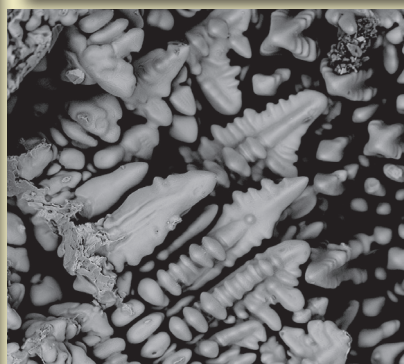
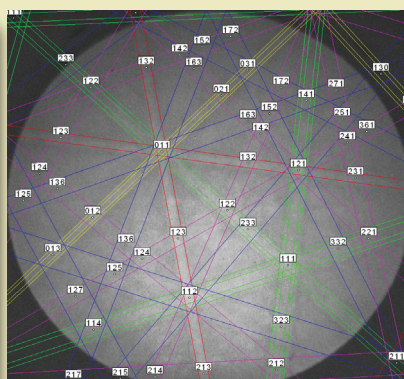
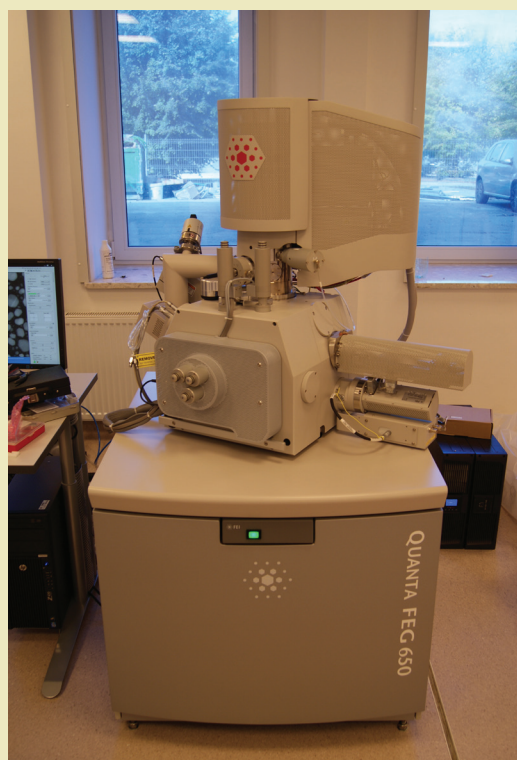


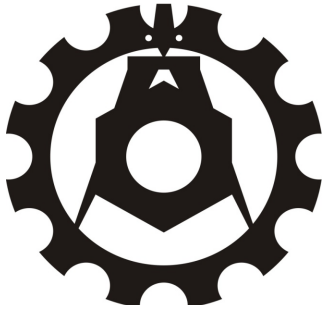
*Mariusz Walczak*

## Wpływ wybranych zabiegów technologicznych na trwałość użytkową układów metal-ceramika stosowanych w protetyce stomatologicznej



Wpływ wybranych zabiegów technologicznych  
na trwałość użytkową układów metal-ceramika  
stosowanych w protetyce stomatologicznej

# Monografie – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska  
Wydział Mechaniczny  
ul. Nadbystrzycka 36  
20-618 LUBLIN

Mariusz Walczak

# Wpływ wybranych zabiegów technologicznych na trwałość użytkową układów metal-ceramika stosowanych w protetyce stomatologicznej



Politechnika Lubelska  
Lublin 2014

Recenzenci:

prof. dr hab. Barbara Surowska, Politechnika Lubelska

prof. nzw. dr hab. inż. Robert Sobiecki, Politechnika Warszawska

Skład i redakcja techniczna: Tomasz Piech

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2014

ISBN: 978-83-7947-085-3

Wydawca: Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin

Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej

Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej

ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

tel. (81) 538-46-59, email: wydawca@pollub.pl

[www.biblioteka.pollub.pl](http://www.biblioteka.pollub.pl)

Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak

[www.agencjatop.pl](http://www.agencjatop.pl)

---

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL [www.bc.pollub.pl](http://www.bc.pollub.pl)

Nakład: 100 egz.

## Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów.....	7
1. Wprowadzenie .....	9
2. Przegląd literatury.....	13
2.1. Stopy metali nieszlachetnych stosowanych w protetyce stomatologicznej.....	13
2.1.1. Tytan i jego stopy .....	13
2.1.2. Stopy niklu .....	22
2.2. Odporność korozyjna i biokompatybilność .....	27
2.3. Połączenie metal-ceramika .....	50
3. Teza, zakres i metodyka pracy .....	73
3.1. Geneza i wybór obszaru badań .....	73
3.2. Cel, teza i zakres pracy .....	78
3.3. Metodyka badań .....	81
4. Wyniki badań i dyskusja .....	89
4.1. Analiza układu wielowarstwowego tytan – warstwa pośrednia – porcelana .....	89
4.2. Wpływ dodatku materiałów wtórnie przetapianych na właściwości mechaniczne i odporność korozyjną stopów Ni-Cr-Mo.....	111
5. Podsumowanie i wnioski .....	143
Literatura.....	149
Streszczenie.....	176
Abstract.....	180



## Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów

### Oznaczenia

- $\alpha$  – w zależności o kontekstu: (1) odmiana alotropowa; (2) współczynnik rozszerzalności cieplnej [ $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]
- $\alpha$ -case – warstwa powierzchniowa o zwiększonej mikrotwardości powstająca podczas odlewania tytanu
- $\beta$  – odmiana alotropowa
- $\gamma_L$  – napięcie powierzchniowe cieczy pomiarowej [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
- $\gamma_L^d$  – składowa dyspersyjna cieczy pomiarowej [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
- $\gamma_L^p$  – składowa polarna cieczy pomiarowej [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
- $\gamma_s$  – swobodna energia powierzchniowa badanego materiału [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
- $\gamma_s^d$  – składowa dyspersyjna badanej powierzchni [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
- $\gamma_s^p$  – składowa polarna badanej powierzchni [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ]
- $\theta$  – kąt zwilżania powierzchni
- $2\theta$  – kąt ugięcia promieniowania na płaszczyźnie (hkl)
- $\tau_b$  – wytrzymałość połączenia metal-ceramika określana w statycznej próbie trzypunktowego zginania [ $\text{MPa}$ ]
- CI – współczynnik zaufania (ang. *confidence index*) świadczący o prawidłowości rozwiązania dyfrakcji podczas analiz metodą dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych
- $E_{corr}$  – potencjał korozji [ $\text{V}$ ]
- $E_{ocp}$  – potencjał obwodu otwartego (ang. *open circuit potential*) [ $\text{V}$ ]
- $F_{fail}$  – wartość siły powodującą utratę połączenia metal-ceramika [ $\text{N}$ ]
- G – szybkość uwalniania energii odkształcenia [ $\text{J}/\text{m}^2$ ]
- $HV_{IT}$  – twardość instrumentalna wyznaczona w oparciu o metodę Oliver'a & Pharr'a i przeliczona na skalę Vickersa
- $i_{corr}$  – gęstość prądu korozji [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ]
- k – współczynnik wyrażający zależność grubości metalowej próbki i modułu Younga
- K – współczynnik określający miarę zużycia [ $\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ ]
- pH – wskaźnik kwasowości
- Ra – średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości od linii średniej
- $R_{pol}$  – opór polaryzacji [ $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]
- Rt – całkowita wysokość profilu chropowatości
- Rz – największa wysokość profilu chropowatości
- TNTZ – stopy tytanu Ti-Nb-Ta-Zr



## Skróty

- ADA – Amerykańskie Stowarzyszenie Stomatologiczne (ang. *American Dental Association*)
- AFAP – parametr określający procentowy obszar powierzchni przylegającej porcelany po próbie dwuosioowego zginania (z ang. *area fraction of adherent porcelain*)
- CVD – chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. *chemical vapour deposition*)
- DLC – diamentopodobny węgiel (ang. *Diamond Like Carbon*)
- EBS – dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych (ang. *electron backscatter diffraction*)
- EDS – spektrometria z dyspersją energii (ang. *energy dispersive X-ray spectroscopy*)
- EIS – elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. *electrochemical impedance spectroscopy*)
- ICP-MS – spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ang. *inductively coupled – mass spectrometric*)
- NEK – nasycona elektroda kalomelowa
- PVD – fizyczne osadzanie z fazy gazowej (ang. *physical vapour deposition*)
- SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *scanning electron microscopy*)
- UV-A – promieniowanie ultrafioletowe o długości fali 315÷400 nm
- UV-B – promieniowanie ultrafioletowe o długości fali 280÷315 nm
- XRD – dyfraktometria rentgenowska (ang. *X-ray diffraction*)

## Oznaczenia próbek

- Ti/110 – tytan poddany jedynie piaskowaniu ziarnem 110  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  przed procesem napalania porcelany
- Ti/250 – tytan poddany jedynie piaskowaniu ziarnem 250  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  przed procesem napalania porcelany
- Ti/110/Au – tytan oprócz piaskowania ziarnem 110  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  pokryty warstwą pośrednią Au przed procesem napalania porcelany
- Ti/250/Au – tytan oprócz piaskowania ziarnem 250  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  pokryty warstwą pośrednią Au przed procesem napalania porcelany
- C1 – stop Remanium CS+ (NiCrMo) odlany ze 100% nowego fabrycznie materiału (grupa kontrolna)
- C2 – stop Remanium CS+ (NiCrMo) odlany ze 50% nowego fabrycznie materiału i 50% materiału z przetopu wtórnego raz przetopionego
- C3 – stop Remanium CS+ (NiCrMo) odlany ze 50% nowego fabrycznie materiału i 50% materiału z przetopu wtórnego dwa razy przetopionego

## 1. Wprowadzenie

W protetyce stomatologicznej stosowane są na szeroką skalę materiały metalowe i niemetalowe. W grupie materiałów metalowych zastosowanie znajdują stopy metali szlachetnych i nieszlachetnych. W stomatologii do najbardziej popularnych metali nieszlachetnych należą stopy CoCrMo oraz stopy NiCr. Swoją ugruntowaną pozycję w protetyce stopy NiCr zawdzięczają głównie niskim kosztom i prostocie przetwarzania oraz łatwości licowania (powlekania) ceramiką stomatologiczną. Ponadto dentystryczne stopy niklu przeznaczone do napalania ceramiki, m. in. ze względu na dobre dopasowanie współczynników rozszerzalności cieplnej metalu i ceramiki [1] wykazują trwałe połączenie z ceramiką dentystryczną, charakteryzujące się wysokimi wartościami przyczepności układu metal-ceramika osiąganymi w testach wytrzymałościowych [2,3,4].

Pomimo wysokiej odporności na korozję stopów CoCr, zwiększone stężenie jonów metali jest często obserwowane w krwi, moczu oraz w okolicy tkanek ciała pacjentów z kobaltowymi biomateriałami. Potencjalne skutki i konsekwencje uwalniania pierwiastków stopowych Co, Cr i Ni w niektórych przypadkach objawiają się zróżnicowaną niepożądaną reakcją komórek, a nawet uszkodzeniami DNA [5,6,7]. Natomiast stopy NiCr są jednymi z najbardziej szkodliwych stopów dentystrycznych z powodu wydzielania alergizujących jonów  $Ni^{2+}$  oraz trujących jonów  $Cr^{3+}$ . Jednakże są one używane bardzo często z uwagi na niską cenę [8,9]. Aktualnie w protetyce istnieje tendencja do zastępowania stopów bogatych w nikiel, – tytanem.

Zapotrzebowanie na metalowe aparaty protetyczne trwale licowane ceramiką przyczynia się do poszukiwania nowej generacji biomateriałów, posiadających przede wszystkim bardzo dobrą biotolerancję, wysoką odporność korozyjną i wytrzymałość mechaniczną, a przy tym dostateczną trwałość kosmetyczną.

Tytan i stopy tytanu dobrze spełniają wymogi stawiane metalowym aparatom protetycznym z uwagi na wysoką biotolerancję w środowisku jamy ustnej, odpowiednie właściwości mechaniczne i wysoką odporność na korozję w środowisku tkanek i płynów ustrojowych, zdecydowanie przewyższając pod tym względem stopy NiCr czy CoCrMo. Zastosowanie tytanu ciągle wzrasta, co jest wynikiem pozytywnych rezultatów uzyskiwanych w leczeniu schorzeń i urazów jamy ustnej

## Wprowadzenie

a także braków w uzębieniu. Jednakże, wykonywanie tytanowych aparatów protetycznych pokrywanych porcelaną obecnie w skali laboratoryjnej jest procesem trudnym ze względu na różnice w charakterze wiązań chemicznych cechujących obydwie materiały oraz różne właściwości fizyczne. Dodatkowo wysoka skłonność do utleniania uważana jest za główną przyczynę słabego połączenia metalu z porcelaną dentystyczną.

W raportach badań [1,2,3,4] porównuje się często stopy NiCr w zestawieniu z tytanem i jego stopami. Ponieważ stopy niklu łatwo się przetapia i licuje ceramiką to protetycy bardzo chętnie sięgają po tego typu materiały. Niestety duży odsetek pacjentów uczulonych jest na nikiel, – blisko 13% populacji społeczeństwa. Dlatego też, poszukuje się takich rozwiązań w protetyce, aby przy użyciu biozgodnego tytanu uzyskać zbliżoną wysoką wytrzymałość układu metal-ceramika, porównywalną dla stopów o osnowie niklu.

Do dziś nie uzyskano w pełni zadowalającej wysokiej wytrzymałości mechanicznej tytanowych aparatów protetycznych trwale licowanych ceramiką dentystyczną (porcelaną) i dlatego nadal prowadzone są badania w tym temacie.

Połączenie porcelany z metalowym podłożem zachodzi dzięki formowaniu się warstwy tlenków podczas procesu wypalania porcelany. Grubość warstwy zależy od temperatury procesu. Problemem jest zdefiniowanie i uzyskanie optymalnej grubości tlenków, gwarantującej wysoką adhezję i trwałość użytkową takiego aparatu protetycznego. Badania wskazują, że w przypadku zbyt cienkiej warstwy utrata adhezji następuje na granicy fazowej tlenek-porcelana natomiast zbyt gruba warstwa może doprowadzić do uszkodzenia połączenia tytan-porcelana w obrębie warstwy tlenków [10].

Na etapie przygotowania powierzchni stosuje się obróbkę strumieniowo-ścierną (tradycyjne piaskowanie), co nie zapewnia trwałego połączenia tytanu z porcelaną [11,12]. Pomimo tego, że metoda ta obecnie jest w powszechnym użyciu, w praktyce obserwuje się częste przypadki odprysnięcia ceramiki od powierzchni struktury metalowej. W przypadku stopów tytanu pod tym względem badania kliniczne [13] wykazują 16 % niepowodzeń już po trzyletnim użytkowaniu. Uszkodzenie warstwy porcelany (utrata adhezji) jest poważnym problemem klinicznym, ponieważ prowadzi do dużego defektu estetycznego i dyskomfortu użytkownika. Często konieczna bywa wymiana całego uzupełnienia, co generuje koszty i stwarza dodatkowy dyskomfort dla pacjenta.

Niedostateczna trwałość użytkowa i kosmetyczna aparatów protetycznych może stać się przyczyną poważnych utrudnień w życiu zawodowym i osobistym. Problemy związane z niewydolnością zucia mogą utrudniać życie codzienne i kontakty towarzyskie oraz zaburzać czynności mowy, co w konsekwencji przekłada się na zły stan samopoczucia takich osób [14].

Obecnie trwają poszukiwania nowych metod mających na celu podwyższenie jakości wiązania metal-ceramika. W literaturze znane są przypadki podwyższania

## *Wprowadzenie*

trwałości tytanowych biomateriałów poprzez zastosowanie trawienia za pomocą kwasów, zasad oraz ich soli, napalania nowych rodzajów niskotopliwej porcelany w warunkach próżniowych lub w atmosferze argonu czy nanoszenia tlenkowych warstw pośrednich metodą zol-żel. Jednak metody te nie okazały się do końca skuteczne, są w trakcie badań lub nie znalazły powszechnego zastosowania w pracowniach protetycznych.

Jedną z nowych i obiecujących propozycji wydaje się zastosowanie warstw pośrednich ze złota. Dane literaturowe [15,16,17,18] wskazują na wzrost wytrzymałości połączenia układu tytan-porcelana stomatologiczna przy zastosowaniu warstw pośrednich charakteryzujących się wysoką zawartością złota. Ponadto autorzy tych prac wskazują na pozytywne właściwości powłok ze złota zwiększające wytrzymałość tytanowych implantów licowanych porcelaną. Powyższy fakt uzasadnia celowość podjęcia badań w tym temacie. W ramach przedstawianej pracy podjęto próbę ulepszenia połączenia układu tytan-ceramika poprzez przez wytworzenie układu wielowarstwowego złożonego z wewnętrznej warstwy ze złota napyłanej jonowo i warstwy zewnętrznej z porcelany stomatologicznej tak, aby uzyskać trwałe połączenie.

Dodatkowym problemem przy projektowaniu procesu licowania są różnice w składzie stopów. We współczesnych pracowniach elementy protetyczne wykonywane są często z udziałem materiału z recyklingu (wtórnie przetapianego). Taka praktyka, mimo że niezalecana przez producentów jest sposobem na obniżenie kosztów [19]. W połączeniu z ciągle rosnącymi kosztami leczenia protetycznego i procesem starzenia się społeczeństwa [20], badania procesów wykorzystania materiałów wtórnie przetapianych w istocie swojej łączą zagadnienia inżynierii materiałowej z zagadnieniami klinicznymi z obszaru medycyny.

Pozostałości powstałe w procesie odlewania szkieletów np. z kanałów wlewowych, ze stożków odlewniczych oraz wytopy wadliwie wykonane np. z niedolewaniami, rzadziznami i pęknięciami stanowią „złom” protetyczny. W protetyce często wykorzystuje się ten złom, jako część wsadu do przetopu [21,22]. W jamie ustnej podczas procesu żucia występuje zróżnicowany stan obciążeń [23,24,25]. Stan ten powoduje różny stopień koncentracji naprężeń w twardych tkankach zęba i uzupełnieniach protetycznych, co może skutkować uszkodzeniem elementów mocujących protezy lub odprysnięciem fazy ceramicznej z aparatów protetycznych trwale licowanych porcelaną dentystyczną [13,26].

Dane literaturowe wskazują, że właściwości stopów z udziałem materiału z recyklingu mogą różnić się od stopów nowych. Dotyczy to zarówno stopów nieszlachetnych jak i szlachetnych. Obserwowane zmiany właściwości mechanicznych dotyczą głównie wytrzymałości mechanicznej i twardości, obserwowano również zmiany, co do odporności na korozję. Niektórzy uważają, iż zmiany odporności korozyjnej po kolejnych przetopieniach można pominąć, ponieważ nie są one zbyt istotne [27,28,29]. Pewne prace natomiast uwypuklają ten problem, sygnalizując

## *Wprowadzenie*

pogorszenie się właściwości korozyjnych wywołanych kolejnymi przetopieniami [30]. Są również ośrodki badawcze, które twierdzą, iż wtórne przetopy nie mają istotnego wpływu na właściwości mechaniczne wytworzonych odlewów [31].

Zagadnienie to jest o tyle powszechne i istotne, że podejmowano już badania właściwości biomateriałów NiCr przetopionych wtórnie. Natomiast na tyle mało zbadane, iż wciąż nie ma jednoznacznej odpowiedzi; co do bezpieczeństwa użytkowania i trwałości uzyskanych w ten sposób aparatów protetycznych licowanych ceramiką oraz czy powtórnie przetapiane stopy NiCr w połączeniu z ceramiką nadal charakteryzują się wysoką przyczepnością przewyższającą układy tytan-ceramika.

Zainteresowanie tematyką przetopów w protetyce stomatologicznej związane jest z faktem, iż dane literaturowe dowodzą, że temat ten nie został wyczerpany a zagadnienie to z pewnością warte jest dalszego poznania i kolejnych badań, ze względu na obserwowane różnice w trwałości wytwarzanych elementów protetycznych uzyskanych z wielokrotnych przetopów trwale licowanych porcelaną.

## 2. Przegląd literatury

### 2.1. Stopy metali nieszlachetnych stosowanych w protetyce stomatologicznej

#### 2.1.1. Tytan i jego stopy

Pomimo faktu, że protetyka w przeważającym stopniu oparta jest na stopach kobaltu i niklu, to obserwuje się w ostatnich latach coraz większe zainteresowanie stopami tytanu [32].

Czysty technicznie tytan oraz stopy tytanu są najbardziej atrakcyjnymi materiałami metalowymi do zastosowań biomedycznych, ze względu na kombinację dobrych właściwości mechanicznych z wysoką odpornością na korozję w płynach ustrojowych [33].

Klasyfikacja stopów tytanu oparta jest przede wszystkim na kryterium strukturalnym. Stopy tytanu w zależności od struktury można podzielić na jednofazowe  $\alpha$  lub  $\beta$  oraz dwufazowe  $\alpha+\beta$ . Pierwiastki stopowe takie jak Fe, Cr, Al tworzą roztwory stałe w tytanie, zwiększając jego wytrzymałość mechaniczną oraz zmieniają temperaturę przemiany alotropowej. Aluminium dodatkowo zmniejsza ciężar właściwy, polepsza obrabialność i obniża plastyczność materiału. Grupa pierwiastków międzywęzłowych takich jak O, N, czy C stabilizuje fazę  $\alpha$ . Natomiast Mo, Nb i V stabilizują fazę  $\beta$  i obniżają temperaturę przemiany fazowej [34].

