VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

BIOKOMPATIBILNÍ SLITINY TITANU A KOBALTU A JEJICH APLIKACE
BIOCOMPATIBLE TITANIUM AND COBALT ALLOYS AND THEIR APLICATIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE Kateřina Volná
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE prof. Ing. Stanislav Věchet, CSc.
SUPERVISOR

BRNO 2016

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka:	**Kateřina Volná**
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce:	**prof. Ing. Stanislav Věchet, CSc.**
Akademický rok:	2015/16

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Biokompatibilní slitiny titanu a kobaltu a jejich aplikace

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Bakalářská práce je psaná ve formě rešerše. Jejím cílem je vypracování přehledu biokompatibilních slitin titanu kobaltu používaných v lékařství se zaměřením na použití v protetice. Zhodnocení výhod i nevýhod těchto materiálů a perspektiva jejich použití.

Cíle bakalářské práce:

Literární rešerše dané problematiky
Definice požadavků na materiály používané ve zdravotnictví
Zpracování přehledu biokompatibilních materiálů se zaměřením na aplikace v protetice
Diskuse výsledků
Zhodnocení výhod i nevýhod těchto materiálů a perspektiva jejich použití

Seznam literatury:

Askeland, D.R., Phulé, P.P: The Science and Engineering of Materials, Fifth Edition, Thompson Canada Limited, Toronto, 2006, ISBN 0-534-55396-6

Callister, W.D.Jr.: Materials Science and Engineering, Sixt Edition, John Wiley and Sons, USA, 2003, ISBN 0-471-22471-5

Matthew, J., Donachie, J.: Titanium – a Technical Guide of Materials, Park, Ohio, 2009, 978-0-871-0-686-7

Ptáček, L. a kol.: Nauka o materiálu II, Akademické nakladatelství CERM, Brno, 1999, ISBN 80-720--130-4

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16.

V Brně, dne 30. 11. 2015

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Tato práce je napsána formou literární rešerše a zabývá se titanovými a kobaltovými slitinami a jejich použitím v zubním lékařství. V první části je popsána výroba jednotlivých kovů, jejich mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti a slitiny, které mohou prvky tvořit. Dále je vysvětleno co je to biokompatibilita, základní rozdělení biokompatibilních materiálů a jsou zde popsány základní požadavky, které jsou kladeny na materiály používané ve stomatologii. Následně je uvedeno pět konkrétních slitin: Ti-6Al-4V, Nitinol, Oralium, Oralium ceramic a Ceramill Sintron a jsou popsány jejich vlastnosti a použití. V závěru této práce jsou jednotlivé kovy a jejich slitiny zhodnoceny.

Abstract

This work is written in the form of literary research and deals with titanium and cobalt alloys and their application in dental medicine. Production of the individual metals, their mechanic, physical as well as chemical characteristics and various alloys which these elements can form are described in the first part. Furthermore, biocompatibility and basic division of biocompatible materials are explicated here. The work also deals with the basic requirements placed upon the materials used in dental medicine. Subsequently, five particular alloys are introduced: Ti-6Al-4V, Nitinol, Oralium, Oralium Ceramic and Ceramill Sintron and their characteristics and usage are described. In conclusion, the individual metals and their alloys are evaluated.

Klíčová slova

Titan, titanové slitiny, kobalt, kobaltové slitiny, biokompatibilita, stomatologie

Keywords

titanium, titanium alloys, cobalt, cobalt alloys biocompatibilty, dental medicine

Bibliografická citace

VOLNÁ, K. *Biokompatibilní slitiny titanu a kobaltu a jejich aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 36 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Stanislav Věchet, CSc..

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovávala samostatně, s použitím odborné literatury uvedené v seznamu použité literatury.

V Brně dne …… ……..…

Kateřina Volná

Poděkování

Ráda bych poděkovala především panu prof. Ing. Stanislavu Věchtovi, CSc. za odborné rady a cenné připomínky k vypracování této závěrečné práce. Dále bych chtěla poděkovat své rodině a přátelům, za podporu během studia.

Obsah

Úvod ... 3
1 Titan ... 4
1.1 Metalurgie ... 4
1.2 Fyzikální vlastnosti ... 4
1.3 Mechanické vlastnosti ... 4
1.4 Chemické vlastnosti ... 5
1.5 Slitiny titanu ... 5
1.5.1 Slitiny α ... 6
1.5.2 Slitiny α+β ... 6
1.5.3 Slitiny β ... 6
2 Kobalt ... 8
2.1 Metalurgie ... 8
2.2 Vlastnosti ... 8
2.3 Slitiny kobaltu ... 9
2.3.1 Žáropevné slitiny ... 9
2.3.2 Slitiny s vysokou tvrdostí ... 9
2.3.3 Slitiny pro tvrdé magnety ... 9
3 Biokompatibilita ... 10
3.1 Historie ... 10
3.2 Biomateriálové inženýrství ... 10
3.3 Důvody aplikace biomateriálů ... 11
3.4 Dělení materiálů používaných ve stomatologii ... 11
3.4.1 Biotolerantní materiály ... 11
3.4.2 Bioinertní materiály ... 12
3.4.3 Bioaktivní materiály ... 12
4 Aplikace titanu a kobaltu ve stomatologii ... 13
4.1 Historie materiálů používaných ve stomatologii ... 13
4.2 Vlastnosti materiálů používaných ve stomatologii ... 14
4.2.1 Mechanické vlastnosti ... 14
4.2.2 Fyzikální vlastnosti ... 15
4.2.3 Chemické vlastnosti ... 16
4.2.4 Biologické vlastnosti ... 17
4.2.5 Vliv na životní prostředí ... 17

4.2.6 Trvanlivost ... 17
5 Kovy a slitiny kovů titanu a kobaltu ... 19
5.1 Titan a jeho slitiny – použití ... 19
5.1.1 Povrchová úprava titanové fixtury ... 20
5.1.2 Nanostrukturní titan ... 21
5.1.3 Titanové slitiny ... 22
5.1.4 Tvářené slitiny titanu ... 22
5.2 Kobalt a jeho slitiny – použití ... 22
6 Konkrétní slitiny ... 25
6.1 Ti-6Al-4V ... 25
6.2 Nitinol ... 26
6.3 Oralium ... 28
6.3.1 Zpracování ... 28
6.4 Oralium ceramic ... 29
6.4.1 Zpracování ... 29
6.5 Ceramill Sintron ... 30
7 Závěr ... 32
Seznam použité literatury ... 33
Seznam obrázků ... 35
Seznam použitých zkratek ... 36

Úvod

Titan je šedý až stříbrno bílý kov, s nízkou měrnou hmotností a vysokou měrnou pevností. Je paramagnetický, velmi odolný proti korozi a své vlastnosti si zachovává jak při teplotách pod bodem mrazu tak i při teplotách vyšších (okolo 450 až 600 °C), kde jiné lehké materiály už nemohou být použity. Je to sedmý nejčastěji se vyskytující kov na Zemi. Bývá součástí nerostů, převážně rutilu a ilmenitu. Čistý titan se v přírodě vyskytuje zřídka a náklady na jeho výrobu a zpracování jsou vysoké.

Běžně se využívá v chemickém, textilním a papírenském průmyslu. Pro svou nízkou měrnou hmotnost a vysokou pevnost je hojně používán v leteckém a kosmické průmyslu. Dobře odolává korozi i ve slané vodě, proto se z něj vyrábí opláštění lodí. Zdravotní nezávadnost umožnuje jeho aplikaci v lékařství a potravinářském průmyslu [1,2].

Kobalt je namodralý, stříbrolesklý kov, má feromagnetické vlastnosti a je polymorfní. Patří do triády železa spolu s železem a niklem. Na rozdíl od železa, které bylo známo již od pradávna, kobalt byl objeven až v 18. století. Jeho název je odvozen z němčiny ze slova Kobolde což v překladu znamená důlní skřítek. Horníci takto označovali rudy, které se podobaly stříbrným rudám, ale nešel z nich vyrobit kov [2,5,7].

Využívá se jako pojivo při výrobě tvrdkovů na bázi karbidů. Ve slévárenství se používá jako přísadový prvek při výrobě žárupevných slitin niklu, protože po jeho přidání se hlavní fáze γ' zpětně rozpouští při vyšší teplotě. Slitina kobaltu a chromu se používá v zubním lékařství, díky své biokompatibilitě [2].

1 Titan

Obr. 1: Surový titan pro výrobu titanu a titanových slitin [22]

1.1 Metalurgie

Čistý titan se vyrábí z rud a jeho výroba je poměrně drahá, jelikož je velmi náročná. Při teplotách nad 700 °C se titan stává velmi reaktivním s plyny a žáruvzdornými materiály, tudíž výrobní proces musí probíhat v argonové atmosféře. Pro výrobu se nejčastěji používá Krollův proces, při němž je rutil nebo ilmenit zahříván s uhlíkem za přítomnosti chloru, tím vzniká chlorid titaničitý, který je redukován sodíkem nebo hořčíkem pří teplotách okolo 900 °C. Tím vzniká porézní látka, ze které se odstraní hořčík a chlorid hořečnatý za pomocí kyseliny chlorovodíkové a lučavky královské [1,2].

V současné době se hledá levnější a produktivnější varianta. Výzkum se zaměřuje především na práškovou metalurgii a využití rutilového písku, který lze těžit v Austrálii a na Srí Lance. Vyvíjenou technologií lze titan získat během jednoho procesu [3].

1.2 Fyzikální vlastnosti

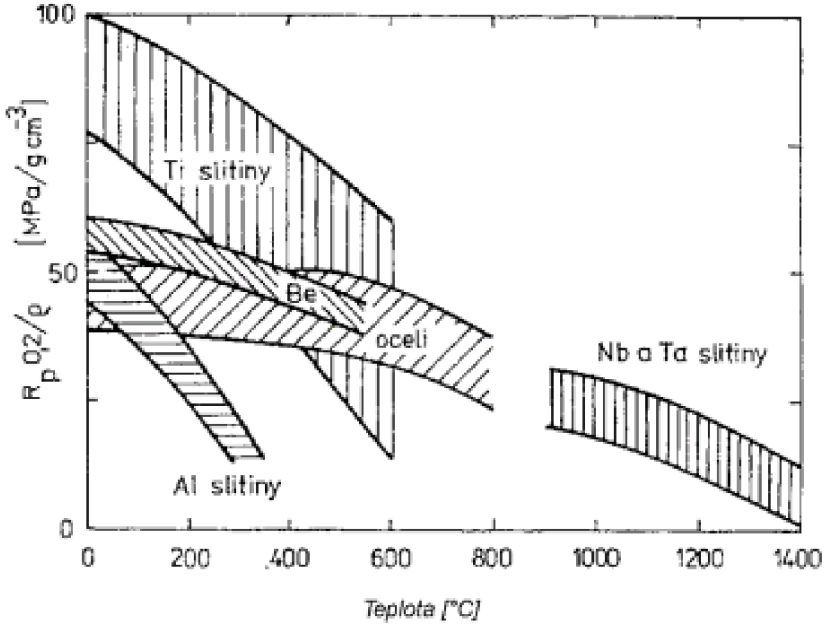
Tyto vlastnosti jsou odvozeny z periodické tabulky. Atomové číslo titanu je 22 a je ve čtvrté periodě. Třetí a čtvrtá elektronová vrstva je neúplně obsazená, proto má velký měrný elektrický odpor a malou tepelnou vodivost. Titan je obvykle čtyřmocný, jeho měrná váha je nižší a teplota tání vyšší než u ostatních kovů ve stejné periodě. Existuje ve dvou alotropických modifikacích α a β. Modifikace α s hexagonální mřížkou se vyskytuje do 882 °C a od této teploty je v modifikaci β s krychlovou mřížkou.

1.3 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti závisí na obsahu přísadových prvků a nečistot. Například vodík zhoršuje vrubovou houževnatost a kyslík zhoršuje plasticitu, ale zvyšuje pevnost i mez kluzu.

Tvrdost je vhodné měřit podle Brinella a pohybuje se od 130 do 240 HBW. Tažnost je vyšší než u legovaných ocelí se stejnou pevností a závisí na obsahu nečistot. Čistý titan má tažnost okolo 60 % a pevnost v tahu 250 MPa. Odolnost proti tečení je malá a teplotní stabilita také.

