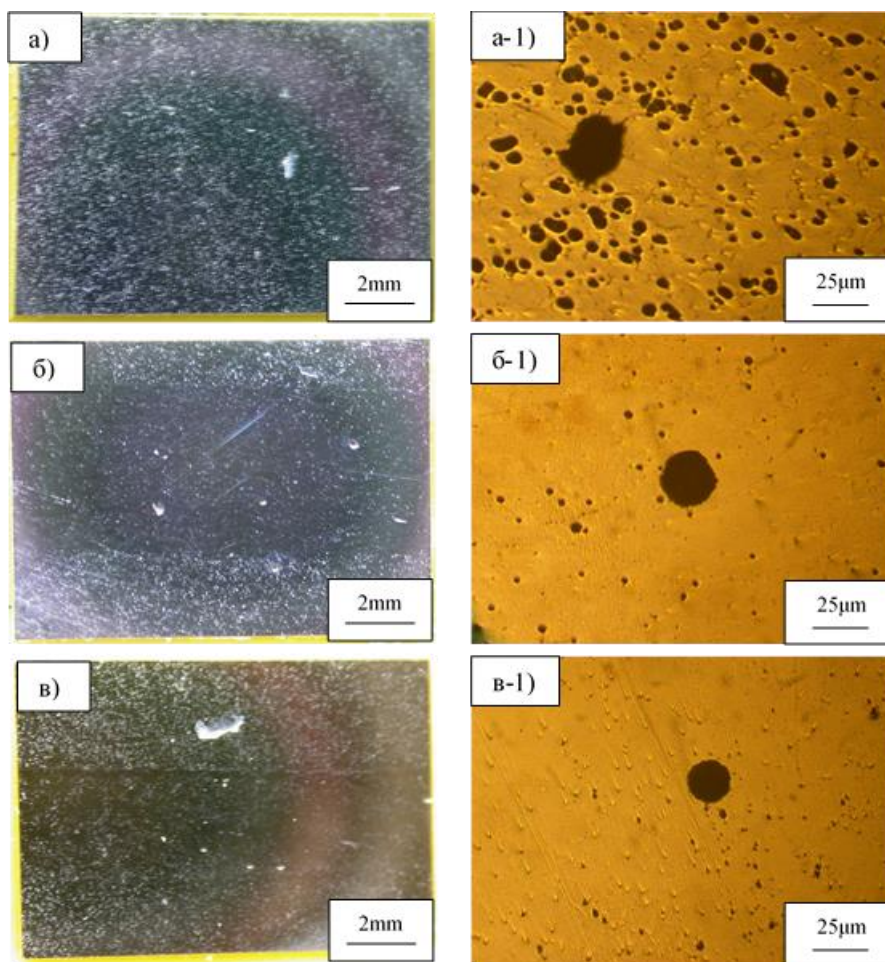
1.2. Анализ на резултатите

Корозионното поведение на изследваните проби се контролира от концентрацията на хром, количеството δ -ферит, характеристиките на състоянието на повърхността и околната среда. Таблица 6-1 показва минимална концентрация на хром и следователно най-малко количество δ -ферит за проба 1, съответстващо на минималната плътност на мощността N_S . Това показва, че намаляването на N_S има положително влияние върху устойчивостта на питингообразуване. Както е описано в [Mudali Kamachi U. and Dayal R.K., 2000; Mudali Kamachi U. and Pujar M.G., 2002], наличието на δ -ферит в неръждаемите стомани и техните заварки има отрицателен ефект върху устойчивостта на питингообразуване.

Основният метал (проба 0) има почти еднофазна структура, където всичкото количество хром е равномерно разпределено и в резултат на това е измерен максимален E_{pit} . Образуването на δ -ферит по време на неравновесното втвърдяване има две последици: 1) развитие на граница между двете фази

(δ -ферит и γ (аустенит)), предпочитана зона за възникване на питинги и 2) намаляване съдържанието на хром в аустенита, което улеснява растежа на питингите към γ -фазата [Mudali Kamachi U. and Dayal R.K., 2000]. Това е причината да измерим по-ниски питингови потенциали по лазерно разтопените повърхности. Тъй като проба 1 има най-малко количество δ -ферит и следователно най-малък брой места за възникване на питинги, тя показва най-положителния питингов потенциал от всички лазерно обработени проби.

Способността на околната среда да провокира корозия при неръждаемите стомани зависи от температурата на околната среда, концентрацията на хлорни йони, концентрацията на протони и възможните редукционни реакции [Yurchenko Y.F., 1976]. В нашия експеримент към изкуствената слюнка е добавена оцетната киселина за да се намали рН. Оцетната киселина е



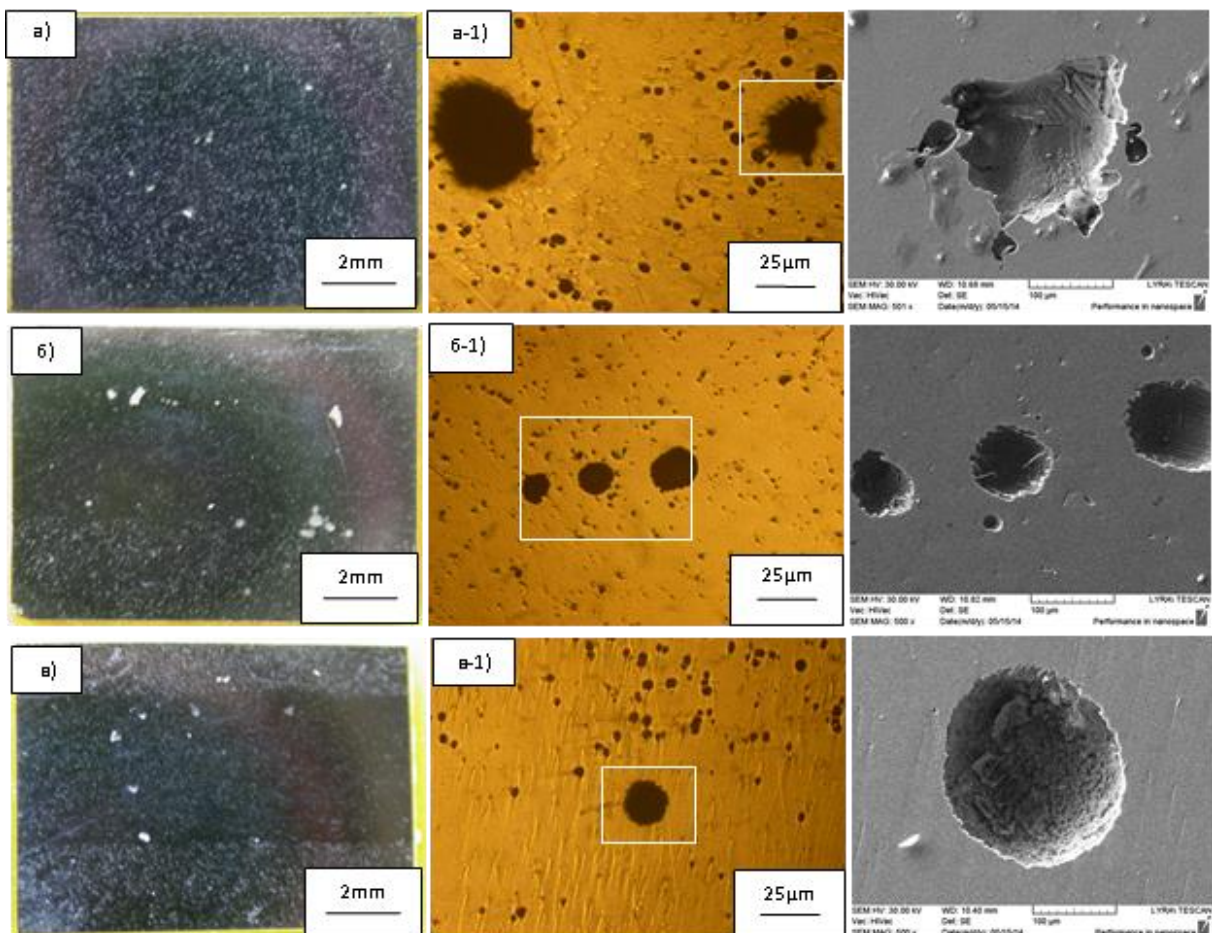
Фиг. 6-6. Корозия на повърхността на основния метал – а) и лазерно-стопени слоеве на образец 1 - б) и на образец 6 - в) след електрохимично изпитване в изкуствена слюнка с рН 6,5.

