

Anna M. RYNIWICZ<sup>1</sup>, Łukasz BOJKO<sup>1</sup>, Wojciech RYNIWICZ<sup>2</sup>, Paweł PAŁKA<sup>3</sup>

## **BADANIA BIOMATERIAŁÓW METALOWYCH DO KOMPUTEROWEGO WSPOMAGANIA PROJEKTOWANIA I WYTWARZANIA STAŁYCH KONSTRUKCJI PROTETYCZNYCH**

**Streszczenie.** Laserowe spiekanie proszków metali (DMLS) jest nową technologią otrzymywania konstrukcji w procedurze CAD/CAM. Celem opracowania były identyfikacja strukturalna i wyznaczenie parametrów wytrzymałościowych tytanu oraz stopów tytanu przeznaczonych na podbudowy stałych uzupełnień protetycznych otrzymywanych przy komputerowym wspomaganie projektowania i wytwarzania. Materiałem badań były próbki z czystego technicznie tytanu – gatunek 1 – do wytworzenia konstrukcji w technologii obróbki frezowaniem oraz próbki Ti6Al4V z technologii laserowego, przyrostowego spiekania proszków. Wykonano badania mikrostrukturalne i mikromechaniczne. Na ich podstawie stwierdzono, że w aspekcie wytrzymałościowym DMLS jest technologią preferowaną do wykonawstwa stałych konstrukcji nośnych dla protetyki stomatologicznej i może stanowić alternatywę dla systemu CAD/CAM z obróbką ubytkową.

**Słowa kluczowe:** DMLS, mikrostruktura, mikrotwardość, moduł Younga, protetyka stomatologiczna, CAD/CAM, tytan i jego stopy

## **TESTS METALLIC BIOMATERIALS FOR COMPUTER-AIDED DESIGN AND MANUFACTURING OF FIXED PROSTHETIC RESTORATIONS**

**Summary.** A direct metal laser sintering method (DMLS) is a new technology used for getting structures by the CAD/CAM procedures. The aim of the elaboration was a question of structural identification and setting strength parameters of titanium (Ticp) and its alloy (Ti6Al4V) which are used to serve as base for those permanent prosthetic supplements which are later manufactured with the employment of CAD/CAM systems. The research work was performed on Ticp samples – those which were intended for manufacture of structures by decrement milling working, and Ti6Al4V samples that comes from laser increment sintering of powder. According to the results obtained, the following conclusion has been derived: when strength aspect is discussed, the DMLS method is a preferred one for manufacturing of load structures in dentistry and may be an alternate way for the CAD/CAM system used in decrement processing.

**Keywords:** Direct Metal Laser Sintering (DMLS), microstructure, microhardness, Young's modulus, dental prosthetics, CAD/CAM, titanium and titanium alloys

<sup>1</sup> Faculty of Mechanical Engineering and Robotics, AGH The University of Science and Technology, Kraków, Poland, e-mail: anna@ryniewicz.pl

<sup>2</sup> Faculty of Medicine, Jagiellonian University Medical College, Kraków, Poland,

<sup>3</sup> Faculty of Non-Ferrous Metals, AGH The University of Science and Technology, Kraków, Poland.

## 1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach w wykonawstwie stałych uzupełnień protetycznych coraz szersze zastosowanie znajdują technologie oparte na systemach Computer Aided Design/ Computer Aided Manufacturing (CAD/CAM) [3, 6]. W większości polegają one na realizacji wspomaganych komputerowo trzech etapów: skanowania i odwzorowania kształtu, projektowania uzupełnienia oraz obróbki ubytkowej frezowaniem [4]. Alternatywą dla metod opartych na frezowaniu jest technologia Selective Laser Sintering (SLS), w tym Direct Metal Laser Sintering (DMLS) [2,5,8]. Została ona opracowana przez niemiecką firmę Electro Optical Systems GmbH (EOS). Z wykorzystaniem tej technologii można zrealizować wykonanie stałej konstrukcji terapeutycznej w CAD/CAM. Na etapie CAM podbudowa metalowa jest wytwarzana przez spieknięcie wiązki lasera proszku tytanowo-aluminiowo-wanadowego. W urządzeniu dedykowanym pracom stomatologicznym na platformę roboczą nanoszona jest warstwa proszku o grubości 0,02 mm, a następnie wiązka lasera z zakresu podczerwieni jest prowadzona po powierzchni proszku zgodnie z bitmapą będącą wirtualnym zapisem tworzonej podbudowy. Następnie platforma robocza obniża się i nanoszona jest kolejna warstwa proszku. Szybkie utwardzanie po stopieniu prowadzi do powstania homogennej struktury materiału. Po zakończeniu procesu spiekania nadmiary niewykorzystanego proszku mogą zostać użyte w kolejnym cyklu produkcyjnym. Obniża to koszty produkcji i minimalizuje proces recyklingu odpadów w porównaniu do technologii frezowania.

