

Mikroskopické zhodnotenie kvality dentálneho implantátu

Microscopic Evaluation of Quality of Dental Replacement

Ing. Daniela Košťaliková; Ing. Mariana Janeková; Ing. Andrej Dubec, PhD.; prof. Ing. Františka Pešlová, PhD.;
Ing. Michaela Ďurovcová

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku
491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Predložená práca sa zaoberá štúdiom defektov mikroštruktúry použitého materiálu v zubnej náhrade. Bola venovaná pozornosť aj jednotlivým prvkom z uvedeného kompozitu, s čím súviselo posúdenie kvality prepojenia medzi keramikou a kovovou zložkou. Voľba dentálnej náhrady a jej životnosť sú najdôležitejším kritériom v medicíne, ktoré určujú komfort funkcie zubného aparátu. Všetky kompozitné zubné náhrady musia spĺňať dôležitú vlastnosť, a to adhéziu pevnosť medzi jednotlivými zložkami pre ich dokonalú fixáciu. Zvýšený obsah nečistôt, výskyt pórov a dutín celkovú kvalitu implantátov znižuje a taktiež ohrozuje zdravie pacienta. Experimentom bolo preukázané, že keramická vrstva skloviny bola makroskopicky pomerne homogénna, ale medzivrstva sa vyznačovala čiastočnou nedokonalosťou v spojitosti a kvalite rozhrania kov-keramika. Pri hodnotení mikroštruktúry bol zistený výskyt nečistôt a korózných splodín. Môžeme predpokladať, že korózne splodiny na rozhraní kovovej vrstvy a keramickej medzivrstvy poškodili adhézný spoj týchto vrstiev, k čomu prispel aj výskyt jamkovej korózie. Pri hodnotení mikročistoty boli detekované netvárniteľné silikáty. Elektrónovým mikroskopom boli odhalené dutiny v oblasti kovovej konštrukcie, ktoré sú nežiadúce pre dentálne implantáty.

Kľúčové slová: zubná náhrada; dentálny implantát; korózia; adhézia

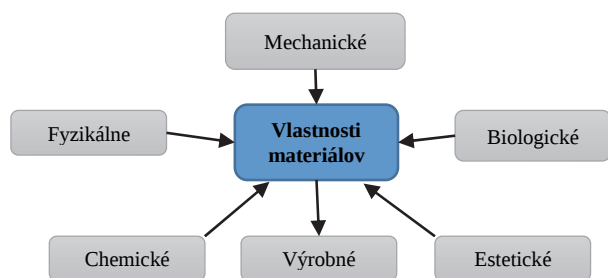
The paper is devoted to the study and investigation of the microstructure of material, which was used for the production of the human tooth replacement (crown) as a result of dental treatment. The investigated material and its individual material constituent units or components were mainly evaluated in relation to the influence of the composite material from the perspective of qualitative connection of ceramic constituent unit (component) with the metallic unit (component). The quality and the service life of the dental replacements is based on the selection of the most suitable material. All of the dental replacements are subjected to precise evaluation and investigation, because they are in the direct contact with the tissues of a human being, as well as they are under the high loading, and these mentioned aspects are only two of many other factors, which have to be taken into account during the selection of the appropriate material. All of the dental replacements must exhibit the high adhesion strength in relation to individual material units (components), which are connected together to form the composite material of high quality. The increase in the content and number of the impurities, occurrence of pores and cavities lead to a decrease of the quality of the dental replacement, and it is also important to point out that besides the quality, the mechanical and biological properties decrease. The paper is closely connected with the microscopic evaluation of the selected materials, which are used in dental treatment in the function of the tooth replacement – crown. Chemical analysis was used for determination of individual elements, which stood for the composition of the given tooth replacement. The metallographic preparation and microscopic observation of the crown samples led to the evaluation of the material structure. Based on the fact that the investigation was performed for tooth replacement, which consisted of two different materials (composite material), the attention was paid to observation and evaluation of the structure at the place of adhesion connection between these two different materials. Subsequently, the morphology of the fracture at the place of the phase interface was observed in a fractographic way. Results showed that the ceramic layer (the representative of tooth enamel) was quite homogeneous. On the other side, the interlayer exhibited partial imperfection in relation to the places of connection of metal with ceramics in the “metal – ceramics” system. The occurrence of impurities and corrosion products was discovered during the evaluation of the microstructure. It can be assumed that corrosion products on the boundary of the metal layer and the ceramic interface led to damage or rupture of adhesion connection of these two layers and the given resulting effect can be attributed to the action of the pitting corrosion. The evaluation of the micropurity led to detection of a small amount of non-formable silicates. The microstructure of the Co-Cr alloy for tooth replacement exhibited the occurrence of sub-grains with dendritic arrangement, while the given arrangement was caused by the casting technology. The undesirable cavities in the area of metal material were revealed with the help of electron microscopy. On the basis of the binary phase diagram, it can be concluded that during the cooling process, a crystallisation takes place in the region of the sigma phase, which was also observed in the structure. The given chemical and structural