неокисляваща киселина и феритът, легиран с хром, не е достатъчно устойчив на нейното въздействие. Това дава възможност за образуване на питинги по повърхността на δ -феритните кристали. По този начин оцетната киселина оказва допълнителен ефект върху понижаването на устойчивостта на питингообразуване.

2. Сравнителен анализ на електро-химична корозия в изкуствена слюнка с различна киселинност

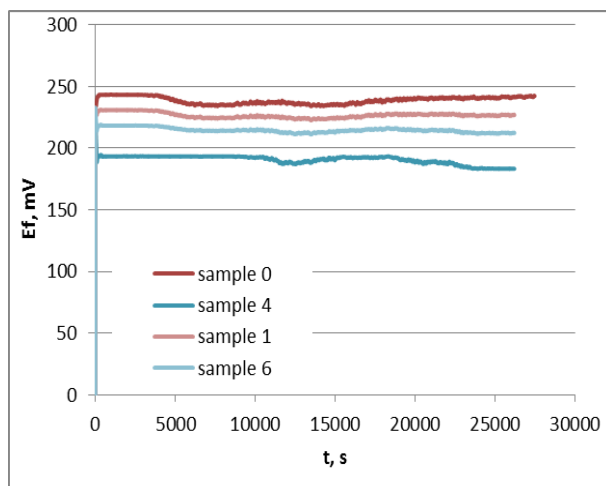
2.1. Получени резултати

На фиг. 6-6 са показани повърхностите на основния метал и лазерно обработените слоеве след изпитания на електрохимична корозия в Изкуствена Слюнка (ИС) с рН 6,5. По повърхността на всички образци се наблюдават



Фиг. 6-7. Корозия на повърхността на основния метал – а) и лазерно-стопени слоеве на образец 1 - б) и на образец 4 - в) след електрохимично изпитване в изкуствена слюнка с рН 5,6.

различни по форма питинги със сравнително неголеми размери 150-300 μm . Техният брой е по-голям при лазерно обработените образци в сравнение с тази на основния метал. Същата тенденция (фиг. 6-7), т.е. по-голям брой питинги по повърхността на лазерно-стопените образци, се наблюдават и след изпитания на електро-химична корозия в ИС с по-малко рН 5,6 (кисела среда).



Фиг.6-8 Промяната на свободните потенциали E_f с времето при електрохимична корозия в изкуствена слюнка с рН 5,6.

От фиг. 6-8 се вижда, че при изпитания в ИС с рН 5,6 промените в стойността на свободния потенциал E_f показват сравнително добра стабилност на пасивния слой, формиран на повърхността на всички образци, като за лазерно претопените слоеве се забелязва леко отместване в отрицателна посока.

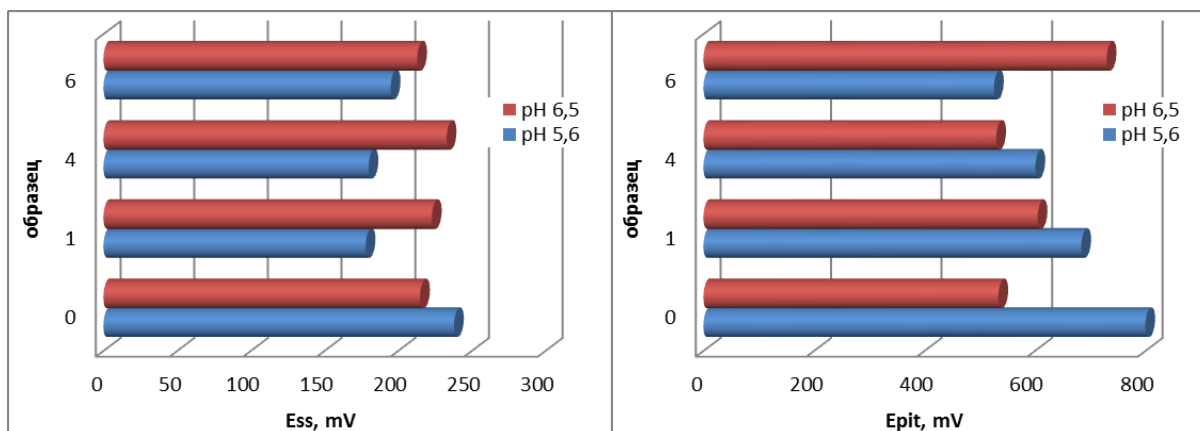
Таблица 6-2

Стойности на стационарен E_{ss} и питингов E_{pit} потенциали на основен метал (образец 0) и на лазерно-стопени слоеве (образци 1, 4 и 6) при изпитания на електро-химична корозия.

Образец	рН 6,5		рН 5,6	
	E_{ss}, mV	E_{pit}, mV	E_{ss}, mV	E_{pit}, mV
0	+215	+534	+238	+802
1	+223	+605	+178	+684
4	+233	+530	+180	+601
6	+213	+730	+195	+526

При изпитания в ИС с рН 6,5 стойностите на стационарните потенциали E_{ss} (таблица 6-2 и фиг. 6-9а) на основния метал и на лазерно стопените са близки. Те

варира от +215 mV за основния метал до +233 mV за стопен слой на образец 4. Докато при електро-химична корозия в ИС с рН 5,6 E_{ss} на лазерно стопените слоеве са по-малки от тази на основния метал с около 60 mV.

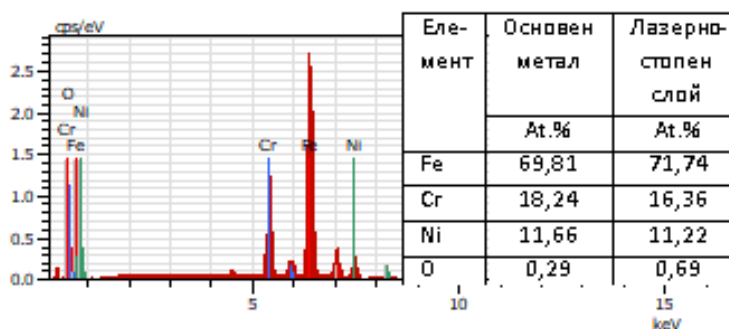


а)

б)

Фиг. 6-9 Стационарен – E_{ss} – а) и питингов E_{pit} потенциали – б) на основен метал (образец 0) и на лазерно-стопени слоеве (образци 1, 4 и 6) при изпитания на електро-химична корозия в изкуствена слюнка с различна киселинност.

Питинговите потенциали E_{pit} на лазерно стопените слоеве (таблица 6-2 и фиг. 6-9б) при изпитания в ИС с рН 6,5 са по-високи от тези на основния метал със 70-200 mV. Но в разговор рН 5,6 E_{pit} на лазерно стопените слоеве са по-ниски от E_{pit} на основния метал в границите на 120-270 mV.



Фиг.6-10 Химичен състав на повърхността на основния метал и на лазерно стопен слой на образец 1 ($E_v=31,7 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) преди изпитания на електро-химична корозия.

На фиг. 6-10 е показан химичният състав на повърхността на необработената аустенитна стомана и на лазерно стопения слой на образец 1 преди изпитанията на електро-химична корозия. Вижда се, че съдържанието на Cr в стопения слой е с 2 % по-малко от това на основния метал.

2.2. Анализ на резултатите

Възможността за протичане на корозия се определя както от структурата на самата стомана, така и от околната среда. Вследствие на високо скоростните процеси при лазерна обработка, микроструктурата на стопените слоеве се характеризират с двуфазна структура: аустенит и малко количество δ -ферит, разположен по границите на дендритите (глава 3). Двуфазната структура е предпоставка за възникване на корозия [Дикова Ц., 2014], а границите на фазите улесняват възникването на корозионни питинги [Yurchenko Y.F., 1976].

От друга страна, факторите на околната среда, които провокират корозия в неръждаемите стомани, са няколко: температурата, концентрацията на хлорни йони и възможни редукционни реакции [Yurchenko Y.F., 1976]. В нашия случай, за да се намали рН на изкуствената слюнка от рН 6,5 до рН 5,6 е добавена оцетна киселина. Както бе отбелязано по-горе, феритът не е достатъчно устойчив на нейното въздействие. Тъй като всички останали параметри са еднакви, а е променена само киселинността, следователно оцетната киселина играе основен ефект върху намаляване на питинговата съпротива. Това е и най-вероятната причина за измерените по-ниски питингови потенциали на лазерно-обработените повърхности при изпитания в ИС с рН 5,6.

