

# De toepassing van titaan-nitride in de tandheelkunde

**Samenvatting.** De belangstelling voor titaan(legeringen) in de tandheelkunde is groot. Een uiterst dunne deklaag van titaan-nitride verbetert materiaaleigenschappen van industriële metalen of legeringen. In een literatuurverkenning worden mogelijkheden en beperkingen van een tandheelkundige toepassing onderzocht. Zolang porositeit van de titaan-nitride deklaag niet uit te sluiten is, dient men terughoudend te zijn met klinische toepassing.

MEZGER PR. De toepassing van titaan-nitride in de tandheelkunde. Ned Tijdschr Tandheelkd 1993; 100: 52-3.

P.R. Mezger, tandarts

Uit de vakgroep Orale Functieleer van de Faculteit der Geneeskunde en Tandheelkunde van de Katholieke Universiteit te Nijmegen.

Trefwoorden: **Materiaalkunde** – Titanium

Datum van acceptatie: 3 januari 1992.

Adres: Dr. P.R. Mezger, postbus 9101, 6500 HB Nijmegen.

## 1 Inleiding

Verbetering van eigenschappen van een metaal of legering door het aanbrengen van een titaan-nitride deklaag is niet ongebruikelijk in de industrie. Deze laag van enkele microns dikte maakt het oppervlak krasvast en is chemisch stabiel. De grote hardheid, lage wrijvingscoëfficiënt en de weerstand tegen adhesieve slijtage geven een brede toepassing bij hardmetalen (snij)gereedschap. Bovendien is een esthetisch geachte 'goudkleur' te bereiken die onder meer in de horloge- en sieradenindustrie wordt gebruikt.

Sedert tientallen jaren is voor het aanbrengen van titaan-nitride-lagen in de industrie het CVD (chemical vapour deposition)-proces in gebruik. Vanwege de hoge substraattemperatuur (1000°C) is CVD niet toepasbaar voor tandheelkundige legeringen. Wel in aanmerking komen verschillende recente PVD (physical vapour deposition)-processen. Hierbij wordt in een vacuüm op een absoluut schoon, vetvrij metaaloppervlak onder toevoer van stikstof via een verdampingsproces van titaan, titaan-nitride afgezet. De temperatuur van het substraat bedraagt bij dit proces 200-500°C. Variatie van de toegevoerde hoeveelheid stikstof bepaalt mede de kleur van de deklaag.

Sinds enige jaren worden de mogelijkheden voor het gebruik van een titaan-nitride deklaag in de tandheelkunde onderzocht vanwege de gunstige biologische eigenschappen van titaan, maar zeker ook vanwege de 'goudkleur'.

Het is echter moeilijk om een goed overzicht te krijgen van de literatuur over de medisch/tandheelkundige toepassing van titaan-nitride deklagen. Veel onderzoek is gedaan in Rusland, Japan en het voormalige Oost-Duitsland. Publikatie heeft nogal eens plaatsgevonden in niet-internationale tijdschriften.

Het maskeren van het grijzige effect van 'zilverkleurige' legeringen in de mond door iets 'goudkleurigs' blijkt in de tandheelkun-

de een belangrijk onderwerp. Het vergulden geeft een poreus en niet-slijtvast oppervlak en dan lijkt titaan-nitride een hoopvol alternatief. Zo werden kronen, bruggen, partiële prothesen en adhesiebruggen vervaardigd uit legeringen variërend van zilver-palladium (Ag-Pd), cobalt-chroom-molybdeen (Co-Cr-Mo), nikkel-chroom (Ni-Cr) en roestvrij staal, bedekt.<sup>1-4</sup> Het gepubliceerde onderzoek richt zich voornamelijk op biologische, mechanische en corrosieve aspecten van titaan-nitride.

## 2 Biocompatibiliteit

De biologische aanvaardbaarheid van titaan-nitride wordt in de medisch/tandheelkundige literatuur vergeleken met die van volstrekt verschillende materialen. Dit referentiekader is voor de duidelijkheid in het volgende overzicht steeds vermeld.