inhomogeneity is the reason for the occurrence of electrochemical corrosion and it is an undesirable effect in relation to the mouth cavity.

Key words: tooth replacement; dental implant; corrosion; adhesion

Cieľom práce bolo mikroskopické hodnotenie vybraných materiálov zo zubnej náhrady (korunky). Chemickou analýzou bolo zistené zloženie prvkov v danej zubnej náhrade. Z metalograficky pripravených prvkov korunky bola skúmaná mikroštruktúra daného materiálu. Vzhľadom k tomu, že sa jednalo o dentálny prvok, bola väčšia pozornosť zameraná na oblasť štruktúry v okolí adhézneho spoja daného kompozitu. Následne bola fraktograficky skúmaná morfológia lomu na fázovom rozhraní.

Trvanlivosť zubných náhrad v ústnej dutine je primárne podmienená vlastnosťami dentálnych materiálov, z ktorých je vyrobená. Sekundárne je podmienená pôsobením biologického systému, do ktorého je inkorporovaná. Životnosť zubných náhrad je teda multifaktoriálne podmienená a podlieha individuálnym charakteristikám daného biologického prostredia. Celý systém sa dynamicky mení v čase a priestore [1 – 2]. Z toho dôvodu je potrebné k danej problematike pristupovať komplexne (obr. 1).



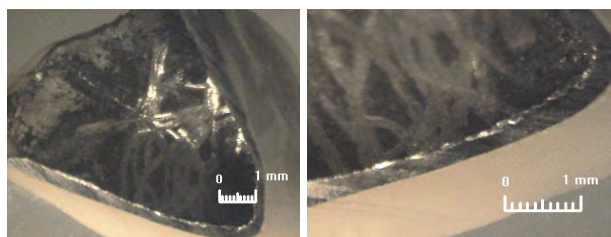
Obr. 1 Komplexný prístup na návrhu materiálu
Fig. 1 Comprehensive approach to the proposal of material

Biologické prostredie, do ktorého je zubná náhrada včlenená, je systém so značne meniacimi sa podmienkami. V ústnej dutine dochádza k veľkému rozpätiu hodnôt pH a teploty, čo spôsobuje agresivitu prostredia. Dôležité je aj zloženie slín, ktoré svojim pufrovacím účinkom dokážu zmierniť pôsobenie koncentrovaných zložiek prichádzajúcich vo forme stravy alebo liečiv. Omývaním povrchov zliatina vyrovnáva nie len rozdiely teplôt, ale aj koncentračné spády v ústnej dutine. V súvislosti so zložením sliny vzniká nebezpečenstvo korózneho procesu, lebo kvapalné prostredie môže fungovať ako elektrolyt. Ako dôsledok sa prejaví veľká citlivosť na koróziu konkrétnych kovových častí fixných náhrad. Nebezpečenstvom pre pacienta je následné poškodenie až perforácia. Sfarbenie kovových povrchov a súčasné uvoľňovanie iónov z biologického hľadiska pôsobí na okolité tkanivá v ústnej dutine (dráždenie, vznik metalických škvrín) aj na celkový organizmus (usadzovanie iónov ťažkých kovov vo vzdialených orgánoch) [3 – 5].