Při vyšších teplotách titan rychle ztrácí pevnost, snižuje se modul pružnosti a zvyšuje se tažnost [2,4].



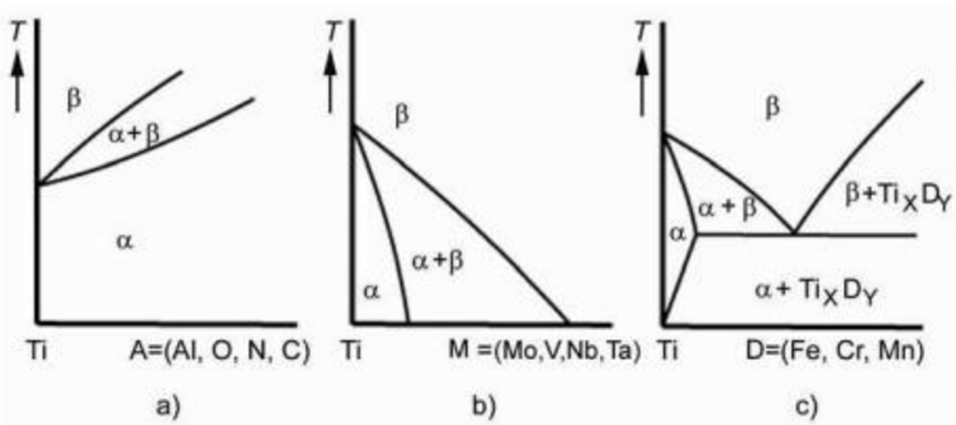
Obr. 2: Závislost poměrné meze kluzu vybraných slitin na teplotě [2]

1.4 Chemické vlastnosti

Titan je velmi reaktivní kov. Reaguje především s hořčíkem a berylliem, ale i přesto je korozně odolný. Tato odolnost je způsobena především změnou potenciálu na jeho povrchu, kterou způsobí vnější faktory. Například kyslík vytváří na povrchu titanu ochrannou pasivační vrstvu tloušťky 50-100 nm. Tato vrstva oxidu titaničitého zajišťuje titanu kompatibilitu s lidskou tkání [4,9].

1.5 Slitiny titanu

Titan vytváří slitiny s mnoha prvky. Z kovů nejsou vhodné pouze kovy alkalických a žíravých zemin a některé vzácné kovy, protože se jejich atomový poloměr značně liší od atomového poloměru titanu. Naopak významnou skupinu v tvorbě slitin titanu tvoří kovy V. a VI. skupiny, které tvoří substituční roztoky. Adiční tuhé roztoky tvoří plyny, například kyslík, vodík, dusík. Slitiny titanu se nejčastěji rozdělují podle struktury v rovnovážném stavu na slitiny α, α+β a β. S tím souvisí jejich vlastnosti a použití v různých technologických oborech.



Obr. 3: Vliv přísadových prvků na teplotu polymorfní přeměny ve slitinách titanu [21]

1.5.1 Slitiny α

Tyto slitiny mají dobré mechanické vlastnosti, jsou odolné vůči křehkému lomu i při nízkých teplotách, mají vysokou pevnost a jsou teplotně stabilní [2].

Mezi stabilizující prvky patří hliník, kyslík, uhlík a dusík. Pouze hliník se zařazuje mezi legující prvky. Slitiny titanu a hliníku se dobře svařují, tepelně zpracovávají a mají dobré mechanické vlastnosti až do 600 °C, pouze tváření za studena je omezené. Tuhý roztok s hliníkem se tvoří obvykle do 7 %, protože při vyšších obsazích dochází ke zkřehnutí a zhoršení tepelného zpracování. Obvykle se přidává malé množství cínu pro lepší průběh tepelného zpracování a dosažení lepších mechanických vlastností. Může se také přidávat zirkonium, které patří mezi prvky stabilizující fázi β, v malém množství však nemá na slitinu vliv, ale umožní větší obsah hliníku a tím vyšší pevnost za tepla.

Kyslík, uhlík a dusík jsou považovány za nečistoty, jelikož už ve velmi malém množství znemožňují tvařitelnost a zlepšují pevnost [4].

1.5.2 Slitiny α+β

Slitin s dvoufázovou strukturou je mnoho, jelikož je jejich vznik snadný. Fáze β je stabilizována každým prvkem jinak a proto můžeme tyto slitiny dále dělit na slitiny s malým nebo velkým obsahem β-fáze. Rozpustnost některých prvků, například molybdenu a tantalu, ve fázi α je malá a ve fázi β neomezená, ty vytváří systém bez intermediárních sloučenin. Ale prvky které mají omezenou rozpustnost ve fázích α a β např. mangan a měď, tvoří systém s intermediární fází s následnou eutektoidní přeměnou, která způsobuje křehkost. Lze ji zabránit vhodnou kombinací β-stabilizujících prvků. Slitiny α+β tvoří různé struktury, mohou být složena z rovnoosých zrn, lamel nebo mohou být jejich kombinací [2,4].

Dvoufázové slitiny jsou za normálních teplot dobře tvařitelné a velmi pevné. Při teplotách nad 400 °C jejich pevnost klesá. Používají se na dynamicky namáhané součásti jako například lopatky turbín a kompresorů. Jsou citlivé na nečistoty, například vodík způsobí zkřehnutí slitiny. Silně stabilizované slitiny jsou obtížně svařitelné a tepelně málo stabilní [2,4].

1.5.3 Slitiny β

Výroba těchto slitin je velmi obtížná a proto dlouho trvalo, než se některé z nich začaly vyrábět. Je potřeba značně snížit teplotu přeměny α na β, aby se zpomalil průběh transformace. Toho se dosahuje přidáním velkých obsahů legujících prvků nebo jejich

vhodnou kombinací. Pro získání β slitiny se provádí zakalení nebo normální ochlazení. Slitiny jsou v tomto stavu většinou nestabilní a při ohřevu dochází ke změně struktury. Do teploty 500 °C jsou dobře tvařitelné a mají vysokou pevnost. Nemusejí se dlouze vytvrzovat a jsou dobře svařitelné. Jsou citlivé na nečistoty. Mají vyšší hmotnost, než ostatní slitiny titanu, ale po vytvrzení dosahují pevnosti v tahu až 1400 MPa [2,4].

2 Kobalt

Obr. 4: Kobalt [23]

2.1 Metalurgie

V přírodě dosud nebyla objevena naleziště, kde by převažoval kobalt. Obvykle je doprovodným prvkem niklových rud nebo sulfidických rud olova nebo mědi. Nejčastěji je součástí nerostů a minerálů, z nichž nejdůležitější je smaltin, kobaltin, lineit a asbolan. Největší naleziště jsou v Austrálii, Rusku, Zambii a Číně. Ryzí kobalt lze nalézt pouze v množství 0,5-2,5 % v železných meteoritech. Výskyt kobaltu v přírodě je omezený a jeho výroba náročná, proto je cena kobaltu vysoká [6].

Kobalt se obvykle vyrábí z nerostů hydrometalurgicky. Hydroxid-oxid kobaltitý CoO(OH) se vyloučí po vyluhování kyselinou sirovou a zalkalizování chlornanem sodným. Následně se tato sloučenina praží na oxid kobaltnato-kobaltitý Co_3O_4 a nakonec se redukuje vodíkem. Kobalt lze také vyrobit elektrolýzou $CoSO_4$ [7].

2.2 Vlastnosti

Atomové číslo je 27 a je prvkem 9. skupiny, tudíž se řadí mezi přechodné kovy. Obvykle má oxidační číslo II a III a maximálně může mít oxidační číslo V. Na vzduchu je poměrně stálý, reaguje až za vyšších teplot a to s halogeny, uhlíkem, sírou, fosforem a borem. Má nízkou měrnou hmotnost, je tvrdý a dobře odolný proti korozi [7].

2.3 Slitiny kobaltu

Kobalt se vyskytuje ve dvou alotropických modifikacích α a β. Modifikace α má hexagonální mřížku a vyskytuje se do teploty 417 °C. Poté se mřížka mění na plošně centrovanou krychlovou a tato modifikace se označuje β. Kobalt tvoří slitiny s kovy, které jsou mu blízké v periodické tabulce, například s niklem, chromem, molybdenem a wolframem. Vznikají tak slitiny žáropevné, s vysokou tvrdostí a magneticky tvrdé [2].

2.3.1 Žáropevné slitiny

Žáropevné slitiny jsou slitiny tvořené roztokem Co-Cr-Mo-Ni a používají se především na tepelně namáhané součásti jako například lopatky plynových turbín. Nevytvrzují se hliníkem a titanem jako většina slitin niklu a jejich výroba proto není tak nákladná, ale jejich žáropevnost za středních teplot je horší. Žáropevné vlastnosti kobaltových i niklových slitin jsou srovnatelné při teplotách nad 800 °C. U niklových slitin se totiž vlastnosti zhoršují v důsledku zpětného vylučováni fáze ϒ´. Slitiny kobaltu jsou zpevněny pouze substitučně nebo disperzně pomocí karbidů, mají dobré slévárenské vlastnosti, ale obtížně se obrábí a svařují [2].

Tyto slitiny se vyrábí především v USA, protože jsou zde největší naleziště kobaltu. Kromě průmyslového využití se některé z těchto slitin používají také v stomatologii. Například Vitalium HS-21 má skvělou zabíhavost, dobré mechanické vlastnosti a je odolná proti korozi [2].

2.3.2 Slitiny s vysokou tvrdostí

Jsou vyráběny přidáním wolframu do matrice Co-Cr a nazývají se stelity. Nelze je obrábět, tyto slitiny se pouze odlévají nebo svařují. Používají se na funkční plochy pro součásti, které jsou vystaveny opotřebení za zvýšené teploty [2].

2.3.3 Slitiny pro tvrdé magnety

Jsou různé druhy slitin například Fe-Co, které obsahují okolo 60 hmot. % železa. Patří zde například slitina Cu-Ni-Co nebo takzvané slitiny Alnico, jejichž základem je Al-Ni-Co. Tyto magnety jsou velmi silné, lze je používat až do teploty 525 °C. Jsou také odolné proti rozpouštědlům a kyselinám [2,8].

3 Biokompatibilita

S rostoucí délkou lidského života, rovněž roste poptávka po náhradách kloubů, zubů atd. Tyto náhrady mohou velmi zkvalitnit lidský život a proto je výzkumu nových materiálů věnována velká pozornost. Biokompatibilní materiál vyvolává při aplikaci přiměřenou reakci organismu. Tyto materiály jsou přírodní nebo umělé a jejich funkcí je doplňování, řízení nebo nahrazení živých tkání [15,17].

Reakce lidského organismu na implantovaný materiál jsou různé. Buď dojde k maximální toleranci a organismus pouze obalí implantát chrupavčitou tkání nebo organismus přijímá částice uvolňující se z implantátu. Ty může upotřebit jako stavební látky biosystému, což je při správné volbě materiálu žádoucí, kdežto špatně zvolený materiál může působit na lidský organismus toxicky a může negativně ovlivnit okolní tkáně [17].

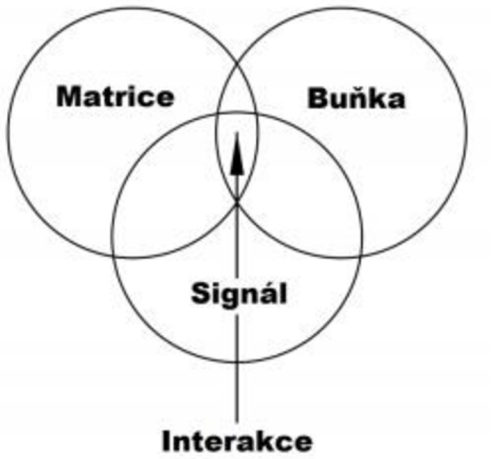
3.1 Historie

Jako první se o tyto materiály začal zajímat chirurg britského letectva doktor Harold Ridley. Všiml si, že po druhé světové válce se v očích britských pilotů, kteří pilotovali stejný typ letadla, nachází drobné úlomky cizorodých částic. Byly to úlomky akrylátového skla, které tvořilo kryt kokpitu. A zaujalo jej to, že ani po několika letech nedocházelo k obrané reakci organismu. Tento postřeh vedl k výzkumu podobných materiálů a vytvořily se tak základní požadavky na biokompatibilní materiály [12].