Celem opracowania były identyfikacja strukturalna i wyznaczenie parametrów wytrzymałościowych tytanu i jego stopów przeznaczonych na podbudowy stałych konstrukcji protetycznych wykonanych w procedurze CAD/CAM, a uzyskiwanych w dwóch różnych technologiach:

- w technologii frezowaniem poprzedzonej obróbką cieplną i przeróbką plastyczną,
- w technologii laserowego, przyrostowego spiekania z selektywnych proszków metali.

## 2. MATERIAŁ I METODY

Materiałem badań były próbki wykonane z commercially pure titanium grade 1 (Ticp), o oznaczeniu Everest T Blank, przeznaczonego do procedury CAD/CAM w systemie Kavo-Everest, oraz próbki ze stopu Ti6Al4V o nazwie EOS Titanium 64 (Ti64), wykonane technologią DMLS. Z obu materiałów wykonano prostopadłościanny o wymiarach 15 mm x 5 mm x 2 mm. Próbkę Ticp pobierano w procesie cięcia fabrycznych kształtek wyprodukowanych w formie walców i bloczków, a próbki Ti64 pobierano przez cięcie bloczków po procesie przyrostowego spiekania z selektywnych proszków w urządzeniu EOSINT M 270.

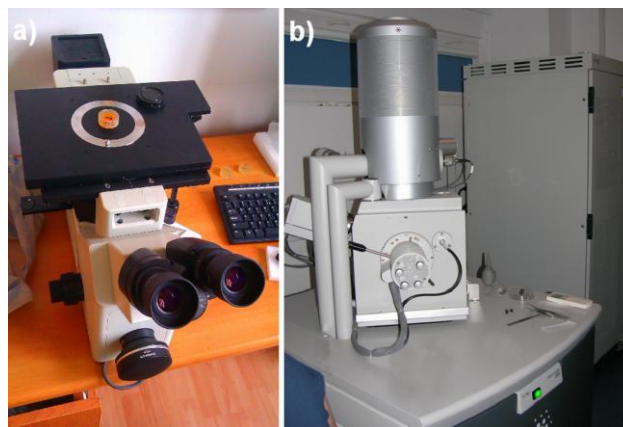
Analizy strukturalne oraz badania wytrzymałościowe przeprowadzono na odpowiednio wyszlifowanych zglądach. W tym celu próbki zatopiono w żywicy oraz poddano je procesowi polerowania na urządzeniu Struers TegraForce-5, na którym za pomocą zaprogramowanych operacji osiągnięto warstwę wierzchnią próbek wymaganą do badań mikrostrukturalnych i wytrzymałościowych (rys. 1).



Rys. 1. Przygotowanie próbek do badań

Fig. 1. Preparation of test samples

Badania mikrostrukturalne Ticp i Ti64 zrealizowano z wykorzystaniem mikroskopu świetlnego Olympus GX51 oraz ultrawysokorozdzielczego, skaningowego mikroskopu elektronowego z działem z emisją polową NOVA NANO SEM 200, współpracującego z analizatorem EDS firmy EDAX (rys. 2).