Popis experimentu

Skúmané materiály

Predmetom skúmania bola metalokeramická zubná náhrada. Doba jej používania bola 3 roky. Pričný rez korunkou je dokumentovaný na obr. 2. Najdôležitejším kritériom mikroskopického hodnotenia bola adhézia na rozhraní kov vs. keramika.



Obr. 2 Metalokeramická korunka, detail
Fig. 2 Metal-ceramic crown; detailed image

Kovokeramika bola do zubnej praxe zavedená v roku 1962 (US patent) a od tejto doby sa jej indikácie postupne rozšírili od fixnej protetiky aj na snímateľné zubné náhrady. V súčasnosti je keramika napalovaná na kovové konštrukcie používaná k výrobe samostatných koruniek, mostíkov, adhézných mostíkov, podmienenčne snímateľných konštrukcií umiestnených na dentálnych implantátov, pri fazetovaní kovových konštrukcií snímateľných náhrad. Základom úspechu kovokeramiky je kompatibilita vlastností zliatiny a keramiky a taktiež spoľahlivosť väzby medzi obidvoma materiálmi. Ale výrobou môže dochádzať k nedokonalému prepojeniu [7 – 10].

V prípade prác publikovaných v tomto článku obsahujú Co-Cr zliatiny najmenej 60 % Co a sú viacfázové. Obsah Cr predstavuje minimálne 30 hm. % a často sa pridávajú aj iné prvky k zvýšeniu pevnosti. Co-Cr zliatiny sú viac menej alternatívou Ni-Cr zliatin u pacientov alergických na nikel.

Vnútna štruktúra kobaltových zliatin je nehomogénna, dendritická. Skladá sa z matrice zloženej z tuhého roztoku kobaltu a chrómu. Mnoho prvkov v týchto zliatinách vytvára karbidy. Ich vznik závisí od spôsobu spracovania zliatiny. Zo známych publikovaných poznatkov [7 – 8] vyplýva, že:

- 1) pokiaľ karbidy tvoria na hraniciach zrn súvislú líniu, povrch zliatiny je hladký a čistý, ale materiál vykazuje nízke hodnoty ťažnosti,
- 2) karbidy, ktoré na výbruse vytvárajú ostrovčeky, zaisťujú dobré hodnoty ťažnosti, ale povrch zliatin je veľmi nekvalitný v dôsledku reakcie s formovacou hmotou, takže zliatiny bez berýlia majú komplikovanú štruktúru zloženú z viacerých fáz.

Z toho dôvodu bude dôležitá interpretácia chemického zloženia konkrétneho materiálu. Z chemickej analýzy vybraného materiálu bolo zistené, že sa jedná o chrómkobaltovú zliatinu, ktorá v súčasnosti patrí medzi zvyčajne používané dentálne zliatiny s výskytom veľkého počtu ďalších prvkov. Zloženie kovovej a keramickej časti korunky je uvedené v tab. 1 a 2.

Tab. 1 Chemické zloženie kovovej časti korunky

Tab. 1 Chemical composition of metallic part of the crown

hm.%	Co	Cr	W	Zn	Mo	P	Nb	V	Ca	Fe	Se	Th	Bi
Kov	59,64	22,64	8,43	3,12	2,56	0,60	0,50	0,50	0,30	0,13	0,11	0,06	0,02

Tab. 2 Chemické zloženie keramickej časti korunky

Tab. 2 Chemical composition of ceramic part of the crown

hm.%	Ba	Si	Ce	Ca	Sr	Zn	Zr	Cu
Keramiká	63,9	32,3	1,6	0,8	0,6	0,3	0,2	0,07

V jednotlivých rezoch korunky bola mikroskopicky meraná hrúbka keramickej vrstvy. Hrúbka tejto vrstvy sa pohybovala v priereze vzorky od 210,965 až do 1362,192 μm . Priemerná hrúbka keramickej vrstvy je 561,294 μm . Z toho vyplýva, že keramická vrstva je nerovnomerná, čím ovplyvňuje celkový tvar a zároveň použitie zubnej náhrady v ústnom aparáte (obr. 3).



