

CHARAKTERYSTYKA MIKROSTRUKTURALNA WYBRANYCH MATERIAŁÓW TYTANOWYCH STOSOWANYCH W PROTETYCE STOMATOLOGICZNEJ

PROFILE MICROSTRUCTURAL OF CHOSEN MATERIALS TITANIC PRACTICAL IN PROSTHETICS THE DENTIST'S

W pracy przedstawiono charakterystykę mikrostrukturalną czystego technicznie tytanu (Rematitan, Ti-grade 2) i stopu tytanu zawierającego aluminium i wanad (Ti-6Al-4VELI). Materiały te znajdują potencjalne zastosowanie w stomatologii. Parametry stereologiczne wyznaczono przy użyciu programu do komputerowej analizy obrazu Image – Pro Plus 4.5. Pozwolilo to na wyznaczenie parametrów geometrycznych mikrostruktury (takich jak: wielkość ziarna wg ASTM, pole powierzchni płaskiego przekroju ziarna A , współczynnik kształtu ξ i współczynnik wydłużenia ziarn Fereta δ), jednoznacznie definiując ją co do zawartości i morfologii poszczególnych składników.

Słowa kluczowe: tytan, stopy dentystyczne, mikrostruktura tytanu, morfologia tytanu

The paper presents the microstructural characteristics of commercially pure titanium (Rematitan, Ti-grade 2) and titanium alloy containing aluminium and vanadium. These materials find potential applications in stomatology. The stereological parameters were defined by use of the program for computer image analysis (Image – Pro Plus 4.5). It enabled to determine geometrical parameters of the microstructure (such as: ASTM grain size, grain area, shape index ξ and moduls of grain elongation Feret δ), unequivocally defining it as to the contents and morphology of particullar elements.

Keywords: titanium, dental alloys, titanium microstructure, titanium morphology

1. Wprowadzenie

Atrakcyjne właściwości tytanu takie jak: biogodność, odporność na korozję, niski ciężar właściwy, dobra wytrzymałość mechaniczna, niskie przewodnictwo cieplne i stosunkowo niska cena (w porównaniu z ceną platyny czy złota) sprawiają, że metal ten jest szeroko stosowany w stomatologii. Korzystnymi właściwościami tytanu w kontakcie z jamą ustną jest brak odczynów alergicznych, brak toksyczności będący efektem pasywacji oraz brak doznań smakowych powodowanych obecnością tego metalu w ustach pacjenta [1-7].

Największe zainteresowanie w zastosowaniach klinicznych wzbudzają dwa typy materiałów: tytan o czystości handlowej (titan niestopowy) oraz stop tytanu z aluminium i wanadem znany powszechnie jako Ti-6Al-4VELI [8].

W protetyce stomatologicznej od lat wykorzystywane są stale i ruchome aparaty protetyczne wykonane z biomateriałów tytanowych połączonych trwale z porcelaną. Układ metal-porcelana stanowi złącze dwóch materiałów bardzo różnych pod względem właściwości fizycznych i chemicznych. Poszukuje się nowych rozwiązań, umożliwiających wykorzystanie materiałów w taki sposób, aby powstające aparaty protetyczne dla pacjentów były najlepsze pod względem użytkowym oraz dostępne cenowo. Początkowo, części metalowe aparatu protetycznego miały przenosić naprężenia mechaniczne, a część porcelanowa stanowiąca zewnętrzną powłokę była traktowana jako element kosmetyczny. Obecne spojrzenie na zadania i znaczenie protez stomatologicznych jest zasadniczo odmienne: ich zadaniem jest łączenie wytrzymałości mechanicznej i odporności chemicznej z trwałością kosmetyczną [9,10]. Uzasadnione jest więc dokładne poznanie cech mikrostruktury materiałów tytanowych wpływających na właściwości war-