Равновесните потенциали E_{ss} на всички образци и при двете киселинности на средата имат стойности, които съответстват на пасивните области на потенцио-динамичните криви. Увеличаването на поляризацията по време на изпитанията води до срив в пасивния слой и до образуване на питинги на повърхността. При ИС с рН 6,5 рязка граница между основния метал и повърхностите, обработени с лазер, за стойностите на E_{ss} и E_{pit} не се забелязва, въпреки наличието на двуфазна δ/γ структура в последните. Но при изпитания в ИС с рН 5,6 лазерно разтопените повърхностни слоеве на изследваната стомана показват по-слаба устойчивост на питингова корозия в сравнение с основния метал. Питинги се появяват при по-ниски питингови потенциали $E_{pit} = +526 / +684 \text{ mV}$, докато за основния метал $E_{pit} = +802 \text{ mV}$, което се дължи на киселинността на средата.

ИЗВОДИ

В настоящата глава е направено изследване на електро-химична корозия на аустенитна неръждаема стомана AISI 321 в изкуствена слюнка Fusayama – Meyer с различна киселинност (pH 6,5 и pH 5,6).

Изследването на химичния състав показва намаляване на концентрацията на хром в лазерно разтопените повърхности. Най-изразено понижаване на съдържанието на хром се наблюдава при проба 1 с режим на лазерна обработка, характеризиращ се с по-ниска плътност на мощността, най-ниска скорост на сканиране и по-голям диаметър на лазерното петно.

Концентрацията на хром в лазерно разтопените слоеве определя количеството δ -ферит, което влияе на устойчивостта на питингова корозия. Увеличаването на скоростта на сканиране и плътността на мощността на лазера води до увеличаване на количеството δ -ферит и следователно до увеличаване на границите между фазите аустенит / δ -ферит. Това е съпроводено с намаляване на питинговите потенциали, причинено от наличието на по-голям брой места за зараждане на питинги.

При теста на електрохимична корозия в изкуствена слюнка с по-висока киселинност (pH 5,6) всички изследвани проби показаха наличие на точкова корозия. Влошеното корозионно поведение на лазерно разтопените повърхности се изразява в намаляване на стационарните и питинговите потенциали на всички обработени проби в сравнение с основния метал.

Понижението на стационарния потенциал е приблизително 50 mV. Тази стойност ще бъде разликата в свободните потенциали между необработени и лазерно разтопени повърхности и тъй като е достатъчно малка, няма да причини галванична корозия при контакт на тези повърхности.

Сравнителните електро-химични тестове на основния метал и на лазерно-стопените слоеве на стомана AISI 321 показват различна устойчивост към корозия в изкуствена слюнка с различна киселинност – pH 6,5 и pH 5,6.

Независимо от киселинността на средата, по повърхността на всички образци се наблюдават два вида корозия - питингова и процепна. Формираните питинги са със сравнително неголеми размери 150-300 μm , като техният брой е по-голям при лазерно обработените образци в сравнение с тези на основния метал.

При изпитания в изкуствена слюнка с рН 6,5 рязка граница за стойностите на E_{ss} и E_{pit} на основния метал и на лазерно-стопените слоеве не се забелязва. Питинговите потенциали E_{pit} на лазерно стопените слоеве са леко по-високи от тези на основния метал със 70-200 mV.

Но при електро-химична корозия в изкуствена слюнка с рН 5,6 лазерно разтопените повърхностни слоеве показват по-ниска устойчивост на питингова корозия в сравнение с основния метал. Питинги се появяват при по-малки питингови потенциали E_{pit} (+526 / +684 mV), докато за основния метал E_{pit} е +802 mV.

Понижената корозионна устойчивост на лазерно-стопените слоеве на аустенитната неръждаема стомана в изкуствена слюнка с рН 5,6 се дължи основно на киселинността на средата.

ОБЩИ ИЗВОДИ

1. Потвърдено е, че микроструктурата на аустенитна неръждаема стомана AISI 321 е двуфазна, сравнително нехомогенна по морфология и химичен състав. Състои се от аустенит с големина на зърната между 20-150 μm , δ -ферит във вид на ивици и сферични карбиди по границите на зърната.
2. Потвърдено е, че микроструктурата на стопен с лазер слой също е двуфазна (δ -ферит и аустенит), но по-хомогенна по морфология и състав. Потвърдена е различната морфология на дендритите в отделните зони на стопения слой – фини равноосни на повърхността и стълбчати в дъното на стопената вана. Делта-феритът е разположен в междудендритните пространства и е в по-големи количества в преходната зона между стопения слой и основния метал.
3. Установено е, че лазерната повърхностна обработка чрез стопяване не води до значителни промени в корозионното поведение на аустенитна стомана AISI 321 след 3-месечни изпитания на корозия чрез потапяне на образците във физиологичен разтвор Рингер.
4. При тестове на електрохимична корозия в разтвор Рингер е установено, че лазерно-стопените слоеве от аустенитна неръждаема стомана AISI 321 (питингови потенциали $E_{\text{pit}} +505 \text{ mV} / +536 \text{ mV}$) показват повишена устойчивост на питингова корозия в сравнение с необработената стомана ($E_{\text{pit}} +348\text{mV}$), което се дължи както на по-хомогенната и финозърнеста микроструктура, така и на подобрения пасивен слой на повърхността.
5. Установено е, че основният механизъм на корозионно разрушаване в разтвор Рингер при аустенитна неръждаема стомана AISI 321 без повърхностна обработка и след лазерно стопяване е идентичен –

селективно разрушаване на корозионно неустойчивата фаза δ -ферит под формата на питинги. Но морфологията и размерите на корозионните питинги е различна, което се определя от морфологията на δ -ферита в микроструктурата.

6. Установено е, че питингите по повърхността на необработената стомана са с неправилна форма, гладки стени, размери между 10-300 μm и голяма дълбочина 50-300 μm . По границите на аустенитните зърна в близост до повърхността има наличие на междукристална корозия.
7. Установено е, че питингите по повърхността на лазерно-стопените слоеве са със закръглена форма, размери от 10-400 μm , по-малка дълбочина (40-100 μm) и грапави стени.
8. При електрохимични изпитания е установено, че основният метал и лазерно-стопените слоеве на стомана AISI 321 показват различна устойчивост към корозия в изкуствена слюнка с различна киселинност - рН 6,5 и рН 5,6.
9. Установено е, че в изкуствена слюнка с рН 6,5 няма голяма разлика в питинговите потенциали на основния метал и на лазерно-стопените слоеве (E_{pit} на стопените слоеве са със 70-200 mV по-високи от тези на основния метал), което е признак на близка корозионна устойчивост.
10. Установено е, че в изкуствена слюнка с рН 5,6 лазерно разтопените повърхностни слоеве (E_{pit} +526 / +684 mV) показват по-ниска устойчивост на питингова корозия в сравнение с основния метал (E_{pit} +802 mV), което се дължи основно на киселинността на средата.
11. Потвърдено е, че по повърхността на всички образци се наблюдават два вида корозия - питингова и в процеп независимо от киселинността на средата (изкуствена слюнка). Формираните питинги са с размери 150-300 μm , като техният брой е по-голям при лазерно обработените образци в сравнение с тези на основния метал.

12. От гледна точка устойчивост на корозионно разрушаване, стопяването на повърхността на стомана AISI 321 с лазер създава по-благоприятни условия за дълготрайността на конструкцията на импланта във физиологичен разтвор Рингер и изкуствена слюнка с рН 6,5.

ПРИНОСИ

1. Научно-приложни приноси

1.1. С оригинален характер

- 1.1.1. Установено е, че лазерната повърхностна обработка чрез стопяване не води до значителни промени в корозионното поведение на аустенитна неръждаема стомана AISI 321 след изпитания на корозия чрез потапяне на образците във физиологичен разтвор Рингер.
- 1.1.2. Установено е, че лазерно-стопените слоеве на стомана AISI 321 (питингови потенциали $E_{\text{pit}} +505 \text{ mV} / +536 \text{ mV}$) показат повишена устойчивост на питингова корозия в разтвор Рингер в сравнение с необработената стомана ($E_{\text{pit}} +348 \text{ mV}$).
- 1.1.3. Установено е, че основният механизъм на корозионно разрушаване в разтвор Рингер при аустенитна неръждаема стомана AISI 321 без повърхностна обработка и след лазерно стопяване е идентичен – селективно разрушаване на корозионно неустойчивата фаза δ -ферит под формата на питинги.
- 1.1.4. Установено е, че морфологията и размерите на корозионните питинги е различна, което се определя от морфологията на δ -ферита в микроструктурата. Питингите по повърхността на лазерно-стопените слоеве са със закръглена форма и по-малка дълбочина (40-100 μm) в сравнение с тези по необработената повърхност.