Obr. 3 Rozloženie vrstiev

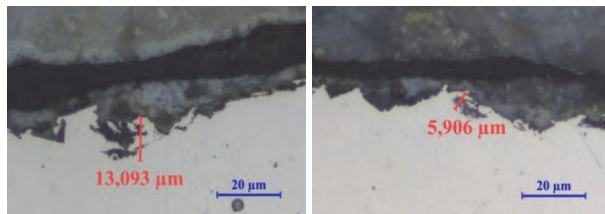
Fig. 3 Individual layers and their arrangement



Obr. 4 Meraná hrúbka medzivrstvy

Fig. 4 Measured thickness of an interlayer

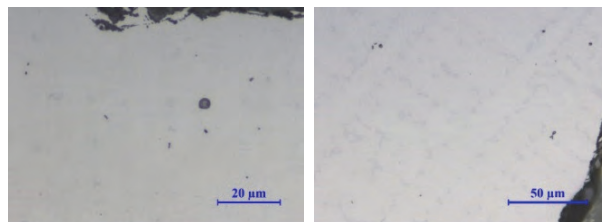
Hrúbka medzivrstvy zobrazená na obr. 4 dosahuje rozmery od 42,182 do 99,476 μm . Priemerná hodnota hrúbky medzivrstvy v tejto oblasti je 71,797 μm . Tieto veľké rozptyly hrúbok vrstvy, ktorá má zabezpečiť nepriehľadnosť kovovej konštrukcie náhrady, sú nevyhovujúce. Vznikajú nerovnomerné deformačné-napätové stavy, ktoré spôsobujú pri väčšom zaťažení porušenie.



Obr. 5 Výskyt koróznych spodín

Fig. 5 Occurrence of corrosion products

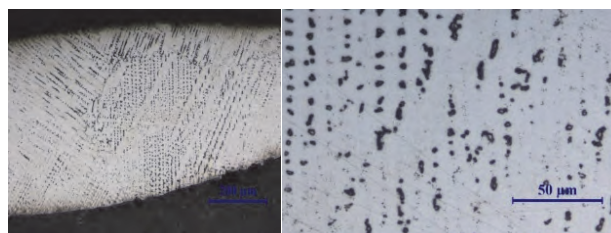
Pri hodnotení mikroštruktúry obr. 5 bol zistený výskyt koróznych spodín a nečistôt. Priemerná veľkosť bola nameraná 5,948 μm , pričom rozsah veľkosti spodín bol od 3,358 do 13,093 μm .



Obr. 6 Výskyt netvárniteľných silikátov

Fig. 6 Occurrence of non-formable silicates

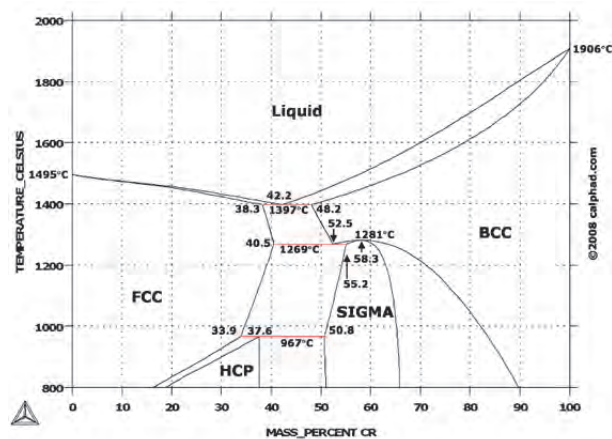
Vzhľadom na to, že sa povrch odliatku kovovej časti zubnej náhrady upravuje pomocou vzduchovej trysky, z ktorej prudko tryská kremičitý piesok, vyskytuje sa v materiáli určité množstvo nekovových inklúzií (obr. 6). Hodnotenie mikročistoty ukázalo, že to sú netvárniteľné silikáty odpovedajúci stupňu 1 podľa normy STN EN 10247 (STN 420471).