stwy wierzchniej, determinującej możliwość uzyskania trwałego połączenia metal-porcelana. Niestety obserwuje się dosyć częste przypadki uszkodzenia fazy ceramicznej, które wynikają z niedoskonałości poszczególnych etapów wykonawstwa laboratoryjnego. Jednym z etapów wpływających na jakość aparatu jest sposób przygotowania powierzchni metalu przed napalaniem porcelany. Tytan i stop tytanu stosowane są jako elementy odlewane lub w postaci elementów giętych z blach o grubości rzędu 0,4 mm. Powierzchnia wykańczana jest przez piaskowanie. Proces napalania porcelany odbywa się w zakresie temperatur 500 ÷ 800°C i trwa do 2h. Uzyskane połączenie ma charakter mechaniczno - dyfuzyjny. Obecnie prowadzone są prace nad wytworzeniem warstwy pośredniej, pozwalającej na otrzymanie silnego połączenia chemicznego. W związku z tym istotne jest określenie, w jakim stopniu wygrzewanie w czasie wytwarzania warstwy pośredniej i napalania porcelany, wpływa na cechy morfologiczne struktury podłoża. W dalszym etapie badań przewiduje się znalezienie zależności pomiędzy strukturą podłoża a trwałością połączenia metal-ceramika.

2. Metodyka badań

2.1. Materiał badawczy

Obiektem badań były trzy materiały tytanowe o składach chemicznych przedstawionych w tabeli 1. Stopy Ti –grade2 oraz Ti-6Al-4VELI miały postać prętów okrągłych \varnothing 25 mm gorącowalcowanych. Dodatkowo Ti –grade2 był wyżarzany, a Ti-6Al-4VELI przesycały (obróbka cieplna T4). Natomiast Rematitan (wyprodukowany przez Dentarum Co) był materiałem odlewniczym.

Tabela 1. Skład chemiczny badanych materiałów

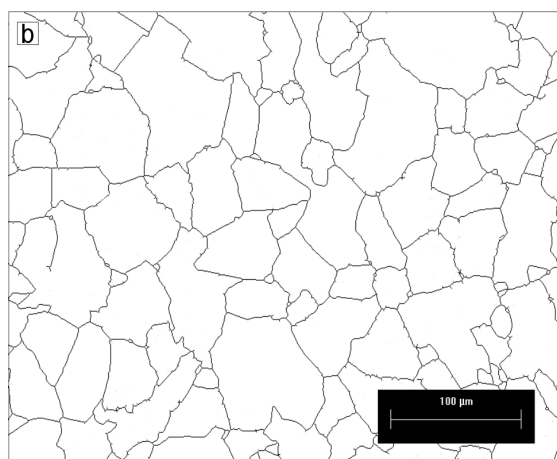
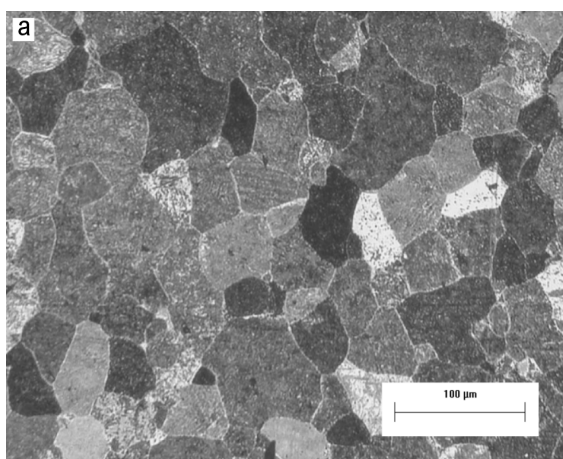
Gatunek	Pierwiastek [%]							
	Fe max	O max	N max	C max	H max	Al	V	Ti
Rematitan (ISO)	0,15	0,12	0,05	0,06	0,013	—	—	Reszta
Ti (ASTM Grade 2)	0,3	0,25	0,03	0,08	0,015	—	—	Reszta
Ti-6Al-4VELI (ASTM Grade 5)	0,25	0,13	0,05	0,08	0,015	5,5-6,75	3,5-4,5	Reszta