1.1.5. Установено е, че основният метал и лазерно-стопените слоеве на стомана AISI 321 показват различна устойчивост към корозия в изкуствена слюнка с различна киселинност. Корозионната устойчивост на основния метал и на лазерно-стопените слоеве в изкуствена слюнка с рН 6,5 е близка, но при повишена киселинност (рН 5,6) лазерно-стопените слоеве показват по-ниска устойчивост на питингова корозия.

1.2. С потвърдителен характер

1.2.1. Потвърдено е, че микроструктурата на аустенитна неръждаема стомана AISI 321 е двуфазна и се състои от аустенит, δ -ферит във вид на ивици и сферични карбиди по границите на зърната.

1.2.2. Потвърдено е, че микроструктурата на стопен с лазер слой е двуфазна (δ -ферит и аустенит) с дендритна морфология и сравнително хомогенен състав.

1.2.3. Потвърдено е, че по повърхността на необработена и лазерно-стопена аустенитна неръждаема стомана AISI 321 се наблюдават два вида корозия - питингова и в процеп независимо от вида и киселинността на средата.

1.2.4. Потвърдено е, че при необработената стомана AISI 321 по границите на аустенитните зърна в близост до повърхността има наличие на междукристална корозия.

2. Приложни приноси

2.1. С оригинален характер

2.1.1. Предложена е оптимизирана методика за подготовка на микрошлифове от аустенитна неръждаема стомана за изследване микроструктурата на основен метал и на лазерно-стопен слой на един и същи образец.

- 2.1.2. Лазерни технологии, водещи до стопяване на повърхностни слоеве, може да се използват за изработване на импланти и други конструкции от аустенитна неръждаема стомана, работещи в биологични флуиди със състав и киселинност близки до тези на физиологичен разтвор Рингер и изкуствена слюнка с рН 6,5.
- 2.1.3. Не се препоръчва да се използват лазерни технологии със стопяване на аустенитната стомана за изработване на импланти и други конструкции, работещи в среди с повишена киселинност.

ПУБЛИКАЦИИ, СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИЯТА

1. Ivaylo Parushev, **Natalina Panova**, Krastena Nikolova, Tsanka Dikova; Corrosion in biological fluids of chrome-nickel stainless steel after laser; VII International Scientific Conference Summer Session “INDUSTRY 4.0”; 22-25.06.2022, Varna, Bulgaria; session: Dominant Technologies in “INDUSTRY 4.0”, volume 1/14; p.38-44;
2. **Natalina K. Panova**, Krastena T. Nikolova, Tsanka D. Dikova; Application of lasers and laser processing technologies in modern dentistry: A review; Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 58, 6, 2023, p. 1116-1127, Q3; SCOPUS-SJR for 2021: 0.253; Impact Score: 0.81;
3. Tsanka Dikova, **Natalina Panova**, Ivaylo Parushev; Optimization of metallographic methodology for the study of laser-melted layers of austenitic stainless steel; Scripta Scientifica Medicine Dentalis, 2023; 9(2):35-41; DOI: 10.14748/ssmd.v9i2.9285;
4. Tsanka D. Dikova, **Natalina K. Panova**, Ivaylo D. Parushev; Investigation microstructure of AISI 321 stainless steel after laser surface melting; Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 59, 1, 2024, p. 207-214, DOI: 10.59957/jctm.v59.i1.2024.24; Q3; SCOPUS-SJR for 2021: 0.253; Impact Score: 0.81.

УЧАСТИЯ В НАУЧНИ ФОРУМИ

1. Ivaylo Parushev, **Natalina Panova**, Krastena Nikolova, Tsanka Dikova; Corrosion in biological fluids of chrome-nickel stainless steel after laser; VII International Scientific Conference Summer Session “INDUSTRY 4.0”; 22-25.06.2022, Varna, Bulgaria; session: Dominant Technologies in “INDUSTRY 4.0”.

УЧАСТИЕ В НАУЧНИ ПРОЕКТИ

1. Проект по фонд „Наука“ № 21003

„Корозия в биологични флуиди на хром-никелова неръждаема стомана след лазерно въздействие“; Ръководител: проф. Цанка Димитрова Дикова, д.т.н., административен и финансов отговорник: Наталина Константинова Панова.

ИСПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА

1. Григорянц А.Т. - Основы лазерной обработки, Москва, Машиностроение, 1989, 303
2. Дикова Ц., Дентално материалознание част 1, МУ-Варна, 2014
3. Дикова Ц., Дентално материалознание, част 2, МУ-Варна, 2015
4. Abbass M., Effect of Nd-YAG laser treatment on corrosion behavior of AISI316L stainless steel in artificial saliva solution, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 518 (2019).
5. Aggarwal H., Singh M.P., Nahar P., Mathur H., GV S., Efficacy of Low-Level Laser Therapy in Treatment of Recurrent Aphthous Ulcers – A Sham Controlled, Split Mouth Follow Up Study. *Journal of Clinical and Diagnostic Research: JCDR*. 2014; 8(2):218-221.
6. Ahmed N., Barsoum I., Haidemenopoulos G., Al-Rub R., Process parameter selection and optimization of laser powder bed fusion for 316L stainless steel: A review, *Journal of Manufacturing Processes* 75 (2022).
7. Al-Mamun N.S., Deen K.M., Haider W., Asselin E., Shabib I., Corrosion behavior and biocompatibility of additively manufactured 316L stainless steel in a physiological environment: the effect of citrate ions, *Additive Manufacturing* 34 (2020).
8. Alwan A., Khalid E., Jaddoa A., Improvement The Corrosion Behavior And Wear Characteristics Of Aisi 304 Stainless Steel By Using Nd-Yag Laser Surface Treatment, *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, 43, 4, (2020).
9. Aoki A., Sasaki K.M., Watanabe H., Ishikawa I., Lasers in nonsurgical periodontal therapy, *Periodontology* 2000, 2004, 36(1), 59-97.
10. Atace A., Li Y., Song G., Wen C., Metal scaffolds processed by electron beam melting for biomedical application, In *Metallic Foam Bone*, Woodhead Publishing, 2017, 83-110.
11. Ataiwi A., Majed R., Muhsin A., Effect of Laser Surface Modification on the Corrosion Resistance of Dental Alloys in Artificial Saliva Containing Alcoholic Beverages, *Iraqi J. Laser, Part A*, 12, (2013).
12. Atapek Ş.H., Dikova Ts., Aktaş G., Polat Ş., Dzhendov D., Pavlova D., Simov M., Tribo-corrosion behavior of cast and selective laser melted Co-Cr alloy for dental applications. *Machines. Technologies. Materials.*, 2016, 10(12), 61-64.
13. Atapour M., Wang X., Färnlund K., Wallinder I., Hedberg Y., Corrosion and metal release investigations of selective laser melted 316L stainless steel in a synthetic physiological fluid containing proteins and in diluted hydrochloric acid, *Electrochimica Acta* 354 (2020).
14. Averyanova M., Bertrand Ph., Verquin B., Manufacture of Co-Cr dental crowns and bridges by selective laser melting technology, *Virtual and Physical Prototyping*. 2011 Sep;6(3):179-185.
15. Bader C.; Krejci I., Indications and Limitations of Er:YAG Laser Applications in Dentistry. *Am. J. Dent.* 2006, 19, 178–186. [PubMed]
16. Bagis B., Metal Powder Technology in Prosthetic Dentistry, *J Powder Metall Min* 2013, 2:4.
17. Bajunaid S.O., Review of Techniques for the Intact Removal of a Permanently Cemented Restoration. *General Dentistry*, 2017, 65, 48-53
18. Baldissin D., Baricco M., Battezzati L. Microstructures in rapidly solidified AISI 304 interpreted according to phase selection theory. *Materials Science and Engineering: A*. 2007 Mar 25; 449:999-1002.
19. Barazanchi A., Li K.C., Al-Amleh B., Lyons K., Waddell J.N., Additive Technology: Update on Current Materials and Applications in Dentistry. *Journal of Prosthodontics*. 2016; doi:10.1111/jopr.12511
20. Bargel H.-J., Schulze G., *Werkstoffkunde*, Sechste, überarbeitete Auflage, (VDI Verlag 1994);
21. Bärsch N., Baricowski S., Baier K., Ultrafast laser processed zirconia and its adhesion to dental cement, *J. Laser Micro Nanoeng.*, 2008, 3, 78–83.