V posledních době je nejvíce zkoumána problematika týkající se alergií na nikl a palladium, v důsledku uvolňování prvků těchto slitin. Nesnášenlivost niklu byla zjištěna u 10-20 % žen, uvolňování iontů niklu je intenzivnější než uvolňování palladia a proto je výskyt alergií vyšší. Výzkum prokázal, že lidé trpící alergií na palladium jsou také obvykle alergičtí na nikl [10].

3.2 Biomateriálové inženýrství

Základním vědním oborem pro tuto oblast je materiálové inženýrství, nicméně je potřeba mít znalosti také z fyzikálního inženýrství, medicíny a biologie.



Obr. 5: Oblast zájmu biomateriálového inženýrství [15]

Biomateriálové inženýrství se zajímá především o vzájemnou reakci mezi lidským organismem a implantátem. Pozoruje reakci v těsné blízkosti organismu, zdali je zanícený nebo naopak se dobře hojí. A u materiálů se zkoumá především opotřebení, koroze, degradace, únava a lom. V dnešní době se pozorování rozšířilo z reakce mezi organismem a implantátem na reakci mezi buňkou a matricí. Buňky jsou pozorovány v celém organismu a ne jen na rozhraní organismus – implantát a také je zkoumán její původ. Hojení a přijímaní náhrady, ovlivňuje také signál, který je výtvorem molekulárního inženýrství. Struktura a mechanické vlastnosti jsou dány matricí [15].

3.3 Důvody aplikace biomateriálů

Důvody nelze jednoznačně zařadit, značně se od sebe liší a každý má své vlastní specifika, ale existují jisté skupiny, ke kterým je můžeme přiřadit [17]:

- Vážné vrozené vady, které způsobí nedokonalou funkci,
- porucha ve vývoji, s následky,
- nemoci způsobující změny tkání, které nelze vrátit,
- postupné zmenšení nebo ztráta tkání,
- nádory, které je nutno odstranit,
- poškozená tkáň, která vyžaduje pomoc při léčbě,
- vytvoření mimořádného stavu,
- kontrolované podávání léků,
- psychologie, estetika.

3.4 Dělení materiálů používaných ve stomatologii

Materiály používané ve stomatologii dělíme na:

- Bioaktivní
  - sklokeramika, trikalciumfosfátová keramika, tetrakalciumfosfátová keramika a hydroxyapatit (mají nejlepší biologické vlastnosti)
- Bioinertní
  - aluminiumoxidová keramika, zirkoniumoxidová keramika, uhlíkové materiály, tantal, titan a titanové slitiny
- Biotolerantní
  - drahokovové ušlechtilé slitiny, ušlechtilé Cr-Co-Mo-Ni slitiny a slitiny obecných kovů (mají nejlepší mechanické vlastnosti)

3.4.1 Biotolerantní materiály

Tyto materiály jsou organismem tolerovány, ale v materiálu dochází k fibrointegraci. To znamená, že mezi kostí a implantátem dochází k tvorbě vazivové vrstvy, což omezuje životnost a může vést také k vynětí implantátu. Tyto problémy způsobuje vybraný materiál, ale také například tvar a forma implantátu. Mezi biotolerantní materiály zařazujeme primárně kovy a jejich slitiny

Největším problémem těchto materiálů je koroze, která následně způsobuje elektrochemickou degradaci materiálu. Odlučující se kovové ionty mohou na organismus působit senzibilizačně a toxicky. Kvůli těmto nežádoucím účinkům se začaly používat drahé kovy. Ty sice mají lepší biologické vlastnosti, ale jsou drahé a mají špatné mechanické vlastnosti.

V padesátých a šedesátých letech se používala nerezavějící chrom-niklová ocel. Její zpracování bylo jednoduché, ale bohužel se u ní prokázaly karcinogenní vlastnosti. Proto byla v sedmdesátých letech nahrazena slitinou na bázi kobaltu. Tyto slitiny obsahovaly přes 50 % kobaltu, dále molybden, chróm a nikl. Jejich zpracování bylo snadné a přesné. Biologická snášenlivost byla lepší, avšak na nekvalitním povrchu vznikaly trhliny a materiál měl špatnou pevnost. Rovněž zde bylo také riziko negativních účinků chrómu a niklu [11].

3.4.2 Bioinertní materiály

Jsou materiály, které organismus plně akceptuje a při správném výběru tvaru a povrchu nedochází při vhojování k tvorbě vazivové vrstvy na hranici mezi náhradou a kostí.

Do této skupiny patří především titan, který je v dnešní době hojně užíván v mnoha oborech. Nejčistší titan lze získat z jodidu titanu, ale ten je velmi drahý a hodí se zejména do laboratoří. Běžně se užívá takzvaný technicky čistý titan, který obsahuje 99 % titanu. Mnoho slitin titanu se používá v medicíně, mezi první slitiny patří například Ti6Al4V. Jeho biokompatibilita je zajištěna zejména díky oxidům, které se tvoří na jeho povrchu. Pro lepší inkorporaci se titan povrchově upravuje pomocí pískování, plazmování, chemickými, elektochemickými procesy nebo jinými procesy. Titan nevyvolává alergické účinky, není karcinogenní ani toxický, poměrně dobře se s ním pracuje, snadno se svařuje, tváří a odlévá.

Ještě lepší biokompatibilní vlastnosti než titan má aluminiumoxidová a zirkoniumoxidová keramika a také uhlíkové materiály. Velmi dobře se vhojují i když nejsou v přímém kontaktu s kostí [11].

3.4.3 Bioaktivní materiály

Tyto materiály byly vyvíjeny od počátku sedmdesátých let ve snaze o zvýšení biokompatibility. Dochází u nich k takzvané biointegraci, což je fyzikálně-chemické spojení mezi kostí s implantátem. Co se týče dentálních náhrad, řadí se do této skupiny převážně keramiky a to hydroxyapatitová, tri – a tetrakalciová keramika a bioaktivní sklokeramika [11].

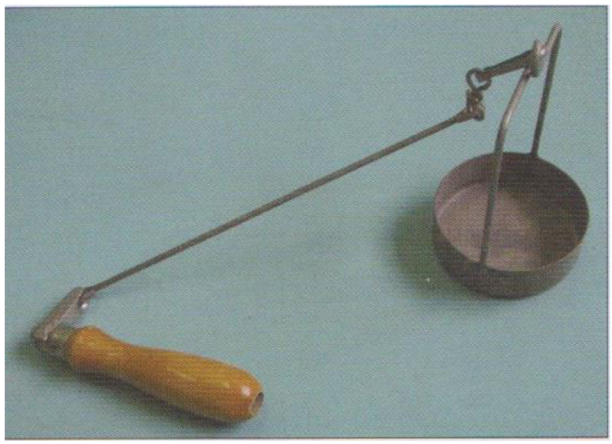
4 Aplikace titanu a kobaltu ve stomatologii

4.1 Historie materiálů používaných ve stomatologii

Z historie stomatologie se nám dochovalo velmi málo záznamů, avšak cíle byly podobné jako dnes, a to zbavit pacienta bolesti, zlepšit jeho život, vzhled a výslovnost. Využívaly se různé druhy materiálů. Pro zubní náhrady se používaly zuby zvířecí či slonovina a jako nosný materiál sloužilo zlato. Jako první aplikovali zubní implantáty Etruskové kolem roku 700 př. n. l. Využívali k tomu zuby zemřelých a uchycovali je pomocí zlatých pásků a drátů. Zlato si vybrali kvůli jeho vzhledu a také proto, že se s ním dobře pracovalo.

Od začátku našeho letopočtu do 15. století se dochovalo jen velmi málo záznamů. V roce 1548 je veden první záznam o zlaté výplni, kterou využil Johann Arculanus v Itálii, pravděpodobně se ale tato metoda využívala již dřív na blízkém východě. Zuby postižené zubním kazem byly plněny směsí mastku, mletého kamence, medu atd. Tavením mastku, pryskyřic perel a korálů vznikala hmota pro tvorbu zubních náhrad. Některé technologie využívané v tomto období však zůstaly nevyužity, jako například lití do ztraceného vosku, což je ve stomatologii běžné až od 20. století. Koncem 16. století se v některých zemích Evropy začaly náhradní zuby připevňovat ke zdravým zubům pomocí zlatého nebo stříbrného drátu.

Za „otce stomatologie“ je považován Pierre Fauchard, který v roce 1728 sepsal knihu o opravách zubů a přípravě zubních náhrad. Jako vhodné materiály pro výplně označil cín, olovo a zlato. Od roku 1756 se otiskují zuby do včelího vosku a vylévají se sádrou. Poté se začíná s výrobou porcelánových zubů a inlejí, které jsou následně uchyceny platinovými kličkami k protéze. V roce 1770 Jean Darcet objevil první nízkotavitelnou slitinu. První dentální amalgám vznik v roce 1826, smíšením čistého stříbra a rtuti. Tento materiál však nebyl moc oblíbený, protože postupem času zvětšoval svůj objem a zub následně prasknul nebo v ústech překážel. Dále vznikly zubní náhrady na bázi kaučuku, které byly připraveny ze směsi kaučuku, síry a PbO.



Obr. 6: Licí prak používaný pro odlévání dentálních slitin [10]

Převratné objevy v 2. pol. 19. stol., jako například žárovka nebo střídavý proud, vedly také k rozvoji stomatologie. Rozvíjela se průmyslová výroba materiálů, rozšířil se sortiment, školství, začaly se vydávat časopisy a zlepšilo se vybavení ordinací. Přišla také první vlna odporu proti amalgámu, zubaři si začali uvědomovat, že rtuť je jedovatá a používání amalgámu bylo zakázáno. V roce 1855 však Joseph Foster Flag připravil amalgám obsahující

stříbro a cín, který se používal dalších sto let. V roce 1895 byl přesně stanoven poměr, ve kterém se mají látky na výrobu amalgámu míchat, aby se dosáhlo optimálních vlastností. V tomto období byl objeven rajský plyn (N_2O), díky kterému se mohli provádět i bolestivé operace, tak aby to bylo pro pacienta přijatelné. A také se ve stomatologii začala využívat metoda lití do ztraceného vosku pro výrobu zlatých inlejí [13,14].

Obr. 7: Zubní ordinace na počátku 20. Století [10]

Ve dvacátém století byl rozvoj vědy a průmyslu velmi rychlý ve všech odvětvích. Pro stomatologii byl významný objev bakelitu - první syntetické pryskyřice. Ty se dále rozvíjely a dnes máme široké spektrum materiálů, které se používají pří výrobě náhradních zubů, adheziv, snímacích hmot atd. S rozvojem počítačů, přišly také systémy CAD a CAM, které změnily výrobu protetických zubních náhrad. Dále byly vytvořeny normy ISO, které shrnují požadavky na dané materiály [13].

4.2 Vlastnosti materiálů používaných ve stomatologii

Po materiálech používaných ve stomatologii požadujeme, aby se jejich vlastnosti co nejvíce podobaly vlastnostem lidských tkání a to jak z funkčního hlediska tak i estetického. Ve speciálních případech např. u implantátů nebo pooperačních náhrad, se požaduje, aby byly biokompatibilní a vyvolaly biologickou reakci organismu jako je vhojování [10].

4.2.1 Mechanické vlastnosti

U zubních náhrad je nejdůležitější pevnost. Je třeba, aby odolaly žvýkacím silám a také opotřebení od tvrdých částic z potravy, aby se nedeformovaly a nepraskaly. Jsou namáhány na krut, ohyb, tlak i tah a proto se u nich také posuzuje tažnost, kontrakce a zjišťuje se mez kluzu a pevnosti [10].