Titaan-nitride als deklaag op een Ag-Pd en Co-Cr-Mo-legering onderscheidde zich in een celcultuur niet significant van de basismaterialen.<sup>5,6</sup> Ten opzichte van roestvrij staal werd het ook in een dierexperiment beter geaccepteerd.<sup>7</sup> Het herstel van mandibulair bot bij honden rond implantaten bedekt met titaan-nitride vond sneller plaats dan rond het basismateriaal (Co-Cr).<sup>8</sup>

Subcutane reactie bij ratten op titaan-nitride en hydroxylapatiet was na drie dagen ongunstiger dan  $TiO_2$  en puur titaan, doch na 84 dagen was rond ieder monster een weefselkapsel te vinden.<sup>9</sup> Op grond van de kapseldikte werd de weefselreactie bij titaan-nitride biologisch gunstiger geacht dan hydroxylapatiet. Implantaten in het femur van honden leverden daarentegen voor hydroxylapatiet een gunstiger beeld op.<sup>10</sup>

De algehele indruk uit celcultuur en dierproef van titaan-nitride deklagen lijkt positief. Dit komt overeen met voorlopige klinische waarnemingen.<sup>3</sup> Longitudinale klinische informatie ontbreekt echter tot op heden.

## 3 Mechanische eigenschappen

Van de mechanische eigenschappen van de combinatie van titaan-nitride en onderliggende legering, zijn vooral de slijtage en buigsterkte onderzocht.

Ten opzichte van een tandheelkundige Ag-Pd en Co-Cr-Mo bleek het slijtagegedrag van met titaan-nitride bedekte monsters superieur.<sup>5</sup> Bij onderzoek met een kunstmatig kniegewricht waren visueel geen slijtage of krassen op een Co-Cr-Mo of een titaan-nitride oppervlak te vinden (in tegenstelling tot een titaan-aluminium-vanadium legering).<sup>11</sup>

Na het aanbrengen van een titaan-nitride deklaag op roestvrij staal bleek de dikte van de laag bepalend voor de weerstand tegen slijtage door frictie.<sup>7</sup> Slechts een 3 µm dikke laag was resistent, terwijl de 1,5 µm laag verdween en een 4,5 µm laag bros bleek. In hetzelfde onderzoek nam door het aanbrengen van de titaan-nitride laag de buigsterkte af.<sup>7</sup>

Na buigbelasting vertoonde titaan-nitride op Co-Cr-Mo partiële prothesen kleine scheurtjes, terwijl voordien geen defecten aan te tonen waren. Dompelproeven van deze met titaan-nitride bedekte partiële prothesen in kunstmatig speeksel gaven corrosieverschijnselen te zien.<sup>12</sup>

## 4 Corrosie

De goede corrosieweerstand van titaan-(verbindingen) hangt nauw samen met de mogelijkheid tot vorming van een beschermende (passieve) oppervlaktelaag. Voor een gunstig corrosiegedrag van de combinatie titaan-nitride en onderliggende legering is een niet-poreuze deklaag een voorwaarde. Ook krassen, slijtage of inslijpen in de mond kan leiden tot mechanische perforatie van de titaan-nitride laag. Hierdoor wordt het passiverend vermogen van de deklaag lokaal verstoord. Zo maakten bijvoorbeeld porositeiten en scheurtjes in de laag zelfs spleet- of putcorrosie mogelijk bij

een in principe corrosieresistente Co-Cr-Mo-legering.<sup>12</sup>

In een ander onderzoek traden defecten in de titaan-nitride laag op door de aanwezigheid van carbides, stofpartikels en ruwheid van het nauwkeurig gereinigde Co-Cr-Mo-legeringsoppervlak.<sup>13</sup> Bij potentiodynamische proeven in 0,17 M NaCl bleek door het aanbrengen van Ti-N op gepolijste Co-Cr-Mo-monsters, de putcorrosiepotentiaal nog gunstiger dan van het basismateriaal. Op een opgeruwd Co-Cr-Mo-oppervlak trad dit effect niet op. In een corrosievloeistof nam de oplosbaarheid van Co, Cr en in mindere mate Mo af na het aanbrengen van titaan-nitride, doch uit die deklaag kwamen wel titaanionen vrij.<sup>13</sup>