Przez długi okres czasu stop Ti-6Al-4V był głównym stopem tytanu do zastosowań biomedycznych. Czysty technicznie tytan, stop Ti-6Al-4V oraz Ti-6Al-4V ELI (ang. Extra Low Interstitial) zostały w zasadzie przeznaczone na materiały konstrukcyjne, chociaż są używane do chwili obecnej na szeroką skalę, jako reprezentatywne stopy tytanu na materiały do implantów. Jednakże stworzono nowe typy stopów takie jak Ti-6Al-7Nb [35] oraz Ti-5Al-2,5Fe [36] z uwagi na problem toksyczności pierwiastków zawartych w stopie Ti-6Al-4V oraz konieczność osiągnięcia optymalnych charakterystyk wytrzymałościowych.

Ponadto stworzono [33] stopy  $\alpha+\beta$  nie zawierające V oraz Al złożone z pierwiastków nietoksycznych jak Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd oraz Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0,2Pd. Obecnie pożądaną są stopy o niskim module Younga, ponieważ

### Przegląd literatury

wartości modułu stopów muszą być bardziej zbliżone do modułów kości. Dlatego też powstały stopy typu  $\beta$ , nad którymi ciągle prowadzone są prace rozwojowe [37]. Stopy te mogą osiągnąć wyższą wytrzymałość oraz odporność na pękanie w porównaniu ze stopami dwufazowymi  $\alpha+\beta$ . Składają się one z pierwiastków nietoksycznych takich jak Nb, Ta, Zr itd.

Czysty technicznie tytan oraz stopy typu Ti-6Al-4V są również głównymi materiałami stosowanymi komercyjnie do wykonywania implantów w stomatologii. Stopy tytanu na materiały do implantów stomatologicznych są takie same jak w przypadku materiałów na implanty chirurgiczne [33]. Stopy przeznaczone do innego wykorzystania w stomatologii na takie elementy jak korony, mosty i klamry posiadają nieco inny skład w porównaniu ze stopami przeznaczonymi na implanty chirurgiczne z wyjątkiem Ti-6Al-4V oraz Ti-6Al-7Nb zgodnie z wykazem w tabeli 2.1 [33,38].

**Tabela 2.1.** Dentystyczne stopy tytanu i ich mechaniczne właściwości wg [33,38]

Stop	Proces	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Granica plastyczności [MPa]	Wydłużenie [%]	Twardość HV
Ti-20Cr-0,2Si	odlewanie	874	669	6	318
Ti-25Pd-5Cr	odlewanie	880	659	5	261
Ti-13Cu-4,5Ni	odlewanie	703	-	2,1	-
Ti-6Al-4V	odlewanie	976	847	5,1	-
Ti-6Al-4V	obr. plastyczna	954	729	10	346
Ti-6Al-7Nb	odlewanie	933	817	7,1	-
Ti-Ni	odlewanie	470	-	8	190

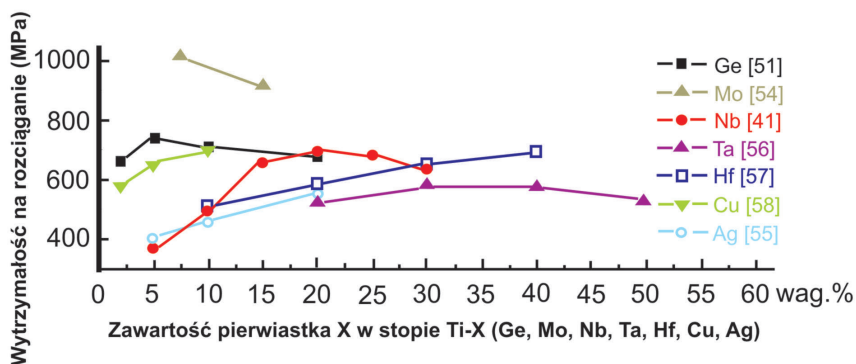
Niinomi i współ. [39] prowadził badania nowych stopów typu  $\beta$  takich jak Ti-29Nb-13Zr-2Cr, Ti-29Nb-15Zr-1,5Fe, Ti-29Nb-10Zr-0,5Si, Ti-29Nb-10Zr-0,5Cr-0,5Fe i Ti-29Nb-18Zr-2Cr-0,5Si do zastosowań stomatologicznych. Stopy te zaprojektowano w oparciu o stop Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (często stosowany skrót w literaturze TNTZ) do zastosowań biomedycznych. W badaniach tych, ze względu na wysoką temperaturę topnienia, dodatek Ta zastąpiono innymi pierwiastkami stabilizującymi fazę  $\beta$ , takimi jak Cr, Fe i Si, aby obniżyć temperaturę topnienia stopu. Temperatura topnienia nowo zaprojektowanych stopów w porównaniu do Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr była niższa o 323÷643 °C. Natomiast wytrzymałość i plastyczność odlewanych stopów Ti-29Nb-13Zr-2Cr, Ti-29Nb-15Zr-1,5Fe i Ti-29Nb-10Zr-0,5Cr-0,5Fe była porównywalna do TNTZ.

Oprócz już dość popularnych i opracowanych w latach dziewięćdziesiątych znormalizowanych stopów Ti-13Nb-13Zr (ASTM F1713-1996) i Ti-12Mo-6Zr-2Fe (ASTM F1813-1997), w ostatnich latach zostały opracowane poprzez dobór

odpowiednich biokompatybilnych składników stopowych dwuskładnikowe stopy Ti-X, takie jak: Ti-Mo [40], Ti-Nb [41], Ti-Ta [42], Ti-Zr [43], Ti-Hf [44], Ti-Sn [45], Ti-Pd [46], Ti-Au [47], Ti-Ag [48], Ti-Cu [49], Ti-Cr [50] oraz Ti-Ge [51]. Wiele z tych stopów binarnych przewyższa właściwościami mechanicznymi podstawowe stopy Ti powszechnie stosowane w stomatologii, gdyż posiadają one lepsze charakterystyki wytrzymałościowe i tribologiczne oraz wyższą twardość [51,52,53].

Na rys. 2.1 przedstawiono wpływ wybranych pierwiastków stopowych na wytrzymałość stopów dwuskładnikowych Ti-X. Stwierdzono, że stop Ti-Mo ma największą wytrzymałość spośród siedmiu wybranych stopów Ti-X [54]. Niewielkie dodatki Ag, Nb, Ta lub Hf mają bardzo mały wpływ wzmacniający. Nawet dodanie tych pierwiastków do 30% wag. podnosi wytrzymałość na rozciąganie tylko do ok. 600 MPa lub nieco powyżej [41,55,56,57]. Skuteczne wydaje się dodanie Ge ok 5% wag. Daje to o wiele lepsze rezultaty niż w przypadku pierwiastków Ag, Nb, Ta czy Hf. Taka sytuacja może być wywołana różnymi mechanizmami wzmacniającymi, np. w przypadku stopów Ti z Nb, Ta lub Hf dodatki te działają jak izomorficzny stabilizator fazy beta, natomiast w przypadku stopów z Ge lub Cu tworzą się eutektoidalne fazy  $Ti_5Ge_3$  lub  $Ti_2Cu$  [51,52].

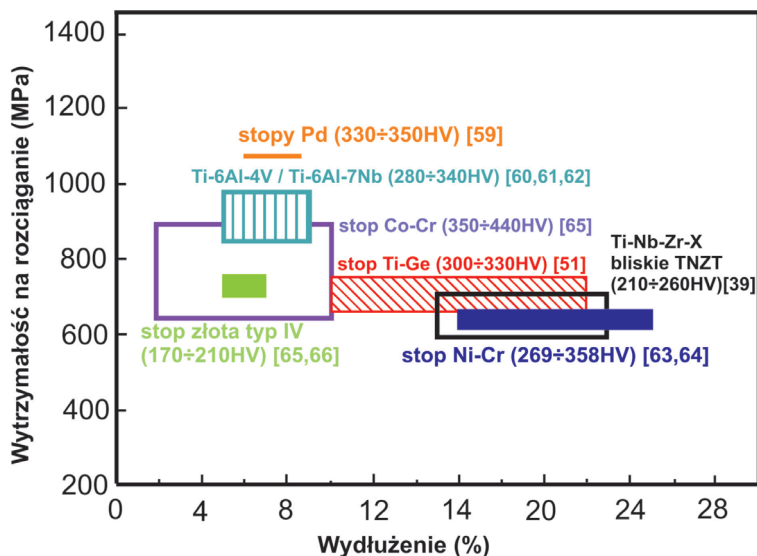
Według Lin i współ. [51] zastosowanie dodatku Ge w przypadku stopów Ti-Ge powoduje obniżenie temperatury topnienia stopu tytanu, co sprzyja procedurom odlewania stosowanym w gabinetach protetycznych. Ponadto gęstość Ge wynosi tylko  $5,32 \text{ g/cm}^3$  i jest o wiele niższa niż w przypadku najczęściej stosowanych pierwiastków stopowych (Mo, Nb, Ta, Zr, Hf, Pd, Sn, Au, Ag, Cu, Cr, itp.). Pozwala to na wykonywanie bardzo lekkich protez lub mostów protetycznych, które zmniejszą nacisk odlewów na kości wyrostka zębodołowego i pozostałych zębów. Ma to szczególne znaczenie w przypadku długotrwałych rehabilitacji górnej szczęki [51].



Rys. 2.1. Wpływ wybranych pierwiastków stopowych na wytrzymałość na rozciąganie dwuskładnikowych stopów Ti-X wg [51]



## Przegląd literatury



Rys. 2.2. Zestawienie parametrów wytrzymałości na rozciąganie w funkcji wydłużenia odlewanych stopów Ti na tle wybranych materiałów dentystycznych wg [51]

Na rys. 2.2 przedstawiono porównanie wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia odlewanych stopów Ti na tle innych stosowanych klinicznie materiałów dentystycznych. Można zauważyć, że wytrzymałość na rozciąganie stopów Ti-Ge w zakresie od 660 MPa do 750 MPa, jest niższa niż w przypadku stopów o wysokiej zawartości Pd [59], ale też standardowych popularnych stopów Ti6-Al4-V oraz Ti-6Al-7Nb [60,61,62], lecz zbliżona do stopów Ti-Nb-Zr-X [39] oraz stopów NiCr [63,64]. Ponadto można zauważyć, że wytrzymałość na rozciąganie stopów złota (typu IV) [65,66] i CoCr [65] jest porównywalna z nowymi dwuskładnikowymi stopami Ti-Ge, podczas gdy jednak większe wydłużenie obserwuje się dla stopu Ti-Ge (max. 22%) [51].

Pomimo stosowanych przy produkcji tytanowych biomateriałów technologii elektroiskrowych [67,68], technik CAD-CAM [69] oraz metalurgii proszków [70,71], tytan i jego stopy przeznaczone do wytwarzania elementów protetycznych na ogół najczęściej poddaje się procesowi odlewania [72,73,74]. Ze względu na dużą reaktywność tytanu, w procesie wytwarzania tytanu wymagana jest atmosfera ochronna lub próżnia. Chociaż obecna technologia umożliwia wykonanie precyzyjnych odlewów tytanowych to proces ten jest nadal trudny i złożony, wymagający specjalnych urządzeń, innych niż w przypadku odlewów powszechnie stosowanych metali nieszlachetnych używanych w stomatologii [32], co znacznie podnosi koszty uzyskania końcowego aparatu protetycznego.

Aktualnie istnieją dwie metody używane do topienia tytanu: topienie argowo-łukowe przy użyciu nieużywalnej elektrody wolframowej oraz topienie

### Przegląd literatury

indukcyjne wysokiej częstotliwości [72, 73]. Nadal występują liczne trudności w odlewaniu tytanu z uwagi na jego wysoką zdolność do reakcji w wysokich temperaturach, łatwość utleniania oraz zdolność do reakcji z tyglami ogniotrwałymi oraz komponentami formy [74].

Powstawanie tlenków podczas procesu odlewania tytanu zwiększa jego twardość oraz kruchość. Inne zanieczyszczenia mogą powodować niejednorodną mikrostrukturę, co zwiększa podatność na korozję lub zmniejsza biokompatybilność tytanu. Powstawanie twardych kruchych warstw w trakcie reakcji prowadzi do zanieczyszczonej powierzchni odlewu [75], który może wykazywać zwiększoną mikrotwardość [76] oraz chropowatość powierzchni, co jest zjawiskiem niepożądanym w protetyce stomatologicznej [77].

Cały proces odlewania metodą wytapianych modeli („odlewanie metodą traconego wosku”) posiada zaletę polegającą na odtwarzaniu skomplikowanych kształtów przy niskich kosztach, przy czym istnieje łatwość zmiany skali, czyli przechodzenia z pojedynczej pozycji do dużej liczby identycznych pozycji; jednakże mogą wystąpić pewne wady w wyrobach finalnych otrzymanych w procesie odlewania metodą wytapianych modeli, takie jak porowatość, skurcz oraz zanieczyszczenia spowodowane wzajemnym oddziaływaniem między formą a odlewem [78].

Stopiony tytan reaguje z pierwiastkami zawartymi w masie osłaniającej i na powierzchni zewnętrznej tytanu mogą pojawić się takie pierwiastki, których nie było w chemicznym składzie tytanu przed odlewaniem. Tlen uwalniany z tlenków ulega dyfuzji w głąb powierzchni tytanowych odlewów w wyniku, czego powstaje silnie utwardzona warstwa. Ta zanieczyszczona strefa jest niepożądana, ponieważ obniża jakość powierzchni odlewów [79]. Twardość tej warstwy bogatej w tlen, znanej pod nazwą „ $\alpha$ -case”, wykazuje zwiększoną mikrotwardość. Według badań Niinomi i współ. [39] twardość tej warstwy dla stopów  $\beta$  (bliskich TNZT) waha się w granicach 400÷560 HV. Faza „ $\alpha$ -case” wzbogacona może być w pierwiastki obce typu tlen, magnez, krzem, fosfor o grubości nawet do 300  $\mu\text{m}$ . W celu zmniejszenia warstwy  $\alpha$  opracowano osłaniającą masę kwarcową, zawierającą tlenki metali (tzw. tlenki refrakcyjne), charakteryzujące się małą zdolnością łączenia w stosunku do tytanu [80]. Dlatego stosuje się powłoki z tlenku aluminium, tlenku magnezu, tlenku cyrkonu oraz tlenku itru powodujące znaczną redukcję szkodliwej fazy „ $\alpha$ -case”. Te osłaniające masy w połączeniu z temperaturą mufla, wynoszącą około 450 °C, umożliwiają wyraźne zmniejszenie fazy  $\alpha$ .

Autorzy prac [81,82,83] uważają, że bogata w tlen faza „ $\alpha$ -case” zmienia właściwości powierzchniowe tytanu powodując utratę plastyczności (ciągliwości) i obniżenie wytrzymałości zmęczeniowej materiału. Natomiast według Cai i współ. [84] ta krucha powierzchniowa warstwa dodatkowo uniemożliwia powstawanie silnego połączenia pomiędzy tytanem, a ceramiką stomatologiczną. Istnieje grupa badaczy [80,81,85], która twierdzi, że całkowite jej uniknięcie na obecnym poziomie technologicznym jest niemożliwe. Nawet konwencjonalna obróbka stru-

### Przegląd literatury

mieniowo-ścierna (piaskowanie) stosowane w gabinetach protetycznych przed napalaniem niskotopliwej porcelany dentystycznej zmniejsza jedynie jej grubość, ale nie likwiduje całkowicie problemu jej występowania [81].

Fosforanowe masy osłaniające na bazie krzemionki są powszechnie używane do odlewania tytanu metodą wytapianych modeli oraz podstawowych stopów metali w stomatologii. Zdolność do reakcji między tytanem a fosforanowymi masami osłaniającymi na bazie krzemionki mogłaby zostać zredukowana przy użyciu masy osłaniającej na bazie MgO, gdzie krzemionka jest zastąpiona przez MgO oraz ZrO<sub>2</sub>, o mniejszej zdolności do reakcji ze stopionym tytanem aniżeli krzemionka. Problemem w przypadku mas osłaniających jest to, że ich współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz właściwości mechaniczne są mniej dostosowane do tych parametrów tytanu aniżeli masy na bazie krzemionki [74].

Cyrkon jak również itr z uwagi na swoją ogniotrwałość i obojętność chemiczną zostały poddane intensywnym badaniom [81,86] jako materiały do powlekania wzorca woskowego oraz ceramiczne materiały do powlekania tygli. Tygłe ogniotrwałe z powłoką powstałą w wyniku nakładania koloidalnych typów gęstwy (zawiesiny) krzemionkowej z Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – wydają się być rozwiązaniem najbardziej efektywnym, stabilnym oraz najmniej kosztownym [74]. W celu uniknięcia przedwczesnego żelowania tych gęstw a następnie powstawania niejednorodnych powłok o niskiej jakości, zaproponowano gęstwę zawierającą źródła jonów hydroksylowych [86]. Ponadto te rodzaje gęstwy zawierające jony hydroksylowe OH<sup>-</sup> muszą zostać poddane stabilizacji przy użyciu zasad, ich pH musi być wyższe od 10,2 po 6 dniach.

Smeacetto i współ. [74] przeprowadzili badania celem opracowania nowej gęstwy Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – na bazie krzemionki koloidalnej, którą można byłoby wykorzystać zarówno jako ochronę tygli ogniotrwałych mullitowych jak i na powłoki wzorców woskowych (w celu zmodyfikowania powierzchni formy bezpośrednio stykającej się z ciekłym tytanem) aby uniknąć reagowania tytanu w trakcie odlewania. Ta nowa gęstwa jest stabilna w zakresie żelowania i może być używana przez długi okres czasu bez konieczności stabilizacji pH. W celu zbadania skuteczności ochrony powłoki wzorca woskowego wykonanej z nowej gęstwy Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, przeprowadzono szczegółowe badania odlewów tytanowych otrzymanych z 4 różnych mas osłaniających (jednej na bazie krzemionki, jednej na bazie ZrSiO<sub>4</sub> – oraz dwóch na bazie MgO). Wykazano, że proponowana powłoka ceramiczna na bazie tlenku itru stanowi skuteczną ochronę dla odlewów z tytanu przed zanieczyszczeniem oraz utlenianiem. Warstwy „α-case” nie stwierdzono w odlewach z tytanu otrzymanych przy użyciu wzorców woskowych z powłoką na bazie itru z masami na bazie cyrkonu lub krzemionki.

Wysoka zdolność tytanu do reakcji z tlenem, azotem oraz wodorem a także węglem, wymaga specjalistycznych urządzeń odlewniczych zasilanych helem albo argonem [87], co znacznie zwiększa koszty przetwarzania [83]. Istnieją liczne metody obniżenia kosztów takiego procesu, do których należy rozcieńczanie

## Przegląd literatury

specjalną cieczą, którą należy wymieszać z masą osłaniającą [88], używając próżni podczas procesu odlewania zamiast gazów szlachetnych [89], z wykorzystaniem tanich składników stopowych [90] oraz metod ponownego przetapiania [91].

Złom wykorzystywany do ponownych przetopień, używany w procesach technologicznych w protetyce stomatologicznej jest bardzo czysty z uwagi na fakt, że topienie tego metalu ma miejsce w warunkach kontrolowanych oraz nie wymaga procesu chemicznego [92]. Dane literaturowe wskazują, że w dziedzinie stomatologii ponowne wykorzystanie stopów wydaje się obiecujące w przypadku stopów NiCr oraz CoCr [93], a także stopów na bazie złota [94]. Niestety, według danych Bauer'a i współ. [92], brak jest szerszych opracowań literaturowych dotyczących oceny efektów wykorzystania złomu tytanowego w dziedzinie stomatologii.

Z uwagi na duże zainteresowanie tematyką przetopień przeprowadzono wiele badań szczególnie dotyczących kosztownych stopów palladu [95,96]. Pallad charakteryzuje się wysoką zdolnością do reakcji z wodorem w wysokich temperaturach [96,97] a ponadto niektóre z pierwiastków o niskich temperaturach odlewania (Fe, Sn, In oraz Zn) mogą parować w trakcie procesów odlewania.

Chociaż tytan technicznie czysty nie zawiera pierwiastków o niskich temperaturach odlewania w związku, z czym nie ma wady polegającej na stracie ważnych komponentów podczas procedury przetapiania, czysty technicznie tytan posiada nadzwyczaj wysoką zdolność do reakcji w wysokich temperaturach z pierwiastkami występującymi w środowisku ( $O_2$ ,  $N_2$  oraz  $H_2$ ) a także w masie osłaniającej [97]. Tlen oraz azot rozpuszczają się tworząc międzywęzłowy roztwór stały, co powoduje zmiany sieci oraz zmiany w twardości i kruchości [83]. Ponieważ ilość zanieczyszczeń najprawdopodobniej wzrasta w grupie przetapianej, wyjaśnia to wzrost wytrzymałości na rozciąganie, granicy proporcjonalności oraz twardości, w związku z czym zaobserwowano zmniejszenie wydłużenia w tej grupie [98]. Zgodnie z opracowaniem [91] niewielki ale istotny spadek (99,9–99,5%) poziomu koncentracji tytanu występuje w stanie po przetopieniu zmieniając względny udział innych pierwiastków. Stąd też, Peraire i współ. [91] zaznaczają o ile w przypadku metali szlachetnych i stopów NiCr ponowne przetapianie się sprawdza, to w przypadku tytanu sugerują, aby nie stosować procedur ponownego przetapiania.

