

PRÓBA PODWYŻSZENIA TRWAŁOŚCI POŁĄCZENIA UKŁADU METAL-CERAMIKA DO ZASTOSOWAŃ W PROTETYCE STOMATOLOGICZNEJ

DURABILITY TEST OF THE METAL-CERAMICS CONNECTION TO APPLICATION IN DENTAL PROSTHETICS

Przeprowadzono badania przyczepności dwóch kombinacji połączeń: Ti/SiO₂/Triceram i Ti/Triceram metodą trzypunktowego zginania (wg PN-EN ISO 9693). Powłoki SiO₂ nanoszone były na tytanowe podłoże metodą zol-żel. Otrzymane wyniki badań wykazały większą przyczepność połączenia Ti/SiO₂/Triceram niż porównywany układ połączenia Ti/Triceram bez warstwy przejściowej SiO₂. Ponadto stwierdzono: (1) jednorodność warstw SiO₂, (2) porcelana dentystyczna stosowana na warstwach SiO₂ wykazuje dobrą przyczepność do podłoża tytanowego oraz (3) warstwy pośrednie mogą dostarczyć trwałego połączenia pomiędzy metalem a porcelaną.

Słowa kluczowe: metoda zol-żel, tytan, porcelana dentystyczna, trzypunktowe zginanie

The bond strength by three-point bending (according to PN-EN ISO 9693) of two combination: Ti/SiO₂/Triceram and Ti/Triceram were evaluated. Coatings of SiO₂ on base titanium were deposited using sol-gel method. Results showed that the bond strength of Ti/SiO₂/Triceram in control group was significantly higher than the Ti/Triceram without intermediate layers SiO₂. The analysis revealed: (1) a compact, homogenous SiO₂ coating, and (2) that dental porcelain on SiO₂ coatings shows good adhesion to base titanium and (3) that intermediate coatings may provide a durable joint between metal and porcelain.

Keywords: sol-gel method, titanium, dental ceramic, three-point bending

1. Wprowadzenie

Tytan ze względu na korzystne właściwości takie jak: odporność na korozję, niski ciężar właściwy, dobre właściwości mechaniczne i wysoką biogodność jest materiałem powszechnie stosowanym w stomatologii [1,2]. Z tytanu w protetyce stomatologicznej w szerokim zakresie wykonywane są aparaty protetyczne trwale licowane niskotopliwą porcelaną dentystyczną [2]. Wykonywanie aparatów protetycznych trwale pokrywanych porcelaną, obecnie w skali laboratoryjnej, jest procesem trudnym, ze względu na różnice w charakterze wiązań chemicznych cechujących obydwa materiały. Natura wiązań chemicznych zmienia się skokowo na granicy metal-ceramika, przy przejściu od sieci metalicznej do jonowo-atomowej.

Połączenie porcelany z podłożem tytanowym zachodzi w temperaturach poniżej 800 °C, dzięki formowaniu się warstwy tlenków. Jest to odpowiedni zakres temperatury, który zapobiega tworzeniu się

stosunkowo grubych warstw tlenku tytanu, a tym samym optymalny dla wystąpienia trwałego połączenia metal-ceramika [3,4]. Na etapie przygotowania powierzchni stosuje się tradycyjne piaskowanie [5], co nie zapewnia trwałego połączenia metalu z porcelaną. Obserwuje się przypadki odprysnięcia ceramiki od powierzchni struktury metalowej (rys. 1). Pod tym względem badania kliniczne wykazują 16 % niepowodzeń po trzyletnim użytkowaniu [6,7].

Uszkodzenie połączenia porcelana-metal może mieć kilka przyczyn. Gdy na powierzchni metalu wytworzy się zbyt mała warstewka tlenków i wówczas połączenie będzie zbyt słabe. Także zbyt gruba warstwa tlenków może doprowadzić do uszkodzenia połączenia porcelana-metal w obrębie tej warstwy tlenków [10]. Obecnie poszukuje się rozwiązań podwyższających trwałość układu metal-ceramika. Z danych literaturowych [2,5,11] wynika, że wytwarzanie warstw pośrednich zol-żel na tytanowych biomateria-

łach może prowadzić do zwiększenia przyczepności porcelany do podłoża.