2.2. Badania mikrostrukturalne

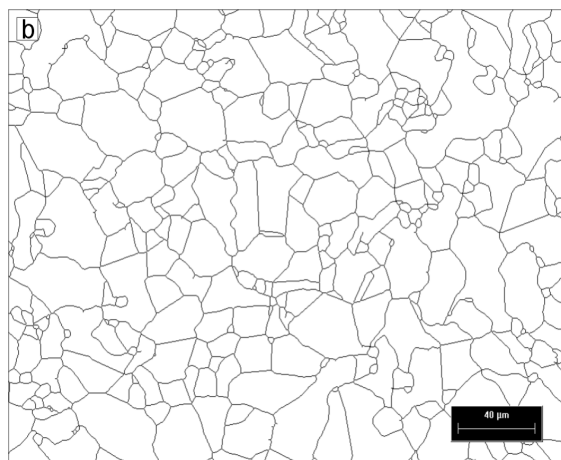
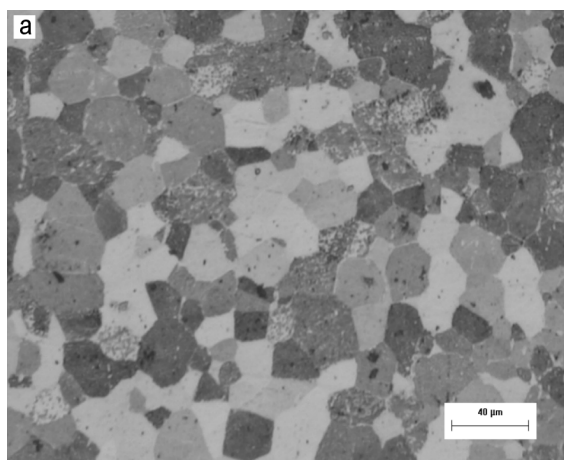
Próbki po zainkludowaniu w żywicy Durofix, szlifowano na szlifierce obrotowej, począwszy od wodnych papierów ściernych o ziarnistości 320, 400, 600, 800 a skończywszy na 2500. Następnie próbki polerowano mechanicznie przy użyciu zawiesiny tlenków OP-S 0,04µm (firmy Struers) z dodatkiem wody utlenionej i amoniaku na suknie polerskim MD-Chem (firmy Struers). Zgłady poddano trawieniu odczynnikami o składzie chemicznym w następujących proporcjach [11]: 2,5 cm³ kwasu azotowego, 2,5 cm³ kwasu fluorowodorowego i 95cm³ wody. Odczynnik ten ujawnia granice ziarn. Zdjęcia mikrostruktur (rys. 1a, 2a, 3) wykonano na mikroskopie optycznym Neophot 2, za pomocą sprzężonego z mikroskopem aparatu cyfrowego.

Czysty tytan handlowy jest w rzeczywistości stopem tytanu z tlenem. Ponieważ dopuszczalna maksymalna zawartość tlenu w tytanie nie przekracza 0,5%, rozpuszcza się on w tytanie tworząc roztwór stały o strukturze heksagonalnej zwartej A3. Inne pierwiastki rozpuszczające się w tej fazie i stabilizujące ją to azot i węgiel. Tworzą one z α-Ti roztwory stałe międzywęzłowe.

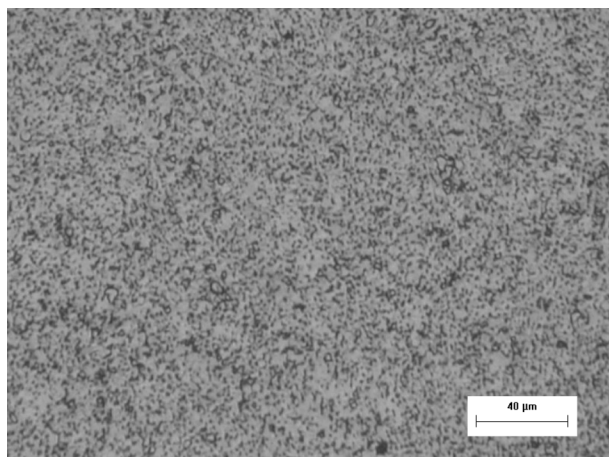
Stopy tytanu z aluminium i wanadem są stopami dwufazowymi (α+β). Aluminium dobrze rozpuszcza się w fazie α-Ti umacniając ją, zwiększa stabilność fazy β i powoduje zmniejszenie gęstości stopu [8].



Rys. 1. Mikrostruktura Rematitanu: a) obraz z mikroskopu optycznego, b) obraz po analizie komputerowej



Rys. 2. Mikrostruktura Ti -grade 2: a)obraz z mikroskopu optycznego, b) obraz po analizie komputerowej



Rys. 3. Mikrostruktura Ti-6Al-4VELI

2.3. Komputerowa analiza strukturalna

Cechy geometryczne ziarn określono przy pomocy programu komputerowego Image-Pro Plus 4.5. W badaniach użyto modułu Materials-Pro umożliwiającego obliczenie między innymi takich parametrów struktury jak: wielkość ziarna wg ASTM, pole powierzchni ziarn, obwód, maksymalna i minimalna średnica ziarna [12-15].

