

lek. dent. **Emilia Lisowska**

Tytan i jego stopy – właściwości oraz zastosowanie w protetyce stomatologicznej

Tytan ze względu na swoje biokompatybilne właściwości znalazł bardzo szerokie zastosowanie we współczesnej stomatologii. Metal jest jednym z najczęściej występujących pierwiastków, stanowi około 0,60% pokrycia skorupy ziemskiej. Tytan jest srebrzystoszarym metalem o bardzo dużej wytrzymałości mechanicznej oraz dużej odporności na korozję w warunkach jamy ustnej, dlatego stał się głównym materiałem do produkcji wszczepów śródkostnych. Jest też wykorzystywany w wykonawstwie stałych uzupełnień protetycznych (wkłady, nakłady, korony, mosty) oraz ruchomych (protezy szkieletowe, płyty protez całkowitych). Tytan jest niezastąpionym materiałem w implantoprotetyce, wykorzystywanym do produkcji superstruktur implantologicznych. Dzięki możliwości wykonania uzupełnień protetycznych z tytanu, opartych na wszczepach z tego samego materiału, zapobiega powstawaniu elektrometaloz. W protetyce stomatologicznej wykorzystywany jest czysty tytan oraz jego stopy.

Tytan zajmuje dziewiąte miejsce pod względem zasobów na ziemi i siódme jako metal. W czystej postaci w środowisku naturalnym nie występuje, ale jest składnikiem rud w skałach magmowych i osadowych w postaci minerałów. Jest pięć podstawowych grup minerałów tytanu:

- grupa rutyli – dwutlenki tytanu TiO_2 :
 - rutil – o zawartości 90-98% TiO_2 ,
 - anataz – o zawartości 90-100% TiO_2 ,
 - brukit – o zawartości 90-100% TiO_2 ,
- grupa ilmenitu – złożone tlenki tytanu z dwuwartościowym żelazem i manganem, o różnej zawartości tlenków żelaza, manganu i aluminium:
 - ilmenit – FeTiO_3 ,
- grupa perowskitu – zawiera w swoim składzie wapń:
 - perowskit – CaTiO_3 ,
- grupa pirochloru – są to minerały o najbardziej złożonej budowie:
 - pirochlor – $(\text{Na,Ca})_2(\text{Nb,Ta})_2(\text{O,OH})_7$,
- grupa tytanitu – czyli tytanokrzemianów, są to krzemiany tytanu i wapnia:
 - sfen – $\text{CaTi}(\text{SO}_4)_2\text{O}$.

Największe złoża tytanu występują w Afryce (70%), Australii, Kanadzie, Ameryce Północnej, Europie i Azji. W Polsce występuje na Pojezierzu Mazurskim, w okolicach Suwałk. Za odkrywcę tytanu uważa się angielskiego pastora Wiliama Gregora, który zauważył w czarnym piasku pierwiastek, którego nie potrafił zidentyfikować. Było to w roku 1791. Cztery lata później, w 1795 r., niemiecki chemik Martin Heinrich Klaproth odkrył tlenek tytanu w rutilu. Wieloletnie próby uzyskania czystego tytanu z tlenku tytanu nie ►

TITLE: Titanium and its alloys – properties and use in prosthodontics

STRESZCZENIE: W artykule zostały opisane właściwości, sposób obróbki i zastosowania czystego tytanu oraz jego stopów w protetyce stomatologicznej. Przedstawiono zalety i wady tytanu, zwrócono uwagę na jego biogodność z żywymi tkankami, przejawiającą się wysoką odpornością na korozję. Opisano technologie przetwarzania tytanu, tj. specjalną technologię odlewniczą, frezowanie CAD/CAM, technologię selektywnego stapiania laserem SLM i erozję iskrową. Przedstawiono szerokie zastosowanie tytanu i jego ograniczenia w postaci skomplikowanej techniki przetwarzania

w warunkach laboratoryjnych (odlewnictwo, obróbka, lutowanie, spawanie, niska odporność na tarcie), co znacznie podnosi koszty leczenia tytanowymi uzupełnieniami.