Badania Wang'a i Fenton'a [99] wykazały, że niewielkie zmiany zawartości Fe oraz O dla różnych gatunków tytanu technicznie czystego są wystarczające dla spowodowania znaczących zmian w parametrach wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia materiału, co wykazuje wysoką wrażliwość tytanu technicznie czystego na obecność zanieczyszczeń. Innym źródłem zanieczyszczenia jest masa osłaniająca, która może stanowić źródło takich pierwiastków jak Si, Mg, Zr, Al, a także O wprowadzanych do topionego metalu [97].

Wyższa zdolność do reakcji tytanu z masą osłaniającą jest również powodem wzrostu mikrotwardości na granicy próbek w porównaniu z materiałem [97]. Wartości te są bardzo zbliżone do mikrotwardości podanych w literaturze dla

### Przegląd literatury

warstwy utwardzonej [76,100]. Wzrost twardości skrajnej warstwy zewnętrznej można przypisać obecności związków metali ( $Ti_3Al$ ,  $Ti_3Si$  and  $Ti_5Si_3$ ) połączenia z niektórymi pierwiastkami z masy osłaniającej (Al, Si) [97]. Powstawanie międzywęzłowych roztworów stałych w sieci tytanu może się w znacznym stopniu przyczynić do wzrostu twardości skrajnej warstwy zewnętrznej [97]. Jednakże tlen, jako pierwiastek międzywęzłowy odgrywa najważniejszą rolę we wzroście twardości powierzchni. Powstawanie międzywęzłowych roztworów stałych w sieci tytanu ma miejsce często, ponieważ tlen ma mały promień atomowy [76,83,87,91,101]. Chociaż ten wzrost twardości powierzchni powoduje wzrost obrabialności materiału używanego na protezy, ta utwardzona skrajna warstwa zewnętrzna sprawia, że stop staje się podatny na korozję, co zmniejsza jego biokompatybilność [84]. Z klinicznego punktu widzenia, warstwa zanieczyszczona powoduje zmniejszenie ciągliwości, wydłużenia, wytrzymałości zmęczeniowej, biokompatybilności oraz dokładności odlewania [84].

W wielu opracowaniach wykazano, że wartość twardości maleje od skrajnej warstwy zewnętrznej w kierunku wnętrza próbki [76,100] ponieważ zanieczyszczenia nie przedostają się do wnętrza materiału próbki.

Pomimo prawdopodobieństwa zwiększonego zanieczyszczenia w przypadku przetopienia technicznie czystego tytanu, według badań Bauer'a i współ. [92] nie wydaje się, aby taki zabieg powodował niekorzystne zmiany właściwości mechanicznych. Pomimo zwiększonego zanieczyszczenia, które występuje w przypadku ponownego odlewania (100% materiału wtórnego) czystego technicznie tytanu to procedura ta nie wydaje się powodować żadnych szkodliwych zmian właściwości mechanicznych [102]. Dla materiałów tytanowych powtórnie przetopionych w 100% odnotowano wyższą: wytrzymałość na rozciąganie, granicę proporcjonalności i mikrotwardość, natomiast niższą wartość modułu Younga [102]. Wobec tego wykorzystanie procedury przetapiania może obniżyć koszty odlewów tytanu technicznie czystego oraz może być bezpieczne w stomatologii [92].

Mosleh i współ. [103] przeprowadzili badania lejności czterech stopów dentystrycznych (NiCr, CoCr, czysty technicznie tytan oraz stop złota) wykorzystywanych do wytwarzania aparatów metal-ceramika. Oceny lejności powyższych stopów dokonano dla materiałów nowych i odlanych z dodatkiem materiałów powtórnie przetopionego w stosunku 50:50. Najlepszą lejnością charakteryzowały się stopy złota i następnie NiCr. Natomiast stopy tytanu uzyskały w tym teście najgorsze parametry. Stąd też w przypadku ponownego przetapiania tytanu, odwzorowanie cienkich i skomplikowanych kształtów elementów protez może być kłopotliwe w protetyce stomatologicznej. Z kolei Al-Nazzawi i Al-Wazzan [104] wykazali, że stop Ti-6Al-4V może być wykorzystywany do ponownego odlewania pojedynczych koron. Grupa stopów z dodatkiem 50% materiału jednokrotnie powtórnie przetopionego wykazuje lepsze wewnętrzne dopasowanie koron dentystrycznych (między matrycą a odlewem) niż materiał w 100% jednokrotnie ponownie przetopiony.

## Przegląd literatury

Koronki poddane licowaniu ceramiką stomatologiczną mogą wykazywać zbyt chłodny odcień na tle naturalnych zębów. Stąd też częstym zabiegiem jest odpowiednia modyfikacja warstwy wierzchniej metalowego podłoża tak, aby uzyskać odpowiedni odcień ceramiki stomatologicznej [105]. Kolor dentystycznych odlewów uzupełniających może mieć mniejsze znaczenie podczas racjonalnego wyboru stopów dentystycznych, jednakże czasami potrzeby psychologiczne pochodzą zarówno od pacjentów jak i od stomatologów. Stopy o wysokiej zawartości złota zamiast stopów bez domieszek złota są zazwyczaj preferowane przez pacjentów z powodu ich wyglądu. Stopy dentystyczne na bazie złota są od 15 do 20 razy droższe niż stopy metali nieszlachetnych takich jak np. stopy NiCr. Dlatego powszechną alternatywą wykorzystywaną przez laboratoria dentystyczne jest tworzenie odlewów koron zabarwionych na złoto poprzez pokrycie metalowego uzupełnienia przez cienką warstwę złota (złocenie) na powierzchniach tytanu lub stopu NiCr bez wysokiego kosztu użycia złotych stopów [105].

Konwencjonalna metoda złocenia nieszlachetnych odlewów koron stanowi procedurę elektrolitycznej galwanizacji. Jako elektrolit jest często wykorzystywany roztwór złota. Metal reaktywny chemicznie używany jest jako katoda a odlane korony są połączone z ogniwem chemicznym jako anoda. Aby osiągnąć intensywnie złoty kolor na powierzchni korony wymagana jest warstwa nałożonego złota o grubości co najmniej 50 mikrometrów [106]. Do tego celu potrzebne jest proste wyposażenie a wykonanie procedur złocenia wymaga tylko od 5 do 8 minut. Niektórzy ludzie są przekonani, iż pokrycie złotą powłoką korony opartej o stop NiCr minimalizuje wystąpienie alergii na nikiel a także poprawia estetyczny efekt na granicy korony i dziąsła. Od strony empirycznej większość klinicystów uważa, że złota powłoka nie przylega zbyt dobrze do odmiennego od niej metalu pod spodem. Złota powłoka zazwyczaj źle znosi codzienne mycie szczoteczką do zębów oraz tarcie pod wpływem żucia jedzenia. Ostatecznie następuje odwarstwienie i starcie z powierzchni odlanej korony po pewnym okresie czasu [105].

Wykorzystanie tytanu oraz stopów tytanowych, jako implantów stomatologicznych oraz protez ogromnie wzrosło w ciągu ostatnich kilku lat z powodu ich doskonałej biokompatybilności [107], odporności na korozję, pożądanych cech fizycznych oraz niskiego kosztu [83,108]. Innymi klinicznymi zaletami wykorzystania tytanu w protetyce są: łatwe badania nieniszczące odlewów tytanowych podczas radiografii stomatologicznej [109] oraz relatywnie mały stopień rozpraszania promieniowania przez materiały tytanowe w przypadku, gdy pacjent wymaga radioterapii z powodu nowotworu w obrębie głowy bądź szyi [110,111,112].

Pomimo iż tytan oraz jego stopy nie mają złotożółtego wyglądu, niektóre zaawansowane technologie takie jak azotowanie, wysokorozdzielcza spektrometria mas z indukcyjnie wzbudzoną plazmą oraz napyłanie są w stanie zmienić kolor tytanu w odcień pożąłcany. Metody te są już wykorzystywane w przemyśle. Niestety są drogie i wymagają zaawansowanego wyposażenia [105].

### *Przegląd literatury*

W temperaturze pokojowej tytan tworzy cienką warstwę pasywną złożoną z tlenków tytanu na jego powierzchni. Ten film pasywny zapewnia doskonałą odporność na korozję w środowisku jamy ustnej. Odpowiednia modyfikacja filmu pasywnego na tytanowej powierzchni jest tak prostą procedurą jak ta, która jest wykorzystywana do konwencjonalnego złocenia a jej efektem jest pożądany złoty kolor [113,114].

Badania prowadzone przez Wang'a [105] wskazują, że warstwa wierzchnia tlenku tytanu charakteryzuje się różnym kolorem w zależności od zastosowanego napięcia. W badaniach tych optymalny złoty kolor uzyskano przy 10V oraz 2A w ciągu 1 minuty. Ponadto Wang wskazuje, że alternatywną metodą modyfikacji tytanowej powierzchni jest obróbka cieplna odlewu. Kiedy proteza jest umieszczana na tacy, ogrzewana w piecu dentystycznym do temperatury 400 °C w powietrzu i wygrzewana tam przez 20 minut, wytwarzany jest również złoty kolor. Zmodyfikowany pasywny film na powierzchni tytanu może również zwiększać odporność na erozję – korozję w przypadku uzupełnień tytanowych oraz implantów stomatologicznych.

#### **2.1.2. Stopy niklu**

Stopy na bazie niklu są powszechnie używane, jako podbudowa dla koron licowanych ceramiką oraz zostały wprowadzone do stomatologii, jako możliwość zastąpienia kosztownych stopów szlachetnych z powodu wzrostu cen złota w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku [115,116]. Stopy na bazie niklu mają zaletę polegającą na zwiększonym module sprężystości w porównaniu ze złotem, co pozwala na zastosowanie cieńszych przekrojów używanego stopu a w konsekwencji mniejszy stopień zniszczenia zdrowego zęba podczas wykonywania korony [116]. Ponadto współczynnik rozszerzalności cieplnej stopów na bazie niklu jest zgodny ze współczynnikiem rozszerzalności cieplnej konwencjonalnej porcelany na licówki, co zapewnia ścisłe połączenie korony z metalem – materiału ceramicznego podczas wypalania oraz zapobiega możliwości spękania licówki [117].

Stopy niklu charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie 550÷650 MPa, granicą plastyczności 340÷350 MPa, wydłużeniem 14÷20% i twardością 185÷200 HV [118].

Doskonałe właściwości stopów NiCr wynikają z ich złożonego składu chemicznego. Zasadniczo, te stopy składają się z niklu (68÷80%) i Cr (11,9÷26,3%) [119], ale wymagane są też inne dodatki, aby zapewnić dobre właściwości mechaniczne i odporność na korozję, dobrą lejność i dobre przyleganie porcelany. Wówczas mogą pojawić się w składzie pierwiastki w postaci żelaza, aluminium, molibdenu, krzemu, berylu, manganu, kobaltu, niobu, miedzi, tytanu, galu, magnezu i cyny, które dodaje się do stopów NiCr w zakresie od 0,1 do 14% [120,121]. Natomiast

## Przegląd literatury

znormalizowane odlewnicze stopy niklu powinny zawierać (masowo): Ni (jako składnik główny), Cr (min. 20%) oraz Mo (min. 4%), a suma składników Ni+Co+Cr powinna wynosić min. 85% [32].

Zastosowanie komercyjnych stopów na bazie niklu jest bardzo uniwersalne, a przy tym stosunkowo niedrogie, przy doskonałych właściwościach mechanicznych i wysokiej odporności na korozję [122]. Stopy te łatwo się przetapia za pomocą palnika gazowo-tlenowego. Fakt ten sprawił, że stopy NiCr są powszechnie stosowane na stałe elementy protetyczne (np. metalowa korona i mosty), które stanowią dobrą podstawę do napalania porcelany stomatologicznej [123].

Niemniej jednak, proces topienia palnikiem naraża odlewy na utlenianie i absorpcję węgla z powietrza podczas spalania gazu, co może wpłynąć na zmianę właściwości fizycznych stopów NiCr [124]. Wynika to z małego promienia atomu węgla, który umożliwia jego dyfuzję do sieci krystalicznej, a tym samym tworzenie się pośrednich faz [121]. Węgiel może mieć także wpływ na właściwości mechaniczne stopów NiCr poprzez tworzenie się w strukturze twardych węglików. Ponadto węgiel może reagować z niektórymi pierwiastkami stopowymi takimi jak nikiel, chrom, molibden, tytan i niob [121].

Zastosowanie pieców odlewniczych z kontrolowaną atmosferą, takich jak te, które używa się do odlewania tytanu, powoduje ochronę materiału przed utlenianiem i rozpuszczaniem innych pierwiastków, takich jak azot i tlen [125,126]. Podczas topienia rozpuszczanie się gazów w stopie jest wynikiem reakcji między ciekłym materiałem a otaczającym gazem i proces taki zależny jest od czasu ogrzewania, składu stopu i metody odlewania [127].

Wpływ metod odlewania na mikrotwardość stopów niklu był przedmiotem badań Bauer'a i współl. [121]. Przedmiotem badań były 3 stopy NiCrMoTi, NiCrMoBe oraz NiCrMoNb. Badanie przeprowadzono dla 4 technik odlewniczych: (1) topienie przy pomocy palnika gazowo-tlenowego i maszyny do odlewania odśrodkowego w niekontrolowanym środowisku odlewniczym, (2) topienie indukcyjne w środowisku kontrolowanym argonem (3) topienie indukcyjne w warunkach próżni oraz (4) topienie indukcyjne w niekontrolowanym środowisku odlewniczym. Stwierdzono, że sposób odlewania ma wpływ na twardość badanych materiałów. Wyższą twardość odnotowano w przypadku wszystkich stopów odlewanych techniką (1). Wartości twardości uzyskane topieniem techniką (2) i (3) były podobne, ale niższe niż stopów otrzymanych techniką (1) i (4). Ponadto, porównując twardości HV stopów w odniesieniu do składu chemicznego to były istotnie wyższe dla stopu NiCrMoTi ( $422 \pm 7,8$ ) niż NiCrMoNb ( $415 \pm 7,6$ ). Natomiast najniższe wartości stwierdzono dla stopu NiCrMoBe ( $359 \pm 10,7$ ).

Piekarski [128] sugeruje, że wyższe twardości stopów topionych palnikiem gazowo-tlenowym wiążą się ze zdolnością pewnych składników stopowych, takich jak chrom, tytan, niob, krzem, molibden do formowania węglików typu MC,  $M_6C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  oraz  $M_2C_3$ . Tworzenie się twardych węglików może wystąpić,



### Przegląd literatury

ponieważ węgiel z płomienia palnika absorbowany jest przez stop [126,129]. To również wyjaśnia, dlaczego NiCrMoTi wykazały najwyższą twardość. Obecność Ti w stopie może zapewnić tworzenie się większej ilości węglików i azotków, jako że pierwiastek ten jest bardzo reaktywny co do węgla, co z kolei powoduje wzrost wartości właściwości mechanicznych stopów [121]. Natomiast stopy NiCrMoNb wykazały średnią twardość wśród badanych materiałów [121], która jest spowodowana prawdopodobnie tworzeniem się fazy gamma lub faz międzymetalicznych Ni<sub>3</sub>Al i Ni<sub>3</sub>Nb, które to fazy umacniają roztwór i zwiększają wytrzymałość stopu [130]. Według autorów pracy [121] wpływ berylu na twardość stopów niklowych nie jest jeszcze dostatecznie poznana. Chociaż według Eftekhari [131] dodatek berylu w stopie NiCr umacnia materiał i powoduje rozdrobnienie ziarna.

Pozostają wątpliwości co do biokompatybilności stopów na bazie niklu; w przypadku zastosowania w procedurach wypełnień korony znajdują się w bezpośredniej bliskości z tkanką dziąsłową i często sięgają do tkanki poddziąsłowej, gdzie uwalnianie się metalu w wyniku procesów korozji może powodować negatywne reakcje [132,133,134]. Chociaż uczulenie na nikiel jest uważane za kliniczną reakcję organizmu wobec odlewanych stopów stomatologicznych [132], wykorzystanie niklu stanowi szczególnie problem, ponieważ jest on najsilniejszym alergenem spośród wszystkich pierwiastków będących metalami [116,135].

Chrom jest głównym pierwiastkiem stopowym w stopach na bazie niklu oraz jest dodawany w celu łatwiejszego powstawania stabilnej pasywnej warstwy tlenku o wysokiej odporności na korozję [116,136].

Molibden jest również często dodawany, ponieważ zwiększa odporność na korozję wżerową oraz szczelinową [136]. Stwierdzono, że stopy o niskiej zawartości Cr oraz Mo są bardziej podatne na korozję [116,137].

Istnieje wiele różnorodnych stopów na bazie niklu dostępnych w handlu. Wczesniejsze opracowania zwracają uwagę na to, że różnorodność rozmaitych struktur może powstawać w zależności od dodatków stopowych [120,138,139]. Beryl jest dodawany w celu poprawy zarówno lejućności stopu jak i jego przyczepności do porcelany użytej na licówki (ułatwia utlenianie, a tym samym poprawia adhezję porcelany stomatologicznej). Jednakże zmniejsza on w znacznym stopniu odporność stopu na korozję [139,140,141,142] z powodu powstawania fazy eutektycznej NiBe o ubogiej zawartości chromu [120]. Wzrost zawartości Be do poziomów powyżej 0,6% w stosunku wagowym powoduje spadek odporności korozyjnej i korozję wżerową fazy eutektycznej NiBe w sztucznej ślinie niezależnie od poziomu zawartości Cr oraz Mo w stopie [116,143].

Bumgardner i Lucas [144] podali, że bardziej jednorodna powierzchnia tlenku chromowo-molibdenowego powstawała w stopach bez dodatku Be. Natomiast Huang [142] wskazuje, że mały promień atomowy pierwiastka Be ułatwia wczesną migrację Be na powierzchnię, co powoduje występowanie obszarów zubożonych w Cr oraz Mo. Ponadto beryl jest dużym alergenem oraz ma zdolności do kumulacji toksyn [142,145].

## Przegląd literatury

Analiza powierzchni pasywnej warstwy tlenku utworzonego na powierzchni stopów na bazie niklu przypisuje zwiększone szybkości korozji niższym proporcjom Cr oraz Mo w tej warstewce [141,142]. Jednakże interpretacja badań nad korozją nie uwzględnia znajdującej się pod nią mikrostruktury oraz wynikającego stąd powstawania niejednorodnego tlenku. Ponadto zastosowanie porcelany do użytku klinicznego wymaga cykli wypalania w wysokich temperaturach, co nieodwołalnie powoduje zmiany mikrostruktury podczas procesów wypalania porcelany [141,146,147]. Dotychczas przeprowadzono niewiele badań nad wpływem wypalania porcelany na korozję stopów na bazie niklu. Jednakże Roach i współ. [141] zwrócili uwagę, że wypalanie porcelany ma niekorzystny wpływ na odporność na korozję pewnych stopów.

Nikiel oraz jony innych metali są także toksyczne, a reakcję biologiczną na poszczególne metale można oceniać *in vitro* przy użyciu hodowli komórkowych [148]. Nikiel jest głównym pierwiastkiem uwalnianym ze stopów na bazie niklu, a inne główne pierwiastki są uważane za mniej toksyczne (Cr oraz Mo) a ich uwalnianie ma miejsce przy znacznie niższych koncentracjach [149]. Zaobserwowano zmiany w morfologii komórek, kiedy poddano je oddziaływaniu roztworów soli jonów metali [150]. Jednakże użycie soli metali może dać inne wyniki aniżeli w przypadku stopów na bazie niklu używanych do zastosowań klinicznych [151], wobec czego badano także wpływ stopów na bazie niklu na funkcję komórki, do których należy proliferacja, synteza protein oraz poziomy ATP (*adenozyno-5'-trifosforan*) [144,149,152]. Jony metali nie muszą być uwalniane do pożywki hodowlanej w proporcjach, które odzwierciedlają skład badanego stopu oraz może to być zależne od mikrostruktur powstających podczas odlewania [116,151].

Dotychczasowe badania właściwości stopów po przetopieniu były wykonywane przez wielokrotne odlewanie tego samego stopu aż do 13 generacji (bez utraty właściwości stopu) [153] albo przez badanie właściwości odlewów z dodatkiem nowego stopu do stopu przetopionego w różnych proporcjach [154,155]. Jest to łatwa oraz naukowa metoda polegająca na porównywaniu właściwości tylko nowego stopu z różnymi kombinacjami procentowymi nowego stopu oraz stopu już odlanego i stopu tylko przetopionego [155]. Dostępne są także pozycje w zakresie literatury fachowej [93,154,155,156,157,158,159] dotyczące przetapiania stopów metali nieszlachetnych takich jak stopy NiCr.