Zubní náhrady jsou namáhané také cyklicky, a proto je třeba uvažovat únavu materiálu, což je vztah mezi napětím a počtem cyklů. Při překročení určitého počtu cyklů dochází k vzniku mikrotrhlin, které se dále šíří a při překročení kritické velikosti může dojít k lomu i při malém napětí [10].

Tažnost a kujnost jsou důležité při zpracování materiálu, např. při tažení drátu nebo válcování folie. Tuhost způsobuje odolnost materiálu vůči tvarové deformaci způsobené vnější silou. V ústech často dochází k otěru od vlastních zubů nebo malé, tvrdé částice způsobují abrazi. Odolnost vůči vniku cizího tělesa nazýváme tvrdostí, která se určuje např. podle Vickerse, Brinella nebo Rockwella. Významnou vlastností je také tečení, které má například u amalgamů za následek vznik fraktur na okraji výplně a vznik sekundárních kazů [10].

4.2.2 Fyzikální vlastnosti

4.2.2.1 Barva

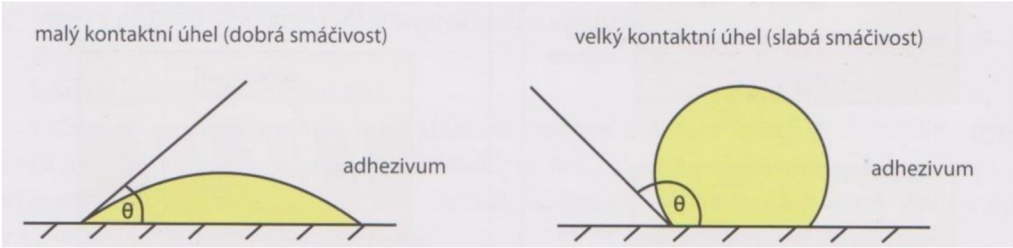
Fyzikální vlastnosti nezávisí na působící síle jako mechanické, ale zkoumá se například barva materiálu s čímž je spojený lesk a odrazivost. Odrazivost je nejvýraznější u kovů, jakmile jsou vyleštěné, odrážejí 95 % světelného toku, kdežto nekovové materiály odráží o 15 % méně. Požadované barvy se dosáhne přidáním barevných pigmentů. Vzhled také ovlivňuje fluorescence, která spočívá v pohlcování světelné energie, a lom světla, který souvisí s rozdílnou rychlostí ve vzduchu a uvnitř materiálu [10].

4.2.2.2 Tepelné vlastnosti

V ústech dochází k prudkým změnám teploty, v důsledku příjmu potravy. Z toho vyplývá, že zubní materiály musí být odolné vůči cyklickým změnám teploty. Ještě k větším teplotním výkyvům dochází v zubních laboratořích, kde se materiály zpracovávají, například k odlévání kovů dochází při 800-1600 °C. Vlivem tepelné roztažnosti může dojit v případě špatně zvolené teploty nebo vazby kov-plast nebo kov-keramika k jejímu porušení. Tepelná vodivost materiálu ovlivňuje citlivost reakce sliznice na teplotu jídla, takže například kovy, které jsou dobrým tepelným vodičem, mohou při extrémních teplotách dráždit měkké tkáně. Jaké je množství tepla potřebné k roztavení kovu nám udává měrné teplo. Odezvu na tepelné podněty popisuje tepelná difuze, která je nepřímo úměrná hustotě materiálu a přímo úměrná tepelné vodivosti. Dále materiály charakterizují koeficient lineární tepelné roztažnosti a objemový koeficient roztažnosti. Oba jsou velmi důležité, protože při změnách teplot dochází ke kontrakci nebo k expanzi materiálů, což může způsobit až vznik fraktur [10].

4.2.2.3 Povrchové vlastnosti

Přitažlivost atomů a molekul způsobuje adhezi. Spojení je uskutečněno buď mechanicky, nebo chemicky. Mechanické spojení závisí na mikroretenci a penetraci. Chemické spojení je způsobeno vazbou mezi atomy. Adheze je ovlivněna smáčivostí povrchů. Čím jsou úhly mezi materiály menší a kontaktní povrch větší, tím silněji adheze působí [10].



Obr. 8: Kontaktní úhel a smáčivost [10]

4.2.2.4 Změny objemu

Schopnost materiálu absorbovat vodu během výroby nebo později v ústní dutině se nazývá sorpce vody. Snižuje volnou povrchovou energii a ovlivňuje smáčivost povrchu a difuzi. Postupně se podílí na degradaci materiálu, jehož průběh je ovlivněn tloušťkou, chemickým složením a pH. Mezi základní vlastnosti patří hustota, která ovlivňuje hmotnost materiálu [10].

4.2.2.5 Elektrické vlastnosti

Elektrickou vodivostí se označuje schopnost materiálu vést elektrický proud a naopak průchodu elektrického proudu brání elektrický odpor. Zdravé zuby mají větší elektrický odpor než zuby kariézní a dentin má nižší odpor než sklovina. Elektrická vodivost je ovlivněna vnitřní strukturou materiálu. Při ošetření dochází k teplotním změnám, které způsobují změnu krystalické struktury a tím dochází také ke změně elektrické vodivosti. Materiály, které nevedou elektrický proud, se nazývají dielektrikem.

V ústní dutině dochází k elektrochemické reakci v důsledku, uvolňování kationtu z povrchu kovu, při styku s elektrolytem – slinami. Tento princip se nazývá galvanismus. Povrch kovu je pokrýván pasivační vrstvou, která zpomaluje korozi, je tvořena kationty při spojení s anionty. Odlišné kovové náhrady mohou vytvořit makročlánek, který může způsobit dráždění živé tkáně. Proto je dobré u pacienta použít jeden druh slitiny.

4.2.2.6 Vliv magnetické rezonance

Důležité je také vědět jak se materiály chovají v magnetickém poli, z důvodu vyšetření metodou magnetické rezonance. To se týká zejména kovů, z nichž některé magnetické pole zesilují – feromagnetické látky a jiné magnetické pole zeslabují – diamagnetické látky. Z mechanických a fyzikálních účinků magnetické rezonance vychází zdravotní riziko. V důsledku mechanických účinků může dojít k posunu nebo pohybu materiálu, což způsobí pocit tahu nebo tlaku a v případě nedostatečně uchycených materiálů může dojít také k poškození tkáně. Fyzikální vlivy mohou způsobit ohřev kovového materiálu, zejména pokud je spirálovitě stočený. Kov může zapříčinit vznik artefaktu – degradace nebo deformace obrazu magnetické rezonance, čímž dojde ke špatnému výkladu výsledku vyšetření. Slitiny běžně používané v protetice artefakt nezpůsobují, například titan, ale už malé množství nečistoty jej zapříčinit může.

4.2.3 Chemické vlastnosti

Chemické složení materiálů používaných na zubní náhrady má velký vliv na jejich trvanlivost. Materiály by neměly podléhat korozi, erozi a rozpouštění.

Vlivem rozpouštění materiálů dochází k degradaci zubní rekonstrukce například ke vzniku sekundárních zubních kazů. Velký vliv na to má měnící se pH, proto u každého pacienta má náhrada jinou životnost. Například u pacientů s bulimií je neustále velmi nízké pH a proto u nich dochází mnohem častěji také k mechanickému opotřebení skloviny.

Chemické vlastnosti často navazují na elektrické a poté se nazývají elektrochemické, mezi které patří také koroze. Ke korozi dochází při chemické reakci mezi kovem a slinami. Kovy se záporným potenciálem se nazývají ušlechtilé a jsou odolnější vůči korozi než kovy s kladným potenciálem. Korozní potenciál se mění v případě, že se kovy začnou pokrývat vrstvou oxidů. Tím se neušlechtilé kovy stávají stabilními a tento proces se označuje jako pasivace. Je typická pro titan a chrom [10].

4.2.4 Biologické vlastnosti

Materiály používané v zubním lékařství nesmí působit na pacienta toxicky, dráždivě, karcinogenně a nesmějí vyvolávat alergické reakce. Toxicita neboli jedovatost může vyvolat vznik chorob případně také smrt. Senzibilizace, česky dráždivost vede k alergickým reakcím. Alergie je přehnaná reakce na danou látku, pro organismus škodlivou. A kancerogen je látka způsobující rakovinu. Tyto požadavky jsou shrnuty v normách ISO, z nichž nejdůležitější je norma ISO 10993.

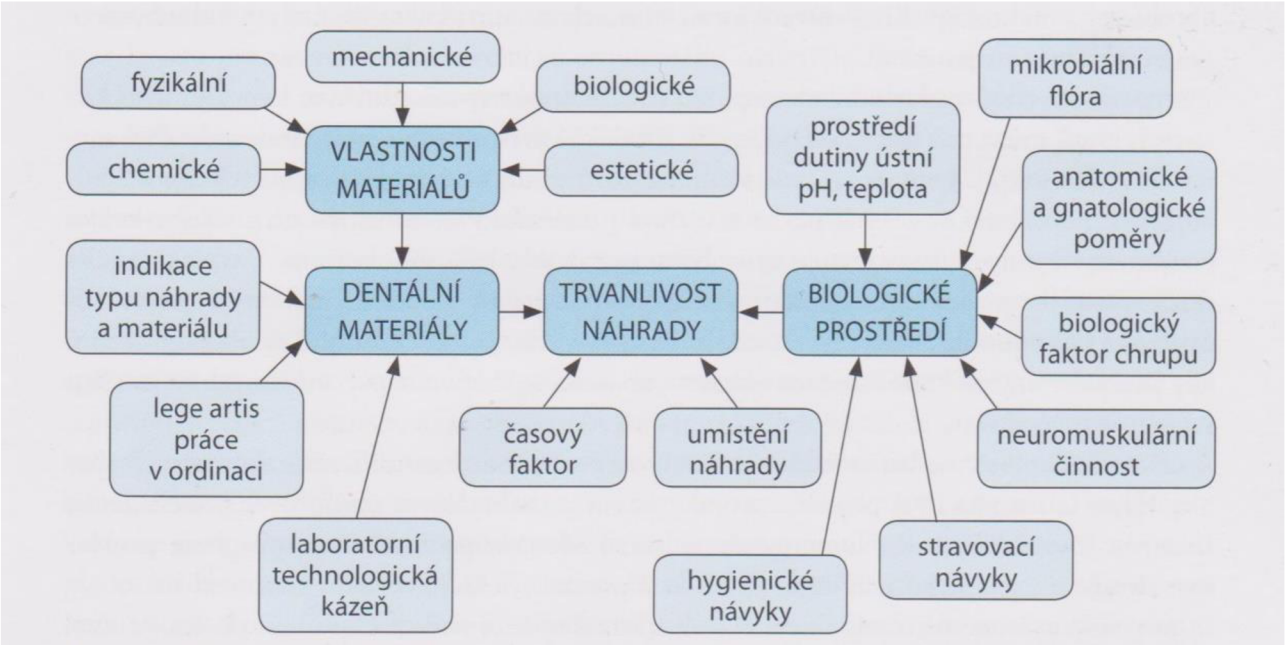
Materiály s těmito vlastnostmi se nazývají biokompatibilní. Neustále se vyvíjí a jsou na ně kladeny větší požadavky, jak z hlediska funkce tak vzhledu. Stále nejsou vyřešeny všechny problémy, například povrchová úprava kombinovaných materiálů. Obecně slitiny s drsným povrchem jsou náchylnější na vznik plaku a zánětů. Z drsného povrchu se také častěji uvolňují kovové částice neboť je celková plocha větší než u implantátů s hladkým povrchem [10,11].

4.2.5 Vliv na životní prostředí

Největší vliv na životní prostředí mají kovy, převážně rtuť obsažená v amalgamu. V každé ordinaci musí být odlučovač amalgámu a nevyužitý amalgám je třeba recyklovat. Dále se také v ordinacích uvolňuje například beryllium, zinek, měď, indium a kobalt. Toxicita materiálu je ovlivněná koncentrací látky. Zlato, platina a palladium na životní prostředí nemají negativní vliv, neboť jsou staré práce i piliny sbírány a dále zpracovávány [10].