22. Bertrand C., Le Petitcorps Y., Albingre L., Dupuis V., Prosthodontics: The laser welding technique applied to the non precious dental alloys procedure and results, *Br. Dent. J.*, 2001, 190(5), 255–257.
23. Boj J., Hernandez M., Poirier C., Espasa E., Laser: a powerful tool for treatment of pyogenic granuloma. *J Cutan Aesthet Surg.* 2011, 4(2), 144-147.
24. Borgioli F., The “Expanded” Phases in the Low-Temperature Treated Stainless Steels: A Review *Metals* 12, 331, (2022).
25. Brandal G., Yao Y., Naveed S., Biocompatibility and Corrosion Response of Laser Joined NiTi to Stainless Steel Wires, *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 137 (2015).
26. Brooks E., Brooks R., Ehrensberger M., Effects of simulated inflammation on the corrosion of 316L stainless steel, *Materials Science and Engineering C* 71 (2017).
27. Broome P.J., Utilization of an Er,Cr:YSGG Laser for the Removal of All Ceramic Restorations. *Practical Procedures & Aesthetic Dentistry*, 2007, 19, 23-25.
28. Bulgakova N.M., Stoian R., Rosenfeld A., Hertel I.V., Campbell E.E.B., Electronic transport and consequences for material removal in ultrafast pulsed laser ablation of materials, *Phys. Rev. B*, 2004, 69(5), 054102.
29. Caiazza F., Curcio F., Daurelio G., Minutolo F.M.C., Laser cutting of different polymeric plastics (PE, PP and PC) by a CO₂ laser beam, *J. Mater. Process. Technol.*, 2005, 159(3), 279–285.
30. Chai T., Chou C.K., Mechanical properties of laser welded cast titanium joints under different conditions. *Journal of Prosthetic Dentistry* 1998; 79:477-483.
31. Chan W.K., Kwok C.T., Lo K.H. Effect of laser surface melting and subsequent re-aging on microstructure and corrosion behavior of aged S32950 duplex stainless steel. *Materials Chemistry and Physics*. 2018 Mar 1; 207:451-64.
32. Chao Q., Cruz V., Thomas S., Birbilis N., Collins P., Taylor A., Hodgson P.D., Fabijanic D., On the enhanced corrosion resistance of a selective laser melted austenitic stainless steel, *Scrip. Mater.* 141 (2017).
33. Chaturvedi T.P., Corrosion behaviour of orthodontic alloys – a review, Faculty of Dental Sciences, Institute of Medical Sciences, Banaras Hindu University, Varanasi-221005, U.P. (India), 2008, 27p.;
34. Chen H., Wang H., Lv P., Wang Y., Sun Y., Quantitative Evaluation of Tissue Surface Adaption of CAD-Designed and 3D Printed Wax Pattern of Maxillary Complete Denture. Hindawi Publishing Corporation, BioMed Research International. 2015, Article ID 453968, 5 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/453968>.
35. Chen Q., Thouas G.A. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2015 Jan 1; 87:1-57.
36. Chen T.L., Guan Y.H., Wang H.G., Zhang J.T., *J Mater Process Technol* 63 (1997) p.546;
37. Chin P., Cheek Q., Glowacz A., Caesarendra W., A Review of In-Vivo and In-Vitro Real-Time Corrosion Monitoring Systems of Biodegradable Metal Implants, *Appl. Sci.* 10, 3141 (2020).
38. Cobb C.M., Charles M., Lasers in Periodontics: A Review of the Literature, *J Periodontol*, 2006, 77(4):545–64.
39. Conde A., Colaco R., Vilar R., Damborenea J., *Materials & Design* 21 (2000) p.441;
40. Convissar R.A., Fagd D. Principles and practice of laser dentistry-E-book, Elsevier Health Sciences, 2022.
41. Convissar R.A., Principles and Practice of Laser Dentistry- E-Book: Elsevier Health Sciences; 2015
42. Corbett R.A., "Laboratory corrosion testing of medical implants." Proceedings of Materials and Processes for Medical Devices Conference. ASM International, Materials Park, OH, 2004.
43. Cosmin D.I.C.S., Manufacturing of implants by selective laser melting, *Balneo Res. J.*, 3, 3, 2012, 85-90.

44. Cui C.Y., Cui X.G., Zhang Y.K., Zhao Q., Lu J.Z., Hu J.D., Wang Y.M. Microstructure and corrosion behavior of the AISI 304 stainless steel after Nd: YAG pulsed laser surface melting. *Surface and Coatings Technology*. 2011 Dec 15;206(6):1146-54.
45. Cvetkovski Sv., "Stainless steel in contact with food and beverage." *Metallurgical and Materials Engineering*, 2012, 18.4: 283-294
46. Dikici B., Esen Z., Duygulu O., Gungor S., *Advances in Metallic Biomaterials*, Springer Series in Biomaterials Science and Engineering 3, (2015).
47. Dikova T., Balcheva M., Panova N., Simov M., Investigation the corrosion behavior of laser melted layers of AISI 321 stainless steel, *Machines, Technologies, Materials*, 9, (2013).
48. Dikova T., Cobalt-chrome dental alloys produced by selective laser melting, Steno, Varna (2018).
49. Dikova T., Dzhendov D., Simov M., Katreva-Bozukova I., Angelova S., Pavlova D., Abadzhiev M., Tonchev T., Modern trends in the development of the technologies for production of dental constructions. *Journal of IMAB–Annual Proceeding Scientific Papers*, 2015, 21.4: 974-981.
50. Dikova T., Panova N., Simov M., Application of laser technologies in dental prosthetics. *Mach Technol Mater*. 2011; 6:32-5.
51. Dikova T., Properties of Co-Cr dental alloys fabricated using additive technologies, London, UK: IntechOpen; 2018 Feb 14, 1:13.
52. Dikova T., Tsaneva D., Ilieva M., Panova N., Electrochemical corrosion of laser melted layers of stainless steel in Ringer solution, VI-th International Metallurgical Congress, Ohrid (2014).
53. Dikova T., Tsaneva D., Ilieva M., Panova N., Galunska B., Investigation of the electrochemical corrosion of laser-melted layers of stainless steel in artificial saliva, *Advances in Materials and Processing Technologies*, 2015, 1(1-2), 115-123.
54. Dikova T.D., Kulinich S.A., Iwamori S., Tei K., Yamaguchi S., Investigation Surface Morphology of CP Ti and Ti6Al4V Alloy Treated with Picosecond Laser. *Journal of the Technical University of Gabrovo*. 2019 Dec 1; 59:5-11.
55. Dikova T.D., Kulinich S.A., Iwamori S., Yamaguchi S., Technological parameters optimization in picosecond laser texturing of titanium surfaces. In *Journal of Physics: Conference Series* 2021 Mar 1 (Vol. 1859, No. 1, p. 012037). IOP Publishing.
56. Dobrzański L.A., Achteлик-Franczak A., Król M., Computer aided design in Selective Laser Sintering (SLS) - application in medicine. *J Achiev Mater Manuf Eng*. 2013;60(2):66-75.
57. Dobrzański L.A., The concept of biologically active microporous engineering materials and composite biological-engineering materials for regenerative medicine and dentistry. *Arch. Mater Sc & Eng*. 2016;80(2):64-85.
58. Dobrzański L.A., Dobrzańska-Danikiewicz A.D., Gaweł T.G., Achteлик-Franczak A., Selective laser sintering and melting of pristine titanium and titanium Ti6Al4V alloy powders and selection of chemical environment for etching of such materials. *Archives of Metallurgy and Materials* 2015; 60(3): 2039-2045.
59. Dobrzański L.A., Dobrzańska-Danikiewicz A.D., Malara P., Gaweł T., Dobrzański L., Achteлик-Franczak A., Fabrication of scaffolds from Ti6Al4V powders using the computer aided laser method. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2015; 60(2):1065-1070.
60. Dobrzański L.A., Overview and general ideas of the development of constructions, materials, technologies and clinical applications of scaffolds engineering for regenerative medicine. *Archives of Materials Science and Engineering*, 2014; 69(2):53-80.
61. Dolgov N.A., Dikova T., Dzhendov D., Pavlova D., Simov M., Mechanical properties of dental Co-Cr alloys fabricated via casting and selective laser melting, *Materials Science. Non-equilibrium Phase Transformations*, 2016;2(3):3-8.
62. Duran K., Mindivan H., Atapek Ş.H., Simov M., Dikova T., Tribological characterization of cast and selective laser melted Co-Cr-Mo alloys under dry and wet conditions, In *Proceedings of the 19th International Metallurgy and Materials Congress IMMC, Istanbul, Turkey, 2018, October, 25-17.*