W artykule przedstawiono wyniki badań własnych celem ukształtowania warstwy wierzchniej na tytanie, przez wytworzenie układu wielowarstwowego złożonego z wewnętrznej warstwy ceramicznej wykonanej metodą zol-żel i warstwy zewnętrznej z porcelany stomatologicznej tak, by uzyskać trwałe połączenie.

2. Metodyka badań

Do badań jako materiał podłoża wykorzystano czysty technicznie tytan ASTM – grade II. Próbki miały postać prostopadłościennych płytek o wymiarach $25 \times 3 \times 0,5$ mm zgodnie z wymogami normy PN-EN ISO 9693 [12].

Na tytanowe próbki nanoszono metodą zol-żel powłoki SiO_2 . Zol krzemionkowy otrzymano przez hydrolizę czterotoksylanu $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) z dodatkiem HCl jako katalizatora. TEOS rozcieńczano alkoholem etylowym a następnie dodawano wodę w proporcji $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS} = 4:1$. Końcowe stężenie krzemionki wynosiło $3 \div 5$ % wagowych. Próbki tytanu pokrywano techniką wynurzeniową ze stałą prędkością wynoszącą $3,3$ mm/s, a grubość powłoki regulowano przez zastosowanie wielokrotnego wynurzania. Po nałożeniu filmu próbki suszono i wygrzewano w temperaturze ok. 600 °C w atmosferze argonu. Zastosowana obróbka cieplna usuwa wodę i zagęszcza powłokę, zwiększając trwałość wiązania pomiędzy powłoką a podłożem.

Centralnie na tytanowe blaszki nałożono niskotopliwą porcelanę dentyścyczną Triceram (firmy Dentaureum Co) o wymiarach $8 \times 3 \times 1$ mm (zgodnie z PN-EN ISO 9693)

Trzypunktowemu zginaniu poddano próbki z warstwą przejściową zol-żel oraz próbki z bezwarstwy pośredniej, ale z zastosowaniem piaskowania powierzchni przed procesem wypalania ceramiki.

Posuw wynosił $1,5$ mm/min przy obciążeniu $0,6$ N. Siła zrywająca była rejestrowana jako maksimum siły w „krzywej wyporności siły”. Następnie w oparciu o moduł sprężystości wzdłużnej E dla tytanu i stopu tytanu odczytywano z krzywych $k=f(d_M)$ (gdzie d_M grubość płytki tytanowej) wartość k i obliczano przyczepność porcelany zgodnie z normą PN-EN ISO 9693. Testy przyczepności wykonano na maszynie wytrzymałościowej Zwick Z100.

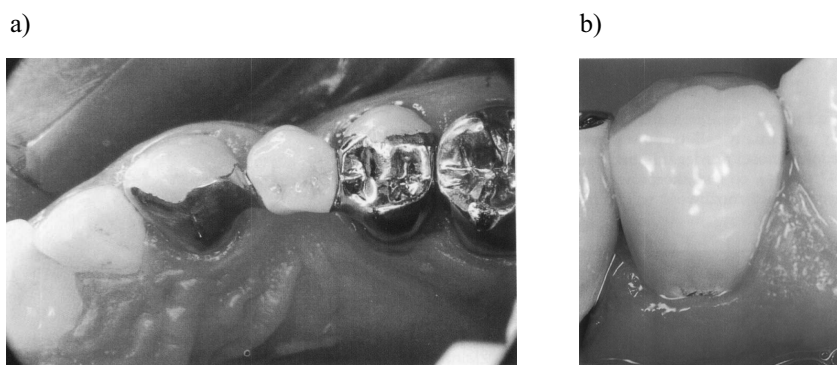
Do badań mikrostruktury powłok zol-żel oraz do analizy próbek po testach wytrzymałościowych wykorzystano mikroskop skaningowy LEO 1430VP z EDX – Roententec.

