



Wpływ warunków prasowania jednoosiowego i spiekania proszku tytanu na strukturę i własności spieku

A. Kotarska^a, G. Matula^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Studenckie Koło Naukowe Metalurgii Proszków

email: olakotarska@op.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

email: grzegorz.matula@polsl.pl

Streszczenie: W artykule zostały przedstawione zagadnienia związane z implantologią stomatologiczną oraz problematyka połączenia tytanowej śruby z ceramiczną koroną. Zaprezentowane zostały wyniki badań prasowalności proszku tytanu rozpylonego gazem w zależności od zawartości środka poślizgowego w składzie proszku jakim była parafina. Wypraski spiekano w atmosferze Ar-10% H_2 w celu zabezpieczenia przed utlenianiem powierzchni.

Abstract: This article presents issues related to the implant dentistry and problems with connection titanium with a ceramic crown. Also there are presented results of the research about compressibility titanium powder made by gas atomization with different amount of lubricant. The compacted samples were sintered under Ar-10% H_2 atmosphere in order to prevent the oxidation process of surface.

Słowa kluczowe: implanty stomatologiczne, metalurgia proszków, spiekanie

1. WSTĘP

Implantologia jest obecnie najbardziej rozwijaną dziedziną techniki stomatologicznej jak również najbardziej zaawansowaną z metod leczenia. Łączy ona chirurgię z protetyką i pozwala na osiągnięcie bardzo dobrych efektów leczenia w kontekście odbudowy utraconych funkcji żucia, jak również stopnia zadowolenia i satysfakcji pacjentów [1,7].

Implanty są to elementy wykorzystywane w medycynie w celu zastąpienia utraconych tkanek bądź narządów. Wprowadzane są one całkowicie lub częściowo pod powierzchnię nabłonka na dłuższy okres czasu. Najogólniej można je podzielić na wszczepy krótkotrwałe, które w organizmie przebywać będą nie dłużej niż dwa lata, oraz długotrwałe, których czas stosowania przekracza 20 lat [4]. Implanty wytwarza się z biomateriałów, czyli materiałów nie wywołujących reakcji alergicznych czy też cytotoksycznych, nie podrażniających tkanek i nie wchodzących w reakcje biochemiczne z organizmem ludzkim. W zależności od tego

jakie funkcje mają spełniać implanty stosuje się zarówno metale i stopy metali, materiały ceramiczne, polimerowe jak również kompozytowe. Znanych dostępnych materiałów w każdej z tych grup jest dużo, więc nie brak możliwości dostosowywania biomateriałów do konkretnych elementów, które spełniać mają dane wymagania zarówno w kontekście własności mechanicznych i wytrzymałościowych, jak również specjalnych, biologicznych oraz chemicznych [7,9].

W stomatologii implanty można sklasyfikować na 4 ogólne typy. Są implanty podokostnowe, które wprowadzane są pod okostną oraz błonę śluzową w bezzębnych odcinkach szczęki i żuchwy, lub na całej ich długości. Mają one postać metalowych szkieletów mocowanych do kości, z których wystają małe słupki. Do tych elementów po wgojeniu mocowane są sztuczne zęby. Kolejnym typem są obecnie już niestosowane implanty śluzówkowe. Mają one postać tytanowych lub ceramicznych grzybków wprowadzanych pod błonę śluzową. Celem ich stosowania było zwiększenie stabilizacji płyty protezy akrylowej. Następnie można wyróżnić implanty endodontyczne, które stosuje się do ustabilizowania zębów rozchwianych. Mają one postać metalowych tudzież ceramicznych sztyftów, które wprowadza się przez kanał korzeniowy zęba. Ostatni z typów – implanty wewnątrzkostne (śródkostne) – jest obecnie najbardziej rozpowszechnionym i najszerzej stosowanym. Wszczep ten ma postać tytanowej śruby, którą wkręca się do kości. Po wgojeniu mocuje się do niego sztuczny ząb lub most protetyczny [1].