Przedmiotem badań Palaskar'a i współ. [155] był stop CrNi (Remanium G-Soft firmy Dentaurum) ponownie przetopiony o różnym udziale procentowym nowego stopu. Badania były prowadzone w celu dokonania wpływu przetapiania stopu dentystycznego na jego lejność. Lejność odgrywa ważną rolę w doborze stopu na odtworzenia dentystyczne, gdzie ważne jest szczegółowe odwzorowanie kształtu nawet najbardziej skomplikowanych aparatów dentystycznych. Autorzy tych badań stwierdzili, że przetapianie nie ma wpływu na lejność stopu niklu z chromem. Nie jest konieczne dodawanie nowego stopu w jakiegokolwiek proporcji do stopu

### *Przegląd literatury*

odlanego w celu utrzymania poziomu lejności stopu (pod warunkiem, że dodatek stopu był uprzednio oczyszczony i odtleniony). W badaniu tym przebadano stop przetopiony tylko do poziomu drugiej generacji. Autorzy [155] sugerują przetapianie stopu do poziomu określonej liczby generacji oraz zbadanie wpływu na właściwości stopu. Inne wyniki badań tych samych autorów [154] pokazują, że nie ma istotnej różnicy między wartością twardości nowego stopu i stopu powtórnie przetopionego o różnym udziale procentowym nowego stopu.

Natomiast Sheffick [160] stwierdził, że przetapiane stopy NiCr oraz CoCr zachowywały się gorzej aniżeli złoto typu III, przy czym zachowanie to było niezgodne w zakresie składu chemicznego z procedurami przetapiania. Dlatego też wyciągnął wnioski, że pierwszy proces przetapiania tych stopów należy wykonywać z dodatkiem 50% nowego stopu w stosunku wagowym w celu poprawy lejności oraz zawartości procentowej poszczególnych pierwiastków w tych stopach.

Issac i Bhatt [156] prowadzili badania dotyczące ponownego przetopienia stopu NiCr bez dodawania nowego materiału. Badano wpływ ponownych przetopów na następujące właściwości mechaniczne: na wytrzymałość na rozciąganie, granicę plastyczności i moduł sprężystości. Wyniki wykazały niekorzystne zmiany właściwości stopów po ponownym przetapianiu. Zmiany te były statystycznie znaczące, dlatego też autorzy sugerują, że stopy powtórnie przetapiane nie powinny być ponownie używane.

Natomiast badania Yavuz'a i współ. [159], których celem badania było porównanie wpływu różnych zabiegów powierzchniowych na stabilności składu chemicznego 6 odlewniczych stopów NiCr (Kera N, Nodelco, Bellabond, Wiron 99, Metaplast VK i Trittech D) wskazują, że ponowne przetapianie może niekorzystnie wpływać na jakość powierzchni. Odnotowano znaczące różnice w zawartości Ni i Cr.

Dane literaturowe [158] wskazują, że pomimo faktu, iż recykling podstawowych stopów NiCr jest częstą praktyką kliniczną to takie postępowanie może mieć istotny wpływ, na jakość protez metalowo-ceramicznych. Przedmiotem badań były komercyjny stop NiCr Wiron 99 oraz stop CoCr Wirobon C (firmy Bego) wielokrotnie odlewane z dodatkiem 50% materiału z recyklingu aż do uzyskania 12 generacji przetopu. Następnie wyznaczano moduł sprężystości dla układu metal-ceramika badanych stopów. Badanie to wykazało niewielkie liniowe zmniejszenie modułu sprężystości do 6 generacji recyklingu. Po 6 cyklu przetopów obserwuje się gwałtowny spadek modułu sprężystości. Stąd też Mirković nie zaleca używania odpadów poprodukcyjnych do ponownych przetopów i sugeruje, żeby pozostałości odlewnicze zwracać do producenta stopów.

## **2.2. Odporność korozyjna i biokompatybilność**

Do najważniejszych czynników, które mają wpływ na dobór stopów metali stomatologicznych należy akceptowalność tych stopów przez organizm ludzki tzw. biokompatybilność [161,162]. Zakres biokompatybilności obejmuje adaptację przez żywe tkanki, odpowiednie właściwości mechaniczne, łatwość formowania, matowienie stopu z czasem (związane z pasywacją) oraz jego odporność korozyjną [30]. Niska biotolerancja oznacza, że zastosowanie biomateriału może spowodować m.in. wystąpienie odczynów zapalnych, alergicznych, a w niektórych przypadkach produkty korozji mogą wykazywać działanie rakotwórcze [163,164]. Ponadto używane stopy stomatologiczne muszą być odporne na wilgoć, zmiany temperatury wewnątrz jamy ustnej w zakresie od 0 do 70 °C a także zmiany poziomu pH w zakresie od 2 do 11, co ma miejsce w trakcie procesów żucia wewnątrz jamy ustnej [30]. Niestety, różne kategorie produktów spożywczych mają różny poziomy pH, odpowiadające agresywnemu medium powodującemu korozję.

Należy sobie jednak zdawać sprawę, że w miarę upływu czasu w trakcie eksploatacji w strukturze biomateriałów oraz na ich powierzchni zachodzą istotne zmiany spowodowane warunkami środowiska wpływające w konsekwencji na degradację implantu [165].

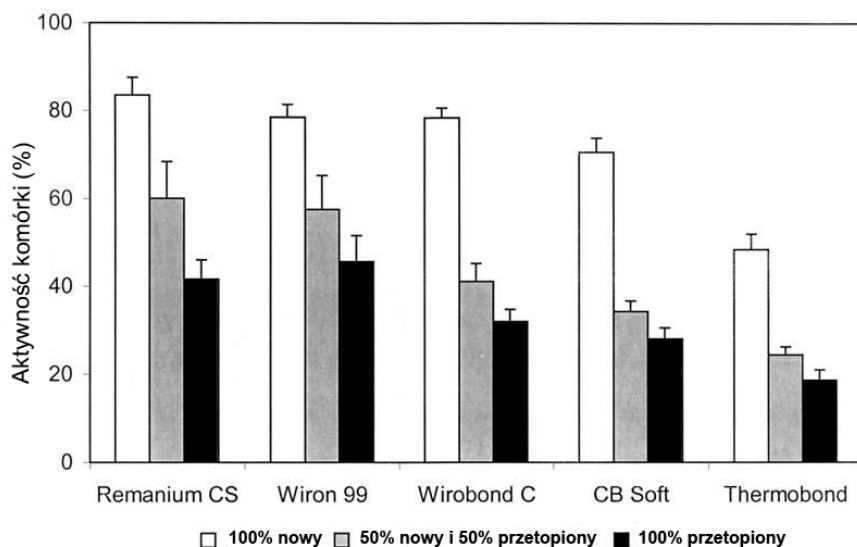
Jama ustna jest specyficznym środowiskiem, które jest bardzo agresywne dla materiałów metalicznych. Metale umieszczone w jamie ustnej podlegają kilku typom korozji spowodowanej różnymi związkami organicznymi oraz nieorganicznymi, które występują w ślinie oraz produktach spożywczych, powstawaniem mikrokomórek, a także obecnością mikroorganizmów [8,166]. W związku z tym, odporność na korozję jest jedną z najważniejszych cech stopów protetycznych. Z drugiej strony procesy korozji występujące w stopach protetycznych mają negatywny wpływ na ich własności związane z trwałością a także mają szkodliwy wpływ na organizm człowieka [8].

Badania nad korozją stopów protetycznych są prowadzone w różnych roztworach fizjologicznych, ale głównie w roztworze sztucznej śliny. W trakcie badań w zakresie odontologii używa się wielu rodzajów sztucznej śliny [167]. Substancje te mają skład w większym lub mniejszym stopniu zbliżony do składu śliny naturalnej [8,167]. Poza intensyfikacją procesów korozyjnych ślina wpływa na procesy tarcia i zużycia kontaktujących się powierzchni zębów oraz elementów protetycznych [168,169,170]. Badania Andrysiewicz i współl. [168] dowodzą, że odpowiednio dobrane substytuty śliny zapewniają korzystne pH roztworów oraz korzystne charakterystyki tribologiczne i reologiczne.

Istnieje pogląd, że lokalne niekorzystne reakcje tkanki takie jak zapalenie dziąseł oraz zapalenie przyzębia w sąsiedztwie odlewanych stopów dentystycznych mają związek z uwalnianymi pierwiastkami, głównie, dlatego że miejscowa tkanka jest narażona na znacznie większe koncentracje uwolnionych jonów metalu

[133,171,172]. Ponadto stopień cytotoksyczności, a w konsekwencji biokompatybilność stopów odlewanych ma związek ze składem stopu a także z pierwiastkami uwalnianymi ze stopu do otaczającego ośrodka [140,173,174,175,176,177,178,179, 180,181]. Stwierdzono, że Co jest bardziej toksyczny niż Ni, a stopy zawierające Cu są bardziej toksyczne aniżeli stopy na bazie Ni [171,182,183,184].

Obecność Cr oraz Mo w stopach NiCr nadaje im większą odporność na korozję w wyniku utworzenia warstwy tlenków na powierzchni [140,181]. Stwierdzono, że tylko stopy NiCr zawierające od 16% do 27% Cr są zdolne do tworzenia ochronnej warstwy tlenków [140]. Molibden spełnia również aktywną rolę w tworzeniu tej ochronnej warstwy tlenków [181]. Wobec tego rosnąca koncentracja Cr oraz Mo w warstwie powierzchniowej może w wyniku synergii obniżyć prędkości rozpuszczania metali [181], a to z kolei może obniżyć cytotoksyczność stopów [171].



**Rys. 2.3.** Udział procentowy średniej aktywności komórki (w odniesieniu do grupy kontrolnej: 100% aktywności komórki) dla stopów odlewanych przy użyciu 3 procedur wg [171].

Al-Hiyasat i Darmani [171] wykazali, że ponowne użycie stopów metali nieszlachetnych na poziomie 50% oraz 100% jako stopów przetopionych, znacznie zwiększa cytotoksyczność stopów metali nieszlachetnych. Przebadali oni, 3 stopy na bazie niklu ze zmienną zawartością Cr, Mo, a także Cu, o nazwach handlowych Remanium CS, Wiron 99 i CB Soft (zawierający 12,3% Cu) oraz stop CoCr (Wironit C) oraz stop na bazie Cu (Thermobond). Generalnie wszystkie stopy metali nieszlachetnych badane w ramach niniejszego opracowania wykazywały efekt cytotoksyczny (rys. 2.3). Grupy zawierające 100% przetopionego materiału były znacznie bardziej cytotoksyczne aniżeli grupy zawierające 50% przetopione-

### Przegląd literatury

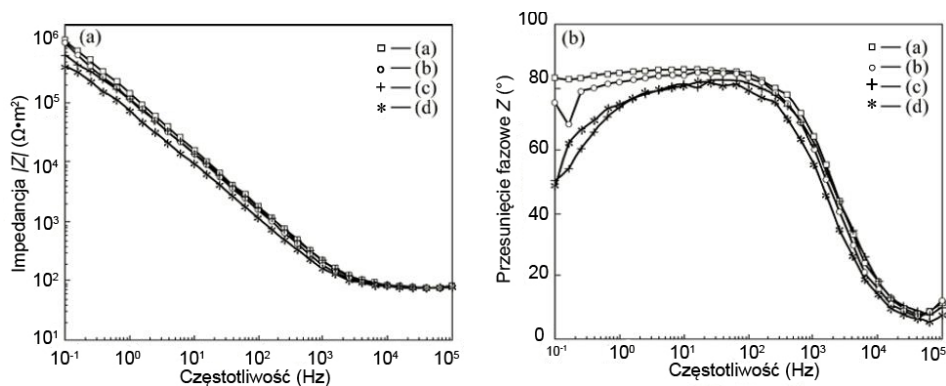
go materiału. Wśród stopów NiCr najbardziej cytotoxyczny okazał się CB Soft. Był on znacznie bardziej cytotoxyczny aniżeli Remanium CS oraz Wiron 99. Sytuacja taka ma związek z różnicą w składzie chemicznym tych stopów. Stopy Remanium CS oraz Wiron 99 zawierają Cr (odpowiednio 26% oraz 22,5%) a także Mo (odpowiednio 11% oraz 9,5), natomiast CB Soft zawiera tylko małe ilości Cr (4,9%) oraz nie zawiera Mo. Zawartość Cu w stopie NiCr - CB Soft w powiązaniu z niską zawartością Cr oraz brakiem Mo może również tłumaczyć istotny efekt cytotoxyczny tego stopu w porównaniu do innych badanych stopów NiCr. Ponadto okazuje się, że przetapianie miało inny wpływ na różne typy stopów oraz pierwiastki wchodzące w skład tych stopów (Ni, Cr, Co, Cu, Mo Al i Fe). Wpływ ten był największy w przypadku Cu oraz Fe, wobec czego uwalnianie znacznie wzrastało po przetopieniu stopu. Kolejne pozycje zajmowały Co oraz Al. Natomiast wpływ przetapiania na Ni był najmniejszy. Interesującym jest fakt, że uwalnianie Mo nie miało stałego związku z procedurą przetapiania stopów, w przeciwieństwie do wyników uzyskanych dla innych pierwiastków. Cr nie był uwalniany w wykrywalnych ilościach z żadnego spośród badanych stopów.

Inne badania [29,174,175,184,185] również nie wykazały albo wykazały bardzo niskie uwalnianie Cr do pożywki hodowlanej, wody destylowanej, sztucznej śliny, kwasu mlekowego, a także roztworów słonych.

Jak wskazują badania prac [171,175,176,177,178,179,180,181] biokompatybilność danego stopu jest zależna od typu tego stopu oraz pierwiastków, które się z niego uwalniają do otaczającej pożywki albo tkanek.

Saji i Choe [186] badali wpływ procedur odlewania na odporność na korozję stopów stomatologicznych w środowisku 0,9% NaCl w temperaturze  $37 \pm 1$  °C. Przedmiotem badań były dwa stopy CoCrMo oraz NiCrMo wytworzone przy użyciu dwu różnych metod odlewniczych: odlewania odśrodkowego oraz odlewania indukcyjnego wysokiej częstotliwości. Badania elektrochemiczne z wykorzystaniem spektroskopii impedancyjnej (EIS z ang. Electrochemical Impedance Spectroscopy) wskazały wysokie wartości impedancji rzędu  $10^6 \Omega \cdot m^2$ , co świadczy o wysokiej odporności na korozję wszystkich badanych stopów (rys. 2.4a). Wykres przesunięcia fazowego Bodego (rys. 2.4b) w przypadku stopu CoCrMo sugeruje powstawanie zwartej pasywnej warstwy na powierzchni stopu, gdyż kąty fazowe (krzywe a i b) w zakresie średnich oraz niskich częstotliwości są zbliżone do 90°. Jednakże kąty fazowe (krzywe c i d) dla stopów NiCrMo spadają do około 50° przy niskich częstotliwościach. Takie zachowanie świadczy o tym, że warstwa pasywna powstająca na stopie NiCrMo zawiera defekty. Ponadto autorzy tych badań wykazali, że ogólna odporność na korozję stopu CoCrMo jest lepsza aniżeli stopu NiCrMo. Natomiast zmiana morfologii odlewu spowodowana wyborem metody odlewania ma tylko marginalny wpływ na ogólną szybkość korozji. Obserwacje SEM i analiza EDS ujawniła, że obszary o bogatej zawartości Ni oraz ubogie w Cr oraz Mo podlegają w poważnym stopniu zlokalizowanemu procesowi rozpuszczenia.

Khamis oraz Seddik [27] badali wpływ przetapiania (do czterech razy) na właściwości korozyjne technicznych stopów stomatologicznych NiCr. Stwierdzili, że kolejne przetapianie nie miało wpływu na odporność na korozję stopu na osnowie niklu.

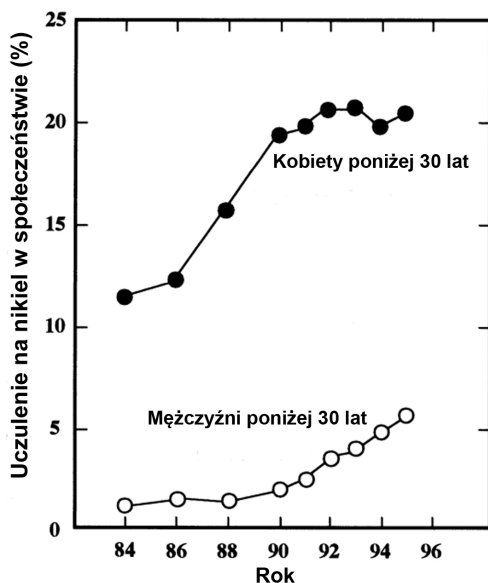


**Rys. 2.4.** EIS wykresy Bodego wg badań [186]: (a) Odlewanie odśrodkowe stopu CoCrMo; (b) odlewanie indukcyjne wysokiej częstotliwości stopu CoCrMo; (c) odlewanie odśrodkowe stopu NiCrMo; (d) odlewanie indukcyjne wysokiej częstotliwości stopu NiCrMo

Charakterystyka korozji elektrochemicznej odlewanych stopów stomatologicznych NiCr zależy głównie od ilości Cr oraz Mo w danym stopie [141,186]. Według badań Geis-Gerstorfer'a i Weber'a [137] Mo jest mniej ważnym dodatkiem stopowym aniżeli Cr, jednakże, stop o mniejszej zawartości Mo jest bardziej podatny na korozję wżerową. Odporność na korozję stopów NiCr zmienia się w zależności od ich składów chemicznych oraz jednorodności utworzonej warstwy pasywnej, a różnice w mikrostrukturze mogą mieć wpływ na początkowy wzrost, zawartość oraz jednorodność składu warstwy pasywnej [186,187]. Tlenek niklu jest porowaty oraz ma mniejszą zdolność do ochrony przed korozją wobec tego strefy warstwy pasywnej bogatej w NiO będą oddziaływać jako regiony słabe dla korozji lokalnej, co powoduje zlokalizowane rozpuszczanie faz bogatych w Ni [186]. Według MacDougall'a [188] często podczas badań elektrochemicznych można zaobserwować częściową transformację związków tlenku niklu NiO do postaci wyższego rzędu Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Stopy NiCr należą do najbardziej alergizujących stopów dentystycznych z powodu wydzielania szkodliwych jonów Ni<sup>2+</sup> i Cr<sup>3+</sup>. Przyjmuje się, że blisko 20% młodych kobiet i ok. 6% mężczyzn (poniżej 30 lat) uczulonych jest na nikiel [189]. Prognozuje się [189], że z upływem lat odsetek populacji społeczeństwa uczulonych na ten metal będzie wzrastać (rys. 2.5). Jednakże jest on używany bardzo często z uwagi na niską cenę [8,9]. Aktualnie w protetyce istnieje tendencja do zastępowania stopów bogatych w nikiel, np. powszechnie używanymi stomatologicznymi stopami na bazie kobaltu ale w przypadku tych stopów również występuje wysoki

odsetek społeczeństwa uczulonych na Co i Cr [5,6,7,189], a wysoką oczekiwaną biogodność spełniają jedynie tytan i jego stopy.



Rys. 2.5. Procentowy wpływ uczuleń na nikiel wśród młodej populacji społeczeństwa wg [189]

Ameer i współ. [30] badali właściwości korozyjne komercyjnych stopów Wiron99, Wirolloy (obydwa stopy NiCrMo) i m. in. Wironit (stop CoCrMo) firmy Bego (Niemcy). Uzyskane wyniki wskazują, iż badane stopy metali nieszlachetnych wykazywały wysoką odporność na korozję w sztucznej ślinie, a odporność na korozję stopu CoCrMo przekracza odporność innych stopów zawierających NiCrMo. Badania przeprowadzone metodą spektrometrii masowej ICP-MS wskazują, że Fe, Co, Cr oraz Ni są najbardziej rozpuszczalnymi jonami w sztucznej ślinie. Zaobserwowano, że szybkość rozpuszczania niklu jest wyższa aniżeli chromu. Ponadto rezultaty badań wskazują, że stop Wironit jest stopem najbardziej odpornym na korozję w roztworze sztucznej śliny (najmniejsza liniowa szybkość korozji), natomiast Wiron99 (największa liniowa szybkość korozji) jest stopem najmniej odpornym na korozję. Odporność na korozję trzech stopów metali nieszlachetnych jest następująca: Wironit > Wirolloy > Wiron99. Takie zachowanie korozyjne można powiązać z potencjałem korozji, ponieważ potencjał korozji stopu Wirolloy przesunął się w stronę wartości bardziej dodatnich w porównaniu ze stopem Wiron99, co jest spowodowane powstawaniem warstw pasywnych – tlenków żelaza oraz niklu, co chroni powierzchnię oraz prowadzi do obniżenia prądu korozji  $i_{corr}$  stopu Wirolloy. Ponadto wzrost szybkości korozji w stopie Wiron99 w porównaniu do



## Przegląd literatury

stopu Wirolloy jest również spowodowany obecnością wysokich koncentracji Mo (do poziomu 9,5% w stopie Wiron99) w porównaniu do 3% i w stopie Wirolloy. Co według autorów [190,191] powoduje powstawanie uwodnionego  $\text{NiMoO}_4$ . Według danych literaturowych [30,192,193,194] potencjał korozyjny w jamie ustnej znajduje się w zakresie od -300 do +300 mV w odniesieniu do nasyconej elektrody kalomelowej. Badania [30] wykazały, iż obniżenie szybkości korozji przy tym potencjale jest spowodowane powstawaniem oraz dalszym rozwojem ochronnej warstwy tlenku na powierzchni. Obecność Mo ma zasadnicze znaczenie dla reakcji utleniania z uwagi na jego zdolność do łączenia się z tlenem, co prowadzi do wzrostu korozji wżerowej w środowisku wodnym [195].