SŁOWA KLUCZOWE: tytan, stopy tytanu, biokompatybilność, frezowanie CAD/CAM, selektywne stapianie laserowe, erozja iskrowa, wszczepy śródkostne

SUMMARY: The article describes the properties, processing methods and applications of pure titanium and its alloys in prosthodontics. It presents the advantages and disadvantages of titanium, emphasising its biocompatibility with living tissues, characterised by high corrosion resistance.

The technologies for processing titanium are described, including special casting technology, CAD/CAM milling, selective laser melting (SLM) technology and spark erosion. The wide application of titanium and its limitations are presented, such as complex processing technique in laboratory conditions (casting, machining, soldering, welding, low wear resistance), which significantly increases the cost of treatment with titanium restorations.

KEYWORDS: titanium, titanium alloys, biocompatibility, CAD/CAM milling, selective laser melting, spark erosion, intraosseous implants

► przynosiły oczekiwanego rezultatu, bo w wyniku ogrzewania tlenku w obecności węgla nie dochodziło do redukcji tlenku do metalu, a powstawał węgiel tytanu. Udało się tego dokonać dopiero w 1910 roku Matthewowi Hunterowi, który po ogrzaniu $TiCl_4$ z sodem w temperaturze 700-800°C otrzymał czystą postać tytanu. Na skalę przemysłową tytan zaczęto pozyskiwać dopiero w roku 1946 w procesie redukcji czterochloru tytanu magnezem. W tym procesie najpierw następuje przeróbka rud tytanu, następnie przeprowadzany jest proces Krolla, w którym otrzymujemy czterochlorek tytanu. Później $TiCl_4$ oczyszczany jest w procesie jodkowym i otrzymujemy czysty tytan, który następnie jest topiony.

Cechą charakterystyczną procesu topienia tytanu jest jego dymorfizm, który powoduje, że w temperaturze niższej od 885°C przybiera formę heksagonalną zwartą (α -titan), natomiast powyżej tej temperatury zmienia ją na formę regularną przestrzennie centrowaną (β -titan), która jest bardziej krucha. Opisane przemiany fazowe, niska gęstość oraz duże powinowactwo do tlenu, azotu, wodoru i krzemu powodują, że nie może być odlewany w sposób klasyczny za pomocą wirówki, lecz w systemie ciśnieniowo-próżniowym w osłonie argonu. System ciśnieniowo-próżniowy składa się z dwóch komór, w komorze górnej zainstalowany jest miedziany tygiel z chłodzeniem zewnętrznym, z którego po wypompowaniu powietrza i wypełnieniu jej argonem topi się metal za pomocą łuku świetlnego, a następnie wtlacza do formy odlewowej, która znajduje się w dolnej komorze. Do sporządzania form odlewniczych ze względu na łatwe wchodzenie tytanu w reakcję z krzemem używa się specjalnych mas ogniotrwałych z bardzo małą zawartością kwarcu, który zastąpiono tlenkami glinu, magnezu, cyrkonu i itru, charakteryzującymi się małą zdolnością łączenia z tytanem. Stosowana jest technika tak zwanego zimnego odlewu, polegająca na odpowiednim wygrzaniu pierścienia odlewniczego, następnie obniża się jego temperaturę do 450°C, dzięki czemu krzemionka w masie osłaniającej nie wchodzi w reakcję z tytanem. Obecnie technikę odlewania skutecznie wypiera frezowanie w technologii CAD/CAM, w której zastosowanie znalazł tytan w postaci dysków w różnych rozmiarach (grubość 8-30 mm, średnica 95-98,3 mm). W skład dostępnych na rynku systemów wchodzi skaner, frezarka, piec oraz zestaw narzędzi i materiałów niezbędnych do obróbki. Uzupełnienie protetyczne wykonuje się w trzech etapach:

- skanowanie opracowanego zęba lub modelu z opracowanym zębem;

- projektowanie uzupełnienia w programie CAD;
- przesłanie projektu do obrabiarki CAM i frezowanie zaprojektowanej konstrukcji z bloczka metalu.