Implanty śródkostne jako bardzo dobre i innowacyjne rozwiązanie techniki dentystycznej, od czasu ich wynalezienia były bardzo intensywnie rozwijane na podstawie badań oraz obserwacji. W związku z tym powstał ich kolejny rodzaj i obecnie dzielą się one na wszczepy jednoczęściowe oraz dwuczęściowe. Zastosowanie łącznika, który wyprowadza implant w światło jamy ustnej, pozwala na odizolowanie wszczepu od środowiska jamy ustnej na czas wgajania po wprowadzeniu. Efektem tego jest jego lepsza integracja i pewniejszy sukces leczenia. Dodatkowo takie rozwiązanie daje możliwość stosowania implantów w większości warunków kostnych oraz pozwala na ewentualną zmianę koncepcji leczenia bez naruszania wgojonego w kość implantu. Jednak taka technika leczenia, jak zawsze nie może mieć samych zalet. Implanty jednoczęściowe są łatwiejsze do wprowadzenia i przy ich wykorzystaniu nie istnieje możliwość poluzowania się złączonych elementów. Jest to dużym problemem w czasie leczenia, stąd narodził się kolejny kierunek rozwoju w implantoprotetyce [1,2].

Łączniki w implantacjach dwuczęściowych mają spełniać szereg funkcji. Przede wszystkim wyprowadzają one implant w światło jamy ustnej oraz izolują kość i wgojony wszczep od jej środowiska. Łączniki przenoszą siły wywoływane podczas żucia. Spełniają one również bardzo ważną funkcję estetyki uzupełnienia, gdyż dziąsło wygląda naturalnie, ma prawidłowy kolor. Zalety związane z estetyką uzupełnienia są niezwykle ważne dla pacjentów i mają ogromny wpływ na stopień ich satysfakcji i zadowolenia w czasie jego użytkowania [1].

Obecnie stosowanych jest kilka rodzajów łączników. Najprostszymi są łączniki standardowe, jest ich wiele dostępnych na rynku rodzajów, jednak nie są one najlepszym rozwiązaniem. Nie zawsze da się dobrać idealny łącznik dostosowany do warunków indywidualnego pacjenta. W związku z tym, w celu zwiększenia efektywności, jakości oraz trwałości połączenia poszukiwano lepszego rozwiązania. Powstał kolejny typ łączników – standardowe indywidualizowane. Jak sama ich nazwa wskazuje, są to łączniki standardowe, których kształt i geometria są dostosowywane i zmieniane na potrzeby konkretnego pacjenta. Był to jeden z pierwszych sposobów polepszenia końcowej pracy implantologicznej. Jednak oba z wyżej wymienionych typów nie zawsze się sprawdzały i miały wiele wad. Przede wszystkim nie zawsze istniała możliwość założenia łącznika na implancie, tak by wychodził pod wymaganym

kątem. Nie zawsze były one dobrze dopasowane, jak również dawały bardzo słabą estetykę uzupełnienia. W związku z tym obecnie najchętniej stosuje się je w tylnych odcinkach jamy ustnej, gdzie estetyka nie stanowi tak ważnej roli. Można je również stosować w przypadku pacjentów, których stan jamy ustnej jest na tyle dobry, że przy wykorzystaniu takiego łącznika uzupełnienie wciąż będzie spełniało bardzo dobrze swoje funkcje oraz zachowana zostanie wysoka estetyka [1].

Odpowiedzią na wiele problemów związanych ze stosowaniem łączników standardowych jak i indywidualizowanych było powstanie nowego typu tych elementów i nowej, rozwijającej się technologii ich wytwarzania. Mowa tutaj o łącznikach wykonanych z tlenku cyrkonu z wykorzystaniem technik CAD/CAM (ang. *Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing*). W porównaniu do poprzednio omówionych, te łączniki wykazują bardzo dużą ilość istotnych zalet. Przede wszystkim elementy te projektuje się i wytwarza indywidualnie dla każdego pacjenta, co pozwala na dokładne dostosowanie konstrukcji dla potrzeb jednego tylko uzupełnienia. W związku z tym geometria tak wytworzonego łącznika pozwala na uzyskanie jak najlepszego przenoszenia sił na implant i kość jak i daje bardzo dobre własności estetyczne. Z wykorzystaniem tej technologii można również wytworzyć dostosowaną do łącznika śrubę gojącą, która w czasie wgajania implantu ma zapewnić estetyczne ułożenie błony śluzowej. Elementy w technologii CAD/CAM można również wytwarzać z tytanu. Nie stosuje się go jednak bardzo często ze względu na gorszą estetykę uzupełnienia. Ceramika cyrkonowa natomiast ma niższą wytrzymałość mechaniczną i przy zbyt dużych obciążeniach pęka. Również jej połączenie z tytanowym wszczepem nie daje najlepszych oczekiwanych rezultatów [3].