3. Rezultaty i dyskusja

Mikrostrukturę powłoki SiO_2 naniesionej techniką zol-żel na podłożu tytanowe przedstawiono na rys. 2. Powłoki te są zwarte, dobrze przylegają do podłoża i są jednorodnie chemicznie [2,5,11]. Występujące mikropełnienia w powłoce SiO_2 są wynikiem obróbki cieplnej. Jednak pęknięcia te nie są głębokie i nie wpływają znacząco na obniżenie właściwości chemicznych i fizycznych powłoki, a w połączeniu z ich chropowatością (wynoszącą $0,63 \div 0,82$ μm) mogą powodować lepsze „zakotwiczenie” się porcelany podczas procesu wypalania i uzyskanie stanu powierzchni podobnego jak po procesie piaskowania [11]. Grubość warstw zol-żel wynosiła ok. 3 μm .

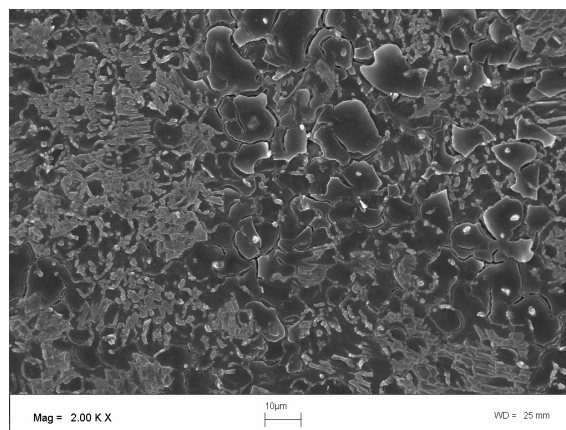
Według Miella i in. [13] makronaprężenia formują się w wyniku kurczenia powłoki podczas wygrzewania i wówczas mogą się one rozrastać i łączyć ze sobą tworząc większe obszary [11].

Wyniki badań przyczepności porcelany dentyścycznej przedstawiono w tabeli 1. Według normy PN-EN ISO 9693 porcelana dentyścyczna napalana na metalowe podłożu, podczas zginania trzypunktowego powinna wytrzymać minimum 25 MPa. Z analizy otrzymanych wyników, porcelana napalana na podłożu



Rys. 1. Uszkodzenia porcelany dentyścycznej: a) odlamanie licówki po roku użytkowania [8], b) odprysk ceramiki w okolicy przyszyjkowej korony w kształcie muszli po trzyletnim użytkowaniu [9]

Fig. 1. The defect of dental porcelain: a) breaking away after year the faces brick of use [8], b) chip of ceramics crown after three-year –old use [9]



Rys. 2. Mikrostruktura powłoki SiO_2 – zdjęcia SEM

Fig. 2. SEM microphotographs of SiO_2 coating

tytanowe z zastosowaniem tradycyjnego piaskowania nie osiąga wartości 25 MPa lub oscyluje w pobliżu tej wartości. Zastosowanie powłoki przejściowej zol-żel powoduje wzrost przyczepności porcelany (wartość średnia 27,98 MPa) o 21,4 % w stosunku do podłoża, przy którym zastosowano piaskowanie przed procesem wypalania. Taki układ połączenia tytan-ceramika wytrzymuje wówczas naprężenia zginające znacznie większe niż wymaganą wartość 25 MPa.

Prace badawcze prowadzone przez autorów [2,5,11] wskazują na to, że warstwy pośrednie zol-żel mogą dostarczyć trwałego połączenia między tytanem a porcelaną, co potwierdza uzyskanie przez nas pozytywnych wyników podczas próby trzypunktowego zginania układu metal-ceramika.