63. Dzhendov D., Dikova T., Application of selective laser melting in manufacturing of fixed dental prostheses, *Journal of IMAB–Annual Proceeding Scientific Papers*, 2016 Dec 29;22(4):1414-7.
64. Eliaz N., Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review, *Materials*, 12, 407 (2019).
65. Fattah T., Kazemi H., Fekrazad R., Assadian H., Kalhori K.A., Er,Cr: YSGG laser influence on microleakage of class V composite resin restorations, *Lasers in medical science*, 2013, 28, 1257-1262.
66. Garcia-Falcon C., Gil-Lopez T., Verdu-Vazquez A., Mirza-Rosca J., Corrosion behavior in Ringer solution of several commercially used metal alloys, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 68/4 (2021).
67. Genc Sen O., Kaya M., Effect of Root Canal Disinfection with a Diode Laser on Postoperative Pain After Endodontic Retreatment, *Photobiomodul. Photomed. Laser Surg.*, 2019, 37(2), 85–91
68. Gilbert J., Corrosion in the Human Body: Metallic Implants in the Complex Body Environment, *Corrosion*, 73, 12, (2017).
69. Giuliano C., Hess L.D., Nonlinear absorption of light: Optical saturation of electronic transitions in organic molecules with high intensity laser radiation, *IEEE J. Quantum Electron.*, 1967, 3(8), 358–367.
70. Goldman L., Goldman B., Lieu N.V., Current laser dentistry, *Lasers Surg. Med.*, 1987, 6(6), 559–562.
71. Gregorutti R., Grau J., Castrogiovanni D., Parisi J., Reigosa M., Elsner C., Susceptibility to Localized Corrosion of ASTM F745 and UNS S32750 Stainless Steels Influence of pH and Cytotoxicity Evaluation, *Innovations in Corrosion and Materials Science*, 10, 1, (2020).
72. Gu Y., Perinpanayagam H., Kum D.J.W., Yoo Y.-J., Jeong J.-S., Lim S.-M., Chang S.-W., Baek S.-H., Zhu Q., Kum K.-Y., Effect of Different Agitation Techniques on the Penetration of Irrigant and Sealer into Dentinal Tubules. *Photomed. Laser Surg.* 2017, 35, 71–77. [CrossRef]
73. Han J., Zhang F., Van Meerbeek B., Vleugels J., Braem A., Castagne S., Laser surface texturing of zirconia-based ceramics for dental applications: A review. *Materials Science and Engineering: C*. 2021 Apr 1; 123:112034.
74. Harun W., Asri R., Romlay F., Sharif S., Jan N., Tsumori F., Surface characterisation and corrosion behaviour of oxide layer for SLMed-316L stainless steel, *J. Alloy. Compd.* 748 (2018).
75. Hasirci V., Hasirci N., *Fundamentals of biomaterials*. Verlag: Springer New York; 2018 Nov 26.
76. Hedberg Y., Wallinder I., Metal release from stainless steel in biological environments: A review, *Biointerphases* 11, 1, (2016).
77. http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=crevice_corrosion
78. http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting_corrosion
79. <https://galvanizeit.org/design-and-fabrication/design-considerations/dissimilar-metals-in-contact>
80. https://www.asminternational.org/documents/10192/1849770/06691G_Chapter_1.pdf
81. <https://www.iqsdirectory.com/articles/steel-service-center/aluminized-steel.html>
82. Huang R.S., Kang L., Ma X., Microstructure and phase composition of a low-power YAG laser-MAG welded stainless steel joint. *Journal of materials engineering and performance*. 2008 Dec; 17:928-35.
83. Husein A., Applications of lasers in dentistry: a review. *Archives of orofacial sciences*. 2006; 1:1-4.
84. Innes E., Yiu H., McLean P., Brown W., Boyles M., Simulated biological fluids – a systematic review of their biological relevance and use in relation to inhalation toxicology of particles and fibres, *Critical Reviews in Toxicology*, 51:3, (2021).

85. Israel M., Cobb C.M., Rossmann J.A., Spencer P., The effects of CO₂, Nd: YAG and Er: YAG lasers with and without surface coolant on tooth root surfaces: An in vitro study, *J Clin Periodontol.*, 1997, 24(9 Pt 1), 595–602.
86. Iwasaki K., Ohkawa S., Uo M., Akasaka T., Watari F., Laser welding of titanium and dental precious alloys, *Mater. Trans.*, 2004, 45(4), 1140–1146.
87. Jackson H.F., Jayaseelan D.D., Manara D., Casoni C.P., Lee W.E., Laser melting of zirconium carbide: Determination of phase transitions in refractory ceramic systems, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, 94(10), 3561–3569.
88. Jardini A.L., Larosa M.A., Filho R.M. et al. Cranial reconstruction: 3D biomodel and custom-built implant created using additive manufacturing, *Journal of Cranio-Maxillo-Facial Surgery*. 2014 Dec;42(8):1877-84.
89. Jevremovic D., Puskar T., Budak I. et al., An RE/RM approach to the design and manufacture of removable partial dentures with a biocompatibility analysis of the F75 Co-Cr SLM alloy, *Materials and technology* 2012;46(2):123-129.
90. Jokanović V.R., Trišić D., Živković M.M., Review of lasers application in dentistry. in *Stomatološki glasnik Srbije*, 2020 Volume 67, Issue 1, Pages: 36-4967(1), 36-49. <https://doi.org/10.2298/SGS2001036J>
91. Khan M., Prasad N., Krishnan S., Raja S., Jappes J., Duraiselvam M., Laser treated austenitic steel and nickel alloy for human implants, *Materials and Manufacturing Processes* (2017).
92. Kiel M., Krauze A., Marciniak J., Corrosion resistance of metallic implants used in bone surgery. *Archives of Materials Science and Engineering*. 2008 Apr; 30(2):77-80.
93. Ko G., Kim W., Kwon K., Lee T.-K., The Corrosion of Stainless Steel Made by Additive Manufacturing: A Review, *Metals*, 11, 516, (2021).
94. Kokuzawa C., Ebihara A., Watanabe S., Anjo T., Bolortuya G., Saegusa H., Suda H., Shaping of the root canal using Er: YAG laser irradiation, *Photomedicine and laser surgery*, 2012, 30(7), 367-373.
95. Kose C., Characterization of weld seam surface and corrosion behavior of laser-beam-welded AISI 2205 duplex stainless steel in simulated body fluid, *J. Mater. Sci.* 55 (2020).
96. Kose C., Investigation on microstructure, surface and corrosion characteristics of heat treated AISI 420 martensitic stainless steel laser welds in simulated body fluid (SBF), *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018).
97. Kose C., Kacar R., In Vitro Bioactivity and Corrosion Properties of Laser Beam Welded Medical Grade AISI 316L Stainless Steel in Simulated Body Fluid, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016).
98. Kwok C.T., Man H.C., Cheng F.T., Cavitation erosion and pitting corrosion of laser surface melted stainless steels. *Surface and Coatings Technology*. 1998 Feb 23;99(3):295-304.
99. Li Y., Liu Ch., Liang Y., Chen X., Yang Zh., Chen Y., The Long-term Corrosion Behaviors of SLM 316L Stainless Steel Immersed in Artificial Saliva, *MATERIALS SCIENCE (MEDŽIAGOTYRA)*. Vol. XX, No. X. (2022).
100. Lippert B.M., Teymoortash A., Folz B.J., Werner J.A., Wound healing after laser treatment of oral and oropharyngeal cancer, *Lasers in medical science*, 2003, 18(1), 36-42.
101. Lippold C. and Savge W.F., Solidification of Austenitic Stainless Steel Weldments: Part 1-A Proposed Mechanism, *Welding Research, Supplement to the Welding Journal*, December, 1979;
102. Lippold C. and Savge W.F., Solidification of Austenitic Stainless Steel Weldments: Part 2-The Effect of Alloy Composition on Ferrite Morphology, *Welding Research, Supplement to the Welding Journal*, February, 1980;
103. Liu S., Lee M., Choi C., Shin K., Effect of Additive Manufacturing of SUS316L Using Selective Laser Melting, *Journal of Materials Research and Technology*, 24, 2023, 9824-33
104. Liu T., Huang Z., Ju Y., Tang X., Bactericidal Efficacy of Three Parameters of Nd:YAP Laser Irradiation against *Enterococcus faecalis* Compared with NaOCl Irrigation. *Lasers Med. Sci.* 2019, 34, 359–366. [CrossRef]