Een titaan-nitride laag op 316 L roestvrij staal, onderzocht met behulp van potentiostatische polarisatie in 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bij een (extreme) potentiaal van 1100mV (SCE), bleek niet-poreus. Sterke polarisatie van de deklaag voorkwam bij galvanische koppeling een grote oplosbaarheid van het (anodische) staal.<sup>14</sup> De onderzoekers benadrukten, ondanks de gunstige resultaten, de noodzaak tot onderzoek naar de effectiviteit van de titaan-nitride laag aan randen en in holten en het gedrag onder variabele belasting.<sup>14</sup>

Samenvattend lijkt het corrosiegedrag van een titaan-nitride laag gunstig. De dichtheid van de laag is echter niet onder alle omstandigheden verzekerd. Het 'veredelen' van niet-corrosieresistente legeringen door titaan-nitride is daarom af te raden.<sup>12, 15</sup>

## 5 Praktische problemen

Voor de praktische toepassing van titaan-nitride in de tandheelkunde gelden specifieke aanpassingen. Bijvoorbeeld een partiële prothese dient in metaal zodanig ontworpen te worden, voor het aanbrengen van de deklaag, dat oclusale interferenties uitgesloten zijn. Immers, de deklaag is niet in te slijpen zonder beschadiging.

Bij de adhesiebrug is hechting van kunststof aan het met titaan-nitride bedekte metaaldeel een probleem. Ook silaniseren van het hechtoppervlak is weinig effectief omdat titaan-nitride als een anti-hechtlaag werkt.<sup>16</sup>

Na het opbakken van porselein op een kroon of adhesiebrug kan het metaaldeel (nog) niet selectief voor een deklaag worden voorzien.<sup>16</sup>

Bij combinatie van partiële prothesen met precisieverankeringen of telescoopkronen, worden vaak combinaties van verschillende legeringen gebruikt en is solderen nodig. Dit kan aanleiding geven tot elektrogalvanische problemen. Een titaan-nitride deklaag kan hier uitkomst bieden.

Ook voor deze indicatie is echter een niet-poreuze deklaag een voorwaarde.

## 6 Discussie en conclusies

Bij het vervaardigen van indirecte tandheelkundige werkstukken kan alleen een goede samenwerking van tandarts en tandtechnicus tot resultaten leiden. Het zuiver industriële PVD-proces wordt uitgevoerd door derden. In deze langere keten wordt de kwaliteitscontrole een probleem. De ervaring, dat in een onderzoek deklagen van diverse bronnen verschilden in samenstelling (toevoeging van wolfram of een secundaire goudlaag om kleurtechnische redenen), in laagdikte en in corrosiegedrag is hiervan een bevestiging.<sup>12</sup> Naast redenen

van technische, functionele en esthetische aard speelt ook wellicht patentbescherming een rol bij genoemde modificaties van de samenstelling van de deklaag.

Commerciële belangen gaan soms ten koste van zorgvuldigheid getuige een recente publikatie, waarin, zonder onderzoek of referentie, een titaanniobium laag als oplossing voor echte en vermeende deklaagproblematiek werd aangeboden.<sup>17</sup>

Over het esthetische belang van een (slijtvaste) 'goudkleurige' deklaag in de tandheelkunde kan men twisten. Een titaannitride laag heeft zeker opmerkelijke eigenschappen. Slechts na verbetering, toespitsing op de tandheelkundige situatie en longitudinaal klinisch onderzoek is toepassing van de titaan-nitride deklaag aan te bevelen.

## Summary

### APPLICATION OF TITANIUM-NITRIDE COATINGS IN DENTISTRY

Key words: Dental materials – Titanium

Titanium and its alloys are increasingly important in dentistry. Thin titanium-nitride (Ti-N) coatings improve the properties of metallic material for industrial purposes. Recently Ti-N coatings have been advocated in dentistry. In a survey of literature aspects of biological, mechanical and corrosive behaviour are assessed. Moreover, specific problems for clinical application are indicated. It is concluded that as long as the integrity of the Ti-N coating is not guaranteed under critical conditions, one should be cautious with its clinical application. By no means it can be used for improvement of deficient dental alloys.