Analizie poddano zglądy badane wcześniej na mikroskopie optycznym, przykładowe zdjęcia z analizy przedstawiają rys. 1b i rys. 2b. Dla materiałów Rematitan i Ti-grade2 określono (dla 10 klas) pole powierzchni płaskiego przekroju ziarn A , współczynnik kształtu ξ , współczynnik wydłużenia δ ziarn, co obrazują histogramy (rys. od 4 do 9). Nie przeprowadzono komputerowej analizy stopu Ti-6Al-4VELI ze względu na bardzo drobnopięnistą strukturę. Analizie poddano 490 ziarn Rematitanu i 146 ziarn Ti-grade2. Wyznaczono następujące parametry geometryczne mikrostruktur materiałów tytanowych [12]:

- pole powierzchni płaskiego przekroju ziarna A [μm^2];
- współczynnik kształtu ξ :

$$\xi = \frac{4\pi A}{P^2} \quad (1)$$

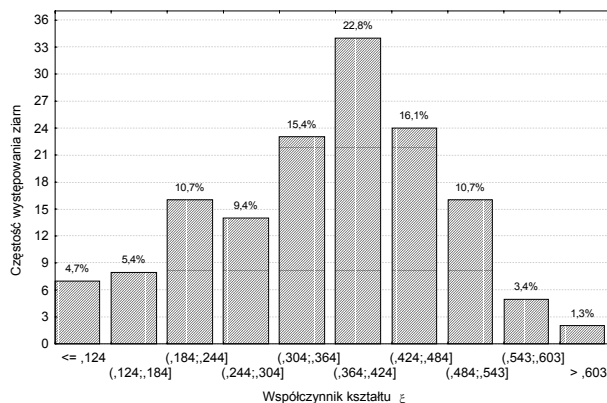
gdzie: P – obwód płaskiego przekroju ziarna;

- współczynnik wydłużenia ziarn Fereta δ :

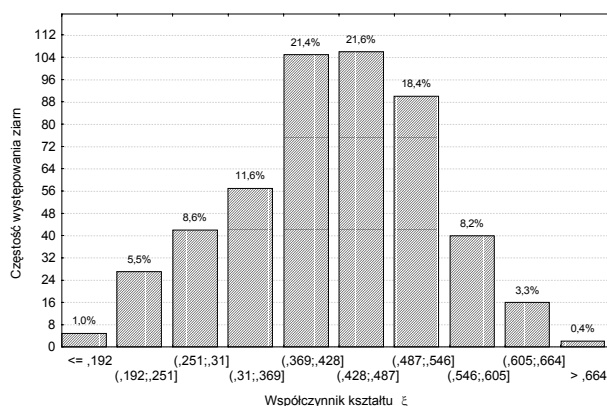
$$\delta = \frac{F_{\max}}{F_{\min}} \quad (2)$$

gdzie: F_{\max} i F_{\min} odpowiednio średnica maksymalna i minimalna Fereta.

Największym ziarnem wg ASTM charakteryzuje się Rematitan, a następnie Ti-grade2 które odpowiednio wynosi 7 i 9. Oszacowana wielkość ziarna wg ASTM w stopie Ti-6Al-4VELI wynosi ok. 15. Poniżej zamieszczono rozkłady wybranej cechy geometrycznej, którym był współczynnik kształtu ξ uwzględniający częstość występowania ziarn w danej klasie (rys. 4 i 5). Największa częstość występowania ziarn materiału Rematitan przypadła za-



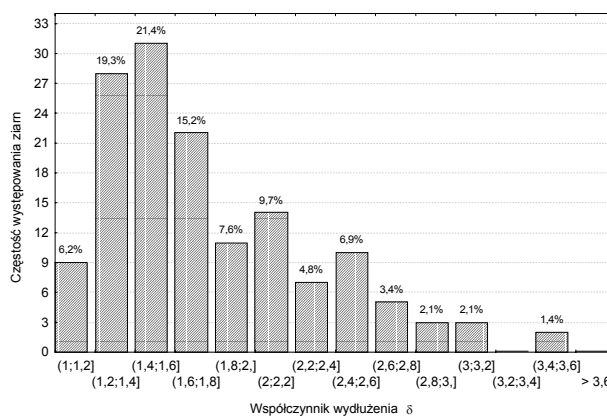
Rys. 4. Rozkład współczynnika kształtu ziarn ξ materiału Rematitan