Dodatkowo [30] przeprowadzono obserwacje SEM badanych stopów po zanurzeniu w sztucznej ślinie przez okres 6 dni. Analiza mikroskopowa wykazała koncentrację korozji wżerowej w określonym obszarze na powierzchni stopu Wiron99. W stopie Wirolloy występowało słabe nasilenie korozji wżerowej, natomiast w stopie Wironit korozja nie wystąpiła, ale nastąpiła zmiana koloru na powierzchni stopu obserwowana w formie wyraźnych plam, które mogą być zarodkami korozji wżerowej spowodowanej długotrwałym zanurzeniem.

Jak już wspomniano na początku tego rozdziału biokompatybilność stopu dentystycznego ma bezpośredni związek z jego właściwościami korozyjnymi, ponieważ uwalnianie jonów jest konieczną, ale niewystarczającą sytuacją, w wyniku której mogą wystąpić reakcje alergiczne, toksyczne lub mutagenne [133]. Istnieje przekonanie, że na ogół, im wyższy jest udział procentowy pierwiastków szlachetnych, tym wyższy jest poziom szlachetności stopu oraz niższa szybkość korozji [196].

Przez producentów stopów dentystycznych na rynek często wprowadzane są nowe stopy z dodatkiem palladu o zawartości 25% wag. Cechą charakterystyczną tych stopów szlachetnych (wg Amerykańskiego Stowarzyszenia Stomatologicznego – American Dental Association ADA) jest to, że powstały one z istniejącej klasy metali nieszlachetnych. W ostatnim czasie dostępne są komercyjne stopy o osnowie niklu NiPdCr o nazwie handlowej NobleCrown (firmy Argen Corp.), czy też stopy o osnowie kobaltu CoPdCr o nazwach handlowych Callisto CP i Callisto CP+ (firmy Ivoclar Vivadent Inc.) i NobleCrown NF (firmy Argen Corp.). Są one potencjalnie atrakcyjne z przyczyn ekonomicznych dla niektórych klinicystów lub pracowni stomatologicznych [197].

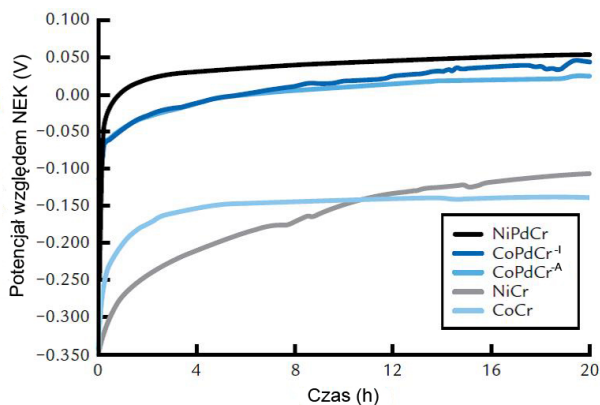
Stopy stomatologiczne na bazie Pd oraz AuPtPd zostały uznane za najbardziej odporne na korozję na podstawie badań elektrochemicznych lub uwalnianych jonów [196]. Pallad jest dodawany do stopów CoCr oraz NiCr przez kilku producentów w celu podniesienia klasy ich składu ADA do poziomu stopu szlachetnego. Jednakże pomysł polegający na dodatku Pd do istniejącego nieszlachetnego stopu stomatologicznego nie jest nowością. Czyniono tak już w przeszłości w celu poprawy właściwości stopu. Pallad wchodził w skład amalgamatu od wielu dekad oraz nadal stanowi przedmiot badań, szczególnie z elektrochemicznego punktu widzenia [197].

### Przegląd literatury

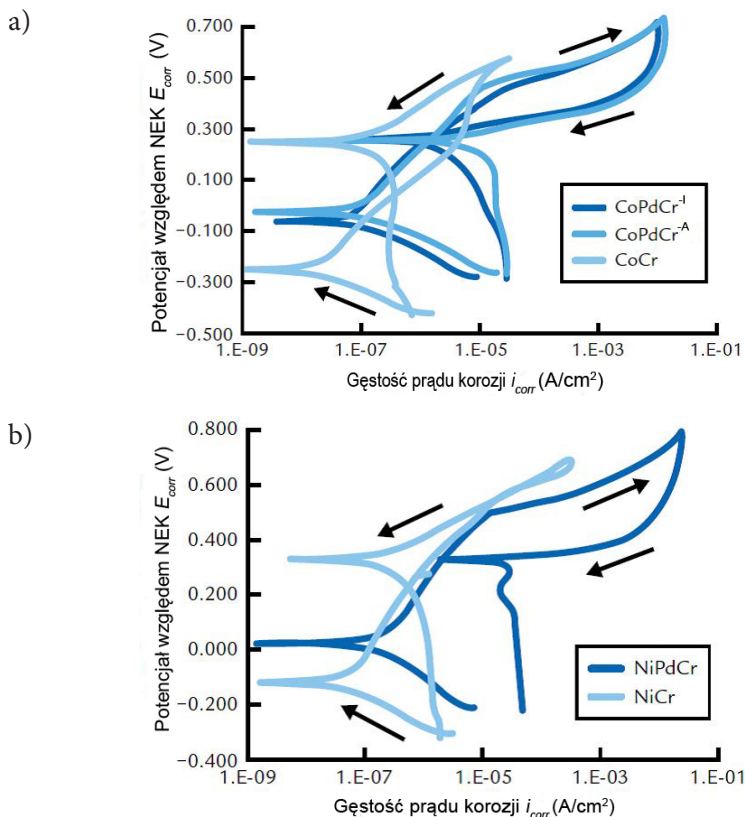
Autorzy prac [198,199] badali amalgamaty zawierające Pd i stwierdzili, że pallad powoduje wzrost potencjału korozji oraz zmniejszenie gęstości prądu. Amalgamat nie jest jedynym stopem stomatologicznym, do którego w przeszłości dodawano pallad. Taira i współ. [200] dodawali pallad do tytanu używanego, jako stop odlewniczy. Stwierdzili oni zwiększoną pasywność palladu, co powodowało brak przebicia w zakresie od -400 mV do 800 mV (względem NEK). Natomiast Reclaru i współ. [201] dodawali metale szlachetne (Au, Pt, Ru) do stopów CoCr i stwierdzili obniżenie odporności na korozję dla większości kombinacji badanych próbek.

Podobnie według badań Sarantopoulos'a i współ. [197] dodatek palladu do stopów NiCr oraz CoCr wpływa niekorzystnie na właściwości elektrochemiczne w zakresie korozji. Celem ich badań była ocena właściwości korozyjnych dwóch komercyjnych stopów CoPdCr i jednego stopu NiPdCr oraz porównanie ich z tradycyjnymi stopami CoCr i NiCr. Badania elektrochemiczne przeprowadzono w temperaturze 24°C w roztworze PBS. Badano następujące stopy: CoPdCr<sup>A</sup> (NobleCrown NF), CoPdCr<sup>I</sup> (Callisto CP+), NiPdCr (Noble Crown), CoCr (Argeloy N.P. Special) oraz NiCr (Argeloy N.P. Star). Zmniejszenie oporu polaryzacji oraz wzrost gęstości prądu związany ze stopami zawierającymi pallad w przytaczanych badaniach można byłoby powiązać z wpływem, jaki pallad może wywierać na mikrostrukturę badanych stopów. Mikrostruktura większości stopów CoCr oraz NiCr ma charakter dendrytyczny oraz staje się bardziej złożona w zależności od tego czy dodatkowe pierwiastki stopowe wywołują powstawanie nowych faz lub mieszaniny faz. W zależności od składu wydzielanych faz, koncentracja chromu w tych fazach może ulec zmniejszeniu, w wyniku czego ochronny charakter warstwy pasywnej chromu jest hamowany albo nieobecny. W przypadku niestabilności warstwy pasywnej, obszary te są podatne na korozję wżerową. Ponadto mniej stabilna warstwa pasywna występowała przy większej szybkości korozji. Stąd też wysnuto hipotezę, że z powodu obecności Pd w stopach CoCr oraz NiCr w mikrostrukturze powstają obszary o niedoborze Cr powodując powstawanie obszarów anodowych, ogólnie zmniejszających odporność na korozję. Ponadto stopy zawierające Pd wykazywały wyższą podatność na korozję wżerową oraz szczelinową.

Przegląd literatury



Rys. 2.6. Porównanie potencjału obwodu otwartego 5 grup stopów badanych w roztworze PBS wg [197]



Rys. 2.7. Porównanie krzywych polaryzacji cyklicznej grupy stopów na bazie Co (a) oraz stopów na bazie Ni (b) w roztworze PBS. Stopy zawierające Pd wykazują pętlę korozji wżerowej oraz zwiększoną gęstość prądu korozji, wg [197]

### Przegląd literatury

Dodatek palladu do stopu NiCr oraz CoCr spowodował wzrost poziomu szlachetności, co przejawia się wzrostem potencjału obwodu otwartego (rys. 2.6). Generalnie po umieszczeniu w roztworze miał miejsce stopniowy wzrost potencjału podczas pierwszych 4 do 8 godzin, a następnie względna stabilizacja przez wiele godzin zbliżonych do punktu 20-tu godzin. Stopy, które zawierają Pd wykazały wyższą szlachetność (wyższy potencjał przy otwartym obwodzie) w porównaniu do stopów NiCr oraz CoCr. Jednakże odporność na korozję tych stopów była generalnie gorsza w porównaniu do stopów tradycyjnych poddanych ocenie, co przejawia się zmniejszeniem oporu polaryzacji oraz wzrostem gęstości prądu korozji (rys. 2.7). Stopy NiCr oraz CoCr zawierające pallad wykazywały zwiększoną podatność na korozję wżerową poprzez polaryzację cykliczną. Powodowało to matowienie powierzchni w skali makroskopowej oraz wżery w mikrostrukturze [197].

Chociaż stopy metali nieszlachetnych taki, jak NiCr oraz CoCr posiadają wiele doskonałych właściwości mechanicznych, większość z nich ma niską biokompatybilność, niską odporność na korozję w porównaniu z tytanem i jego stopami. Pomimo faktu, iż krajowa protetyka nadal oparta jest na relatywnie tanich stopach metali nieszlachetnych (tj. CoCr oraz NiCr) to na świecie obserwuje się postępujący trend związany z większym zainteresowaniem aplikacyjnym dotyczącym tytanu [13,32,202].

Sceptyczne zainteresowanie krajowych protetyków stopami tytanu wiąże się z trudnością w przetwarzaniu i jego licowaniu ceramiką [32,74,203]. Niepodważalnym atutem stopów tytanu jest jego niski koszt w porównaniu do stosowanych w protetyce metali szlachetnych, biogodność i trwałość w środowisku organicznych płynów ustrojowych. Tytanowe biomateriały mogą bezpiecznie przebywać w organizmie człowieka nawet 25 lat nie dając negatywnych odczynów [163], a przecież materiały o wyższej trwałości są zazwyczaj preferowane przez pacjentów.

Tytan i jego stopy powszechnie uznawane są za materiały o bardzo dobrej odporności korozyjnej i biotolerancji. Wykazują najwyższą odporność korozyjną wśród pozostałych biomateriałów metalicznych. Zastosowanie czystego tytanu na implanty stomatologiczne, czy elementy endoprotez pracujących w kontakcie z żywym organizmem pozwala na wyeliminowanie ryzyka związanego ze szkodliwym wpływem pierwiastków, występujących jako dodatki stopowe w materiałach metalicznych (jony Cr i Ni w stopach CoCrNi, czy dodatek Al i V w stopie Ti-6Al-4V) [204,205,206]. Duża zdolność tytanu do tworzenia warstwy pasywnej, wysokie potencjały aktywacji i przebicia, wykazują dobrą odporność na korozję wżerową, szczelinową, naprężeniową i zmęczeniową w środowisku ludzkich tkanek i płynów fizjologicznych [206,207].

Bardzo dobra odporność na korozję w środowisku ludzkich tkanek i płynów ustrojowych tytanu i jego stopów wynika ze zdolności powierzchni metalu do samopasywacji i repasywacji [208,209]. Dodatki stopowe o zdolności do pasywacji podwyższają odporność na korozję stopów tytanu, w szczególności tantal, niob,

### Przegląd literatury

molibden i cyrkon [210]. Warstwa pasywna ściśle przylega do tytanowego podłoża, a jej cechą charakterystyczną jest to, że formuje się samorzutnie w temperaturze pokojowej w obecności źródła tlenu [211]. Jak podają źródła literaturowe [161,212] warstwa pasywna może pokrywać powierzchnię tytanu już po czasie  $10^{-9}$ s i osiągać grubość 1,5÷5 nm. Warstwa ta złożona jest przede wszystkim z rutylu –  $\text{TiO}_2$  oraz w znacznie mniejszym stopniu z  $\text{TiO}$  oraz  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  [80,161,163,213].

Aby tytan uległ pasywacji wystarczy niewielkie ilości tlenu, rozpuszczającego się w roztworze wodnym w wyniku kontaktu z powietrzem. Monotlenek tytanu ma właściwości redukujące i jest niestabilny w środowisku wody. Natomiast trójtlenek  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  jest słabszym reduktorem i łatwo rozpuszcza się w roztworach silnych kwasów. Stąd też rutyl posiada najlepsze właściwości antykorozyjne spośród wszystkich tlenków tytanu. Warstewka pasywna otrzymana na powierzchni tytanu w zakresie temperatur 200÷400 °C jest cieńsza i zwarta, a w temperaturach powyżej 650 °C grubsza i porowata [214].

Mechanizm i kinetykę utleniania tytanu opisał Król w swojej monografii [215]. Według niego, w czasie utleniania tytanu w temperaturze niższej niż 650 °C, warstwa utleniona składa się tylko z rutylu. Proces utleniania prowadzony powyżej tej temperatury powoduje, że warstwa tlenków może składa się także z  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . Natomiast podczas utleniania stopów tytanu, warstwa pasywna obejmuje nie tylko tlenki tytanu, ale również małe ilości tlenków pierwiastków stopowych.

Strukturę i skład warstwy powierzchniowej tytanu i jego stopów można modyfikować za pomocą różnych metod: mechanicznych, chemicznych, elektrochemicznych i cieplnych. W wyniku takiej obróbki na powierzchni oprócz tlenków tytanu tworzą się tlenki pierwiastków obecnych w podłożu [216,217,218,219]. Podstawowym celem takiej modyfikacji jest wytworzenie warstwy pasywnej składającej się głównie z rutylu. Taka warstwa charakteryzuje się dobrą zwartością i jednorodnością strukturalną, małym przewodnictwem elektronowym, stabilnością termodynamiczną oraz zdolnością do repasywacji po uszkodzeniu w obecności tlenu lub wody [216]. Ponadto ogranicza ona przenikanie jonów pierwiastków stopowych do organizmu [216,220,221,222,223].

Utlenianie jest jedną z najczęściej stosowanych metod poprawy właściwości korozyjnych tytanu i jego stopów [224]. Najpowszechniejszym procesem utleniania jest anodowanie, obróbka w złożu fluidalnym, parze wodnej oraz utlenianie iskrowe [225]. Każda z metod powoduje powstawanie warstw o różnej budowie strukturalnej, morfologii, a nawet składzie chemicznym. Według autorów pozycji [225] wytwarzanie warstw zawierających fosfor przeciwdziała uwalnianiu składników stopowych oraz metalu do płynów ustrojowych i otaczających tkanek. Tłumaczy to się tym, że fosfor łączy się ze strukturami kostnymi. Ponadto tytan po procesie utleniania w złożu fluidalnym charakteryzuje się większą odpornością korozyjną w środowisku roztworu Ringera, w wyniku powstawania szczelnej powłoki tlenkowej [225].

## Przegląd literatury

Warstwy utlenione uzyskane metodą chemiczną i elektrochemiczną charakteryzują się małą grubością i słabą przyczepnością, wynikającą z ich adhezyjnego charakteru. W metodzie elektrochemicznej, na jakość otrzymanej warstwy wpływa stan przygotowania powierzchni. Po procesie utleniania, najlepszymi właściwościami tj. grubością, jednorodnością warstw, dobrą przyczepnością charakteryzują się warstwy otrzymywane metodami dyfuzyjnymi, między innymi z zastosowaniem procesu utleniania w złożu fluidalnym [206]. Autorzy danych literaturowych [206,226,227,228] wskazują, że odpowiedni dobór parametrów wstępnej obróbki powierzchniowej oraz procesu utleniania, w tym dobór: medium fluidyzującego i parametrów procesu wpływa na jakość procesów zachodzących na powierzchni tytanu, zwiększając dyfuzję tlenu do tytanu i wytworzenie równomiernej powłoki tlenkowej o dobrej przyczepności w porównaniu z powłokami po tradycyjnym utlenianiu w piecu komorowym.

Shewchenko i współ. [216] wykazali, że odporność korozyjna stopu Ti-6Al-4V ELI utlenianego anodowo przy takich samych parametrach procesu jest uzależniona od sposobu wstępnego przygotowania powierzchni materiału. W tym celu autorzy wspomianej publikacji poddali stop tytanu kombinacji różnych zabiegów takich jak: szlifowanie mechaniczne, obróbka wibracyjna, polerowanie elektrolityczne. Część próbek poddano sterylizacji parowej. Anodowanie przeprowadzano przy różnych potencjałach. Przeprowadzone badania wskazują, że wszystkie zabiegi modyfikacji powierzchni poprzedzającej proces anodyzacji istotnie wpływają na odporność korozyjną. Proces obróbki wibracyjnej jak i polerowania elektrolitycznego przed utlenianiem anodowym korzystnie wpływa na wartość oporu polaryzacji. Także próbki anodyzowane i sterylizowane świadczą o długoterminowej odporności korozyjnej w roztworze Ringera (wzrost wartości oporu polaryzacyjnego). Ponadto w przypadku próbek anodyzowanych po polerowaniu stwierdzono w roztworze Ringera występowanie toksycznych jonów  $\text{Cr}^{3+}$ , natomiast dla próbek poddanych obróbce wibracyjnej stwierdzono większe stężenie uwalnianych jonów Ti, Al i V.

W początkowym okresie stosowania tytanu i jego stopów uważano, że są obojętne biologicznie [216]. Jednak dane literaturowe [207,216] dowodzą, że mogą powodować alergie lub reakcję okołoszczepową na granicy rozdziału implant-tkanka kostna.

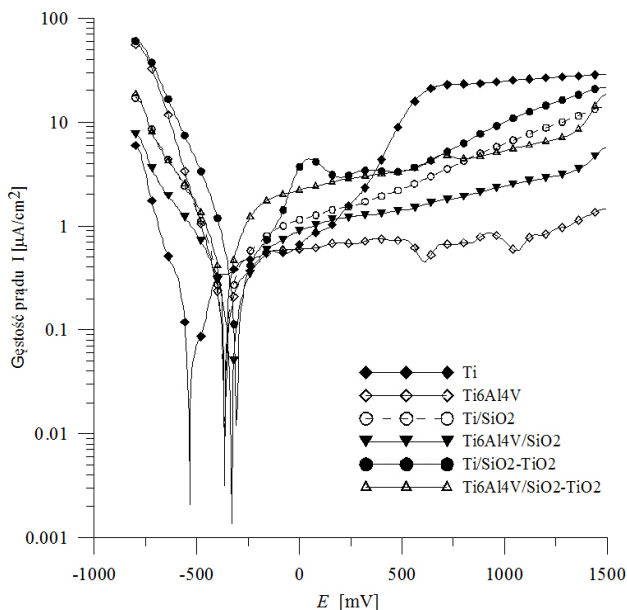
Według Szaraniec i współ. [229] powierzchniowa modyfikacja tytanu fazami bioaktywnymi oprócz właściwości osteointegracyjnych może zabezpieczać implant przed działaniem środowiska biologicznego i ograniczać przedostawanie się jonów metalu do organizmu. Jest to szczególnie istotne, gdyż jak wskazują w swojej pracy Rusinek i współ. [230] coraz liczniej pojawiają się alergie na tytan, który przez długi czas uważany był za obojętny biologicznie nawet po wprowadzeniu do organizmu stosunkowo dużych dawek. Autorzy [229] zwracają uwagę, że wydzielaniu większej ilości jonów metalu sprzyja niskie pH oraz stosowanie fluoru w okolicy wszczepów tytanowych, co jest to szczególnie istotne w przypadku implantów stomatologicznych.