Rys. 2. Mikroskopy, na których zrealizowano badania: a) świetlny (LM), b) skaningowy (SEM)

Fig. 2. Microscope, in which the test was carried out: a) light (LM), b) scanning (SEM)

Pomiary twardości metodą Vickersa przeprowadzono z wykorzystaniem urządzenia Instron Wolpert TESTOR 2100 (rys. 3). Badanie polegało na wciśnięciu diamentowego wgłębnika w badaną próbkę z obciążeniem 1,961 N, przy określonej prędkości obciążania i odciążania. Czas utrzymania maksymalnego obciążenia wynosił 10 s. Na podstawie pomiarów przekątnych odcisków wyznaczono twardość Vickersa:

$$HV = 0,1891 \cdot \frac{F}{d^2}, \quad (1)$$

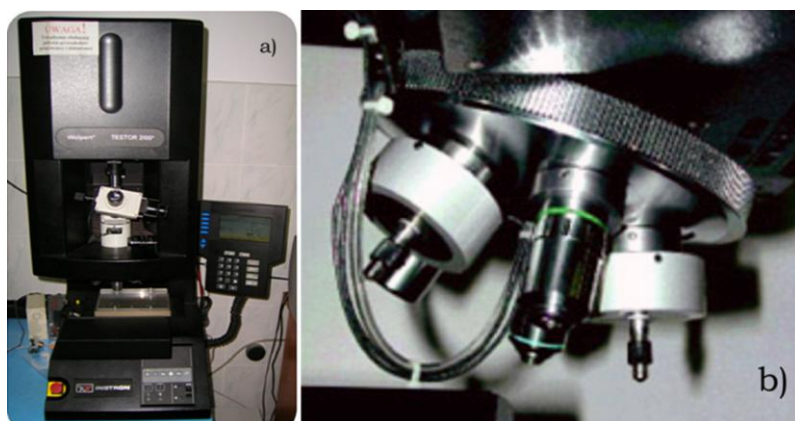
gdzie:

HV – twardość Vickersa przy małej sile obciążenia [MPa];

F – siła obciążająca wgłębnik [N];

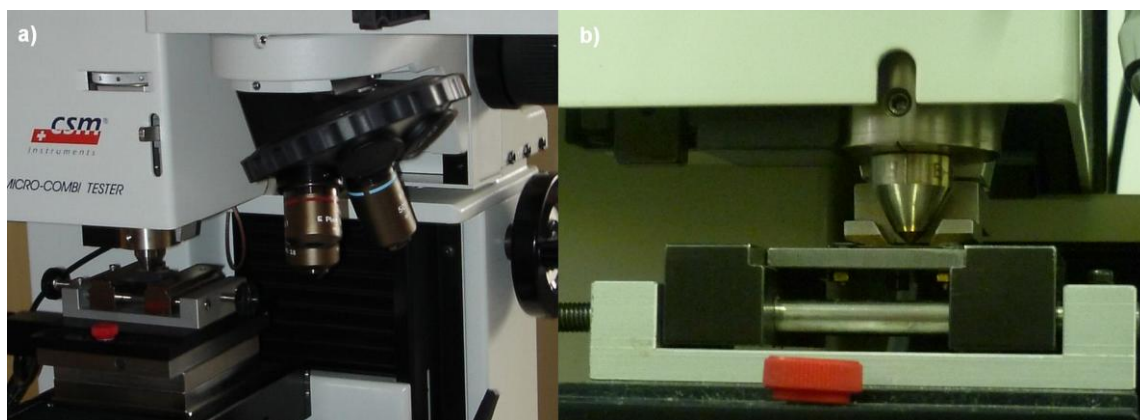
d – przekątna odcisku [mm].

Badanie przeprowadzono według znormalizowanej procedury [9].



Rys. 3. Urządzenie do badania twardości Instron Wolpert TESTOR 2100: a) widok ogólny, b) penetrator z głowicą badawczą i obiektywem  
 Fig. 3. A device for hardness testing Instron Wolpert 2100 TESTOR: a) general view, b) penetrator with test head and lens

Badania właściwości mikromechanicznych, które obejmowały pomiary mikrotwardości i modułu Younga, przeprowadzono na urządzeniu Micro Combi Tester firmy CSEM Instruments (rys. 4). Wyznaczono je na podstawie wgłębnikowania próbki, z wykorzystaniem penetratora diamentowego w kształcie ostrosłupa prawidłowego o podstawie kwadratu. W pomiarach w sposób ciągły rejestrowano wartości siły i głębokości penetracji ostrza w cyklu obciążania i odciążania. Maksymalna wartość obciążenia wynosiła 200 mN, prędkość obciążania i odciążania wynosiła 400 mN/min, a czas utrzymania maksymalnego obciążenia – 5 s. Dla każdego cyklu wyznaczane były zależności obciążenia wgłębnika w funkcji głębokości penetracji. Analiza właściwości mikromechanicznych oparta była na metodzie Olivera i Pharra, zgodnie z którą mikrotwardość (HV) i moduł sprężystości badanego materiału (E) obliczano z krzywej wgłębnikowania.