105. Lopez-Ortega A., Arana J.L., Bayon R.; On the comparison of the tribocorrosion behavior of passive and non-passivating materials and assessment of the influence of agitation; *Wear* 456-457 (2020) 203388
106. Luk K., Zhao I.S., Yu O.Y., Zhang J., Gutknecht N., Chu C.H., Effects of 10,600 Nm Carbon Dioxide Laser on Remineralizing Caries: A Literature Review, *Photobiomodul. Photomed. Laser Surg.*, 2020, 38(2), 59–65.
107. Luke A.M., Mathew S., Altawash M.M., Madan B.M., Lasers: A review with their applications in oral medicine. *Journal of lasers in medical sciences*. 2019;10(4):324.
108. Maijer R. and Smith D.C., *Am J Orthod Dentofac Orthop*. Vol. 81 (1982), p. 43–48;
109. Maijer R. and Smith D.C., *Am J Orthod Dentofac Orthop*. Vol. 90 (1986), p. 195–198;
110. Majumdar J., Kumar A., Pityana S., Manna I., Laser Surface Melting of AISI 316L Stainless Steel for Bio-implant Application, *Proc. Natl. Acad. Sci., India, Sect. A Phys. Sci.* (2018).
111. Majumdar J.D., Manna I., Laser processing of materials, *Sadhana*, 2003, 28, 495–562.
112. Man C., Dong C., Liu T., Kong D., Wang D., Li X., The enhancement of microstructure on the passive and pitting behaviors of selective laser melting 316L SS in simulated body fluid, *Applied Surface Science* 467–468 (2019).
113. Manam N., Harun W., Shri D., Ghani S., Kurniawan T., Ismail M., Ibrahim M., Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review, *Journal of Alloys and Compounds* 701, (2017).
114. Martinez J.R. and Barker S., *Arch.Oral Biol*. Vol. 32 (1987), p. 843-847;
115. Mathew T., Shanthala B.M., Prashanth G.V., Jose J., Mallikarjun I.V.S., Comparative Evaluation of the Antibacterial Efficacy of Chlorhexidine and 810 Nm Diode Laser in the Disinfection of Root Canals Contaminated With *Enterococcus faecalis*: An In Vitro Study, *Cureus*, 2022, 14(8).
116. Mittal N., Parashar V., Gupta S., Lasers in dentistry: In *Advancing Front; A Review*. *Indian J Dent Educ*. 2020;13(2):67–74.
117. Mohammadi Z., Laser applications in endodontics: an update review. *International dental journal*. 2009 Feb;59(1):35-46.
118. Mohammadzadeh Asl S., Ganjali M., Karimi M., Surface modification of 316L stainless steel by laser-treated HA-PLA nanocomposite films toward enhanced biocompatibility and corrosion resistance in vitro, *Surface & Coatings Technology* 363 (2019).
119. Mudali Kamachi U. and Dayal R.K., *Mat. Sci. and Technology*, Vol.16 (2000), p.393-398.
120. Mudali Kamachi U. and Pujar M.G., Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steels and Their Weldments, in: *Corrosion of Austenitic Stainless Steels – Mechanism, Mitigation and Monitoring*, Ed. H.S. Khatak and Baldev Raj, Alpha Sci. Intern. Ltd., Woodhead publishing Ltd., Cambridge, England (2002) 398 p.;
121. Mundra K., Debroy T., Toward Understanding Alloying Element Vaporization during Laser Beam Welding of Stainless Steel, *Welding Research, Supplement to the Welding Journal*, January 1993;
122. Namour A., Geerts S., Zeinoun T., De Moor R., Nammour S., Safety Irradiation Parameters of Nd:YAP Laser Beam for Endodontic Treatments: An In Vitro Study. *BioMed Res. Int*. 2016, 2016, 4741516. [CrossRef]
123. Nazemisalman B., Farsadeghi M., Sokhansanj M., Types of lasers and their applications in pediatric dentistry: a review, *J Lasers Med Sci.*, 2015, 6(3), 96-101.
124. Neaga V., Benea L., Corrosion Reactivity in the Pre-Clinical Study of 316L and 321 Stainless Steel for Dentistry Applications, *Arch. Metall. Mater.* 67, 1 (2022).
125. Ong J.L., Appleford M.R., Mani G., *Introduction to biomaterials: basic theory with engineering applications*. Cambridge University Press; 2014.
126. Pacquentin W., Caron N., Oltra R., Effect of microstructure and chemical composition on localized corrosion resistance of a AISI 304L stainless steel after nanopulsed-laser surface melting, *Applied Surface Science* 356 (2015).

127. Panova N., Ilieva M., Dikova T., Tonchev T., Surface morphology of AISI 321 steel after laser melting and electrochemical corrosion in artificial saliva, Proceedings of VIII International Science Conference for young researchers technical science and industrial management, Varna (2014).
128. Perveen A., Molardi C., Fornaini C., Applications of Laser Welding in Dentistry: A State-of-the-Art Review, *Micromachines*, 2018, 9(5), 209.
129. Poli R., Parker S., Anagnostaki E., Mylona V., Lynch E., Grootveld M., Laser analgesia associated with restorative dental care: a systematic review of the rationale, techniques, and energy dose considerations. *Dentistry Journal*. 2020 Nov 12; 8(4):128.
130. Porojan L., Birdeanu M., Porojan S., Multidisciplinary Approach on the Corrosion Behavior of Welded Nickel-free and Nickel-containing Stainless Steel Orthodontic Wires, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 70, 7 (2019).
131. Rasheed N., Hubeater K., Hamood A., Improvement of Corrosion Resistance of Dental Alloys in oral environment at different temperatures by laser irradiation, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 10, 18, (2016).
132. Rethfeld B., Ivanov D.S., Garcia M.E., Anisimov S.I., Modelling ultrafast laser ablation, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2017, 50(19), 193001.
133. Rosenbloom S.N., Corbett R.A. "An assessment of ASTM F 2129 electrochemical testing of small medical implants-Lessons learned." NACE CORROSION. NACE, 2007
134. Samiei M., Pakdel S.M.V., Rikhtegaran S., Shakoei S., Ebrahimpour D., Taghavi P., Scanning Electron Microscopy Comparison of the Cleaning Efficacy of a Root Canal System by Nd:YAG Laser and Rotary Instruments. *Microsc. Microanal.* 2014, 20, 1240–1245. [CrossRef]
135. Sander G., Tan J., Balan P., Gharbi O., Feenstra D.R., Singer L., Thomas S., Kelly R.G., Scully J.R., Birbilis N., Corrosion of Additively Manufactured Alloys: A Review, *CORROSION* 74 (12), (2018).
136. Santos M.L., Acciari H.A., Vercik L.C.O., Guastaldi A.C., Laser weld: Microstructure and corrosion study of Ag–Pd–Au–Cu alloy of the dental application, *Mater. Lett.*, 2003, 57(13-14), 1888–1893.
137. Sarver D.M., Yanosky M., Principles of cosmetic dentistry in orthodontics: Part 3. Laser treatments for tooth eruption and soft tissue problems. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 2005; 127:262-4.
138. Schindelholz E., Melia M., Jeffrey M., Corrosion of Additively Manufactured Stainless Steels—Process, Structure, Performance: A Review, *Corrosion Journal. org*, 77, 5, (2021).
139. Schmutz P., Quach-Vu N.-Ch., Gerber I., "Metallic Medical Implants: Electrochemical Characterization of Corrosion Processes", *The Electrochemical Society Interface*, 2008, 17(2):35-40;
140. Sharan D., "Corrosion of Orthopaedic Implants", *Orthopedic Update (India)*, Vol.9, 1 (1999), p.1-5;
141. Shtarbakov V., Dikova T., Stavrev D., Microstructure of surface layer of T1 and D2 steels after laser melting, *Advances in Materials and Processing Technologies*, 2015, 1(1-2), 124-129.
142. Skoulas E., Tasolamprou A.C., Kenanakis G., Stratakis E., Laser induced periodic surface structures as polarizing optical elements, *Appl. Surf. Sci.*, 2021, 541, 148470.
143. Spitz S.D., Lasers in Prosthodontics: Clinical Realities of a Dental Laser in a Prosthodontic Practice. *Alpha Omegan*, 2008, 101, 188-194. <https://doi.org/10.1016/j.aodf.2008.07.028>
144. Srinivasan N., Sensitization of Austenitic Stainless Steels: Current Developments, Trends, and Future Directions, *Metallography, Microstructure, and Analysis* 10, (2021).
145. Standard A.S.T.M., "Standard practice for microetching metals and alloys." *ASTM Int E 407* (1999): 1-21.