### Przegląd literatury

Według autorów [208,231,232] warstwy tlenkowe wytworzone na drodze utleniania tytanu nie eliminują w pełni przechodzenia składników stopu do otaczających tkanek, a eliminację zjawiska metalozy zapewnia natomiast proces azotowania jarzeniowego. Połączenie tych dwóch procesów, tj. azotowania i utleniania jarzeniowego w jeden proces – tlenoazotowania jarzeniowego według Brojanowskiej i współ. [232] wydaje się być perspektywiczną obróbką powierzchniową tytanu i jego stopów w aspekcie zastosowania w medycynie. Zdaniem autorów [232] za pomocą procesów obróbek jarzeniowych można wytworzyć warstwę tlenku tytanu o w pełni kontrolowanych parametrach strukturalnych, chemicznych i fazowych, a tym samym pożądaných właściwościach antykorozyjnych i antyzużyciowych. Stąd też zbadane zostały pod względem odporności korozyjnej w roztworach Ringera i Hanka warstwy tlenoazotowane typu  $TiO_2+TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$  wytworzone w niskotemperaturowym procesie tlenoazotowania jarzeniowego. Uzyskano korzystne wyniki dla przeprowadzonego na stopie tytanu Ti6Al4V procesu niskotemperaturowego tlenoazotowania jarzeniowego w temperaturze 680°C. Proces ten umożliwił wytworzenie warstwy powierzchniowej typu  $TiO_2+TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$  o charakterze dyfuzyjnym i dużej twardości około 880HV<sub>0,05</sub>. Ponadto uzyskano dla strefy związków  $TiO_2+TiN+Ti_2N$  grubość rzędu 3 μm, a dla porowatego tlenku tytanu  $TiO_2$  grubość około 200 nm. W badanych korozyjnych w roztworze Ringera warstwa tlenoazotowana o powierzchniowej strefie porowatego tlenku  $TiO_2$  wykazuje się nieznacznie lepszą odpornością korozyjną w porównaniu z materiałem podłoża. Natomiast w roztworze Hanka dla warstwy tlenoazotowanej typu  $TiO_2+TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$  zaobserwowano występowanie dwóch stałych czasowych świadczących zarówno o porowatej strukturze warstwy tlenoazotowanej, jak też wytrącaniu się fosforanów i węglanu wapnia ze środowiska korozyjnego.

Ciągle rosnące wymagania stawiane tytanowym biomateriałom wymuszają poszukiwania metod modyfikacji zewnętrznej powierzchni tytanu i jego stopów, mających na celu podwyższenie właściwości mechanicznych, odporności na zużycie oraz korozję. Popularne są obróbki powierzchniowe takie jak: natryskiwanie cieplne, metody PVD i CVD, utlenianie anodowe, implantacja jonowa, technologia zol-żel, obróbka laserowa, czy też obróbki w warunkach wyładowania jarzeniowego [203,208,232,233]. W ostatnim czasie obserwuję się zainteresowanie nowymi pokryciami, często o złożonym składzie chemicznym. Stąd też interesującymi wydają się wyniki badań prowadzonych przez Majora i współ. [234] dotyczących nanostrukturalnych powłok do kontaktu z krwią. Badania wykazały, że powierzchnia zbudowana z DLC (*Diamond Like Carbon*) posiada dużą adhezję komórek. Powłoki na bazie azotku tytanu posiadały słabą adhezję. Stwierdzono najsilniejsze oddziaływanie komórka-materiał w przypadku powłok węglowych DLC. Stwarza to największe prawdopodobieństwo wystąpienia skrzepin w kontakcie z krwią. Najniższe wartości adhezji uzyskano dla stechiometrycznego TiN.

### Przegląd literatury



**Rys. 2.8.** Reprezentatywne krzywe polaryzacji badanych materiałów w środowisku sztucznej śliny wg [242]

Podstawową charakterystyką cienkich warstw dla różnego rodzaju zastosowań w medycynie i stomatologii jest ich przyczepność do podłoża [163]. Ma ona bezpośredni wpływ na przedłużenie trwałości pokrywanych tytanowych biomateriałów i decyduje o użyteczności badanej warstwy do określonej aplikacji lub może całkowicie ją wyeliminować [235]. Współczesny rozwój w zakresie biomateriałów stymuluje prowadzenie intensywnych prac naukowo-badawczych związanych z podwyższeniem trwałości oraz odporności na korozję tytanu i jego stopów, poprzez wytwarzanie powłok ceramicznych o korzystnych właściwościach fizyko-chemicznych i mechanicznych [208,236,237]. Popularne i coraz szersze są informacje naukowe dotyczące zastosowania w medycynie i stomatologii powłok ceramicznych  $\text{SiO}_2$  oraz  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  wykonywanych metodą zol-żel [238,239,240,241]. W pracy [242] badano odporność korozyjną tytanu i stopu Ti-6Al-4V oraz warstw ceramicznych  $\text{SiO}_2$  oraz  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (naniesionych metodą zol-żel) w środowisku sztucznej śliny w warunkach *in vitro*. Zastosowane bioceramiczne warstwy  $\text{SiO}_2$  i  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  na tytanie i stopie Ti-6Al-4V charakteryzowały się wysoką odpornością korozyjną w specyficznym środowisku sztucznej śliny spełniając wymagania stawiane w implantacji stomatologicznej, co wskazują krzywe polaryzacji badanych materiałów na rys. 2.8. Jak wykazali autorzy tych badań wysoka odporność korozyjna warstw  $\text{SiO}_2$  i  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  mogła być związana z częściową amorficzną strukturą warstw zol-żel. Charakterystyczną cechą wy-



## Przegląd literatury

tworzenia powłok metodami zol-żel jest możliwość „sterowania” krystalicznością bądź amorficznością warstw. Dla powłok krystalicznych istotna jest szczelność, ponieważ powłoki nieszczelne o niskiej grubości mogą powodować obniżenie się odporności korozyjnej w wyniku tworzenia się mikroogniw stężeniowych [163]. Ponadto badania zmiany potencjału w czasie wykazały, że po około 2 h pomiaru następowała stabilizacja potencjału korozji wszystkich analizowanych materiałów. Najwyższe wartości  $E_{ocp}$  zanotowano dla stopu tytanu Ti6Al4V (około 170 mV) i były one wyższe od wartości potencjału zanotowanego dla czystego tytanu, który po stabilizacji osiągał wartość ok. 45 mV.

Obecnie nadal najczęściej stosowanym stopem tytanu w medycynie i stomatologii jest dwufazowy stop Ti-6Al-4V. Jednak wielu autorów podkreśla niekorzystny wpływ na organizm ludzki dodatków stopowych w postaci aluminium i wanadu [70]. Wanad przechodzi do otaczających tkanek i ma właściwości cytotoksyczne. Dzieje się tak dlatego, że produkt korozji biologicznej – pięciotlenek wanadu  $V_2O_5$  charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością w organizmie, w wyniku czego jony tego pierwiastka przedostają się do tkanek, wywołując określone reakcje organizmu [208]. Ostatnie badania dowodzą, że uwolnione ze stopu Ti-6Al-4V jony aluminium i wanadu mogą powodować w dłuższym czasie poważne problemy zdrowotne, takie jak choroby układu nerwowego, demineralizację kości czy chorobę Alzheimera [243,244]. Od początku lat osiemdziesiątych prowadzone są badania nad biokompatybilnymi jednofazowymi beta-fazowymi stopami tytanu bez toksycznych dodatków aluminium i wanadu [70].

González i Mirza-Rosca [245] prowadzili badania korozyjne w roztworze Ringera następujących tytanowych materiałów: czystego technicznie Ti, Ti-10Mo, Ti-10Mo-10Al, Ti-7Al-4,5V, Ti-5Al-4,5V oraz Ti-5Al-2,5V. Zauważono, że Mo, V i Fe powodują lepszą pasywację i ograniczają podatność na korozję. Molibden zwiększa stabilność warstwy pasywnej poprzez tworzenie na powierzchni stopu nierozpuszczalnych chlorków molibdenu.

Cytotoksyczne właściwości wanadu sprawiły że stop Ti-6Al-4V jest zastępowany popularnym już stopem dwufazowym  $\alpha+\beta$  z dodatkiem niobu – Ti-6Al-7Nb [60]. Ponadto w ostatnim czasie nastąpił rozwój stopów Ti-Ta, Ti-Cr, Ti-Au oraz Ti-Ag do zastosowań w protetyce stomatologicznej, które charakteryzują się lepszą niż stopy dwufazowe odpornością na korozję w środowisku sztucznej śliny bogatej w jony fluoru [42,48,246,247].

Kobayashi i współ. [60] porównywali odporność korozyjną stopu Ti-6Al-7Nb z czystym technicznie tytanem i stopem Ti-6Al-4V. Prowadzono badania zanurzeniowe w 1% kwasie mlekowym i polaryzacje anodową w roztworze 0,9% NaCl. Testy zanurzeniowe w roztworze 1% kwasu mlekowego wykazały lepszą odporność korozyjną stopu Ti-6Al-7Nb w porównaniu ze stopem Ti-6Al-4V i porównywalną z czystym technicznie tytanem. Krzywa polaryzacji anodowej w roztworze 0,9% NaCl charakteryzowała się najniższą gęstością prądu i najbardziej dodatnim po-

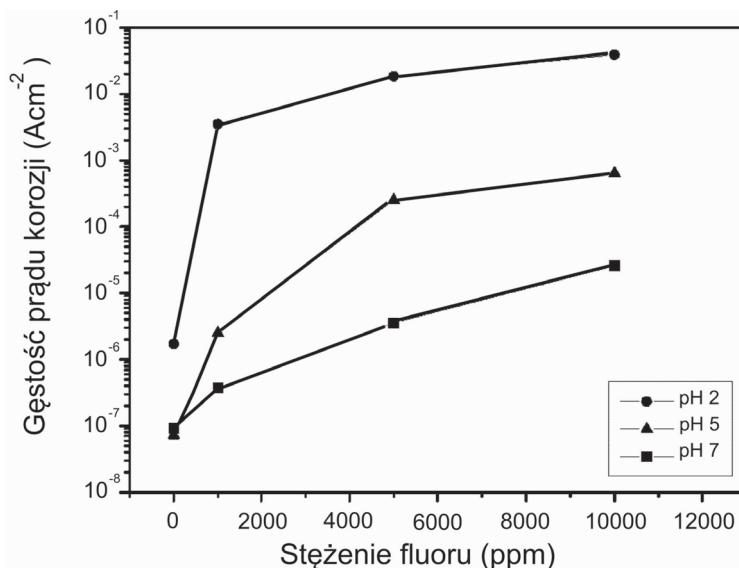
### Przegląd literatury

tencjałem, co wskazuje na lepszą odporność korozyjną niż posiada stop Ti-6Al-4V. Także techniki stosowane w protetyce przy odlewaniu czystego tytanu i jego stopu Ti-6Al-4V sprawdzają się również w przypadku stopu Ti-6Al-7Nb. Uzyskane wyniki wskazują, że stop Ti-6Al-7Nb może być stosowany w miejsce budzącego wątpliwości odnośnie cytotoksyczności stopu tytanu z wanadem.

W środowisku jamy ustnej na właściwości stopów dentystycznych mogą wpływać: obecność jonów chlorkowych lub fluorkowych, różnica w stężeniu tlenu, płytka nazębna i występujące w jamie ustnej mikroorganizmy. W szczególności wielki wpływ na odporność na korozję tytanu i jego stopów ma stężenie jonów fluorkowych. Informacje zawarte w literaturze [248,249,250] wskazują na negatywny wpływ fluorku na odporność korozyjną tytanu. Badania Nakagawy i współ. [248] wykazały, że powierzchnia stopu Ti-6Al-4V staje się chropowata w wyniku oddziaływania kwaśnego środowiska śliny zawierającej fluorek. Jony fluorkowe są agresywne i mogą uszkadzać ochronną warstwę tlenku utworzoną na tytanie i jego stopach. Tlenek tytanu jest osłabiany i niszczony w wyniku tworzenia się na powierzchni tytanu cząsteczek takich jak  $TiOF_2$  [250,251]. Badania elektrochemiczne Johanssona i Bergmana wskazują, że dodanie do roztworu śliny fluorku powoduje przyspieszenie procesów korozyjnych tytanu [252]. Ponadto, inne materiały stomatologiczne, takie jak spoiwa i materiały wypełniające mogą zawierać i uwalniać fluorek. Powszechnie stosowane dentystyczne żełe i płyny do płukania ust w zapobieganiu próchnicy zębów zawierają stężenie fluorku w zakresie od 1000 do 10000 ppm [249,253]. Natomiast Robin i Paulino Meirelis [254] przytaczają dane, z których wynika, że pasty do zębów, płyny do płukania ust, profilaktyczne żełe mogą zawierać od 200 do nawet 20000 ppm F i mają neutralny lub kwaśny odczyn co wpływa na zachowanie korozyjne tytanu w jamie ustnej.

Produkty żelowe fluorkowe obejmują żel typu NaF (0,9% zawiera 9040 ppm fluoru) i fluorek cynawy (0,15% zawiera 1000 ppm fluoru). Także lakiery fluorkowe są dostępne jako NaF (2,26% fluorku) [255,256]. Zmniejszenie odporności na korozję tytanu i mniejszą tendencję do pasywacji obserwuje się jak stężenie fluoru wzrasta i pH spada (rys. 2.9) [254].

### Przegląd literatury



Rys. 2.9. Zmiana gęstość prądu korozji czystego technicznie tytanu w zależności od stężenia fluoru i pH środowiska sztucznej śliny wg [254]

Według danych [257,258] chrom nadaje się jako dodatek stopowy do tytanu. Wiadomym jest, że Cr stymuluje anodową aktywność stopu i zwiększa tendencję tytanu do pasywacji [257]. W rzeczywistości Cr jako główny składnik stosowany jest do odlewnia stopów w protetyce stomatologicznej [259]. Dodatkową zaletą stopów z Cr w porównaniu do tytanu jest fakt stopniowej zmiany temperatury likwidus od wysokiej dla czystego tytanu (1668 °C) aż, do co najmniej 1410 °C przy zawartości Cr 46% [258]. W ten sposób ustalono zawartość procentową Cr w stopach Ti-Cr dla zastosowań dentystrycznych [246,260,261]. Ho i współ. [260] badali strukturę i właściwości mechaniczne stopów Ti-Cr o zawartości do 30% wag. Cr. Stwierdzono, że lepsze właściwości mechaniczne niż czysty technicznie tytan, ale nie badano odporności na korozję tych stopów.

Natomiast badania korozyjne elektrochemiczne 5 nowych eksperymentalnych stopów Ti-Cr z różnym udziałem procentowym dodatku chromu (5, 10, 20 i 30% wag. Cr) prowadzili Hsu i współ. [246]. W badaniach tych odporność korozyjną stopów Ti-Cr porównywano z czystym technicznym tytanem oraz stopem Ti-6Al-4V. Roztwór elektrolitu stanowiła sztuczna ślina oraz zmodyfikowana ślina z dodatkiem 0,5% wag. NaF, która bardziej przypomina rzeczywiste środowisko jamy ustnej. W tych warunkach stwierdzono, że wszystkie stopy Ti-Cr z wyjątkiem Ti-5Cr wykazywały większą odporność na korozję. Wyniki polaryzacji liniowej wskazują na różnice w zachowaniu stopów Ti-Cr, czystego technicznie tytanu i Ti-6Al-4V w badanych ośrodkach. Stopy Ti-Cr wykazywały większą niż czysty tech-

### Przegląd literatury

nicznie tytan i stop Ti-6Al-4V odporność na korozję w środowisku zawierającym fluorek sodu. Spektroskopowa analiza składu chemicznego warstw pasywnych wykazała na powierzchni stopów Ti-Cr obecność tlenków  $TiO_2$  i  $Cr_2O_3$ . Takie wyniki doświadczalne wskazują, że oddziaływanie korozji elektrochemicznej na stop Ti-Cr w sztucznej ślinie zawierającej 0,5% NaF można poprawić przez zwiększenie zawartości chromu. To również wskazuje, że eksperymentalne stopy Ti-Cr stopy mogą być z powodzeniem wykorzystywane do wytwarzania koron, mostów i uzupełnień metalowo-ceramicznych.

W ostatnim czasie stopy Ti z dodatkami pierwiastków szlachetnych były przedmiotami licznych badań [48,55,262,263,264,265]. Brossia i Cragnolino [262] wykazali, że odporność na korozję stopu Ti-0,2Pd jest znacznie zmniejszona, gdy doda się jony fluorkowe do roztworu NaCl. Nakagawa i współ. [46] wykazali, że dodanie do tytanu Pd lub Pt w ilości powyżej 0,5% polepsza odporność na korozję w kwaśnym środowisku śliny zawierającej fluorek. Natomiast Yokoyama i współ. [263] stwierdzili, że absorpcja wodoru zostaje stłumiona przez dodatek Pd. W wyniku czego w stopie Ti-0,2Pd w kwaśnym roztworze fluorku dodatek palladu zmniejsza ryzyko wystąpienia kruchości wodorowej.

Srebro ma doskonałą odporność na korozję w wielu roztworach wodnych oraz dobrą biokompatybilność w warunkach *in vivo*. Do amalgamatów dentystycznych dodawane jest srebro, dlatego też z powodzeniem amalgamaty są stosowane przez długi okres czasu w stomatologii [266]. Takahashi i współ. [55,264] stwierdzili, że dodanie poniżej 20% wag. Ag może poprawić wytrzymałość i ścieralność stopów tytanu przy zachowaniu wysokiej ciągliwości. Uzyskano dla stopu Ti-20Ag w porównaniu do czystego tytanu wzrost wytrzymałości na rozciąganie o 60% i wzrost wydłużenia powyżej 19% niż w przypadku czystego tytanu. Przypisali oni ten efekt obecności międzymetalicznej fazy  $Ti_2Ag$ . Shim i współ. [265] wykazali, że stopy Ti-Ag o niskiej zawartości Ag poniżej 5% mają lepszą odporność na korozję niż czysty tytan. Stąd też pogląd, że stopy Ti-Ag o wyższej zawartości Ag są mniej wrażliwe na działanie środowiska z jonami fluorkowymi. Dodatek pierwiastka szlachetnego Ag do tytanu ma za zadanie zwiększyć odporność na korozję podobnie jak działanie Pd lub Pt.

Przedmiotem badań Zhang'a i współ. [48] były dwa stopy tytanu z dodatkiem srebra; Ti-7Ag i Ti-10Ag oraz czysty technicznie tytan, który stanowił materiał porównawczy. Pomiaru potencjodynamiczne prowadzono w standardowym roztworze sztucznej śliny (Fuayama Mayer) oraz w sztucznej ślinie z dodatkiem 0,2% NaF. Wykazano, że dodatek Ag do tytanu skutecznie ogranicza korozję, zmniejszając gęstość prądu, zwiększając opór polaryzacji i zwiększając potencjał obwodu otwartego w sztucznym środowisku śliny. Stwierdzono, że stopy Ti-Ag charakteryzują się niższą gęstością prądu w porównaniu z czystym tytanem. Obecność 0,2% NaF w roztworze sztucznej śliny prowadzi do podwyższenia gęstości prądu korozji i obniżenia potencjałów przy otwartym obwodzie badanych stopów.

Zaobserwowana warstwa pasywna składa się z przede wszystkim  $\text{TiO}_2$ . Gdy jony fluorkowe dodano do roztworu sztucznej śliny, warstwa pasywna została zniszczona i wówczas powstawał w warstwie wierzchniej związek  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ .

Ostatnio pojawiły się doniesienia literaturowe o stosowaniu fotokatalizatorów na bazie  $\text{TiO}_2$  jako materiałów antybakteryjnych [267,268]. Jeśli  $\text{TiO}_2$  jest naświetlany światłem, którego długość fali jest mniejsza niż 385 nm, energia fotonu generuje parę elektron-dziura w powierzchni  $\text{TiO}_2$ . Dziura (luka) elektronowa reaguje z  $\text{H}_2\text{O}$  w celu produkcji rodników hydroksylowych, które są bardzo reaktywne w kontakcie ze związkami organicznymi [269]. Stąd też cząstki  $\text{TiO}_2$  były wykorzystywane do oczyszczania wody poprzez naświetlanie silnym światłem ultrafioletowym UV-B [270]. Niedawno stwierdzono, że sterylizacja może być osiągnięta za pomocą źródeł UV-A w codziennym życiu [271]. Fotokatalizatory  $\text{TiO}_2$  stosowano również w medycynie. Sprawdzane było ich działanie i rola w niszczeniu komórek nowotworowych [272] oraz zastosowanie w przypadku instrumentów medycznych, takich jak cewniki oraz tam gdzie wymagane są właściwości antybakteryjne [273]. Oczyszczające działanie fotokatalizatorów może być szczególnie ważne w stomatologii, gdzie w przypadku stosowania stałych aparatów ortodontycznych może zwiększyć się akumulacja płytki nazębnej na pasmach i wsporników, co skutkuje pogorszeniem higieny jamy ustnej. Mikroorganizmy w płytce nazębnej reagują z cukrami i skrobią w żywności powodując wytwarzanie kwasów, co z kolei skutkuje odwapnieniem szkliwa i próchnicą zębów [274,275]. Bakterie najbardziej odpowiedzialne za próchnicę to m.in. *Lactobacillus* i *S. mutans* [276]. Aparaty ortodontyczne mogą pośrednio zwiększać płytkę nazębną i w efekcie nasilać działanie próchnicy gdyż utrudniają zachowanie higieny jamy ustnej i usunięcie gromadzącej się płytki nazębnej. Liczba bakterii w jamie ustnej może być zmniejszona m. in. za pomocą znanych metod jakimi są szczotkowanie, stosowanie fluoru, chlorheksydyny lub antybiotyków [277,278,279,280,281]. Fotokatalityczny efekt można wzmocnić poprzez zapobieganie rekombinacji elektronów i dziur. Wiadomo, że dodanie metali szlachetnych, takich jak platyna do powierzchni  $\text{TiO}_2$  jest pomocne w blokowaniu rekombinacji elektron-dziura [282,283]. Ostatnio Ag jest szeroko stosowane do materiałów medycznych ze względu na swoje antybakteryjne działanie. Stąd też uzasadnionym wydają się podjęte przez Choi i współ. [268] próby mające na celu poprawę właściwości przeciwbakteryjnych i zapobieganie rekombinacji dziura elektron poprzez uformowanie odpowiednio zmodyfikowanej powłoki  $\text{TiO}_2$  na stopie Ti-2Ag. W tym celu na stop Ti-2Ag i czysty technicznie tytan nałożono dwie postaci krystalicznego  $\text{TiO}_2$ : rutylu i anatazu. W badaniu tym celem porównywania pod względem aktywności przeciwbakteryjnej na *Lactobacillus acidophilus*, na badanych tytanowych materiałach uzyskano anataz przez anodowe utlenianie, a rutyl przez utlenianie termiczne. Następnie warstwy  $\text{TiO}_2$  poddano naświetlaniu lampami UV-A. Wykazano, że aktywność przeciwbakteryjna powleczonych próbek była podobna do tej z niepowleczonych

### Przegląd literatury

grup. Ponadto aktywność przeciwbakteryjną powleczonych próbek TiAg nie różni się od czystego Ti. Stwierdzono, że powłoki  $TiO_2$  utworzone zarówno na czystym technicznie Ti i TiAg nie wykazują cytotoksyczności w stosunku do fibroblastów komórek myszy L-929.

Znana jest w literaturze tendencja do dodawania różnych dodatków stopowych mających podwyższyć właściwości mechaniczne przy zachowaniu odpowiednio dobrej odporności na korozję. W tym celu obok tak popularnego dodatku jakim jest Ag realizowano próby badawcze z dodatkiem Cu [284,285].

Istnieje też kilka badań dotyczących właściwości dwuskładnikowych stopów TiCu [52,200,286,287,288]. Mechaniczne właściwości każdego stopu mogą być zmieniane poprzez zmianę stężenia miedzi, jak również za pomocą obróbki cieplnej [285,287]. Autorzy prac [52,286] donoszą, że stopy tytanu z dodatkiem miedzi poprawiają charakterystykę zużycia tych stopów. Według Al-Mayouf i współ. [284] stopy Ti-30Cu-10Ag wykazały znacznie lepszą odporność na korozję niż czysty Ti i stop Ti-6Al-4V w obecności jonów fluorkowych w kwaśnym roztworze sztucznej śliny ze względu na wysoką zawartość Cu i Ag, która sprzyja repasywacji. Ponadto, jak wskazują dane literaturowe stopy tytanu z małą ilością miedzi uważane są za biokompatybilne [288] i odporne na korozję [200].

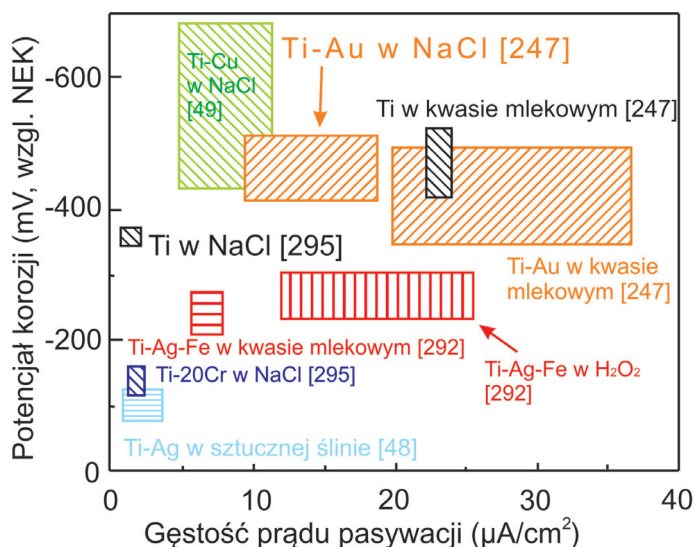
Celem badań Kang'a i współ. [285] było opracowanie dentystycznych stopów TiAgCu o większej odporności na korozję, lepszej biogodności i lepszych właściwościach mechanicznych, niż komercyjnie stosowane czysty tytan i jego stopy. Opracowano stopy TiAgCu z niewielką ilością dodatków 1÷3% Ag oraz 1÷2% Cu. Na podstawie badań korozyjnych w środowisku sztucznej śliny stwierdzono, że potencjały mierzone przy otwartym obwodzie stopów TiAgCu były wyższe niż w przypadku czystego Ti. Jednakże, gęstości prądu pasywacji stopów Ti Ag-Cu były podobne do tego z czystego technicznie tytanu, a właściwości mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie i twardość) wyższe wraz ze wzrostem zawartości Ag i Cu. Ponadto stopy TiAgCu wydają się mieć niewielki lub pomijalnie mały wpływ na cytotoksyczność. Autorzy stwierdzili, iż nowe stopy TiAgCu stopy stanowią dobry kompromis, jeśli chodzi o biogodność i wytrzymałość i dlatego mogą być stosowane jako biomateriały stomatologiczne.

Istnieje wiele danych literaturowych [53,265,289] na temat mechanizmu zwiększenia odporności na korozję stopów tytanu przy zastosowaniu dodatków w postaci metali szlachetnych. Srebro ma znacznie większy potencjał standardowy niż tytan i doprowadza do selektywnego rozpuszczania pierwiastków stopowych o niższych potencjałach [53]. W związku z tym, na powierzchni stopu TiAg może powstawać gruba i stabilna warstwa tlenku. Dodatkowo w środowisku sztucznej śliny na stopach TiAg tworzą się grubsze warstwy tlenkowe niż w przypadku czystego tytanu. Shim i współ. [289] przypuszczają, że to właśnie dodatek srebra do tytanu odgrywa ważną rolę w tworzeniu się grubej warstwy pasywnej na powierzchni stopu.

### Przegląd literatury

Innym popularnym pierwiastkiem dodawanym do stopów tytanu w celu poprawy właściwości mechanicznych i odporności na ścieranie jest Fe [90,290,291,292].

Zhang i współ. [292] prowadzili m. in. badania porównawcze cytotoksyczności oraz zachowania korozyjnego w roztworze kwasu mlekowego i  $H_2O_2 + 0,9\%$  NaCl stopów Ti-5Ag-xFe (gdzie x oznacza różną zawartość procentową żelaza x=0, 1, 2,5, 5% wag.) i czystego technicznie Ti. W stomatologii kwas mlekowy może towarzyszyć gromadzeniu się płytki nazębnej [293], a  $H_2O_2$  może być generowany w organizmie w przypadku stanów zapalnych w okolicach implantu lub występować w płynach do ust [294]. Korozyjne badania porównawcze Zang'a wykazały, że stopy Ti-5Ag-xFe charakteryzują się podobną lub lepszą odpornością na korozję niż czysty Ti, prawdopodobnie dzięki zawartości 5% dodatku Ag. Jednakże, dodanie Fe nieznacznie zmniejsza odporność na korozję. Stop Ti-5Ag-5Fe wykazywał nieznacznie gorszą odporność na korozję od czystego Ti. Natomiast stopy Ti-5Ag, Ti-5Ag-1Fe i Ti-5Ag-2,5Fe wykazują lepszą odporność na korozję w porównaniu do czystego Ti. Autorzy przytaczanych badań zwracają uwagę, że produkty zużycia mogą powodować ścieranie ochronnej warstwy tlenku i lokalnie mogą osłabiać odporność korozyjną metalowych biomateriałów. Jest to szczególnie ważne w przypadku tribokorozji. Połączenie lepszej odporności na korozję i zwiększonej odporności na ścieranie w przypadku stopów Ti-5Ag-1Fe i Ti-5Ag-2,5Fe sprawia, że są bardziej odpowiednie do zastosowań stomatologicznych. Testy cytokompatybilności wykazały, że stopy Ti-5Ag-xFe charakteryzują się żywotnością komórek mysich fibroblastów (L-929 i NIH3T3) podobną do czystego Ti.



Rys. 2.10. Porównanie parametrów elektrochemicznych stopów Ti-5Ag-xFe z danymi literaturowymi wg [292]

Porównanie parametrów elektrochemicznych przez Zhang'a i współ. [292] niektórych nowo opracowanych odlewniczych stopów tytanu rekomendowanych przez różnych autorów prac [48,49,247,295] przedstawiono na rys. 2.10. Widać, że odporność na korozję stopów tytanu jest w znacznym stopniu zależna od korozyjnego środowiska, składników stopowych tworzących dany stop oraz tlenków, jakie tworzą dodatki stopowe. Zgodnie z danymi literaturowymi [49,247] dodanie Cu lub Au powoduje niewielkie pogorszenie odporności na korozję tytanu ze względu na wytrącanie się związków międzymetalicznych (odpowiednio  $Ti_2Cu$  oraz  $Ti_3Au$ ). Natomiast obserwuje się odwrotne zjawisko w przypadku dodania Cr lub Ag, wówczas odporność na korozję tytanu może być poprawiona [48,295].

Takahashi i współ. [247] uważają, że w przypadku stopów Ti-Au zbyt duża zawartość dodatku szlachetnego Au powoduje wydzielanie faz międzymetalicznych  $Ti_3Au$ , które szczególnie podatne są na korozję. Autorzy przytaczanych badań prowadzili testy korozyjne stopów Ti-xAu (gdzie  $x=5, 10, 20, 30, 40\%$  wag. Au) w 0,9% NaCl oraz 1% roztworze kwasu mlekowego. Stwierdzili oni, że pasma drugorzędowego  $Ti_3Au$  powstają w stopach o dużej zawartości Au – 30 i 40%. Jednakże potencjał przebicia uzyskany dla tej grupy stopów był wyższy niż w przypadku stali austenitycznych czy stopów CoCr. Natomiast nie stwierdzono wydzielania tej międzymetalicznej fazy w stopach o udziale  $\leq 20\%$  Au. W 1% roztworze kwasu mlekowego wszystkie grupy stopów Ti-Au wykazywały wysoką odporność na korozję. Najlepsze właściwości wykazywał stop Ti-20Au, który cechował się bardzo dobrą odpornością na korozję (zbliżoną do czystego Ti) we wszystkich testowanych roztworach.

Ciekawym rozwiązaniem pod względem aplikacji w stomatologii wydają się być stopy Ti-Ge [51]. Chociaż german nie jest niezbędnym pierwiastkiem dla człowieka, to rzeczywiście powszechnie występuje w naszym ciele i innych organizmów [296]. Hamilton i współ. [297] badali stężenie i rozkład germanu w zdrowych tkankach ludzkich, gdzie znaleziono niewielkie ilości Ge rozmieszczone w wielu tkankach, np. nerkach, krwi, mózgu, w wątrobie i w płucach. Ponadto, wiele badań [298,299,300,301] wykazało, że Ge ma działanie przeciwnowotworowe i właściwości antymutageniczne, jak również wpływa korzystnie na pewne efekty fizjologiczne. Pomimo tego, istnieją dane literaturowe [302] gdzie odnotowano niekorzystne oddziaływanie Ge na organizm, gdzie skumulowane toksyny mogą powodując poważne zagrożenie zdrowia i potencjalnie śmierć, bo ma negatywny wpływ na nasze nerki. Jednakże, toksyczność germanu w dużym stopniu związana jest ze spożywaniem nieorganicznego dwutlenku germanu w postaci suplementów diety. Dlatego też pierwiastek Ge nadal może być uznany jako dość niski element ryzyka dla zdrowia ludzi [303].

Lin i współ. [51] prowadzili badania korozyjne i cytotoxyczności stopów Ti-xGe (gdzie  $x=2, 5, 10, 20\%$  wag. Ge) pod względem potencjalnych zastosowań w stomatologii. Korozyjne badania stopów Ti-xGe w roztworach sztucznej śliny



### Przegląd literatury

(o różnej zawartości NaF) oraz kwasu mlekowego wskazują, że stopy Ti-2Ge i Ti-5Ge wykazują najlepszą odporność na korozję w roztworach zawierających fluorek. Ponadto test cytotoksyczności stopów Ti-xGe nie wykazał żadnego zmniejszenia żywotności komórek fibroblastów L-929 i komórek MG-63, zresztą tak jak czysty technicznie Ti, który jest powszechnie uznanym za zgodny biologicznie. W związku z tym według autorów powyższych badań najbardziej optymalnymi (posiadającymi korzystne kompleksowe działanie) materiałami używanymi jako potencjalne biomateriały stomatologiczne wydają się stopy Ti-2Ge i Ti-5Ge.

Według Mareci i współ. [42] stop Ti-Ta w protetyce stomatologicznej może stanowić alternatywę dla zastosowań dla czystego tytanu, stopu Ti-6Al-4V czy nawet stopu Ti-6Al-7Nb z nietoksycznym niobem. Tantal ma właściwości chemiczne podobne do szkła, co oznacza, że jest odporny na atak prawie wszystkich kwasów z wyjątkiem stężonego HF [304]. Kwas mlekowy jest naturalnie uwalniany przez bakterie w jamie ustnej [305]. Stąd też ważne było dla autorów przytaczanej publikacji, aby zbadać odporność na korozję tych nowych stopów tytanu zarówno w roztworze kwasu mlekowego jak i z zastosowaniem medium z dodatkiem fluorku. Dlatego też badania zrealizowano dla stopów Ti-Ta o różnym procentowym udziale tantalu (30, 40, 50 i 60% wag. Ta) i w różnych środowiskach tj.: sztucznej ślinie (pH=8), w zakwaszonej przez kwas mlekowy roztworze sztucznej śliny (pH=2,5), roztworze sztucznej śliny wzbogaconej w jony fluorku (pH=8) oraz w zakwaszonej przez kwas mlekowy roztworze sztucznej śliny wzbogaconej w jony fluorku (pH=2,5). Zmiany potencjału korozji swobodnej (dla obwodu otwartego)  $E_{ocp}$  badanych materiałów realizowane były w czasie 24 h. Wszystkie otrzymane wartości potencjału  $E_{ocp}$  dla stopu Ti-6Al-7Nb różniły się znacząco w stosunku do wartości potencjałów dla stopów Ti-Ta. W roztworach sztucznej śliny i śliny zakwaszonej przez kwas mlekowy otrzymane wartości  $E_{ocp}$  Ti-6Al-7Nb mają wyższy potencjał niż w przypadku wszystkich stopów Ti-Ta. I odwrotnie, w przypadku wszystkich roztworów z dodatkiem fluorku wartości  $E_{ocp}$  wszystkich stopów Ti-Ta przewyższają wartości  $E_{ocp}$  dla stopu Ti-6Al-7Nb. Cechą charakterystyczną dla wszystkich stopów było tworzenie się stabilnej warstwy pasywnej we wszystkich testowanych roztworach z wyjątkiem roztworu zakwaszonej sztucznej śliny kwasem mlekowym z dodatkiem fluorku. Zaobserwowano zmniejszenie odporności na korozję i mniej stabilną warstwę pasywną tlenku dla wszystkich stopów tytanu w odniesieniu do innych środków elektrochemicznych stosowanych w cytowanej pracy, ale warto zauważyć, że największy spadek stwierdzono dla stopu Ti-6Al-7Nb. Testy statystyczne sugerowały znaczący efekt oddziaływania czynnika w postaci kwasu mlekowego i jonów fluorkowych na korozyjne zachowanie wszystkich badanych stopów. Tą agresywną interakcję tłumila zwiększona zawartość tantalu w stopach Ti-Ta.

Oddziaływanie ochronne w sytuacji, w której stop Ti-Ta miał wyższą odporność na korozję w kwaśnym środowisku sztucznej śliny z dodatkiem fluorku w stosunku do kontrolnego stopu Ti-6Al-7b, można przypisać obecności Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### Przegląd literatury

na powierzchni stopu Ti-Ta. Wyniki doświadczeń potwierdzają, że odporność na korozję badanych stopów Ti-Ta jest lepsza lub w niektórych przypadkach podobna do stopu Ti-6Al-7Nb aktualnie używanego do produkcji biomateriałów, co wskazuje na korzystne właściwości aplikacyjne w obszarze stomatologii.

Oprócz już wspomnianego odczynu pH roztworu istotny wpływ na odporność korozyjną ma chropowatość powierzchni metalowego biomateriału [306]. Im większa chropowatość tym mniejsza odporność na korozję elektrochemiczną. Wzrost chropowatości powoduje intensyfikację procesów korozyjnych w wyniku zwiększenia rozwinięcia powierzchni styku metalu ze środowiskiem korozyjnym. Warto zwrócić uwagę, że gęstość prądu korozji podawana jest właśnie na jednostkę powierzchni stałej ( $A/cm^2$ ). Dodatkowo wzrost chropowatości może powodować powstawanie lokalnych ognisk stężeniowych, w których procesy korozyjne mogą zachodzić intensywniej [306,307]. Ponadto determinującym czynnikiem, wpływającym szczególnie na korozję wżerową jest temperatura medium tworzące elektrolit. Wzrost temperatury środowiska ma ujemny wpływ na korozję wżerową, gdyż powoduje wzrost gęstości prądu i udziału powierzchniowego wżerów oraz spadek potencjału przebicia [210].

Michalik i Woźnica [306] badali wpływ chropowatości i czystości metalurgicznej stopu Ti-6Al-4V na odporność korozyjną w roztworze Ringera. Stwierdzili oni, że wysoka czystość Ti-6Al-4V wpływa korzystnie na zwiększenie stabilności warstwy pasywnej. Ponadto powierzchnia polerowana mechanicznie w porównaniu do szlifowanej (ziarnem 1200) wpływa korzystnie na odporność korozyjną (obserwowana jest niższa wartość gęstości prądu korozji).

Dane literaturowe wskazują [81,308,309], że podczas odlewania stopów tytanu, warstwy formujące się na powierzchni odlewów w wyniku reakcji stopionego metalu z powierzchnią formy odlewniczej mogą oddziaływać na korozję w środowisku jamy ustnej. Według Cai i współ. [308], bardziej determinujący wpływ na korozję wywiera sposób przygotowania powierzchni (obróbka strumieniowo ścierna, polerowanie) niż warstwy powierzchniowe z uformowaną warstewką w wyniku reakcji z formą odlewniczą. Do podobnych wniosków doszedł Koike i współ. [81]. Stwierdzili oni, że w symulowanym środowisku jamy ustnej najbardziej determinującym czynnikiem elektrochemicznego zachowania tytanu jest stan powierzchni, a w zasadzie jego chropowatość. Ponadto wszystkie zastosowane typy tlenkowych powłok ochronnych ( $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ) stosowane podczas odlewania w formach woskowych wykazują bardzo podobne oddziaływanie korozyjne.

Częstym zjawiskiem, na jakie zwracają badacze uwagę przy okazji poruszania tematyki korozji w jamie ustnej jest korozja galwaniczna [310,311]. Reclaru i Meyer [310] prowadził badania dotyczące korozyjnego oddziaływania następujących par galwanicznych: Ti/stop Au, Ti/stop Ag, Ti/stop Pd, Ti/stal nierdzewna oraz Ti/stop Ni-Cr-Mo. Najlepsze rezultaty wykazywały pary Ti/stopy szlachetne, gdzie zanotowano nieznaczną galwanizację. Nieznacznie gorsza była para Ti/stop Ni-Cr-

-Mo ale autorzy zwracają uwagę, że w takim układzie może występować zjawisko korozji szczelinowej. Najgorszą okazała się para Ti/stal nierdzewna, gdyż zdolność pasywacji stali nierdzewnej w środowisku sztucznej śliny jest bardzo słaba i w konsekwencji powoduje występowanie korozji szczelinowej. Taher i Al Jabab [311] również badali podatność na korozję galwaniczną stopów tytanu w połączeniu z dentystycznymi stopami szlachetnymi i nieszlachetnymi. Najlepszą parą dla tytanu okazał się stop złota oraz stop AgPd. Grupa stopów Co-Cr-Mo oraz Co-Cr-Mo-W w połączeniu z tytanem wykazywała (odpowiednio) dobrą odporność na korozję, ale znacznie gorszą niż w przypadku metali szlachetnych. Najbardziej niekorzystne oddziaływanie korozyjne zaobserwowano dla połączenia tytanu z amalgamatem. Takie zachowanie podyktowane jest faktem, że amalgamaty korojują głównie w wyniku galwanicznego oddziaływania samego stopu, który składa się z faz szlachetnych i mniej szlachetnych.