Podczas testów przyczepności, porcelana z próbek bez powłok zol-żel odrywała się niemal natychmiast po uzyskaniu maksymalnej siły gnącej (siły przy której rejestrowano pęknięcie porcelany). Natomiast w przypadku próbek tytanu z powłoką SiO_2 , można było zauważyć jeszcze „trzymanie się” porcelany do

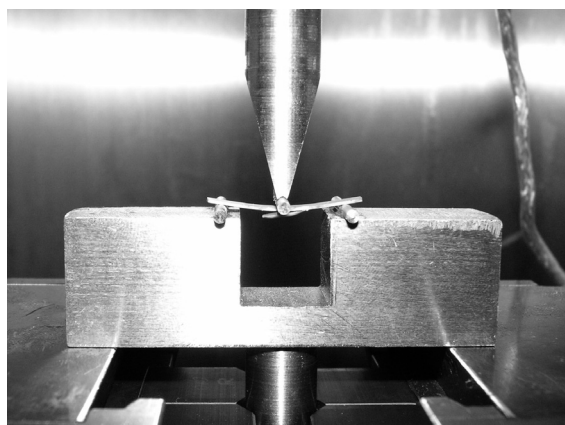
materiału podłoża nawet po znacznym przekroczeniu maksymalnej siły gnącej (rys. 3). Z analizy próbek po testach przyczepności, można zauważyć, że pęknięcie występowało na granicy powłoka SiO_2 – porcelana, co może świadczyć o dobrym przyleganiu warstwy zol-żel do tytanowego podłoża (rys. 4). Według badań Michalika i in. [14] warstwy nanoszone metodą zol-żel na powierzchnię tytanu są powłokami o charakterze dyfuzyjnym, co tłumaczyłoby ich dobrą przyczepność do tytanowego podłoża.

Na podstawie danych literaturowych [15-18] (tabela 2) można stwierdzić, że autorzy badań przyczepności układu tytan-ceramika uzyskali zbliżone wyniki wytrzymałości połączenia tych materiałów. Jednak ich wyniki obarczone są znacznym rozrzutem wartości wytrzymałości na co wskazuje wielkość odchylenia standardowego. Pewne różnice w wynikach mogą wynikać z zastosowania porcelany różnych producentów i dlatego uzasadnionym wydaje się porównywanie wyników przyczepności porcelany tego samego producenta. Yilmaz i in. [18], uzyskali znacz-

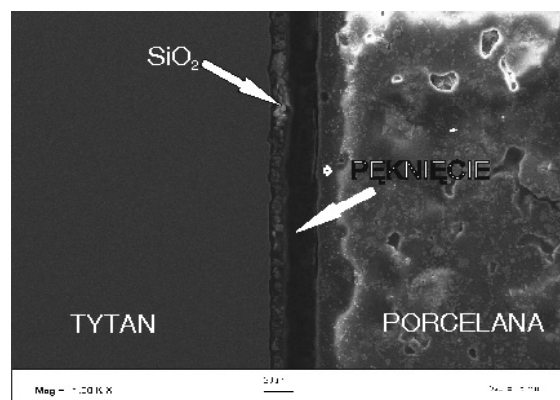
Tab. 1. Wyniki badań przyczepności między tytanem a porcelaną

Tab. 1. Result of bond strength between titanium and porcelain

Nr próbki	Ti/Triceram + piaskowanie		Ti/ SiO_2 /Triceram	
	Siła przy której następuje pęknięcie porcelany [N]	Wytrzymałość połączenia [MPa]	Siła przy której następuje pęknięcie porcelany [N]	Wytrzymałość połączenia [MPa]
1	4,55	23,21	5,42	27,64
2	4,99	25,45	5,53	28,20
3	4,79	24,43	6,02	30,70
4	4,41	22,49	5,56	28,36
5	4,38	22,34	5,81	29,63
6	3,99	20,35	4,79	25,04
Wartość średni	4,52	23,04	5,52	27,98
Odchylenie standardowe	0,35	1,78	0,42	1,60