Ze względu na problemy związane z pękaniem łączników z tlenku cyrkonu i jednoczesną chęcią ich stosowania dla uzyskania bardzo wysokiej estetyki, obecnie poszukiwane są sposoby udoskonalenia konstrukcji łączników oraz połączenia implant-łącznik. Niestety jednak pojawiające się problemy związane z różnymi czynnikami, nie pozwalają na realizację pomysłów i wprowadzenie ich do powszechnego użytku. Celem pracy jest dobór warunków wytwarzania tytanowych elementów, które stanowiłyby podstawę takiego implantu.

2. PRZEBIEG BADAŃ

W celu wykonania podłoża metodą metalurgii proszków wykorzystano proszek tytanu, który ma kształt sferyczny, gdyż został wytworzony przez rozpylenie gazem. Jego relatywnie małe cząstki powodują, że posiada on dużą powierzchnię właściwą, zatem należy zastosować odpowiednio wysoki udział środka poślizgowego. Wielkość cząstek badanego proszku zmierzono dzięki zastosowaniu analizatora ANALYSETTE 22 MicroTec plus firmy FRITSCH. Wyniki badań rozkładu wielkości cząstek proszku tytanu przedstawiono na rysunku 1. Generalnie proszki sferyczne nie nadają się do prasowania jednoosiowego, stąd w tym wypadku środek poślizgowy pełni również rolę lepiszcza [6]. Wykorzystana została do tego celu parafina (μ wax). Parafinę w tego rodzaju zastosowaniach wykorzystuje się często, gdyż ulega szybkiej degradacji w relatywnie niskiej temperaturze. Wynika to z budowy, czyli krótkiego łańcucha polimerowego. Ponadto nie pozostawia dużej ilości produktów ubocznych. Jednak należy pamiętać, że może pozostać po jej degradacji tzw. węgiel reszkowy w małych ilościach. Może to spowodować tworzenie się węglików w wykonywanym elemencie, w związku z tym ważne jest by powstałe związki wykazywały również wymaganą biogodność, w przypadku wytwarzania produktów mających mieć zastosowanie w medycynie.

W tym przypadku powstający węgiel tytanu TiC, nie stanowi przeszkody, gdyż podobnie jak tytan jest materiałem o dobrej biogodności i może być stosowany w środowisku żywych tkanek [5,8]. Podczas dobierania ilości środków poślizgowych należy pamiętać, by dobrać ich możliwie najmniejszą ilość, w celu uzyskania najlepszych własności po spiekaniu. Zbyt duża ilość parafiny powoduje powstanie dużej ilości porów obniżających wytrzymałość mechaniczną materiału oraz pozostawia dużą ilość produktów ubocznych. Ponadto po degradacji następuje znaczna zmiana wymiarowa elementów. W czasie ustalania wymaganej minimalnej ilości lepiszcza próby przeprowadzane były dla matrycy okrągłej o średnicy 11 mm. W kolejnych próbach zmieniana była ilość środka poślizgowego w stosunku do ilości proszku tytanu, oraz ciśnienie prasowania. Badaniu poddane zostały mieszaniny proszku tytanu oraz parafiny μ wax o zawartości kolejno 10%, 20%, 16% oraz 18% objętościowych. Dla każdej z dobieranych ilości lepiszcza przeprowadzane były co najmniej trzy próby przy następujących ciśnieniach panujących w prasie: 50 bar, 100 bar i 200 bar. Dla wykorzystywanego stempla o średnicy 11 mm ciśnienia oddziałujące bezpośrednio na matrycę to kolejno: 257,89 MPa, 515,79 MPa oraz 1031,57 MPa.