Obr. 7 Mikroštruktúra Co-Cr zliatiny

Fig. 7 Microstructure of Co-Cr alloy

Mikroskopické hodnotenie štruktúry tohto materiálu ukazuje, že sa jedná o veľkú heterogenitu vylúčených fáz. Štruktúra obsahuje austenitickú maticu, kde sa chróm rozpúšťa v kobalte, čím vzniká tuhý roztok, ktorý má v jadre dendritickú štruktúru (obr. 7).



Obr. 8 Diagram Co-Cr zliatiny [6]

Fig. 8 Binary phase diagram of Co-Cr alloy

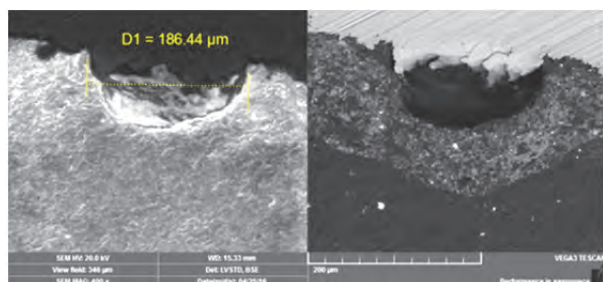
Podľa rovnovážneho diagramu Co-Cr zliatiny (obr. 8) môžeme overiť typ štruktúry. Pri koncentrácii cca 60 % Co a teplote nad 800 $^{\circ}\text{C}$ sa v štruktúre budú, podľa rovnovážneho binárneho diagramu, vyskytovať hlavne sigma fáza a zvyšky ďalších fáz:

- fáza tuhého roztoku na báze kobaltu s kubickou plošne centrovanou mriežkou (FCC),
- fáza chrómu s kubickou objemovo centrovanou mriežkou (BCC),

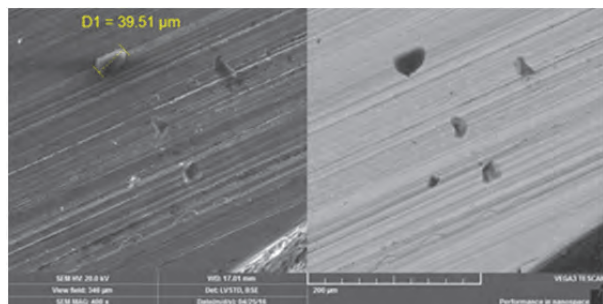
– fáza tuhého roztoku na báze chrómu s BCC kryštálovou mriežkou.

Podľa rovnovážneho diagramu skúmaný materiál obsahuje prevažne sigma fázu a jemné eutektiká zložené z tuhých roztokov na báze Co, Cr.

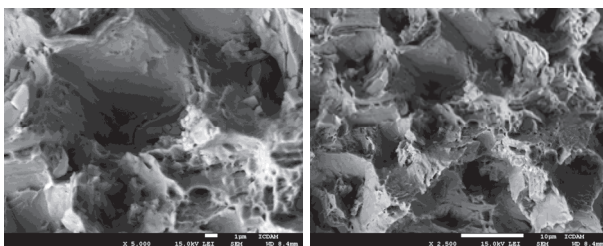
Ku komplikovanej morfológii mikroštruktúry prispieva aj nevyhovujúce spojenie kov vs. keramika. Na obr. 9 sú viditeľné v krajnej oblasti mikrotrhliny, ktoré môžu prejsť do magistrálnych trhlín.



Obr. 9 Prítomnosť mikrotrhlín
Fig. 9 Occurrence of microcracks



Obr. 10 Prítomnosť dutín
Fig. 10 Occurrence of cavities



Obr. 11 Fraktografia Co-Cr zliatiny
Fig. 11 Fractography of Co-Cr alloy

Pomocou mikroskopického hodnotenia na termoemisnom elektrónovom mikroskope VEGA 3 boli identifikované dokonca dutiny v oblasti kovu (obr. 10). Dá sa predpokladať, že takýto charakter nespojitosti materiálu, mohol vzniknúť už pri primárnej výrobe kovovej konštrukcie zubnej náhrady v procese odlievania zliatiny.