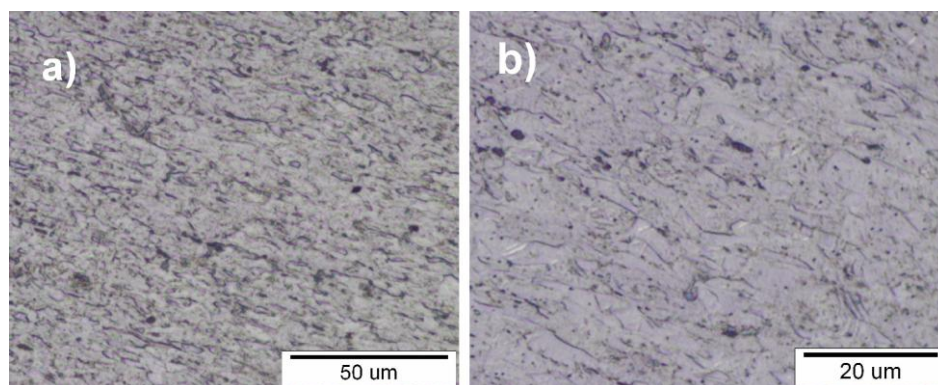
Rys. 4. Urządzenie Micro Combi Tester do badań mikromechanicznych: a) widok urządzenia, b) wgłębnikowanie próbki  
 Fig. 4. Micro Combi Tester machine for micromechanical testing: a) view of the device, b) penetration of the sample

### 3. WYNIKI BADAŃ

#### 3.1. Badania mikroskopowe

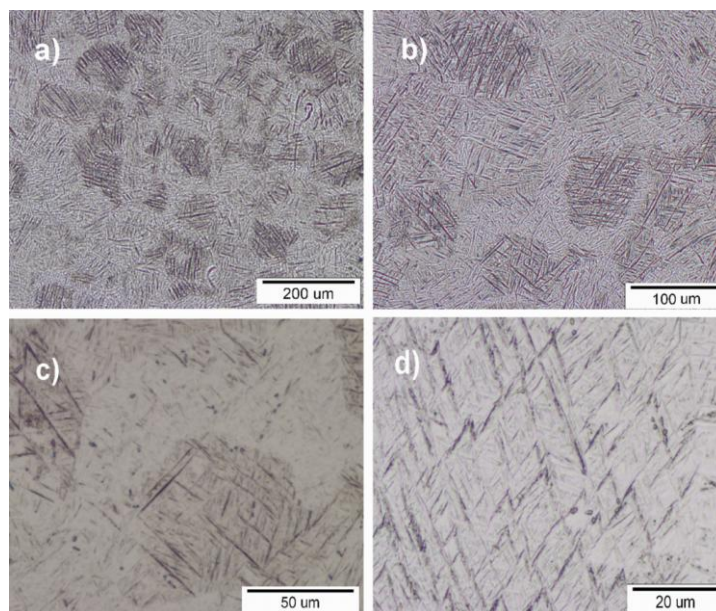
Wyniki badań mikroskopowych przeprowadzonych na zglądach metalograficznych z wykorzystaniem LM przedstawiono na rys. 5 i 6.

Czysty technicznie tytan do systemu Kavo-Everest miał jednofazową, ziarnistą mikrostrukturę. Średnie wielkości ziaren w przekrojach poprzecznym i wzdłużnym były zbliżone i wynosiły 20  $\mu\text{m}$ . Stop Ti64 ze spiekania laserowego miał dwufazową, drobnoziarnistą mikrostrukturę, o charakterze iglasto-płytkowym. Na podstawie przeprowadzonych badań z wykorzystaniem mikroskopii optycznej, w obu biomateriałach nie zaobserwowano występowania nieciągłości.