Rys. 3. Widok zginanej próbki Ti/SiO₂/Triceram
Fig. 3. Image of flexural sample Ti/SiO₂/Triceram



Rys. 4. Mikrostruktura SEM Ti/SiO₂/Triceram po trzypunktowym zginaniu
Fig. 4. Microstructure Ti/SiO₂/Triceram after three-point test

Tab. 2. Literaturowy przegląd badań trzypunktowego zginania układu tytan-ceramika
Tab. 2. Literature overview of three-point bending strength between titanium and ceramics

Literatura	Kombinacja układu tytan-ceramika	Wytrzymałość połączenia [MPa]	Odchylenie standardowe
Garbelini in. [15]	Ti/Vita Titankeramik	30,8	6,2
	Ti/Triceram	26,6	3,1
	Ti/Duceratin	22,7	4,1
Tróia Jr. i in. [16]	Ti/Vita Titankeramik	24,9	2,6
Atsü i in. [17]	Ti/Vita Titankeramik	17,1-20,3	2,1-2,9
	Ti/Ti Bond	16,6-21,6	2,6-5,0
	Ti/Noritake Ti22	24,9-31,8	2,3-5,2
Yilmaz i in. [18]	Ti/Vita Titankeramik	37,1	2,8
Badania własne	Ti/Triceram	23,0	1,7
	Ti/SiO ₂ /Triceram	27,9	1,6

nie wyższą wytrzymałość połączenia (37,1 MPa), ale ich sposób umocowania próbek podczas testów budzi wiele kontrowersji co do trzypunktowego styku, co miało decydujący wpływ na uzyskaną wartość pomiaru. Jednak analizując powyższe wyniki można z całą pewnością stwierdzić, że warstwy zol-żel zwiększają przyczepność porcelany do tytanowego podłoża.

przyczepność dentystycznej porcelany do tytanowego podłoża o ponad 20 %, w stosunku do obecnie wykorzystywanej w laboratoriach protetycznych techniki piaskowania powierzchni tytanu przed procesem napalania. Metoda zol-żel pozwala uzyskiwać stosunkowo cienkie i jednorodne powłoki, które mogą być przydatne w protetyce stomatologicznej.

4. Wnioski

Powłoki SiO₂ nanoszone techniką zol-żel mogą dostarczyć trwałego połączenia między tytanem a porcelaną. Ponadto wpływają na zwiększenie

5. Literatura

- [1] Lautenschlager E.P, Monaghan P.: *Titanium and titanium alloys as dental materials*, *International Dental Journal*, 43, 1993, 245-253.
- [2] Matraszek H., Stoch A., Brożek A., Długoń E., Paluszkiwicz Cz.: *Wykorzystanie metody zol-żel do wzmocnienia w technice dentystycznej i implantoprotetyce*, *Implantoprotetyka*, Nr 4, 2003, 2-5.
- [3] Zinelis S., Tsetekou A., Papadopoulos T.: *Thermal expansion and microstructural analysis of experimental metal-ceramic titanium alloys*, *Journal of Prosthetic Dentistry*, 90, 2003, pp. 332-338.