4.2.6 Trvanlivost

Trvanlivost je ovlivněna primárně materiálem, ze kterého je náhrada zhotovena a dále také prostředím ve kterém se užívá. Je to doba, po kterou zubní implantát plně vyhovuje funkčně i esteticky. Složení a zpracování má vliv na výsledné vlastnosti materiálů, proto je třeba vhodně zvolit materiál a dodržet správný technologický postup při zhotovování náhrady.



Obr. 9 : Trvanlivost náhrady [10]

Životnost je také ovlivněna prostředím, ve kterém se materiál nachází, velký vliv na něj má měnící se pH a teplota. Sliny mohou působit jako elektrolyt a v důsledku vzniku elektrochemického článku dochází ke korozi. Trvanlivost je také ovlivněna vznikajícím plakem, který způsobují mikroorganismy převážně na nerovnoměrném povrchu. Jeho vzniku napomáhá příjem potravy a kouření. Dochází tak k mechanickému chemickému a estetickému porušení implantátu [10].

5 Kovy a slitiny kovů titanu a kobaltu

Kovy tvoří skoro dvě třetiny periodické tabulky, avšak zubní lékař se běžně setkává pouze s jejich malým množstvím. Většinou to jsou pevné látky kromě rtuti a galia. Kovy používaně v zubním lékařství obvykle krystalizují s kubickou plošně středěnou mřížkou (Co), dále pak s kubickou prostorově středěnou, hexagonální (Ti) nebo romboedrickou.

Atomy kovů jsou spojeny pomocí kovové vazby. Vazba vzniká oddělením slabě vázaných elektronů, které vytváří takzvaný elektronový plyn a vznikem kationtů. Kovy mají zásaditý charakter.

Mezi žádané vlastnosti kovů používaných ve stomatologii patří tyto: tvrdost, pevnost, kujnost, tažnost, lesk a dobrá zpracovatelnost. Naopak mezi nežádoucí vlastnosti řadíme: tepelnou a elektrickou vodivost a oxidaci.

Kovy používané v zubním lékařství můžeme rozdělit na kovy ušlechtilé a kovy obecné. Obecné kovy mohou být odlévány také spolu s ušlechtilými kovy pro dosažení optimálních vlastností. Mezi ušlechtilé kovy patří například zlato a platina. Zlaté konstrukce lze použít téměř na všechny konstrukce. Slitiny s velkým obsahem zlata jsou velmi dobře biokompatibilní.

Tato práce se věnuje převážně obecným kovům, které byly vyvinuty hlavně z ekonomického důvodu, když v osmdesátých letech vzrostla cena zlata z 35 na 800 USD za unci. Do skupiny obecných spadají kobaltchromové a niklchromové slitiny, slitiny titanu, nerezavějící oceli, hliníkové bronzy atd. Nerezavějící oceli se používají převážně v ortodoncii na výrobu rovnátek a v nástrojářském průmyslu, v protetice se objevují málokdy. Hliníkové bronzy se užívají jen zřídka kvůli výrazné korozi v ústním prostředí. Proto bude dále věnována pozornost převážně slitinám titanu a kobaltu [10].

5.1 Titan a jeho slitiny – použití

Ve stomatologii se titan používá od konce minulého století. Byl vytvořen jako náhrada za metalo-keramiku CrCo, krátce po něm se však objevil oxid zirkoničitý, který má skvělé vlastnosti a poslal tak titan do pozadí. Titan je velmi dobře biokompatibilní, díky své odolnosti vůči korozi, při poškození téměř okamžitě vytváří na svém povrchu pasivační vrstvu.

V roce 2003 se titan a jeho slitiny umístily na druhém místě v žebříčku nejlepších kovů používaných v protetice v americkém časopise ADA. Takto dobré hodnocení dosáhl díky své biokompatibilitě, kterou časopis považoval za důležitější než ostatní mechanické vlastnosti.

Klasifikace	Požadavek
slitiny s vysokým obsahem ušlechtilých kovů	obsah ušlechtilých kovů ≥ 60 % (skupina zlata a platiny*) a zlata ≥ 40 %
titan a jeho slitiny	titan ≥ 85 %
slitiny ušlechtilých kovů	obsah ušlechtilých kovů ≥ 25 % (skupina zlata a platiny*)
slitiny zejména obecných kovů	obsah ušlechtilých kovů < 25 % (skupina zlata a platiny*)

Obr. 10: Žebříček časopisu ADA [10]

Mechanické vlastnosti čistého titanu nebo jeho slitin s hliníkem a vanadem jsou velmi dobré. Konstrukce vyrobené z titanu mohou být zároveň štíhlé a také velmi dobře odolné. Z titanu se vyrábí korunky, kořenové inleje, můstky, kombinované náhrady, dlahy a zásuvné spoje. Například můstky je lepší dělat z titanu jen kratší, protože na rozsáhlejší můstky není vazba titan-keramika dostatečně silná a může dojít k odštípnutí fazet. Používá se v traumatologii, dentální implamentologii a ortodoncii [10,20].

Mechanické vlastnosti jsou ovlivněny způsobem zpracování, ale například jeho měrná pevnost jej řadí na první místo, z dentálních kovů, dále pak následuje kobalt, nikl, stříbro a zlato. Kvůli jeho velké afinitě k vodíku, kyslíku a dusíku je lepší titan frézovat než odlévat. Odlévání je totiž velmi nákladné, je třeba užít speciální licí přístroje a formovací hmoty a vzniklé korunky vykazují mikropraskliny a velkou porozitu [10].

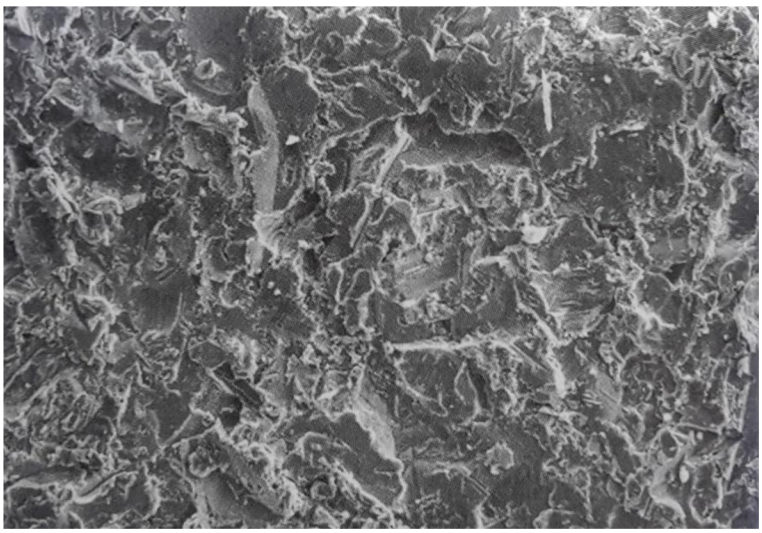
5.1.1 Povrchová úprava titanové fixtury

Z počátku se používaly titanové zubní implantáty, vyrobené soustružením z titanových tyčí s hladkým povrchem. Můžeme je zařadit mezi bioinertní materiály, jejichž oseointegrace je silně závislá na podmínkách implantace. Za nepříznivých podmínek dochází k neúspěšné oseointegraci. Pro zvýšení úspěšnosti se vyvíjí nové metody, které modifikují povrch implantátu [11].

5.1.1.1 Texturované povrchy

Tyto drsné texturované povrchy téměř vytlačily obrobený titan. Můžeme je rozdělit na technologie tvořící makroplastické (pískování, plazmové sprejování) deformace a mikroplasticé deformace (leptání).

Nejjednodušší metoda výroby těchto drsných povrchů se nazývá pískování. Medium tvoří korundový, rutilový, skelný nebo kalcium fosfátový prášek, který má různou zrnitost. Tento proces může zvětšit povrch až desetkrát. Další technologií, která vytváří drsný povrch je plazmové sprejování, při kterém se na titan nanáší další vrstva materiálu, nejčastěji titanový prášek. Tímto zvětšováním povrchu dochází k zvětšování ploch, na které se může tvořit nová kostní tkáň.

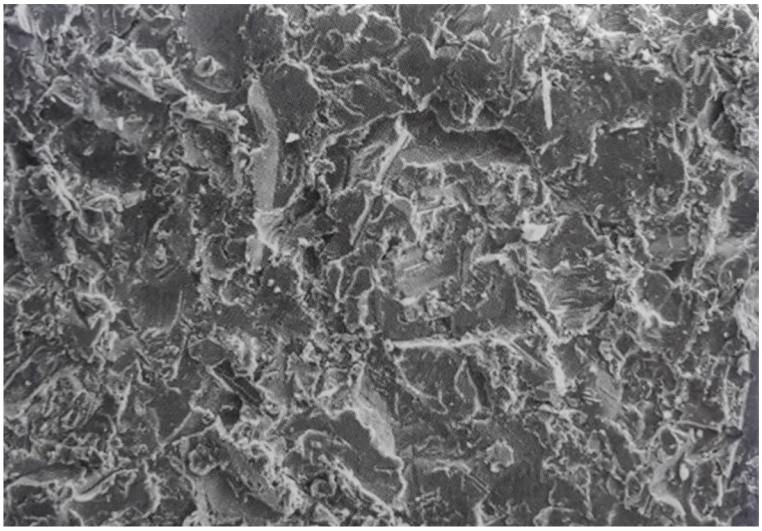


Obr. 11: Pískovaný titanový povrch [11]

Pro zdrsnění povrchu v řádech mikrometrů se využívá leptání v minerálních kyselinách a to nejčastěji v kyselině sírové a chlorovodíkové za zvýšené teploty. Tato metoda se využívá buď přímo na obrobený povrch titanu, nebo až po pískování. Vytváří se tak velmi členitý povrch, skládající se z konkávních nerovností. Za pomocí těchto úprav dochází k zpevnění rozhraní kost-implantát, ale nikterak se nemění chemická aktivita materiálu [11].

5.1.1.2 Bioaktivní povrchy

Bioaktivní materiály vytváří s kostí přímou mechanicky odolnou vazbu, což je předpokladem k dlouhodobé životnosti implantátu. Proto se obrobené titanové implantáty již od 80. let povlakují například hydroxyapatitem. Povlak se nanáší plazmováním. Tato metoda sebou nese řadu problémů jako například nedostatečnou adhezi mezi hydroxyapatitem a titanovým podkladem, která lze zvýšit zdrsněním titanu. Vzniklá vrstva může dosahovat tloušťky několik desítek mikrometrů, což způsobuje problém mikrozávitů nebo samořezných implantátů. Výhodou této technologie je především rychlejší a pevnější vytvoření vazby implantátu a kostní tkáně.



Obr. 12: Bioaktivní titanový povrch [11]

Dalším způsobem výroby bioaktivní povrchu je chemická bioaktivace titanu, která je známá od devadesátých let 20. století. Tato metoda spočívá v rozrušení pasivační vrstvy titanu v alkalickém prostředí, kov se aktivně rozpouští a následně reaguje s vodným prostředím za vzniku hydratovaného mikroporézního nebo nanoporézního oxidu titaničitého. Bioaktivní chování spočívá ve schopností adsorpce fosforečnanu vápenatého a iniciace hlavní anorganické kostní složky – apatitu [11].

5.1.2 Nanostrukturní titan

Nově se v dentální implamentologii využívá nanostrukturní titan, který je zkoumán v Ostravě a v Plzni. Jako nanomateriály se označují materiály jejichž jeden strukturní element je menší než 10^{-9} m. Jeho příprava lze rozdělit do dvou skupin.

1. Bottom up, je metoda, kde výsledné struktury dosáhneme skládáním po jednotlivých atomech. Řadí se zde například metoda inert gass condensation a nano-powder production.
2. Severe Plastic Deformation, je metoda pomocí které se vyrábí materiály s velmi dobrými mechanickými vlastnostmi a dobrou biokompatibilitou [24].

5.1.3 Titanové slitiny

5.1.3.1 Slitiny α

Slitiny α se legují pomocí hliníku, cínu nebo zirkonu. Jejich houževnatost je vysoká a to při široké škále teplot. Tento materiál může být tvářen nebo odléván, špatně se s ním pracuje při pokojové teplotě. Zástupcem slitin α je například slitina Ti-5Al-2,5Sn.