Rys. 5. Obraz mikrostruktury próbki Ticp, LM

Fig. 5. Image of the microstructure of the sample Ticp, LM

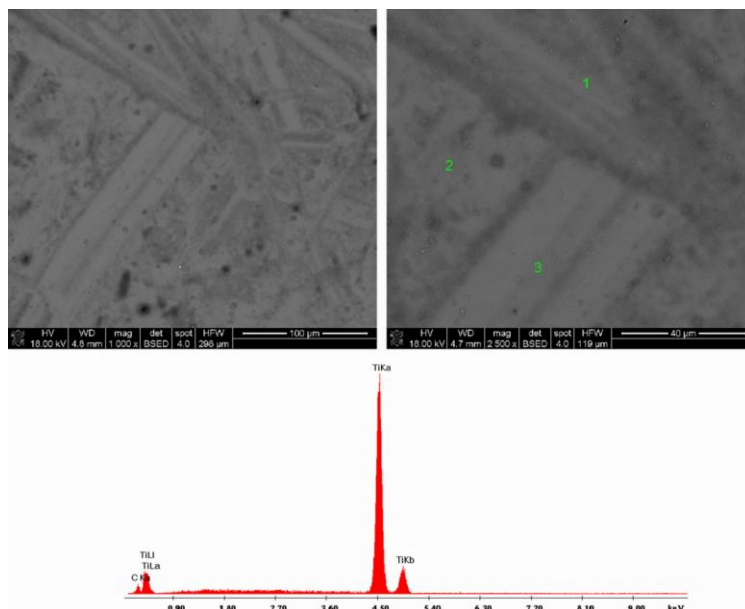


Rys. 6. Obraz mikrostruktury próbki ze stopu Ti64, LM

Fig. 6. Image of the microstructure of the sample Ti64 alloy, LM

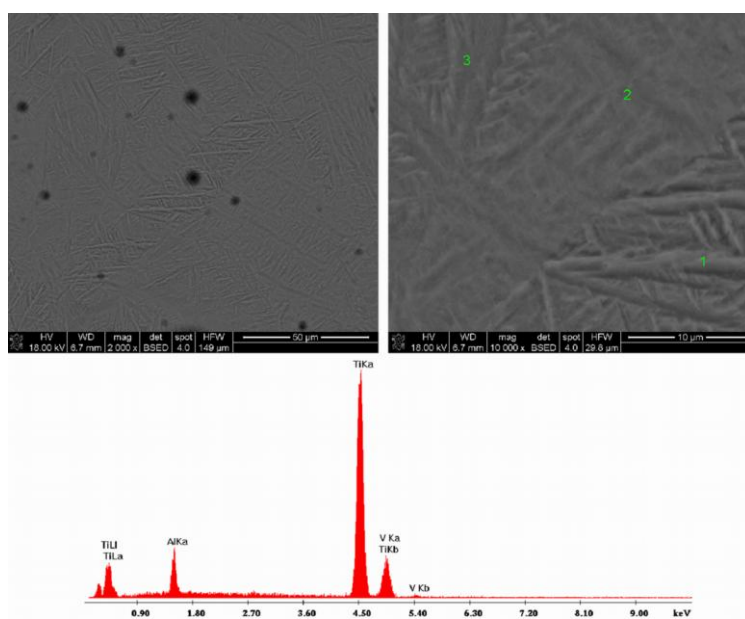
Sekwencja rys. 7 i 8 przedstawia obrazy tytanu T1cp oraz tytanu Ti64 wykonane przy różnych powiększeniach mikroskopem SEM oraz ilościowe analizy pierwiastkowe wykonane w wybranych mikroobszarach próbek.

Na podstawie analiz w próbkach z tego stopu wyznaczono średni udział wagowy oraz średni skład pierwiastkowy. W wytypowanych trzech punktach można stwierdzić, że nie ma rozrzutów procentowych metali tworzących stop, a ich zawartości kształtują się następująco: tytan – 89,61%, aluminium – 7,05%, wanad – 3,34%.