Z fraktografického hodnotenia (obr. 11) sú lomové plochy typické zmiešaným porušením, čo potvrdzuje aj štruktúrna heterogenita skúmaného materiálu. V oblasti bohatej na kobalt sa materiál porušoval inak ako v oblasti, kde sa vyskytoval viacej chróm. Veľkosť jednotlivých zŕn a subzŕn sa zobrazila v morfológii jamiek, ktoré boli čiastočne deformované a vytiahnuté. Jamky neboli hladké a ich okolie sa javilo ako krehké.

Záver a odporúčanie

Experimentom bolo preukázané, že keramická vrstva skloviny bola makroskopicky pomerne homogénna, ale medzivrstva sa vyznačovala čiastočnou nedokonalosťou v spojitosti a kvalite rozhrania kov-keramika. Pri hodnotení mikroštruktúry bol zistený výskyt nečistôt a korózných spodín. Môžeme predpokladať, že korózne spodiny na rozhraní kovovej vrstvy a keramickej medzivrstvy poškodili adhézný spoj týchto vrstiev, k čomu prispel aj výskyt jamkovej korózie. Pri hodnotení mikročistoty boli detekované netvárniteľné silikáty. Mikroštruktúra danej Co-Cr zliatiny, z ktorej bola vyrobená konštrukcia zubnej náhrady poukázala na výskyt subzŕn s dendritickým usporiadaním, ktoré bolo spôsobené technológiou odlievania. Elektrónovým mikroskopom boli odhalené dutiny v oblasti kovovej konštrukcie, ktoré sú nežiaduce pre dentálne implantáty. Binárny rovnovážny diagram potvrdil, že pri ochladzovaní týchto zliatin dochádza ku kryštalizácii prevádzanej tvorbou sigma fázy, ktorá sa v danej štruktúre tiež vyskytovala. Táto chemická a štruktúrna nehomogenita, podmieňuje vznik elektrochemickej korózie, čo je pre ústnu dutinu nežiaduce.

Pod'akovanie

Autori ďakujú Slovenskej grantovej agentúre za finančnú podporu projektov KEGA 006TnUAD-4/2014, VEGA 1/0385/14 a projektu „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj financovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] DRÁPAL, S. Koroze dentálnych kovů. *Progresdent*, (2000) 2, 52–56.
- [2] WANG, Y. Bioadaptability: An Innovative Concept for Biomaterials. *Journal of Materials Science & Technology*, 32 (2016) 9, 801–809.
- [3] HUBÁLKOVÁ, H., KRŇOULOVÁ, J. *Materiály a technologie v protetickém zubním lékařství*. Praha: Galén, 2009. ISBN 978-807-26258-19.
- [4] CRAIG, R.G. *Ceramic-metal systems. Restorative dental materials*, 11th ed. St. Louis: Mosby, 2002.
- [5] HUBÁLKOVÁ, H., CHARVÁT, J., DOSTÁLOVÁ, T. Faktory ovplyvňujúce životnosť fixnej zubnej náhrady. *Progresdent*, (2004) 5, 46–51.
- [6] Cobalt-Chromium (Co-Cr) Phase Diagram. [online]. 2011. [cit. 30-09-2016]. Dostupné na: <<http://www.calphad.com/cobalt-chromium.html>>.
- [7] GIACCHI, J.V. et al. Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co-Cr-Mo alloys. *Material characterization*, (2011) 62, 53–61.
- [8] GIACCHI, J.V., FORNARO, O., PALACIO, H.A. Microstructural evolution during solution treatment of Co-Cr-Mo-C biocompatible alloys. *Material characterization*, (2012) 68, p. 49–57.
- [9] LEMONS, J.E., MISCH-DIETSH, F., MCCracken, M.S. *Biomaterials for Dental Implants. Dental Implant Prosthetics*, 2nd ed. 2015, Chapter 4, Part II, pp. 66–94.
- [10] SUZUKI, J.B., LYNN, D., TERRACCIANO-MORTILLA, L.D., MISCH, C.E. *Maintenance of dental implants*, 2nd ed. 2015, Chapter 34, Part II, pp. 964–981.