5.1.3.2 Slitiny α+β

Tyto materiály se skládají ze dvou fází. Nejpoužívanější slitinou je Ti-6Al-4V, kde fáze β je stabilizovaná vanadem a fáze α hliníkem. Pevnost se zvyšuje tepelným zpracováním. Morfologie α-fáze a hustota rozhraní α/β ovlivňují mechanické vlastnosti. Tyto slitiny se vyznačují dobrou pevností, tvařitelností, ale špatnou svařitelností.

5.1.3.3 Slitiny β

Slitiny β jsou nejvyužívanějšími slitinami titanu v dentální implamentologii. Zástupci těchto slitin jsou například Ti-30Ta a Ti-30Nb, jejichž koeficient tepelné roztažnosti se podobá fazetovací keramice a proto se využívají pro výrobu kovokeramických tenkostěnných konstrukcí. Dobře se tváří za tepla i zastudena, ale po čase stárnou, což způsobuje zvýšenou křehkost [10,24].

Další často užívanou slitinou je TiAlNb, kde použití niobu ve struktuře způsobí tvorbu martenzitu. Při větších koncentracích Nb a rychlém ochlazení, vznikají silnější desky martenzitu a mezi nimi roste podíl β fáze. Naopak jako nevhodné se jeví slitiny titanu a železa. Tyto slitiny mají špatnou biokompatibilitu, protože vylučují částice intermetalické fáze TiFe [24].

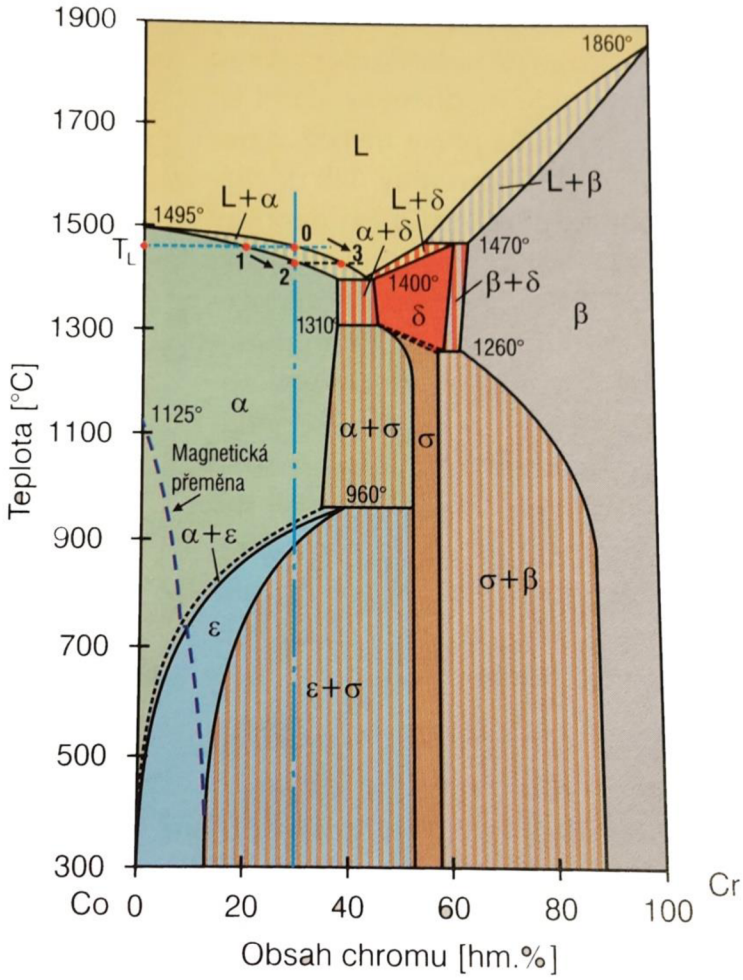
5.1.4 Tvářené slitiny titanu

V zubním lékařství se tvářené slitiny titanu nejčastěji používají ve formě drátů. Slitina Ni-Ti je známa jako nitinol od roku 1972, kdy byla představena jako ortodontický drát. Obsahuje 55 % Ni a 45 % Ti. Má tvarovou paměť a dobře snáší menší konstantní síly. Kvůli své křehkosti se nesmí pájet ani svařovat, spoje se zajišťují mechanicky. Od roku 1979 se titanmolybdenová tvářená slitina využívá v ortodoncii ve formě drátu. Lze snadno tvarovat, pájet a svařovat. Obsahuje 78 % Ti, 11,5 % Mo, 6 % Zi, 4,5 % Sn. Vyznačuje se dobrou odolností proti korozi a nízkým modulem pružnosti [10].

5.2 Kobalt a jeho slitiny – použití

Nejvýznamnější slitinou kobaltu je kobaltchromová slitina, kde obsah kobaltu je nejméně 60 % a celkový obsah chromu a kobaltu nesmí klesnout pod 85 %. Příměsi, které jsou ve slitině zastoupeny alespoň 0,5 %, musí být uvedeny na obalu. U těchto slitin je požadována smluvní mez kluzu 500 MPa, tažnost 1,5 % a modul pružnosti 170 GPa.

Obsah chromu by měl být 20-30 %, v případě, že je ho více, slitina se špatně odlévá. Chrom zajišťuje odolnost proti korozi a tvrdost. Kobalt zvyšuje pevnost, tvrdost a modul pružnosti. Kobaltové slitiny mají dendritickou, nehomogenní strukturu a jejich matrice obsahuje tuhý roztok kobaltu a chromu.



Obr. 13:Rovnovážný diagram CoCr [25]

Další vlastnosti slitiny jsou ovlivněny druhem příměsi, například uhlík zvětšuje tvrdost a s dalšími prvky vytváří karbidy. Ty tvoří buď plynulou linii po hranicích zrn, nebo karbidy vytváří ostrůvky. V prvním případě je výsledný povrch hladký, ale tažnost je nízká a v druhém případě je tažnost dobrá, ale nekvalitní povrch brání použití této slitiny. Při tepelné zpracování dochází ke snížení tažnosti, proto je nezbytné například při svařování či pájení postupovat co nejrychleji a využívat co nejnižších teplot.

Tyto slitiny se využívají například pro výrobu kovokeramických a celolitých pevných náhrad nebo konstrukcí vyměnitelných protéz. Z CoCr lze bez problému tvořit také rozsáhlé náhrady a to například můstky, které mají více než 6 členů. Nedochází zde k popraskání jako například u titanu. Tento materiál se užívá převážně v Evropě. V USA jej používají pouze jako náhradu za slitinu Ni-Cr pro pacienty, kteří jsou alergičtí na nikl [10,20].

Obr. 14: Keramika napalovaná na CoCr [20]

Mechanické vlastnosti kobaltových slitin jsou lepší než vlastnosti ušlechtilých kovů. Mají dvakrát větší modul pružnosti a jejich tvrdost podle Vickerse může být až 400 HV. Teplota tavení dosahuje 1400-1500 °C a jejich hustota bývá poloviční oproti zlatým slitinám, přibližně 7-8 g/cm^3. Odlévané slitiny dosahují pevnosti v tahu 600-800 MPa a modul pružnosti může dosáhnout až 220 GPa, což je dvakrát více než u ušlechtilých kovů. Hodnota tažnosti se pohybuje pouze okolo 2 %. Biokompatibilita kobaltových slitin je příznivá, ale pouze v případě, že neobsahují beryllium, které může způsobovat berylliózu, což je plicní onemocnění. Tyto slitiny lze elektrolyticky leštit, protože náhrada dokáže fungovat jako anoda.

Na výrobu drátů a pásků se používají slitiny Co-Cr-Ni. Jsou to slitiny tvářené a obsahují 40 % kobaltu, 20 % chromu, 15 % niklu, 7 % molybdenu, 2 % manganu a další prvky. Dráty lze snadno tvarovat do požadovaného tvaru a následně je vhodné je tepelně upravit pro lepší pevnost, obvykle se ohřívají na 482 °C, 7 minut. Jsou buď svařovány bodovým svarem, nebo pájeny. Jejich mechanické vlastnosti dosahují pevnosti v tahu 2540 MPa, tvrdost podle Vickerse je 700 HV a mez kluzu je 1930 MPa.

Pro výrobu drátu je také vhodná slitina Co-Cr-Mo, která se stabilizuje titanem. Je zpracována tvářením a dráty se používají pro výrobu ramen spon snímatelných protéz nebo ji lze využít v traumatologii a ortodoncii [10].

6 Konkrétní slitiny

6.1 Ti-6Al-4V

Tato slitina bývá také označována jako ASTM F136. Z největší části je tvořena titanem, dále obsahuje okolo 4 % vanadu, 6 % hliníku a méně než jedno procento železa a uhlíku. Za pokojové teploty se řadí mezi slitiny α+β, kde fáze β má kubickou prostorově centrovanou mřížku a krystaly fáze α jsou tvořeny mřížkou hexagonální. Při dosažení teploty 975 °C dochází k alotropické přeměně a vniká homogenní fáze β. Mechanickým zpracováním lze ovlivnit podíl jednotlivých fází a také morfologii výsledných struktur. Vzniká 6 druhů mikrostruktur [17]:

- S rovnoosými zrny,
- lamelární morfologie,
- martenzitická struktura,
- bimodální,
- mikrostruktura po rozpouštěcím žíhání a stárnutí,
- mikrostruktura tvořená po legování vodíkem.

V medicíně se používají primárně 3 typy a to s rovnoosými zrny, s lamelární morfologií a s mikrostrukturou po žíhání a stárnutí. Dále se také využívá mikrostruktura modifikovaná pomocí vodíku.

Pro vznik rovnoosých zrn je třeba slitinu zpracovávat při 700 °C pod teplotou β přechodu. Fáze β vytvoří rovnoosou strukturu a na hranicích zrn jsou vyloučeny částice α fáze. Optimální velikost zrn pro chirurgické implantáty by měla být 3-10 μm.

Při tepelné zpracování nad 700 °C vznikají různé druhy struktur, které jsou ovlivněny především ochlazováním. Při pomalém ochlazování dochází k difuzi a následně vzniká lamelární (jehlicovitá) mikrostruktura, nazývaná také jako Widmannstättenova.

Na hranicích a uvnitř zrn β vznikají kolonie α fází, jejichž vzhled je ovlivněn původní stavbou fáze β, ochlazovací rychlostí a obsahem intersticiálních prvků. Slitiny bývají často žíhány při teplotách 1000-1050 °C a poté stárnou při teplotách 800-900 °C, tím dochází ke zmenšení tloušťky lamel. Optimálně dochází ke vzniku takzvané BUS struktury (broken up structure treatment), což je struktura tvořená rozpadlou matricí β ve které se nachází drobné α lamely.

Poslední mikrostruktura se vyznačuje několikastupňovým zpracováním s využitím vodíku. Vodík pomáhá stabilizovat fázi β tím, že sníží teplotu, při které se mění na fázi α. Ochlazení způsobí eutektoidní rozpad, při kterém vznikají skoro rovnoosá zrna fáze α, na jejichž hranicích je nesouměrně rozmístěna fáze β.

Velikost zrna ovlivňuje mechanické vlastnosti výsledného materiálu například mez kluzu a mez únavy. Nejoptimálnější jsou zrna jemná a rovnoosá. Mez kluzu dosahuje hodnot 300-700 MPa [17].