- [4] Pang I.-Ch., Gilbert J.L., Chai J., Lautenschlager E.P.: *Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium-copper alloy*, Journal of Prosthetic Dentistry, 73, 1995, pp.17-25.
- [5] Matraszek H., Stoch A., Paluszkiwicz Cz., Brożek A., Długoń E.: *Zastosowanie metody zol-żel w praktyce dentystycznej*, Inżynieria Biomateriałów, Nr 23-25, 2002, s. 72-74.
- [6] Setz J., Schwickerath H.: *Aspekty materiałoznawstwa*, w: Koecka B. i in.: *Protetyka stomatologiczna. Korony i mosty*, tłumaczenie Maślanka T., Wydawnictwo Medyczne Urban&Partner Wrocław 2000.
- [7] Walter M., Böning K., Reppel P., *Clinical Performance of machined titanium restorations*, Journal of Dentistry, 22, 1994, p.346.
- [8] Peters S.: *Eliminowanie niepowodzeń*, w: Kerschbaum T.: *Protetyka adhezyjna, Mosty, Zaczepy, Szyny, Licówki*, tłumaczenie Płonka B., Urban&Partner Wrocław 1999.
- [9] Wichman M.: *Korony*, w: Koecka B. i in.: *Protetyka stomatologiczna. Korony i mosty*, tłumaczenie Maślanka T., Wydawnictwo Medyczne Urban&Partner Wrocław 2000.
- [10] Craig R.G., Powers J.M., Wataha J.C., pod redakcją Limanowskiej-Shaw H.: *Materiały stomatologiczne*, Wydawnictwo Medyczne Urban & Partner, Wrocław 2000.
- [11] Surowska B., Bieniaś J., Walczak M., Sangwal K., Stoch A.: *Microstructure and mechanical properties of ceramic coatings on Ti and Ti-based alloy*, Applied Surface Science, 238, 2004, pp. 288-294.
- [12] PN-EN ISO 9693:1999 Metal-ceramic dental restorative systems, 2nd ed. Switzerland, International Organization for Standardization, 1999.
- [13] Mirella E., Cosentino F., Licciulli A., Massaro C.: *Preparation and characterization of titania/hydroxyapatite composite coatings obtained by sol-gel process*, Biomaterials, 22, 2001, pp. 1425-1431.
- [14] Michalik R., Łaskawiec J., Klisch M.: *Powłoki ochronne wytwarzane metodą zol-żel na implantach*, Inżynieria Materiałowa, Nr 5, 2002, s.372-375.
- [15] Garbelini W.J., Henriques G.E.P., Tróia Jr. M., Mesquita M.F., Dezan C.C.: *Evaluation of low-fusing ceramics systems combined with titanium grades II and V by bending test and scanning electron microscopy*, Journal of Applied Oral Science, 11, 2003, 354-360.
- [16] Tróia Jr. M.G., Henriques G.E.P., Nobilo M.A.A., Mesquita M.F.: *The effect of thermal cycling on the bond strength of low-fusing porcelain to commercially pure titanium and titanium-aluminum-vanadium alloy*, Dental Materials 19, 2003, 790-796.
- [17] Atsü S., Berksun S.: *Bond strength of three porcelains to two forms of titanium using two firing atmospheres*, The Journal of Prosthetic Dentistry, 84, 2000, 567-574.
- [18] Yilmaz H., Dinçer C.: *Comparison of the bond compatibility of titanium and an NiCr alloy to dental porcelain*, Journal of Dentistry, 27, 1999,215-222.

Praca wykonana: w ramach projektu badawczego nr 4T08A04523 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 2002/2005 oraz w ramach projektu nr Z/2.06/II/2.6/05/04 – Intensyfikacja Działań Innowacyjnych Regionu poprzez System Stypendiów Doktorskich.

Najserdeczniejsze wyrazy podziękowania dla całego zespołu badawczego AGH pod kierownictwem dr Anny Stoch za nałożenie powłok zol-żel, dla dr Haliny Matraszek z UJ za wypalenie porcelany dentystycznej oraz dla prof. Kazimierza Szabelskiego i zespołu technicznego Katedry Mechaniki Stosowanej Politechniki Lubelskiej za udostępnienie maszyny wytrzymałościowej Zwick Z100 i pomoc okazaną przy realizacji badań.

Mgr inż. Mariusz WALCZAK
Dr hab. Barbara SUROWSKA prof. PL
Dr inż. Jarosław BIENIAŚ

Katedra Inżynierii Materiałowej
Wydział Mechaniczny
Politechnika Lubelska
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin
tel. +48 (81) 5381211, fax +48 (81) 5381214
e-mail: m.walczak@pollub.pl, b.surowska@pollub.pl, j.bienias@pollub.pl