Rys. 7. Próbkę tytanu z T1cp do procedury Kavo-Everest: a) obraz SEM z oznaczeniem punktów, w których wykonano analizę pierwiastków, b) analiza pierwiastkowa w punkcie 1

Fig. 7. Titanium sample T1cp the procedure Kavo-Everest: a) SEM image of marked points at which the elemental analysis was performed, b) Elemental analysis in point 1



Rys. 8. Próbkę ze stopu Ti64 z technologii DMLS: a) obraz SEM z oznaczeniem punktów, w których wykonano analizę pierwiastków, b) analiza pierwiastkowa w punkcie 2

Fig. 8. A sample of Ti64 alloy DMLS technology: a) SEM image of marked points at which the elemental analysis was performed, b) Elemental analysis in point 2

### 3.2. Badania mikromechaniczne

Twardość Vickersa na urządzeniu Instron Wolpert TESTOR 2100 wyznaczono jako średnią z 15 prób. W tabeli 1 zamieszczono wyniki badań twardości metodą Vickersa.

Tabela 1

Zestawienie wartości średnich mikrotwardości dla materiałów  
badanych na Instron Wolpert TESTOR 2100

Lp.	Badany materiał	Wartość średnia mikrotwardości H, MPa	Niepewność pomiaru H, MPa
1	Ticp	2087,2	74,2
2	Ti-6Al-4V	4725,3	121,8

Wyniki badań mikromechanicznych – mikrotwardości i modułu Younga – na urządzeniu MCT wyznaczano jako średnią z 10 pomiarów dla każdej próbki.

W tabeli 2 zestawiono wyniki badań mikromechanicznych metodą Olivera i Pharra.

Tabela 2

Zestawienie wyników badań mikromechanicznych metodą Olivera i Pharra

Lp.	Badany materiał	Wartość średnia mikrotwardości H, MPa	Niepewność pomiaru	Wartość średnia modułu Younga E, GPa	Niepewność pomiaru
			H, MPa		E, GPa
1	Ticp	2373,3	116,5	144	4
2	Ti-6Al-4V	4396,8	95,4	137	5

## 4. DYSKUSJA

W podsumowaniu wyników badań i analiz poniżej przedstawiono własną interpretację uzyskanych obrazów mikroskopowych oraz parametrów mikromechanicznych tytanu i jego stopu oraz skonfrontowano je z wynikami innych autorów.

Czysty technicznie tytan do systemu Kavo-Everest miał jednofazową i jednorodną ziarnistą mikrostrukturę. Stop Ti6Al4V ze spiekania laserowego miał dwufazową, płytkową i drobnoziarnistą mikrostrukturę. Przeprowadzone badania mikroskopowe z wykorzystaniem LM potwierdzają wyniki uzyskane przez innych autorów [11].

W badaniach mikroskopowych z wykorzystaniem SEM w próbce Ticp do obróbki ubytkowej Kavo-Everest stwierdzono bardzo dobre przyleganie dużych ziaren i ich rozrost. Analiza pierwiastkowa wykonana w trzech punktach potwierdziła, że materiał stanowi czysty technicznie tytan. W próbce Ti64 z technologii DMLS stwierdzono bardzo dobre przyleganie ziaren i ich różną orientację. W badaniach mikrostruktury obserwowano jednorodną mikrostrukturę dla Ticp oraz drobnoziarnistą, dwufazową mikrostrukturę dla stopu Ti6Al4V [12, 13].

Badania mikrostruktury Ti6Al4V potwierdziły, że w aspekcie wykorzystania tych materiałów na podbudowy protetyczne lepszym materiałem będzie selektywnie spiekany stop. Ma on strukturę dwufazową o różnej orientacji drobnych ziaren. Taka struktura w porównaniu do jednofazowej ziarnistej struktury Ti6Al4V będzie odpowiednia wytrzymałościowo, szczególnie w konstrukcjach protetycznych, które muszą mieć cienką ściankę i stopień w strefie przydziślowej (rys. 9 i 10).