W zależności od jednostki frezującej czas potrzebny na wyfrezowanie jednego punktu wynosi 30-60 minut. W tej metodzie wyeliminowano modelowanie wzorca woskowego. Dzięki temu unikamy błędów związanych z procesem odlewniczym. Materiał jest homogeny, brak w nim zanieczyszczeń, a wykonane uzupełnienie protetyczne jest bardzo wytrzymałe i dokładne. W wyniku dalszego rozwoju technologii 3D pojawiła się możliwość wykonania uzupełnień protetycznych tytanowych jeszcze dokładniejszych, zapewniających doskonałe dopasowanie, oszczędność czasu i materiału w porównaniu do frezowania w systemie CAD/CAM. Technologia selektywnego stapiania laserem (SLM) polega na nakładaniu kolejnych warstw materiału i jego selektywnym spajaniu. Aby przeprowadzić ten proces, potrzebny jest cyfrowy model 3D, zaprojektowany w oprogramowaniu CAD, który następnie jest wyeksportowany w formie STL. Model zostaje przetworzony na specjalny kod poprzez oprogramowanie maszyny, w której powstaje uzupełnienie. W technologii SLM (selektywne stapianie laserowe) używane są proszki z czystego tytanu i ze stopu Ti-6Al-4V. W metodzie tej proszek przechodzi od stanu stałego, przez stan płynny, by w końcowym etapie wrócić do stanu stałego w postaci spieku (gotowego uzupełnienia protetycznego). Urządzenie do SLM składa się z lasera Nd:YAG sterowanego komputerowo i platformy, która jest umieszczona w komorze wypełnionej gazem szlachetnym. Wiązka promieniowania laserowego jest skierowana na platformę, na której rozsypywany jest sproszkowany metal. Drobinę metalu są topione i łączone ze sobą za pomocą wiązki lasera sterowanej komputerowo. Płyta ulega obniżeniu o grubość warstwy (20-200 μm) i cały cykl się powtarza. Tak powstała konstrukcja protetyczna jest wygrzewana termicznie w celu wyeliminowania powstałych naprężeń. Wytworzone w tej metodzie prace protetyczne są jednorodne, gęste, pozbawione pustych przestrzeni i jam skurczowych. Uzupełnienie jest wytrzymałe i twarde, cechuje je wysoka szczelność oraz oszczędność materiału. Niestety technologia jest bardzo droga i w związku z tym mało rozpowszechniona. Kolejną metodą wytwarzania prac protetycznych z tytanu jest erozja iskrowa, która polega na usuwaniu warstw z opracowywanego materiału. Dochodzi do tego pod wpływem erozji elektrycznej zachodzącej podczas wyładowania iskrowego pomiędzy elektrodą roboczą a materiałem obrabianym zanurzonym w dielektryku. Dużymi zaletami tej metody są dokładność odwzorowania kształtu i bardzo gładka powierzchnia

uzyskanego uzupełnienia odporna na ścieranie i korozję. Metoda ta ma też wadę w postaci naprężeń, co wpływa znacząco na zmniejszenie wytrzymałości materiału.

Właściwości tytanu:

- kolor stalowosrebrzysty;
- mała gęstość: 4,5 g/cm³, protezy wykonane z tytanu są lekkie;
- niski moduł sprężystości (1056 GPa), uzupełnienia muszą być pogrubione 30-50% w celu zachowania odpowiedniej stabilności i odporności na skręcanie;
- wytrzymałość na rozciąganie: 240-550 MPa;
- twardość: 280-460 HV;
- granica plastyczności: 170-483 Mpa;
- wydłużanie 15-24%;
- temperatura topnienia 1668°C, wysokotopliwy;
- biogodny, wysoka odporność na korozję – dzięki powłoce pasywnej utworzonej z rutylu;
- brak właściwości magnetycznych – umożliwia bezpieczne stosowanie diagnostyki obrazowej;
- niski współczynnik przewodnictwa cieplnego (21,4 W/mK) stanowi ochronę przed podrażnieniem termicznym miazgi;
- pasywacja, wysoka reaktywność z tlenem i azotem – trudności w odlewaniu tradycyjną metodą;
- brak działania toksycznego i alergizującego;
- całkowita obojętność smakowa;
- przepuszcza promienie RTG, widoczne zmiany próchnicowe pod brzegami uzupełnień;
- trudność w polerowaniu – ze względu na dużą twardość i obecność w warstwie pasywacyjnej podtlenku tytanu.