Rysunek 1. Rozkład wielkości cząstek proszku tytanu

Figure 1. Distribution of the size of titanium powder particles

Po dobraniu odpowiedniej ilości środka poślizgowego wypraski poddane zostały procesowi spiekania w atmosferze Ar-10\%H_2 w celu zabezpieczenia powierzchni przed utlenieniem ze względu na silną reaktywność tytanu. Ostatnim etapem pracy były obserwacje wypraski oraz spieku za pomocą mikroskopu skaningowego SUPRA 35 firmy Zeiss.

3. WYNIKI BADAŃ

Na wykresie poniżej widoczny jest rozkład wielkości cząstek proszku tytanu. W składzie stosowanego proszku cząstki miały średnicę od około 8 do 100 μm . Cząstki, których średnica wynosi około 70 μm stanowiły największy udział w ilości około 8%.

Wypraski uzyskane dla mieszaniny proszku tytanu w ilości 90% objętościowych i parafiny μ wax w ilości 10% objętościowych nie dały zamierzonych efektów, gdyż rozpadały się one

z łatwością i nie było możliwości wyjęcia i przeniesienia ich z matrycy do pieca bez spowodowania uszkodzeń. Próbki te po prasowaniu widoczne są na zdjęciu (rys. 2).



Rysunek 2. Wypraski o składzie 90% Ti 10% μ wax po prasowaniu przy ciśnieniu w prasie: od lewej 50 bar, 100 bar, 200 bar

Figure 2. Compacts of the composition of 90% Ti and 10% μ wax after compacting under pressure 50 bar, 100 bar and 200 bar from the left

Po zwiększeniu udziału parafiny do wartości 20% objętościowych rezultaty były bardzo dobre dla prób przeprowadzonych pod każdym ciśnieniem (rys. 3). Jednak z uwagi na to, że zawartość lepiszcza powinna być możliwie jak najmniejsza badania były kontynuowane i obniżono udział parafiny.



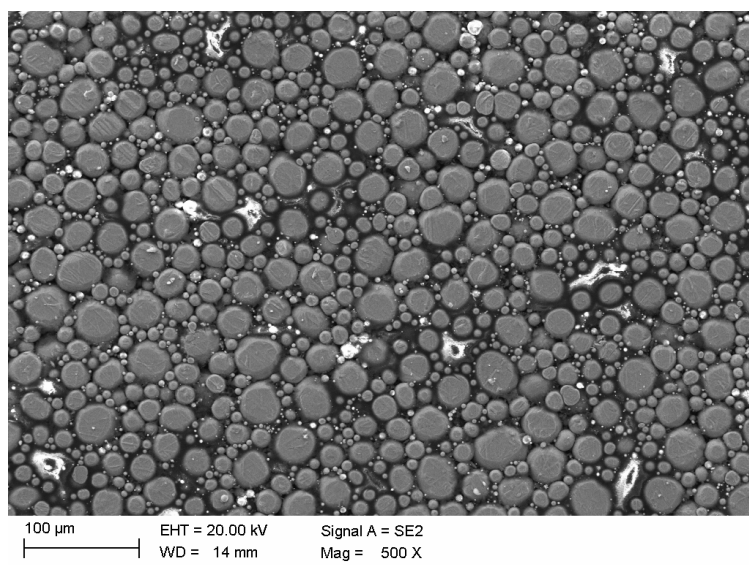
Rysunek 3. Wypraski o składzie 80% Ti 20% μ wax po prasowaniu przy ciśnieniu w prasie: od lewej 50 bar, 100 bar, 200 bar

Figure 3. Compacts of the composition of 80% Ti and 20% μ wax after compacting under pressure 50 bar, 100 bar and 200 bar from the left