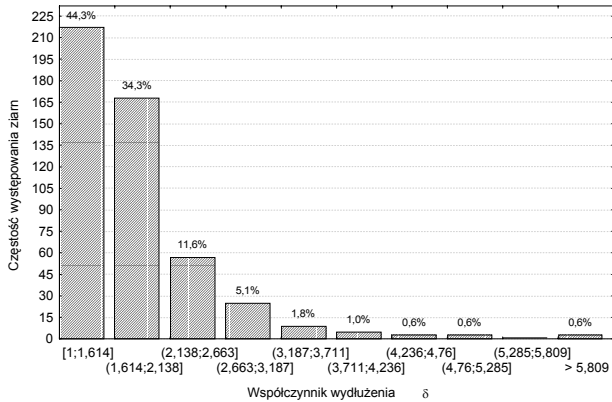
Rys. 5. Rozkład współczynnika kształtu ziarn ξ materiału Ti-grade2

wierzała się w klasie 0,364 – 0,424, a dla Ti-grade2 0,428 – 0,487, tak więc materiał Ti-grade2 posiada nieco bardziej regularne ziarno.

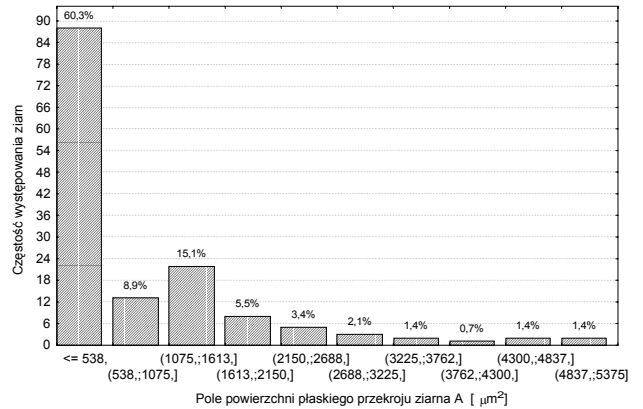
Histogramy obrazujące współczynnik wydłużenia δ (rys. 6 i 7) przedstawiają się następująco: ziarna Rematitanu w przedziale poniżej 1,6 stanowią ok. 40,7%, całej struktury, natomiast ziarna Ti-grade2 w tym samym przedziale stanowią 44,3%. Czyli są to wielkości do siebie zbliżone z tym, że w materiale Ti - grade2 występują pojedyncze ziarna o znacznie większym współczynniku wydłużenia mieszczące się w klasie nawet powyżej 5,809.



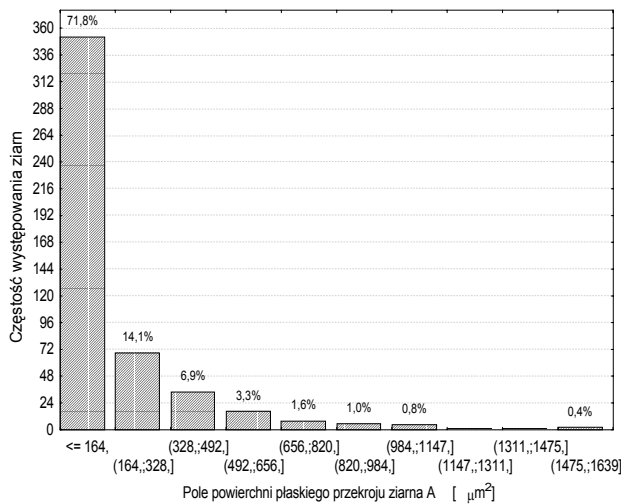
Rys. 6. Rozkład współczynnika wydłużenia ziarn Fereta δ dla materiału Rematitan



Rys. 7. Rozkład współczynnika wydłużenia ziarn Fereta δ dla materiału Ti-grade2



Rys. 8. Rozkład pola powierzchni płaskiego przekroju ziarna A materiału Rematitan



Rys. 9. Rozkład pola powierzchni płaskiego przekroju ziarna A materiału Ti-grade2

W materiale Ti – grade2 występuje więcej ziarn o mniejszym polu powierzchni przekroju A, ok. 72% ziaren posiada powierzchnie poniżej $164 \mu\text{m}^2$ (rys. 9). Natomiast w przypadku Rematitanu ok. 60% ziaren posiada powierzchnię poniżej $538 \mu\text{m}^2$ (rys. 8).