Rys. 9. Podbudowa korony po procesie przyrostowego spiekania laserowego  
Fig. 9. Substructure crown the incremental process of laser sintering



Rys. 10. Podbudowa korony tytanowej z technologii obróbki ubytkowej frezowaniem  
Fig. 10. Substructure of titanium crown the machining of milling technology

Na podstawie przeprowadzonych badań mikromechanicznych metodą Vickersa i metodą Olivera i Pharra można stwierdzić, że stopy tytanu Ti6Al4V osiągają znacznie wyższe wartości mikrotwardości niż czysty tytan. Stop Ti6Al4V w obu metodach badania wykazał ponad 2-krotnie wyższą mikrotwardość niż Ti6Al4V. W badaniach współczynnika sprężystości wzdłużnej stop tytanu uzyskany z technologii DMLS miał niższą wartość modułu Younga niż tytan z procesów obróbki cieplnej i obróbki plastycznej, przeznaczony do obróbki ubytkowej metodą frezowania w systemie Kavo Everest. Może to stanowić wskazanie do wykorzystania technologii DMLS na podbudowy konstrukcji protetycznych (rys. 9). Dzięki zbliżeniu wartości modułu sprężystości materiału do modułu sprężystości tkanek twardych uzyskuje się bardziej optymalne przeniesienie obciążeń kontaktowych z konstrukcji terapeutycznej na



tkanki twarde układu stomatognatycznego [1, 10, 14-16]. Takie zjawisko stymuluje procesy fizjologiczne w tkance twardej, która współpracuje z konstrukcją terapeutyczną.

W drugiej połowie XIX wieku Meyer G.H., Cuman C. oraz Wolff J.D. stwierdzili, że o strukturze kości oraz o kierunku jej rozwoju decyduje aktualny stan naprężenia. Weryfikację doświadczalną wybranych stymulatorów mechanicznych przebudowy tkanki kostnej przedstawiono w pracy Browna T.D. i in. (1990). Autorzy na podstawie badań wykazali, że wielkościami najbardziej wpływającymi na przebudowę tkanki kostnej są: gęstość energii odkształcenia, maksymalne odkształcenie i naprężenie główne oraz wzdłużne naprężenia styczne. W warunkach okluzji i w warunkach żucia w układzie stomatognatycznym występują naprężenia i odkształcenia, które stanowią stymulatory przebudowy tkanki kostnej. W wyniku niewłaściwego rozwiązania konstrukcyjnego (kształtu, braku łagodnych przejść, błędów wykonawstwa i osadzenia, zbyt sztywnego materiału) nadmierne spiętrzenia naprężeń w warunkach ciągle powtarzających się i zmiennych obciążeń zgryzowych, szczególnie w rejonie stopnia, mogą decydować o niepowodzeniu leczenia protetycznego [7]. Ze względu na kryteria sztywności w stosunku do struktur kostnych i tkanek twardych zębów można zauważyć, że stop Ti6Al4V z technologii DMLS jest materiałem lepszym od czystego tytanu. Ponadto, nie wymaga etapu obróbki ubytkowej, w której występują drgania i zużywanie się frezów, co jest wynikiem namazywania się tytanu podczas skrawania (rys. 10) i w konsekwencji może to prowadzić do niedokładności w wykonaniu konstrukcji protezy.

## 5. WNIOSKI

W badaniach mikrostruktur Ti6Al4V z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej i skaningowej stwierdzono jednorodną, jednofazową mikrostrukturę dla tytanu przeznaczanego do frezowania, a uzyskanego drogą obróbki cieplnej i plastycznej oraz drobnoziarnistą, dwufazową strukturę dla stopu Ti6Al4V, uzyskanego przez laserowe, przyrostowe spiekanie selektywnych proszków metali.

W badaniach mikrotwardości można zauważyć znaczne różnice dla próbek wykonanych z czystego technicznie tytanu do obróbki ubytkowej i tytanu stopowego Ti6Al4V z procesu spiekania. Tytan stopowy charakteryzuje się około dwukrotnie wyższą mikrotwardością i niższą wartością modułu Younga. Moduł Younga dla tytanu stopowego ma niższą wartość niż dla tytanu czystego technicznie do systemu Kavo Everest.

Na podstawie zrealizowanych badań można stwierdzić, że przyrostowe spiekanie laserowe z selektywnych proszków, w wyniku którego uzyskuje się podbudowę ze stopu Ti6Al4V, w aspekcie struktury biomateriału i parametrów wytrzymałościowych jest nową technologią preferowaną do wykonawstwa konstrukcji nośnych dla stomatologii. Może ono stanowić alternatywę dla klasycznych metod opartych na tradycyjnym odlewnictwie oraz metod CAD/CAM opartych na frezowaniu. Technologia ta nie powoduje generowania strat materiału charakterystycznych dla obróbki frezowaniem i jest proekologiczna.