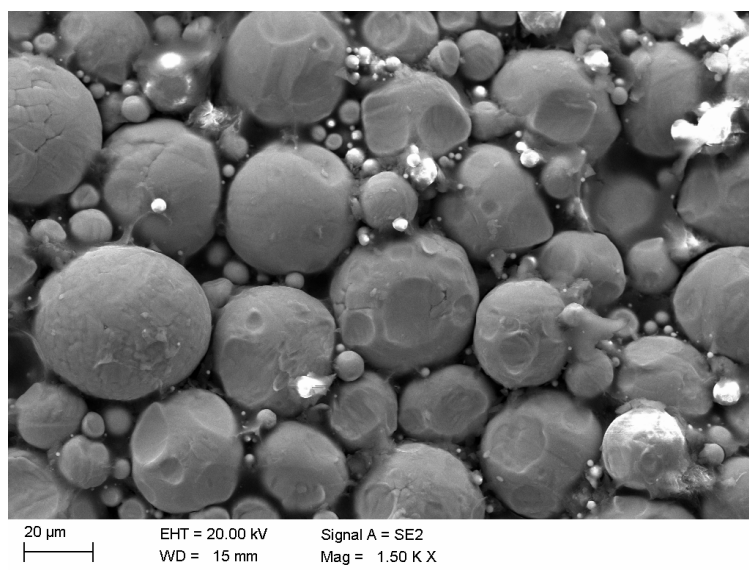
Następnie prasowaniu poddany został proszek tytanu wraz z zawartością 16% objętościowych parafiny μ wax. Dla takiego składu wyniki nie wychodziły jednoznacznie. Wykonanych zostało wiele wyprasek i niektóre z nich były udane, natomiast część ulegała zniszczeniu.

Ostatnia próba przeprowadzona została przy zawartości lepiszcza 18% objętościowych. Przy każdym z ciśnień działających na matrycę rezultaty wyszły bardzo dobre i wypraski nie uległy zniszczeniu.

Na poniższych zdjęciach zauważyć można odkształcenia cząstek proszku tytanu powstałe w czasie prasowania przez ich wzajemne ściskanie. Białe obszary stanowi parafina, gdyż jest to materiał nieprzewodzący. Widoczne jest, że pokrywa ona cząstki proszku tytanu, dzięki czemu łatwiej się one prasowały i po odciążeniu nie rozpadły się. Na rysunku 4 przedstawiającym widok powierzchni wypraski widoczne jest jednakowe odkształcenie plastyczne wywołane podczas prasowania przez powierzchnię stempla. Ponadto zauważyć można, że parafina nie jest równomiernie rozprowadzona i miejscami występuje w dużych ilościach. Jest to spowodowane krótkim czasem mieszania. Podobny efekt widoczny jest na przełomie wypraski tj. na rysunku 5. Cząstki są częściowo odkształcone i pokryte parafiną.

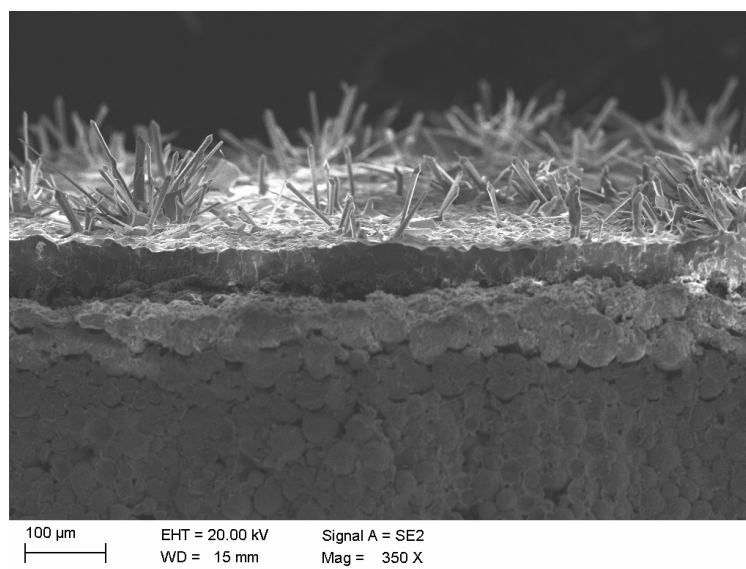


Rysunek 4. Widok powierzchni wypraski obserwowanej w mikroskopie skaningowym
Figure 4. View of the compact surface in SEM