Czysty tytan (ang. *commercially pure titanium* – cpTi) w zależności od zawartości żelaza, tlenu, węgla, wodoru i azotu podzielono na cztery klasy czystości:

- klasa I zawiera Fe – 0,20%, O – 0,18%, C – 0,10%, H – 0,015%, N – 0,30%;
- klasa II zawiera Fe – 0,30%, O – 0,25%, C – 0,10%, H – 0,15%, N – 0,30%;
- klasa III zawiera Fe – 0,30%, O – 0,35%, C – 0,10%, H – 0,15%, N – 0,50%;
- klasa IV zawiera Fe – 0,50%, O – 0,40%, C – 0,10%, H – 0,15%, N – 0,50%.

Te śladowe różnice mają bardzo duży wpływ na właściwości fizykochemiczne i mechaniczne, co sprawia, że w wykonawstwie stałych uzupełnień protetycznych wykorzystuje się tytan I i II klasy, o cechach zbliżonych do stopów złota typu III i IV.

W protetyce stomatologicznej mają zastosowanie również stopy tytanu, które mają strukturę dendryczną (gruboziarnistą) z powodu braku w ich składzie

pierwiastków odpowiedzialnych za wytworzenie dużej liczby jąder krystalizacji (iryd, ruten). Stopy tytanu są dostępne w dwóch formach, jako materiały do techniki odlewowej i do obróbki plastycznej.

Stopy odlewowe w temperaturze pokojowej przyjmują formę dwufazową (α i β), którą stabilizują dodane w odpowiednich proporcjach składniki stopowe. W technice dentystycznej stopy odlewowe mają następujące składy:

- Ti₆Al₄V: Ti – 89,00%, Al – 6,4%, V – 4,1%, < 1% C, Fe, H, N, O;
- Ti₆Al₄V ELI (ang. *extra low interstitialis*): mniejsza ilość Fe, O i H;
- Ti₆Al₄Nb: Ti – 87%, Al – 6%, Nb – 7%.

Dodane do stopu aluminium stabilizuje formę α poprzez podniesienie temperatury transformacji w formę β . Wanad stabilizuje formę β poprzez obniżenie temperatury transformacji w formę α , natomiast niob wzmacnia odporność korozyjną, zwiększa ciągliwość i kowalność stopu. W przypadku wykonywania większych prac protetycznych, po odlaniu uzupełnienia ze stopu, powinno się sprawdzić za pomocą promieni RTG, czy w odlewie nie występują porowatości oraz jamy skurczowe.

Stopy do obróbki plastycznej są przetwarzane w technice frezowania CAD/CAM, selektywnego spiekania laserowego (SLM) oraz erozji iskrowej. Istnieją też gotowe elementy konstrukcyjne, które kształtowane są poprzez gięcie (łuki ortodontyczne). Stopy wykorzystywane w technologii CAD/CAM mają podobny skład jak stopy odlewowe.

Wyjątkowe właściwości fizykochemiczne i mechaniczne, takie jak nadzwyczajna biogodność w bezpośrednim kontakcie z tkankami żywego organizmu, odporność na korozję, duża wytrzymałość na zmęczenie materiału, niskie przewodnictwo cieplne, brak właściwości magnetycznych, niska cena i powszechność występowania, sprawiają, że tytan ma szerokie zastosowanie we współczesnej protetyce stomatologicznej i implantoprotetyce. Jest to podstawowy materiał, z którego wykonywane są wszczepy śródkostne, mezostruktury i suprastruktury implantów, korony, mosty, wkłady koronowo-korzeniowe oraz protezy szkieletowe. Szerokie zastosowanie tytanu ogranicza jego skomplikowana technika przetwarzania w warunkach laboratoryjnych (odlewnictwo, obróbka, lutowanie, spawanie, niska odporność na tarcie), wymagająca wysoko wyspecjalizowanych laboratoriów, co znacznie podnosi koszty leczenia tytanowymi uzupełnieniami. ■

Piśmiennictwo dostępne na dentalmaster.pl.