146. Stango S., Karthick D., Swaroop S., Mudali U., Vijayalakshmi U., Development of hydroxyapatite coatings on laser textured 316 LSS and Ti-6Al-4V and its electrochemical behavior in SBF solution for orthopedic Applications, *Ceramics International* 44, (2018).
147. Stavrev D., Dikova T., Shtarbakov V., Milkov M., Laser surface melting of austenitic Cr-Ni stainless steel, *Advanced Materials Research*, 2011, 264: 1287-1292.
148. Steinmeyer G., A review of ultrafast optics and optoelectronics. *J Opt A: Pure Appl Opt.* 2003;5 R1. [DOI: 10.1088/1464-4258/5/1/201]
149. Stendal J., Fergani O., Yamaguchi H., Espallargas N., A Comparative Tribocorrosion Study of Additive Manufactured and Wrought 316L Stainless Steel in Simulated Body Fluids, *J.Bio-TriboCorros.* 4 (2018).
150. Sukumaran B., Khan N., M Barakat M., Abraham R., Nair Ch., Mathiazhagan A., Effects of dental implant corrosion- A Review, *European Journal of Molecular & Clinical Medicine*, 7, 7, (2020).
151. Suzuki M., Kato C., Kawashima S., Shinkai K., Clinical and histological study on direct pulp capping with CO₂ laser irradiation in human teeth, *Operative Dentistry*, 2019, 44(4), 336-347.
152. Talha M., Ma Y., Lin Y., Pan Y., Kong X., Sinha O., Behera C., Corrosion performance of cold deformed austenitic stainless steels for biomedical applications, *Corros. Rev.* 7, 4, (2019).
153. Thongchuea N., Warinsiriruk E., Phuraya N., Sa-ngasoongsong P., Corrosion Behavior on Cerclage-Wire Joining Using Laser Welding, *AIP Conference Proceedings* 2279, 050001 (2020).
154. Tiwari S., Mishra S., Corrosion of Stainless Steel and its Prevention through Surface Modification for Biomedical Application: A Review, *Asian Journal of Engineering and Applied Technology* 7, S2, (2018).
155. Torabi K., Farjood E., Hamedani Sh. Rapid Prototyping Technologies and their Applications in Prosthodontics, a Review of Literature. *J Dent Shiraz Univ Med Sci.*, March 2015;16(1):1-9.
156. Tsibidis G.D., Skoulas E., Papadopoulos A., Stratakis E., Convection roll-driven generation of supra-wavelength periodic surface structures on dielectrics upon irradiation with femtosecond pulsed lasers, *Phys. Rev. B*, 2016, 94(8), 081305.
157. Tzanakakis E., Kontonasaki E., Voyiatzis G., Andrikopoulos K., Tzoutzas I., Surface characterization of monolithic zirconia submitted to different surface treatments applying optical interferometry and raman spectrometry, *Dental Materials Journal*, 2020, 39(1), 111-117.
158. van As.G. Laser Removal of Porcelain Veneers. *Dentistry Today*, 2012, 31, 84, 86, 88-89.
159. Van der Wal R.L., Choi M.Y., Pulsed laser heating of soot: Morphological changes, *Carbon*, 1999, 37(2), 231–239.
160. Van Noort R., The future of dental devices is digital, *Dental Materials* 2012; 28:3–12.
161. Verma S., Maheshwari S., Singh R., Chaudhari P., Laser in dentistry: An innovative tool in modern dental practice. *Natl J Maxillofac Surg.* 2012;3(2):124-132. doi: 10.4103/0975-5950.111342.
162. Vilar R., Almeida A., *Laser Surface Modification of Biomaterials*, Woodhead Publishing (2016).
163. Voort G.F.V., Lampman S.R., Sanders B.R., Anton G.J., Polakowski C., Kinson J., Muldoon K., Henry S.D., Scott Jr.W.W., *ASM handbook. Metallography and microstructures.* 2004; 9:44073-0002. p.670-700; DOI: 10.1361/asmhba0003767.
164. Voort G.F.V., Lucas G.M., Manilova E.P., "Metallography and microstructures of stainless steels and maraging steels." *Metallography and microstructures* 2004(9): 670-700
165. Walsh L.J., The current status of laser applications in dentistry, *Australian dental journal*, 2003, Sep;48(3):146-55.

166. Wang J., Chen Y., Zhang B., Ge X., Wang X., Clinical efficacy of Er: YAG laser application in pulpotomy of primary molars: a 2-year follow-up study, *Lasers in Medical Science*, 2022, 37(9), 3705-3712.
167. Wang L., Dong C., Man C., Hu Y., Yu Q., Li X., Effect of microstructure on corrosion behavior of high strength martensite steel—A literature review, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 28, 5, (2021).
168. Xu S., Wu X.Q., Han E.H., Ke W., Katada Y., *Mater Sci Eng A*, 490 (2008) p.16;
169. Yamakawa S., Niwa T., Karakida T., Kobayashi K., Yamamoto R., Chiba R., Hosoya N., Effects of Er: YAG and diode laser irradiation on dental pulp cells and tissues, *International Journal of Molecular Sciences*, 2018, 19(8), 2429.
170. Yan X., Cao W., Li H., Biomedical alloys and physical surface modifications: a mini-review. *Materials*, 2021, Dec 22;15(1):66.
171. Yang S., Wang Z., Kokawa H., Sato Y., *Mater Sci Eng A*, 474 (2008) p.112;
172. Yilmaz B., Pazarceviren A., Tezcaner A., Evis Z., Historical Development of Simulated Body Fluids Used in Biomedical Applications: A Review, *Microchemical Journal* (2020).
173. Yue X., Zhang L., He X., Kong D., Hua Y., Hypo-toxicity and prominent passivation characteristics of 316 L stainless steel fabricated by direct metal laser sintering in a simulated inflammation environment, *Journal of Materials Science & Technology*, 93, (2021).
174. Yue X., Zhang L., Hua Y., Wang J., Dong N., Li X., Xu Sh., Neville A., Revealing the superior corrosion protection of the passive film on selective laser melted 316L SS in a phosphate-buffered saline solution, *Applied Surface Science* 529 (2020).
175. Yurchenko Y.F., *Korozia svarnih soedinenij v okislitel'nyh sredah*, Moskva, Mashinostroenie, 1976, 150p., in Russian;
176. Zhang C., Sun X., Zhao S., Yu W., Sun D., Susceptibility to Corrosion and In Vitro Biocompatibility of a Laser-Welded Composite Orthodontic Arch Wire, *Ann. Biomed. Eng.*, 42, 1, (2014).
177. Zhang L., Laser welding of dental alloys: a review, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2012
178. Zhang X., Song Y., Wang X., Microstructure and Corrosion Properties of Orthodontic Brackets by Laser Treatment, *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017).
179. Zhang X., Zou Y., Zeng X., Effect of Laser Surface Remelting on the Corrosion Resistance of 316L Orthodontic Brackets, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016).
180. Zhen Zh., Xi T., Zheng Y., A review on in vitro corrosion performance test of biodegradable metallic materials, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23 (2013).