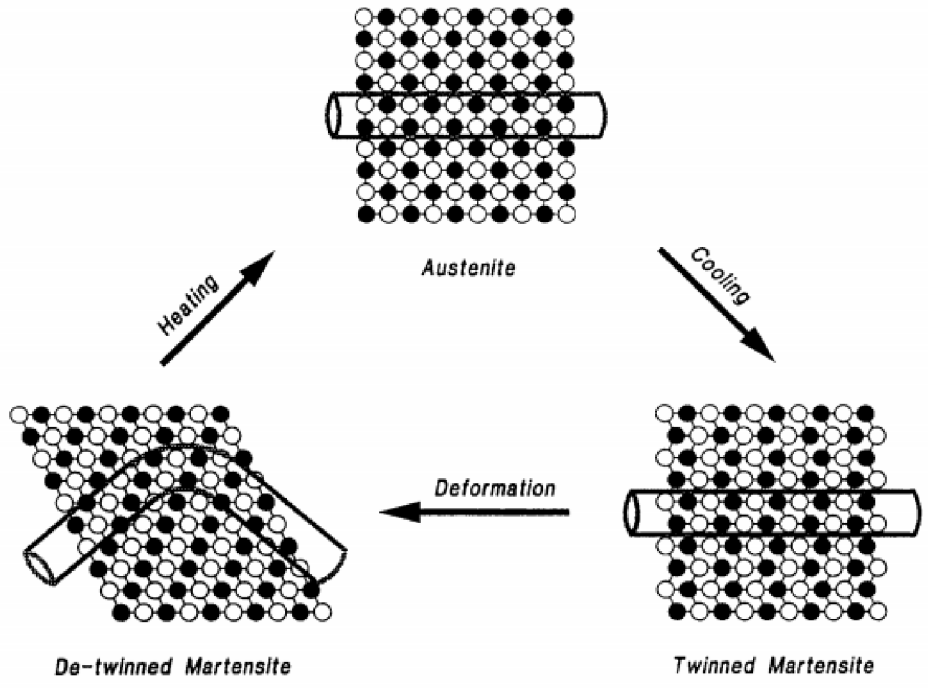
Tuto slitinu lze využít pro výrobu jednotlivých implantátů nebo také rozsáhlých můstků.

Obr. 15: Zubní můstek vyrobený z Ti-6Al-4V [28]

6.2 Nitinol

Tato nikltitanová slitina byla vynalezena v šedesátých letech pro americký vesmírný program. V zubním lékařství se nejčastěji používá v ortodoncii a endodoncii, což je obor zabývající se ošetřením vnitřní části zubu neboli ošetřením kořenových kanálků. Využívá se při odumření zubní dřeně a díky tomuto zákroku může v ústech zůstat i jinak mrtvý zub [29,30].

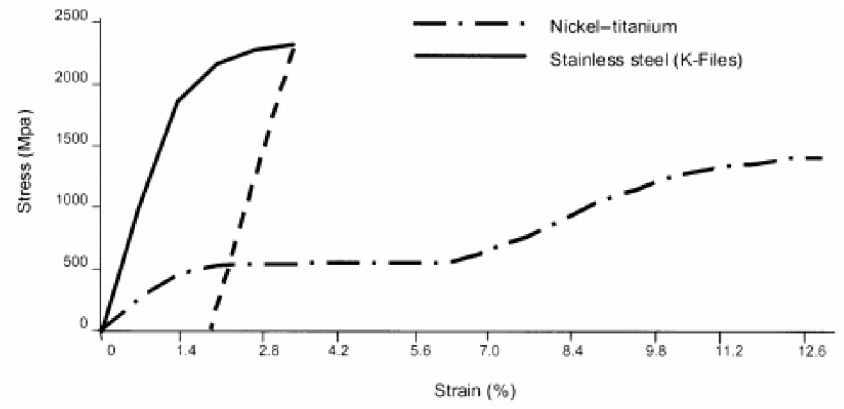
Slitina přibližně obsahuje 56 % niklu a 44 % titanu a někdy také méně než 2 % kobaltu. Mezi nejvýznamnější vlastnosti tohoto materiálu patří tvarová paměť a dobrá elasticita.



Obr. 16: Zubní můstek vyrobený z Ti-6Al-4V [29]

Při zvýšených vysokých teplotách (okolo 100 °C) je struktura nitinolu austenitická. Chlazením pod kritickou teplotu dochází k martenzitické přeměně a tím také k výrazným mechanickým a fyzikálním změnám například ke zvýšení elasticity a růstu tvarové paměti. Následným ohřátím nad kritickou teplotu lze díky jeho tvarové paměti opět obnovit austenit, a získat tak jeho původní strukturu a vlastnosti.

Tato slitina se vyznačuje velmi dobrou elasticitou ve srovnání s nerezovou ocelí. Existují také další slitiny s takovou elasticitou jako například slitiny mědi a zinku nebo zlata a kadmia, ty však nejsou tak dobře biokompatibilní a hůř odolávají korozi než nitinol.



Obr. 17: Závislost napětí na protažení[29]

V zubním lékařství se nitinol nejprve používal na výrobu drátu v ortodoncii. Jeho pevnost umožňovala použití menšího počtu drátu a rovnání mohlo proběhnout v kratším čase než při použití běžných nerezových ocelí. V endodoncii se využívá na výrobu nástrojů. Díky jeho velmi dobré elasticitě nemůže dojít k trvalé deformaci tak jako u nerezových ocelí, a proto jsou nástroje vhodné i pro čištění zakřivených zubních kanálků [29].

Obr. 18: Nástroje pro čištění zubních kanálků [29]

6.3 Oralium

Tato kobaltová slitina se využívá na odlitky. Neobsahuje nikl ani beryllium, na které má hodně lidí alergii a vyznačuje se vysokou pevností, dobrou biokompatibilitou a odolností vůči korozi. Vyrábí se z ní snímatelné zubní náhrady. Prodává se ve tvaru válečku.

Tuto slitinu vyrábí česká firma SAFINA, a.s., která deklaruje toto složení: 63,5 % Co, 28.5 % Cr, 5,8 % Mo a méně než jedno procento křemíku, železa, manganu a uhlíku. Udávaná mez pevnosti je 835 MPa, tažnost 6 %, tvrdost 350 HV30 a modul pružnosti v tahu 220 000 MPa.

6.3.1 Zpracování

Nejprve se připraví voskový model, dle běžných pracovních postupů. Výrobce doporučuje využít voskové předtvary, kde je uveden otestovaný tvar a tloušťka. Nejmenší tloušťka nesmí být menší než 0,5 mm a je snaha vyhnout se ostrým přechodům. Velmi důležitá je také vtoková soustava, která musí v průběhu tuhnutí zajišťovat dosazování.

Pro formování se doporučuje použít fosfátové formovací hmoty, určené pro vysokotavitelné slitiny, které nepoužívají sádrová pojiva a lze je předehřívat na vysoké teploty. Následně se hmota odplyní vakuováním a pro vyložení kovového licího kroužku se využije keramický papír. Forma se předehřívá 40-70min na teplotu 900-1000°C.

Pro výrobu přesných prací je třeba použít nepřetavenou slitinu. Při použití přetavené slitiny je třeba dodat minimálně 2/3 nepřetavené slitiny. Dále je třeba stanovit hmotnost kovu a to buď výpočtem z voskového modelu, nebo za pomocí tabulek.

Pro výrobu taveniny se využívá keramický kelímek. K odlévání dochází při ohřevu a roztavení kovu na teplotě 1470 °C, nesmí dojít k přehřátí. Spaliny je třeba odvětrávat, aby nedošlo k vdechnutí škodlivých par.

Od hotového výrobku se odřízne vtokový kanálek a následně se opracovává za pomocí fréz z tvrdokovu, diamantovými brousky nebo korundovými kotouči. Výrobek je čištěn pískováním, nebo mořením. Na pájení je používána pájka Kobalt-Chrom při teplotě 1180 °C a nakonec je odlitek vyleštěn [19].

Obr. 19: Chromkobaltová konstrukce korunek [26]

6.4 Oralium ceramic

Oralium ceramic je kobaltová slitina, využívající se pro výrobu korunek a můstků. Má vysokou pevnost, biokompatibilitu a je odolná vůči korozi. Lze spojit s téměř všemi keramikami, kompozity a materiály na bázi plastů.

Slitina obsahuje 61 % Co, 26 % Cr, 6 % Mo, 5 % W, 1,2 % Si a méně než 1 % Fe a Mn. Firma deklaruje, že v ní není obsažen nikl ani beryllium. Barva je bílá, mez pevnosti je 600 MPa, tažnost 5 % a modul pružnosti v tahu 205 000 MPa.

Obr. 20: Oralium ceramic ve formě litých válečků [31]

6.4.1 Zpracování

Pro výrobu modelů se používají voskové předtvary, u kterých výrobce uvádí prověřenou tloušťku a tvar modelace. Stěna nesmí být tenčí, než 0,5 mm a plocha této stěny by neměla přesáhnout 20 mm^2. Konstrukce se zmenšuje vzhledem k chystanému nanášení keramiky. Je snahou netvořit ostré přechody a pro pájení tvořit dosti velké dotykové plochy.

Licí kanálky se volí dle velikosti. Pro menší odlitky lze využít vtok prstencový nebo přímý, jehož průměr je minimálně 3,5 mm. Vtokový systém s přívodními kanálky od 4 mm se používá pro rozsáhlejší výrobky například pro můstky od 4 členů.

Pro zhotovení forem se nejčastěji používají fosfátové formovací materiály pro slitiny s vysokým bodem tavení, které neobsahují sádrové pojiva lze je předehřát na vysokou teplotu. Při výrobě se postupuje podle pokynů od výrobce. Výsledná teplota dosahuje 900 až 1000 °C po 40 až 70 min.

Vsádka se připravuje převážně z nové nepoužité slitiny. Pro použití již přetaveného kovu je třeba přidat minimálně ½ nové slitiny. Taví se v keramickém kelímku, kde je potřeba kov ohřát na licí teplotu 1470 °C a poté se odlévá. Teplotu je nutné kontrolovat, aby nedošlo k přehřátí. Doporučuje se vtokový kanálek odřezat řezacím kotoučem, protože při odštípnutí může dojít k zničení odlitku.

Před napalováním keramiky je nutné výrobek důkladně očistit například horkou parou. Pro kontrolu homogenity povrchu lze využít oxidaci. Výrobek je zahříván, až do teploty 1000 °C následně se vyjme z pece a pozvolna chladí na vzduchu. Pokud se na povrchu objeví skvrny je potřeba výrobek znovu přebrousit.

Pro aplikaci keramiky se hodí jakákoliv z běžně dostupných hmot, která má vypalovací teplotu až do 980 °C a jejíž koeficient teplotní roztažnosti je menší než koeficient slitiny například VitaVM13. Základní materiál je nanášen minimálně ve dvou úkonech. V první fázi je nanesena velmi tenká a zředěná vrstva takzvaný washbrand a následně se nanáší takzvaná opakni vrstva. Vše probíhá za pomalého ochlazování.

Pro pájení se používají dva druhy pájek a to v závislosti na tom, jestli se materiál pájí před nebo po nanesení keramiky. V prvním případě se využívá pájka s pracovní teplotou 1180 °C a v druhém případě pájka s pracovní teplotou 770 °C. Pájené plochy musí být dobře odmaštěné, následně se na ně nanese tavidlo a pájí se při pracovní teplotě.

Slitinu nelze vytvrdit, a proto se tepelně nezpracovává. Nakonec je výrobek vyleštěn. Diamantovým brouskem se leští části nezakryté keramikou. Následně jsou vyhlazeny gumovými kotouči a doleštěny například koženými kotouči a leštící pastou. [27].

Obr. 21: korunka z metalokeramiky [26]

6.5 Ceramill Sintron

Ceramill Sintron je sintrovatelný kov CoCr od rakouské firmy Amann Girrbach. V roce 2012 získal ocenění na výstavě Pragodent jako TOP produkt pro laboratoře. Předtím se tyto materiály nedaly opracovávat na malých frézkách v laboratořích, protože byly příliš tvrdé. Tento nový materiál má však voskový charakter a lze jej proto obrábět zasucha na frézkách Motion a Motion 2. Výslednou tvrdost daná konstrukce získá až při sintrování v peci Ceramill Argotherm s proplachováním ochranným plynem – argonem. Po ukončení tohoto procesu získá materiál bezvadnou homogenní strukturu [16].

Materiál obsahuje 66 % Co, 28 % Cr, 5% Mo a méně než jedno procento křemíku, železa a manganu. Vyznačuje se dobrou biokompatibilitou a korozní odolností. Lze jej využít například pro zhotovení korunek, můstků a opěr na titanovém základě [18].