## Bibliografia

1. Będziński R.: Experimental and numerical methods in biomechanics. „Biocybernetics & Biomedical Engineering”, Vol. 27, No. 1/2, 2007, p. 275-292.
2. Ciocca L., Fantini M., de Crescenzo F., Corinaldesi G., Scotti R.: Direct metal laser sintering (DMLS) of a customized titanium mesh for prosthetically guided bone regeneration of atrophic maxillary arches. „Medical & Biological Engineering & Computing”, No. 49(11), 2011, p. 1347-52.
3. Gładkowska M., Montefka P., Okoński P.: Comparison of CAD/CAM systems used in modern prosthodontics. „Protetyka Stomatologiczna”, t. LVIII, nr 2, 2008, s. 105-113.
4. Grzesik W., Małecka J.: Obróbka ubytkowa tytanu i stopów Ti-Al na podstawie faz międzykrystalicznych. „Stal, Metale & Nowe Technologie”, nr 9-10, 2011, s. 136-142.
5. Iseri U., Ozkurt Z., Kazazoglu E.: Shear bond strengths of veneering porcelain to cast, machined and laser-sintered titanium. „Dental Materials Journal”, No. 30(3), 2011, p. 274-80.
6. Majewski S.W.: Nowe technologie wytwarzania stałych uzupełnień zębowych: galwanoforowanie, technologia CAD/CAM, obróbka tytanu i współczesne systemy ceramiczne. „Protetyka Stomatologiczna”, t. LVII, nr 2, 2007, s. 124-131.
7. Majewski S.W.: Rekonstrukcja zębów uzupełnieniami stałymi. Wydawnictwo Fundacji rozwoju Protetyki, Kraków 2005.
8. Mangano C., Piattelli A., Raspanti M., Mangano F., Cassoni A., Iezzi G., Shibli JA.: Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray dispersive spectrometry evaluation of direct laser metal sintering surface and human bone interface: a case series. „Lasers in Medical Science”, No. 26(1), 2011, p. 133-138.
9. Norma PN-EN ISO 6507-1:2007: Metale – Pomiar twardości sposobem Vickersa – Część 1: Metoda badań.
10. Özcan M., Hämmerle C.H.: Titanium as a Reconstruction and Implant Material in Dentistry: Advantages and Pitfalls. „Materials”, No. 5, 2012, p. 1528-1545.
11. Rozmus M.: Mechaniczne wytwarzanie stopów na podstawie faz międzykrystalicznych z układu Ti-Al-Nb i ich charakterystyka. Kraków 2006.
12. Vrancken B., Thijs L., Kruth J.P. and Van Humbeeck J.: Heat treatment of Ti6Al4V produced by Selective Laser Melting: Microstructure and mechanical properties. „Journal of Alloys and Compounds”, No. 541, 2012, p. 177-185.
13. Rafi H.K., Karthik N.V., Gong H., Starr T.L. and Stucker B.E.: Microstructures and Mechanical Properties of Ti6Al4V Parts Fabricated by Selective Laser Melting and Electron Beam Melting. „Journal of Materials Engineering and Performance”, 2013, p. 1-12.
14. Ryniewicz A., Bojko Ł., Ryniewicz W.: Selected Mechanical Properties of Titanium in Dental Implantology Reconstruction Procedure. „Engineering of Biomaterials”, No. 112, 2012, p. 48-53.
15. Ryniewicz A.M., Ryniewicz W.: Badania wytrzymałościowe i tribologiczne tytanu przeznaczonego do wykonawstwa stałych uzupełnień protetycznych. „Implantoprotetyka”, tom IX, nr I(30), 2008, s. 42-47.
16. Ryniewicz A.M., Ryniewicz W.: The Estimation of Selected Properties of Titanium to Performance of Prosthetic Restorations in CAD/CAM. „Polish Journal of Environmental Studies”, Vol. 16, No. 6C, 2007, p. 348-353.