Rysunek 5. Widok powierzchni przełomu wypraski obserwowanej w mikroskopie skaningowym
Figure 5. View of the compact fracture surface in SEM

Na rysunku 6 widoczny jest przełom próbki spiekanej w temperaturze 1450°C. Na powierzchni tytanu w czasie procesu spiekania powstała warstwa tlenków pomimo zastosowanej atmosfery ochronnej. Ponadto powłoka tlenkowa pokryta jest licznymi kryształami tworzącymi się i rozrastającymi na utlenionej powierzchni tytanu.



Rysunek 6. Widok powierzchni przełomu spieku obserwowanego w mikroskopie skaningowym

Figure 6. View of the sinter fracture surface in SEM

4. POSUMOWANIE I WNIOSKI

Podczas prasowania sferycznego proszku tytanu niezbędne jest zastosowanie środków poślizgowych. Parafina μ wax w ilości 16% jest wartością minimalną, a zastosowanie 18% pozwala na osiągnięcie dobrych rezultatów po prasowaniu. Ze względu na zacieranie się matrycy przy zbyt dużych ciśnieniach prasowania najlepsze i zalecane dla zastosowanej wielkości stempla jest ciśnienie występujące w prasie równe 100 bar.

Podczas dodawania do proszku środka poślizgowego ważne jest dokładne wymieszanie oraz zmielenie mieszaniny. Zapewnia to równomierne rozprowadzenie parafiny na powierzchni cząstek proszku. W przypadku krótkiego mieszania składników, lokalnie występuje duża ilość parafiny co podczas degradacji i spiekania może powodować gwałtowne gazowanie i uszkodzenia spieku w postaci pęknięć. Może to również powodować występowanie lokalnie dużych porów, które obniżają własności mechaniczne spieku.

Ze względu na bardzo dużą reaktywność tytanu zapewnienie odpowiedniej atmosfery ochronnej jest dość trudne. Mimo zastosowanej mieszaniny gazów argon-wodór na powierzchni spieku tworzy się gruba warstwa tlenków. Istotne jest odpompowanie powietrza z komory przed procesem spiekania oraz odpowiedni przepływ gazów ochronnych który najprawdopodobniej był zbyt wolny.

LITERATURA

1. B. Koeck, W. Wagner, *Implantologia*, Wydawnictwo Urban & Partner, Wrocław, 2004.
2. Ł. Lomżyński, E. Mierzwińska-Nastalska, M. Kłodkowska-Dobrucka, *Implanty śródkostne w leczeniu protetycznym – ewolucja implantologii*, Warszawski Uniwersytet Medyczny, Warszawa, 2012.
3. J.K. Pietruski, M.D. Pietruska, *Zastosowanie łączników indywidualnych wykonywanych w technologii CAD/CAM w implantoprotetyce*, Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, Białystok, 2012.
4. J. Nowacki, L. Dobrzański, F. Gustavo, *Implanty śródszpikowe w osteosyntezie kości długich*, *Open Access Library* 11(17) (2012) 1-150.
5. M. Ziemnicka, *Materiały ceramiczne w układzie Ti-N₂-C*, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 2007.
6. L.A. Dobrzański, G. Matula, *Podstawy metalurgii proszków i materiały spiekane*, *Open Access Library* 8(14) (2012) 1-156.
7. J. Marciniak, M. Kaczmarek, A. Ziębowicz, *Biomateriały w stomatologii*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2008.
8. B. Jedynek, E. Mierzwińska-Nastalska, *Tytan – właściwości i zastosowanie w protetyce stomatologicznej*, Warszawski Uniwersytet Medyczny, Warszawa, 2013.
9. J. Marciniak, *Biomateriały*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.