Obr. 22: Ukázka korunky zhotovené z materiálu ceramill sintron [18]

S tímto novým materiálem nemusí uživatelé kov komplikovaně odlévat a následně jej nechat zpracovávat v obráběcích centrech. To znamená, že ušetří čas a také peníze. Náhradu si mohou sami navrhnout pomocí CAD/CAM systému a následně zhotovit pomocí in-house technologie. Výroba je velmi rychlá a opotřebení nástroje je nízké díky voskovému charakteru materiálu. Pro obrábění se používá standartní keramika jako pro běžně obrábění CoCr [16].

7 Závěr

V této práci byly shrnuty vlastnosti titanu, kobaltu a jejich slitin a jejich použití v zubním lékařství. Nejprve bylo nutné popsat fyzikální, mechanické a chemické vlastnosti obou prvků a druhy slitin, které mohou tvořit. Následně bylo vysvětleno co je to biokompatibilita, kdy a jak byla objevena a kdo se jí zabývá. Byly uvedeny také různé druhy biokompatibilních materiálů a vysvětleny rozdíly, které mezi nimi jsou. Rovněž byly popsány požadavky kladené na materiály používané v zubním lékařství a také konkrétní slitiny, které se používají. Na základě těchto informací lze vyvodit několik závěrů:

1. Titan je velmi žádaný kov, který má díky svým vlastnostem velmi široké použití. Čistý titan se vyskytuje jen zřídka a jeho výroba je poměrně složitá a drahá. Pro jeho specifické vlastnosti se ale dá čekat, že se od jeho použití nebude upouštět, ale bude se hledat jednodušší a levnější způsob výroby.

2. Kobalt je hojně užívaným kovem v různých oborech. Jeho výskyt je omezený, i když se těží na mnoha místech Země, a proto je jeho cena poměrně vysoká, ale kvůli jeho dobrým vlastnostem se však produkce stále zvyšuje.

3. Vybrat vyhovující materiál pro zubní lékařství nelze pouze na základě znalostí materiálových věd. Je třeba mít znalosti také z chemie, biologie, medicíny a dalších vědních oborů. Každá aplikace je jistým způsobem specifická, a proto jsou požadovány jiné vlastnosti od materiálů používaných například na výrobu můstků nebo na výrobu drátů používaných v ortodoncii. Všechny výhody a nevýhody se mohou projevit až po několika letech používání a výzkumu.

4. Velmi často používaný je čistý titan, který je upravován různými povrchovými úpravami pro zlepšení jeho vlastností. Je velmi dobře biokompatibilní a má dobré mechanické vlastnosti. V některých aplikacích se stále používá, ale někde byl nahrazen oxidem zirkoničitým.

5. Slitina Ti-4Al-6V byla svého času nejrozšířenější titanovou slitinou. Řadí se mezi $\alpha+\beta$ slitiny a ty jsou v dnešní době na ústupu. V lékařství se častěji používají slitiny β, což jsou například slitiny s tantalem nebo niobem.

6. Nitinol je v medicíně nejrozšířenějším kovem s tvarovou pamětí. I přesto, že nikl je sám toxický, v této slitiny je pokryt vrstvou oxidů a tento materiál můžeme označit jako biotolerantní. Ortodontické dráty mohou být díky tvarové paměti tenčí a nemusí se dopružovat jako běžná nerezová ocel a endodontické nástroje se trvale nedeformují.

7. Na trhu se vyskytuje více druhů kobalt chromových slitin. V této práci byly zmíněné dvě slitiny od české firmy Safina a to Orallium a Oralium ceramic. Obě slitiny jsou v zubním lékařství stále používané. Korunky tvořené z Orallia mají dlouhou životnost, ale jsou neestetické, proto se obvykle používají na zadní část chrupu. Zubní náhrady z Orallia ceramic jsou ze dvou částí – kovu a keramiky. Kov je pokryt keramikou, která tvoří estetickou funkci. Tyto náhrady však nejsou hrazeny pojišťovnou.

8. Ceramill Sintron je novým materiálem, který lze snadno obrábět a měl by tak lékařům ušetřit práci a čas. Výrobce svým zákazníkům zaručuje maximální bezpečnost, avšak vhodnost jeho použití se projeví až po delší době užívání.

Seznam použité literatury

[1] Vlastnosti titanu. *Muni* [online]. [cit. 2016-05-12]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/podzim2004/C1441/skripta/kapitola1802.html

[2] PTÁČEK, Luděk. Nauka o materiálu. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002, 392 s. ISBN 80- 7204-248-33.

[3] NICKELS, Liz. Kroll process alternative emerges. Metal Powder Report *online+. 2013, roč. 68, č. 1, s. 27-29 [cit. 2015-12-05]. DOI: 10.1016/S0026-0657(13)70021-3. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026065713700213

[4] SEDLÁČEK, Vladimír. *Titan a jeho slitiny výroba, zpracování a použití*. Státní nakladatelství technické literatury, 1963,208 s. ISBN-.

[5] BANÝR, Jiří. *Chemie kovových prvků*. Univerzita Karlova v Praze – pedagogická fakulta, 2002, 160 s. ISBN 80-7290-097-8.

[6] ZÁVADA, Jaroslav, BOUCHAL Tomáš. *Chemické metody zpracování nerostných surovin a odpadů*. Ediční středisko VŠB-TU Ostrava, 2010-12-08, 99s. ISBN 978-80-248-2356-8.

[7] LEŠKO, Juraj, Jan TRŽIL a Roman ŠTARHA. *Anorganická chemie*. 2. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2011. ISBN 978-80-248-2398-0.

[8] Odolné AlNiCo magnety. *Magsy* [online]. [cit. 2016-01-25]. Dostupné z: http://www.magsy.cz/26151-magnet-alnico

[9] CHLUBNA, Tomáš, DOSTÁLOVÁ Taťjana. *Využití titanu ve stomatologii*. *PROGRESDENT*. 2008, r. 14, č. 2, s. 42-46. ISSN 1211-3859.

[10] HUBÁLKOVÁ, Hana. *Materiály a technologie v protetickém zubním lékařství*. Galén. 2009,301 s. ISBN 978-80-7262-581-9.

[11] ŠIMŮNEK, Antonín. *Dentální implantologie*. 2., přeprac. a dopl. vyd. Hradec Králové: Nucleus HK, 2008. ISBN 978-80-87009-30-7.

[12] MERTZ, Leslie. What Is Biocompatibility?: A New Definition Based on the Latest Technology. IEEE Pulse. 2013, vol. 4, issue 4, s. 14-15. DOI: 10.1109/mpul.2013.2262138.

[13] KOMRSKA, Jiří. Historie používání dentálních materiálů. *Progresdent*. 2010, r. 16, č. 3, s. 6-11, ISSN 1211-3859.

[14] *Historie přímých zubních výplní* [online]. [cit. 2016-01-20]. Dostupné z: http://www.wikiskripta.eu/index.php/Historie_p%C5%99%C3%ADm%C3%BDch_zubn%C3%ADch_v%C3%BDpln%C3%AD

[15] BLACK, Jonathan. *Biological performance of materials: fundamentals of biocompatibility*. 4th ed. Boca Raton: Taylor, 2006, 497 s. ISBN 08-493-3959-6.

[16] GIRRBACH, Amann. Ceramill Sintron: sintrovatelný CoCr kov od výrobce. *StomaTeam.*2012, r. 12, č. 6, s. 48, ISSN1214-147X.

[17] FILIP, Peter. *Progresivní typy biomateriálů*. VŠB – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA. 1995, 121s. ISBN 80 – 7078 – 273- 0.

[18] *Amanngirrbach* [online]. [cit. 2016-02-13]. Dostupné z: https:// www.amanngirrbach.com/fileadmin/_agweb_2013/media/mediathek/Print/Catalogues_Brochures/Brochures/EN/Ceramill_Sintron_Folder_EN.pdf

[19] *Safina* [online]. Vestec, 2015 [cit. 2016-02-15]. Dostupné z: http://www.safina.cz/ sites/www.safina.cz/files/users/lejnarova/oralium.pdf

[20] CHLUBNA, Tomás. Zkušenosti s indikací titanu. *StomaTeam.*2012, r. 12, č. 2, s. 60-61, ISSN1214-147X.

[21] VOJTĚCH, Dalibor. *Kovové materiály*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-600-1.

[22] LEYENS, C. - PETERS, M. *Titanium and titanium alloys: Fundamentals and applications*. 2nd edition. Germany: DLR - German Aerospace Center, 2005. 513 p. ISBN 3-527-30534-3.

[23] Co Cobalt. *Images of elements* [online]. [cit. 2016-03-13]. Dostupné z: http://images-of-elements.com/cobalt.php

[24] BARTÁKOVÁ, S., PRACHÁR. P., PODHORNÁ B., BŘEZINA V., VANĚK, J., STRECHA, J., HNILICA, F. Titan a titanové beta slitiny. *Progresdent*. 2009, r. 15., č. 3, str. 36-41. ISSN 1211-3859.

[25] DRÁPAL, Stanislav. Kobaltové dentální slitiny Co-Cr-Mo. *Progresdent*. Praha: ART spol. s r.o., 2002, **8**(6), 33. ISSN issn 1211-3859.

[26] MONDOK, David. Kov pro vaše nové zuby. *Zuby*. [online]. [cit. 2016-04-12]. Dostupné z: *http://www.zuby.cz/zubni-nahrady/kov-pro-vase-nove-zuby.html*

[27] Oralium ceramic. In: *Safina* [online]. Vestec, 2015 [cit. 2016-04-22]. Dostupné z: http://www.safina.cz/sites/www.safina.cz/files/users/lejnarova/ oralium_ceramic.pdf

[28] Materials. *Technika-lab* [online]. [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: http:// www.teknika-lab.com/EN/materials

[29] S. A. Thompson. An overview of nickel–titanium alloys used in dentistry. *International Endodontic Journal* [online]. 2000, **33**(4), 14 [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: http://endoexperience.com/documents/ Anoverviewofnickeltitaniumalloysused.pdf

[30] Endodoncie - ošetření kořenových kanálků. *Dentální klinika Jan Stuchlík* [online]. Praha [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: http://www.drstuchlik.cz/sluzby/vykony/ endodoncie/

[31] Oralium ceramic. *Smrček Z-CON* [online]. [cit. 2016-05-02]. Dostupné z: http://eshop.smrcek-dental.cz/pro-kovokeramiku/oralium-ceramic/

Seznam obrázků

Obr. 1: Surový titan pro výrobu titanu a titanových slitin [22] 4
Obr. 2: Závislost poměrné meze kluzu vybraných slitin na teplotě [2] 5
Obr. 3: Vliv přísadových prvků na teplotu polymorfní přeměny ve slitinách titanu [21] 6
Obr. 4: Kobalt [23] 8
Obr. 5: Oblast zájmu biomateriálového inženýrství [15] 10
Obr. 6: Licí prak používaný pro odlévání dentálních slitin [10] 13
Obr. 7: Zubní ordinace na počátku 20. Století [10] 14
Obr. 8: Kontaktní úhel a smáčivost [10] 16
Obr. 9 : Trvanlivost náhrady [10] 18
Obr. 10: Žebříček časopisu ADA [10] 19
Obr. 11: Pískovaný titanový povrch [11] 20
Obr. 12: Bioaktivní titanový povrch [11] 21
Obr. 13:Rovnovážný diagram CoCr [25] 23
Obr. 14: Keramika napalovaná na CoCr [20] 24
Obr. 15: Zubní můstek vyrobený z Ti-6Al-4V [28] 26
Obr. 16: Zubní můstek vyrobený z Ti-6Al-4V [29] 26
Obr. 17: Závislost napětí na protažení[29] 27
Obr. 18: Nástroje pro čištění zubních kanálků [29] 27
Obr. 19: Chromkobaltová konstrukce korunek [26] 28
Obr. 20: Oralium ceramic ve formě litých válečků [31] 29
Obr. 21: korunka z metalokeramiky [26] 30
Obr. 22: Ukázka korunky zhotovené z materiálu ceramill sintron [18] 31

Seznam použitých zkratek

ASTM		Organizace zabývající se technickými standardy materiálů, produktů atd.
CAD		Computer Aided Design
CAM		Computer Aided Machining
ISO		International Organization for Standardization
$Rp_{0,2}$	[MPa]	Poměrná mez kluzu
T	[°C]	Teplota
USD		Americký dolar