3. Podsumowanie i wnioski

Tytan jest materiałem silnie utleniającym się w warunkach pokojowych co jest widoczne na zdjęciach mikrostruktur tytanu jednofazowego w postaci różnych odcieni (barwy) ziarn. Obraz taki jest spowodowany trawieniem się tlenków na powierzchni oraz interferencją padającego światła.

Zastosowany program Image-Pro Plus 4.5 umożliwia ocenę ilościową mikrostruktury przetworzonej z mikroskopu optycznego. Wykonana analiza ilościowa struktur wykazała, że materiały różnią się morfologicznie w stanie wyjściowym.

Obliczona (wg ASTM) wielkość ziarna dla tytanu odlewniczego wynosiła 7, a dla tytanu walcowanego 9. Dla stopu tytanu Ti-6Al-4VELI oszacowana wielkość ziarna wynosiła 15.

Drobnoziarnista struktura stopu Ti-6Al-4VELI stwarza atrakcyjne możliwości mechaniczne i adhezyjne stosowania tego materiału jako podłoża do wytwarzania trwałego złącza: porcelana – warstwa pośrednia – metal, za pośrednictwem silnego wiązania chemicznego.

Przewiduje się, że w procesie wytwarzania implantów stomatologicznych nastąpią zmiany w mikrostrukturze metalu, które będą wpływać na trwałość połączenia metal-ceramika. Uzasadnione jest poznanie cech mikrostrukturalnych materiałów tytanowych po napaleniu porcelany i ich wpływu na warstwę pośrednią łączącą metal z ceramiką.

4. Literatura

- [1] Matraszek H., Obłąkowska D.: *Synergizm implantoprotetyki stomatologicznej – interdyscyplinarnej dziedziny współczesnej stomatologii i technologii XXI wieku biomateriałów*. Inżynieria Biomateriałów 17,18,19 (2001) s.45.
- [2] Lautenschlager E. P., Monaghan P.: *Titanium and titanium alloys as dental materials*. Int. Dent. Journal 43 (1993) s.245.
- [3] Kupper J.: *Czysty tytan jako alternatywny materiał w protetyce stomatologicznej*. Quintessence 7 (1994) s.489.
- [4] Yokoyama K. i wsp.: *Fracture mechanisms of retrieved titanium screw thread in dental implant*. Biomaterials 23 (2002) s.2459-2465.
- [5] Gaggl A., Schultes G.: *Biomechanical properties in titanium implants with integrated maintenance shock absorbing elements*. Biomaterials 22 (2001) s.3061-3066.
- [6] Schmalz G., Garhammer P.: *Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues*. Dental Materials 18 (2002) s.396-406.
- [7] Niinomi M.: *Mechanical properties of biomedical titanium alloys*. Materials Science and Engineering A243 (1998) s.231-236.
- [8] Surowska B., Weroński A.: *Struktura i właściwości biomateriałów*. Wyd. Uczel. PL, Lublin 1990, s.104-109.
- [9] Matraszek H. i wsp.: *Mosty adhezyjne w leczeniu protetycznym pacjentów z częściowymi brakami uzębienia*. Magazyn Stomatologiczny 3 (2001) s.48.
- [10] Matraszek H., Loster B. W.: *Rekonstrukcja zniszczonych zębów poniżej girlandy dziąsłowej*. Magazyn Stomatologiczny 11 (2001) s.22.
- [11] Smithells C. J.: *Metal reference book*. Butterworth & Co (Publisher) Ltd, London 1976.
- [12] Niewielski G.: *Zmiany struktury i właściwości stali austenitycznej odkształcanej na gorąco*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Hutnictwo 58, Gliwice 2000, s.53-54.
- [13] Pires F. i wsp.: *Automatic image treatment minimizing error in the grain size determination*. Progres in Metallography, Specjal Edition of the practical Metallography, Frankfurt 2001, s.175-178.
- [14] Wojnar L., Majorek M.: *Komputerowa analiza obrazu*. Fotobit – Design, Kraków 1994.
- [15] Ryś J.: *Metalografia ilościowa*. AGH Kraków 1982.

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego nr 0562/T08/2002/23 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 2002/2005.

Mgr inż. Mariusz Walczak
Mgr inż. Mariusz Waśkiewicz
Mgr inż. Jarosław Bieniaś
Katedra Inżynierii Materiałowej
Politechnika Lubelska
ul. Nadbystrzycka 36
20-618 Lublin