## Literatuur

- <sup>1</sup>LAETZSCH E, PFAU S, LUNK A. Goldfarbige metallische Beschichtung prothetischer Therapiemittel. Stomatol DDR 1984; 34: 291-2.
- <sup>2</sup>BUTH K, BEHRNARDT H, BLANK K, VOGEL W. Goldfarbene Beschichtung von Modellgussprothesen mit Titanitrid. Dent Labor 1989; 37: 1025-6.
- <sup>3</sup>BUTH K. Goldfarbene Titanitridbeschichtung bei NEM-Adhäsivbrücken. Dent Labor 1991; 39: 491-2.
- <sup>4</sup>ALEKSANDROV NM, ALEKSEEV LI, LEVCHENKO SI, LITVINOVA IV, MAKEEV BL (transl.). Experience in coating bridge and clasp prostheses made of stainless steel with titanium nitride. Voenn Med Zh 1984; 2: 58-9.
- <sup>5</sup>LAETZSCH E, BLANK K, LUNK A, MÖLLER E, PILGRIM H. Goldfarbige metallische Beschichtung prothetischer Therapiemittel – präklinische Untersuchungen. Stomatol DDR 1986; 36: 269-72.
- <sup>6</sup>LAETZSCH E, PILGRIM H. Zur Toxizitätsprüfung Ti-Nx-beschichteter Dentallegierungen. Stomatol DDR 1988; 38: 5-7.
- <sup>7</sup>SUKA T (transl.). Experimental Study on Biomaterials Coated with Titanium-Nitride Ceramic for Orthopaedics. J Jpn Orthop Assoc 1986; 60: 637-47.
- <sup>8</sup>PANIKAROVSKII VV, BEZRUKOV VM, GRIGO AS, AMRAKOV EG, ANTIPOVA ZP. Reaction of mandibular bone tissue to the implantation of designs made of a cobalt-chromium alloy coated with titanium nitride/uncoated. Stomatologija (Mosk) 1985; 64: 4-7.
- <sup>9</sup>SATOMI K, AKAGAWA Y, NIKAI H, TSURU H. Tissue response to implanted ceramic-coated titanium alloys in rats. J Oral Rehabil 1988; 15: 339-45.
- <sup>10</sup>HAYASHI K, MATSUGUCHI N, UENOYAMA K, KANEMARU T, SUGIOKA Y. Evaluation of metal implants coated with several types of ceramics as biomaterials. J Biomed Mater Res 1989; 23: 1247-59.
- <sup>11</sup>PETERSON CD, HILLBERRY BM, HECK DA. Component wear of total knee prostheses using Ti-6 Al-4V, titanium nitride coated Ti-6 Al-4V, and cobalt-chromium-molybdenum femoral components. J Biomed Mater Res 1988; 22: 887-903.
- <sup>12</sup>WIRZ J. 'Vergoldung' von Prothesenbasen mit Titanitrid. Quintessenz 1989; 40: 2285-94.
- <sup>13</sup>WISBEY A, GREGSON PJ, TUKE M. Application of PVD Ti-N coating to Co-Cr-Mo based surgical implants. Biomaterials 1987; 8: 477-80.
- <sup>14</sup>GLUSZEK J, JEDRKOVIK J, MARKOWSKI J, MASALSKI J. Galvanic couples of 316L steel with Ti and ion plated Ti and Ti-N coatings in Ringer's solutions. Biomaterials 1990; 11: 330-5.
- <sup>15</sup>WIRZ J, SCHMIDLI F. Titanitridbeschichtung – ein Weg zur 'Verunedlung' von Metallen und Legierungen. Quintessenz 1991; 42: 999-1005.
- <sup>16</sup>GROHMANN F, HEGI R, DIE PVD. Beschichtung in der Zahntechnik. Quintessenz Zahntechnik 1989; 15: 1313-24.
- <sup>17</sup>Titan-Coating GmbH (anoniem). Beschichtung zur Oberflächenveredlung eine Alternative zur Titan – Gusstechnik? Dent Labor 1990; 38: 1800.