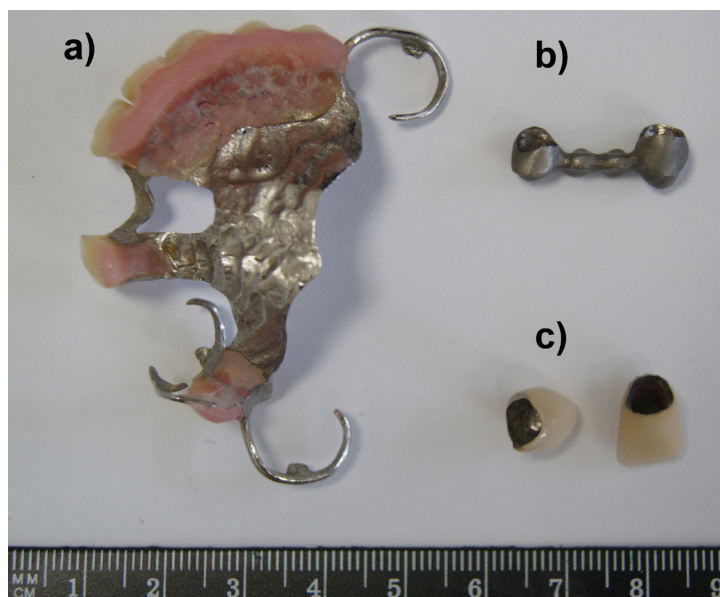
### **2.3. Połączenie metal-ceramika**

W protetyce stomatologicznej od lat wykorzystywane są stałe i ruchome aparaty protetyczne (rys. 2.11) wykonywane z metali połączonych trwale z porcelaną. Układ metal-ceramika przedstawia sobą dwa materiały bardzo różne pod względem właściwości fizycznych i chemicznych z tym, że ich połączenie stwarza nowe, lepsze możliwości nieosiągalne dla każdego z nich stosowanego osobno. Ciągłe trwają poszukiwania nowych rozwiązań, dotyczących optymalnego wykorzystania materiałów w taki sposób, aby powstające aparaty protetyczne dla pacjentów były dostępne zarówno cenowo jak i charakteryzowały się wysoką biogodnością oraz trwałością użytkową. Początkowo, część metalowa aparatu protetycznego miała przenosić naprężenia mechaniczne, a część porcelanowa stanowiła zewnętrzną powłokę pełniącą jedynie funkcję kosmetyczną. Obecne spojrzenie na zadania i znaczenie protez stomatologicznych jest zasadniczo odmienne: ich zadaniem jest w całości łączyć wytrzymałość mechaniczną, odporność korozyjną oraz trwałość kosmetyczną [238,312,313,314].

Ceramika dentystyczna (porcelana) występuje komercyjnie w postaci past lub proszków, które miesza się ze specjalnym płynem do modelowania lub wodą destylowaną. Porcelanę nakłada się pędzelkiem warstwami na podłoże metalowe i każdą warstwę z osobna wypala się w piecu. Parametry wypalania (temperaturę, czas, szybkość nagrzewania itp.) określa ściśle producent porcelany. Stopy konwencjonalnych metali nieszlachetnych takich jak NiCr czy CoCrMo pokrywane są zasadniczo trzema warstwami porcelany zwanymi: opakerem, dentyną i glazurą. Zadaniem warstwy opakerowej jest maskowanie koloru struktury metalowej. Dentyna stanowi porcelanę żebinową. Jako ostatnia wypalana jest glazura, która zapewnia optymalne właściwości tribologiczne oraz wysoki połysk powierzchni.

### Przegląd literatury

W przypadku tytanowych elementów protetycznych w celu zwiększenia siły wiązania układu metal-ceramika stosuje się warstwy materiału ceramicznego tzw. bondu, nakładane przed procesem wypalania opakera. Proces wypalania warstw ceramiki dentystycznej przeprowadza się w warunkach próżni, wyjątkiem jest glazura, którą wypala się w atmosferze pieca.



**Rys. 2.11** Przykłady elementów protetycznych: (a) proteza stomatologiczna na podbudowie tytanowej, (b) most dentystyczny – materiał Tritan (Dentaurum), (c) metalowe korony NiCrMo licowane ceramiką dentystyczną

Napalane ceramiką stopy NiCr charakteryzują się bardzo dobrą przyczepnością ceramiki do metalowego podłoża, ale ze względu na alergizujące oddziaływanie mają ograniczony obszar zastosowań wśród pacjentów uczulonych na nikiel. Optymalnym rozwiązaniem w przypadku trwałych aparatów protetycznych z napalaną ceramiką byłoby połączenie bardzo dobrej przyczepności charakterystycznej dla układów NiCr-ceramika z wysoką biogodnością jaką posiada tytan i jego stopy. Dlatego też w wielu raportach z badań [1,2,3,4,15,315] porównuje się uzyskane wartości przyczepności ceramiki do tytanowego podłoża z wynikami badań dla podłoża NiCr. Jak wskazują dane literaturowe [2,3,315] wytrzymałość układu metal-ceramika dla tytanowego podłoża stanowi ok. 33÷64 % wytrzymałości dla połączeń ceramicznych z użyciem stopu NiCr.

O ile napalanie porcelany na stopach NiCr nie stwarza protetykom większych problemów, to w przypadku tytanu ten proces jest trudny ze względu na dużą reaktywność z otoczeniem tego metalu [203]. Powierzchnie odlewów z tytanu

są podatne na zanieczyszczenie tlenem oraz w procesie odlewania ma miejsce wzajemne oddziaływanie na siebie między tymi powierzchniami a masami osłaniającymi [83]. Jak już wspomniano w rozdziale 2.1 utwardzona warstwa „ $\alpha$  case” powstaje na powierzchni odlewów z tytanu w wyniku absorpcji gazowego tlenu, wodoru oraz azotu do obszarów międzywęzłowych sieci tytanu. Taka warstwa bogata w tlen powoduje kruchość międzywęzłową [82] oraz jest traktowana jako szkodliwa, ponieważ w obszarach jej występowania następuje zmniejszenie ciągliwości oraz wytrzymałości zmęczeniowej [83]. Zaobserwowano strukturę związaną z wielowarstwową reakcją powierzchniową o grubości ok. 200  $\mu\text{m}$  na powierzchniach technicznie czystego tytanu odlewanych do masy fosforanowej  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  [309]. Ta struktura czterowarstwową składała się ze skrajnej warstwy zewnętrznej składającej się z Si, P, O, Al oraz warstwy bogatej w Mg, warstwy typu  $\alpha$ -case, w której ma miejsce nierównomierny rozkład Si, P, O, oraz C oraz warstwy zawierającej igłaste ziarna tytanu. Stwierdzono, że grubość struktury związanej z reakcją powierzchniową wzrasta wraz z objętością odlewu, co można wyjaśnić zmianami w prędkości chłodzenia odlewów. Przypuszczalnie taka struktura tworzy się w wyniku rozkładu masy osłaniającej oraz dyfuzji powstających w wyniku tego pierwiastków do odlewu. Podobne struktury o różnej grubości zaobserwowano w odlewach z tytanu wykonanych przy użyciu wielu mas fosforanowych i  $\text{SiO}_2$  [316]. Charakterystyczne zachowanie tytanu związane z utlenianiem się w wysokiej temperaturze stanowi główną przeszkodę w uzyskaniu silnego wiązania między tytanem a tradycyjnymi ceramicznymi materiałami dentystycznymi [317].

Ta właściwość tytanu związana z obecnością tlenków na jego powierzchni pomimo tego, że przyczynia się do jego doskonałej biokompatybilności, stanowi duży problem przy połączeniu z porcelaną. Podczas nakładania porcelany dentystycznej oraz w trakcie cyklu spiekania, tytan wykazuje wysokie powinowactwo z tlenem, a tempo jego utleniania wzrasta wykładniczo w podwyższonych temperaturach [318]. Warstwa tlenku utworzona na powierzchniach Ti w temperaturach spiekania porcelany jest porowata, nieprzylegająca oraz nieodpowiednia do połączenia z porcelaną. Warstwa ta łatwo odpryskuje oraz pęka z powodu jej porowatości i naprężeń wewnętrznych [319].

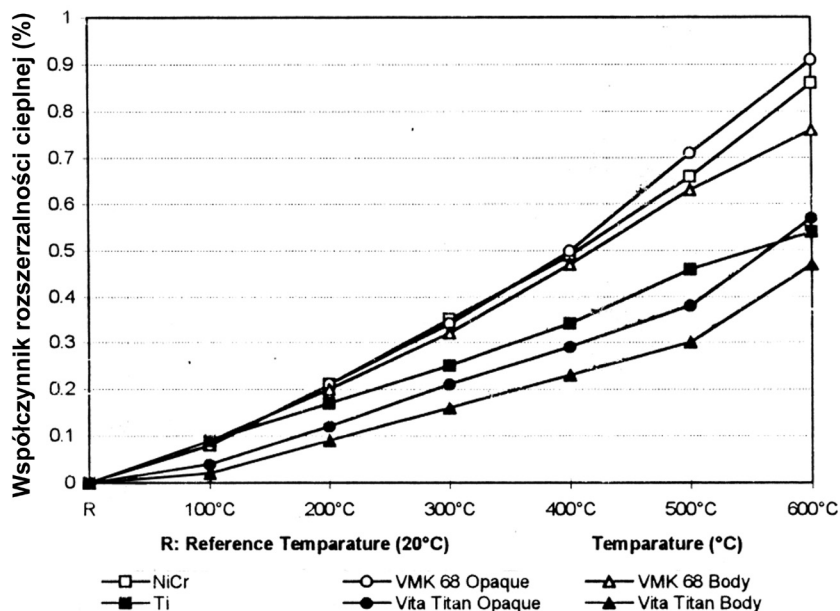
Badania wykonane przez Adachi'ego i współ. [10] wykazały że zbyt gruba warstwa tlenków i zbyt wysoka temperatura napalania ceramiki nie sprzyja dobremu połączeniu układu tytan-ceramika. Poddali oni wygrzewaniu czysty technicznie tytan i stop Ti-6Al-4V w dwóch temperaturach 750 °C i 1000 °C. Optymalna okazała się temperatura 750 °C w wyniku, której na czystym technicznie tytanie grubość warstw tlenkowych wynosiła 32 nm oraz 11nm dla stopu tytanu. Natomiast w przypadku wygrzewania w temperaturze 1000 °C, grubość warstwy tlenkowej wynosiła już około 1  $\mu\text{m}$ . Autorzy wywnioskowali, że tytan i jego stop wykazują odpowiednie przyleganie warstwy tlenkowej wytworzonej w temperaturze 750 °C, ale niedostateczne przyleganie porcelany podczas

### Przegląd literatury

próby zginania. W przypadku zbyt cienkiej warstwy utrata adhezji następuje na granicy porcelana-tlenek natomiast zbyt gruba warstwa może doprowadzić do uszkodzenia połączenia porcelana-metal w obrębie warstwy tlenków. Ponadto autorzy przytaczanej pracy stwierdzili, że na połączenie porcelany z tytanem mają determinujące oddziaływanie trzy czynniki: (1) nieprzerwane utlenianie się tytanu podczas procedury wypalania ceramiki, (2) kumulacja naprężeń wewnętrznych podczas przyrostu tlenków zapobiega łuszczeniu się warstwy tlenkowej, (3) niedopasowanie współczynników rozszerzalności cieplnej a generuje naprężenia wewnętrzne, które rozwijają się na granicy rozdziału faz. Dlatego też najbardziej korzystną jest taka sytuacja, gdy współczynnik rozszerzalności cieplnej porcelany jest nieznacznie niższy w porównaniu do współczynnika metalu. Dopuszczalna różnica we współczynniku  $\alpha$  powinna wynosić około  $0,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Gdy różnica będzie znacząco większa, to powstają niekorzystne szczątkowe naprężenia rozciągające [10,238,320,321,322].

Dane literaturowe [320,323] wskazują, że temperatura bliska  $\sim 800^\circ\text{C}$  stanowi odpowiedni zakres dla wystąpienia trwałego połączenia tytan-ceramika, gdyż zapobiega tworzeniu się stosunkowo grubych warstw rutylu. Dodatkowo badania Tsetsekou i współ. [324] dowodzą, że zarówno temperatura zeszklenia jak i współczynnik rozszerzalności cieplnej zależą od obróbki cieplnej wypalanej porcelany, wykazując najwyższe wartości po wypaleniu w temperaturze  $800^\circ\text{C}$ . Wypalona w tej temperaturze niskotopliwa porcelana Vita Omega 900 (Metallkeramik, Germany) charakteryzuje się największymi parametrami wytrzymałościowymi (tj. wytrzymałością na zginanie, twardością i modułem Younga), spowodowane jest to obserwowanym wzrostem procentowym zawartości leucytu (faza krystaliczna porcelany dentystycznej). Natomiast Henriques [325] twierdzi, że z uwagi na mniejszy współczynnik rozszerzalności cieplnej stopów Ti ( $9,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) w stosunku do innych stopów stosowanych w protetycznych systemach metal-ceramika, nie powinno stosować się porcelan zawierających leucyt. W związku z tym w tych przypadkach należy stosować specjalnie zaprojektowane porcelany (ultra niskotopliwe) o niskim współczynniku skurczu, gdyż przyczepność pomiędzy stopami Ti i porcelaną jest często podawana w literaturze jako znacznie gorsza niż obserwowana dla innych stopów dentystycznych.

Hautaniami i współ. [326] wskazują na znaczne niedopasowanie liniowych współczynników rozszerzalności cieplnej dla tytanu  $8,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  i porcelany dentystycznej  $6,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  jako jeden z głównych powodów niewystarczającej przyczepności fazy ceramicznej do metalowego podłoża. Do podobnych wniosków doszli Yilmaz i Dinçer [1], stwierdzając duże niedopasowanie współczynników rozszerzalności cieplnej w układzie tytan-ceramika w przeciwieństwie do doskonałego dopasowania dla układu NiCr-ceramika (rys. 2.12), co skutkowało znacznie większą przyczepnością ceramiki do podłoża NiCr w próbie trzypunktowego zginania.



Rys. 2.12. Krzywe rozszerzalności cieplnej w funkcji temperatury dla tytanu oraz stopu NiCr w zestawieniu z badaną ceramiką stomatologiczną wg [1]

Poprawa właściwości użytkowych implantów medycznych związana jest bardzo często z odpowiednim kształtowaniem struktury i warstwy wierzchniej materiałów biomedycznych [327]. W literaturze znane są przypadki poprawy siły wiązania porcelany do tytanowych biomateriałów poprzez zastosowanie trawienia za pomocą kwasów, zasad oraz ich soli, stosowania napalania nowych rodzajów niskotopliwej porcelany w warunkach próżniowych lub w atmosferze argonu, preoksydację czy nanoszenia tlenkowych warstw pośrednich metodą zol-żel lub innych powłok przejściowych (m. in.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{SiO}_2$ ). Jednak metody te nie okazały się do końca skuteczne, są w trakcie badań lub nie znalazły powszechnego zastosowania w pracowniach protetycznych. W chwili obecnej podstawową obróbką zapewniającą przyczepność ceramiki do tytanu i stosowaną standardowo w gabinetach protetycznych jest obróbka strumieniowo-ścierna (piaskowanie) [11]. O sukcesie połączenia układu metal-ceramika w wyniku stosowania obróbki strumieniowo-ścierniej decyduje współdziałanie czterech czynników [238,328,329,330]:

- połączenia mechanicznego – w wyniku rozwinięcia powierzchni w wyniku piaskowania porcelana wnika w drobne nierówności metalu, tworząc mechaniczne mikroszczepienia zwiększające adhezję;
- słabych sił międzycząsteczkowych (Van der Waalsa) – w molekułach przemieszczają się ładunki powłok elektronowych tworząc dipole;

### Przegląd literatury

- naprężeń ściskających związanych z kurczliwością obu typów materiałów – rozszerzalność cieplna metalu powinna być nieznacznie większa niż porcelany, wówczas tworzą się korzystne naprężenia ściskające;
- wiązania chemicznego – podczas procesu wypalania tlenki metali dyfundują do masy ceramicznej i wiążą się z tlenkami krzemu.

Chociaż obróbka abrazyjna powierzchni tytanu przed nałożeniem materiału ceramicznego zapewnia poprawę przyczepności materiału ceramicznego do podłoża tytanowego to procedura ta jest nadal techniką niedoskonałą [12]. Derand oraz Hero [331] zaobserwowali, że wykorzystanie dużych cząstek tlenku glinu o średnicy 250  $\mu\text{m}$ , w porównaniu do cząstek o średnicy 50  $\mu\text{m}$  zapewnia znaczną poprawę połączenia między Ti a porcelaną. Istnieje przekonanie, że małe cząstki mogą osadzać się (wbijać się) na powierzchni tytanu [332]. Natomiast Gołębiowski i współ. [11] twierdzą, że zbyt duże wartości chropowatości np. po obróbce ziarnem 250  $\mu\text{m}$  mogą doprowadzić do nierównomiernego rozprowadzenia masy ceramicznej, co z kolei skutkuje jej zapowietrzeniem i możliwością tworzenia się pustych przestrzeni. Dlatego też, podczas procesu wypalania mogą tworzyć się pęcherze. Pęcherze stanowią poważny problem, gdyż w trakcie użytkowania uzupełnień stomatologicznych, takich jak np. licówki czy korony, wady te mogą determinować powstawanie pęknięć i odprysków w warstwie porcelany, stanowiąc duży defekt kosmetyczny [333]. Gilbert i współ. [334] stwierdzili, że obróbka strumieniowo ścierna może spowodować zanieczyszczenie powierzchni tytanu cząstkami tlenku glinu, co z kolei osłabia połączenie stanowiąc blokadę mechaniczną dla materiału porcelany. Zanieczyszczenie powierzchni tytanu może także spowodować obniżenie jego odporności na korozję oraz biokompatybilności [335].

Według Pietnickiego i Klimka [336] zastosowanie obróbki strumieniowo-ściernej, jako jednej z metod modyfikacji podłoża przed procesem wypalania ceramiki powoduje, że w strukturę materiału CoCr zostają wbite cząstki ścierniwa, których udział może przekraczać nawet 25% obrabianej powierzchni. Natomiast według badań Banaszek i współ. [337] w przypadku stopów NiCr przy zastosowaniu ciśnienia roboczego 0,6 MPa kątów nachylenia powierzchni próbki zbliżonych do 90° – powierzchnia zajmowana przez wbite ziarna może obejmować nawet 30%. Jak wskazują autorzy przytaczanej pozycji [337] najistotniejszymi parametrami mającymi wpływ na liczbę wbitych cząstek są ciśnienie piaskowania i kąt padania ziaren materiału ściernego, a także twardość obrabianego stopu dentystycznego. Jak wskazują autorzy zmiana kąta powierzchni na mniejszy w stosunku do strumienia ścierniwa powoduje zmniejszenie pola powierzchni zajmowanej przez cząsteczki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Najbardziej korzystnym pod względem połączenia mechanicznego metal-ceramika wydaje się kąt pomiędzy 45° a 60° oraz ciśnienie czynnika roboczego 0,4 MPa. Natomiast jeśli chodzi o gradację ziaren to najbardziej odpowiednie wydają się rozmiary 110÷150  $\mu\text{m}$ , gdyż duże cząstki 250  $\mu\text{m}$  bardziej przyczyniają się do szkodliwej interakcji w wypalanej ceramice i nie powinno się ich stosować. Takie



stwierdzenie kłóci się z wynikami badań przyczepności uzyskanymi przez Liu i współ. [338], gdzie uzyskana przyczepność metal-ceramika dla próbek poddanych obróbce abrazyjnej ziarnem 250  $\mu\text{m}$  była większa niż w przypadku obróbki powierzchni ziarnem 125  $\mu\text{m}$ .

Chropowatość powierzchni może także zwiększać koncentrację naprężeń na powierzchni granicznej metal-ceramika, a także powodować powstawanie kątów ostrych wśród wzniesień i dolin w topografii powierzchni, co może uniemożliwiać pełne zwilżanie oraz powstawanie pustych miejsc na powierzchni granicznej metal-ceramika [339]. Zaskakującym jest fakt, że we wnioskach z badań Elsaka i Swain'a [340] nie stwierdzono bezpośredniej korelacji między chropowatością powierzchni a wytrzymałością połączenia metal-ceramika.

Böning i Walter [341] w przeprowadzonych badaniach zastosowali trzypunktową próbę zginania w celu scharakteryzowania przyczepności układu tytan-ceramika. Poprawę jakości połączenia tytan-ceramika osiągnięto wówczas kiedy powierzchniowa warstwa reaktywna na odlanym tytanie została usunięta przed procesem wypalania porcelany. W przytaczanej już w tym rozdziale pracy wykonanej przez Derand'a i Hero [331] przy użyciu czteropunktowej próby zginania w celu określenia wytrzymałości połączenia tytan-ceramika, wyciągnięto także wniosek, że cienka warstwa powierzchniowa na odlanym tytanie powinna zostać usunięta przed procesem wypalania porcelany w celu uzyskania przyczepności tytan-ceramika podobnej do przyczepności między kutym tytanem a porcelaną dentystyczną. Podobny wniosek sformułowano także w innym opracowaniu [342].

Według Cai i współ. [84] nawet, jeśli powierzchniowa warstwa reaktywna zostanie całkowicie usunięta z powierzchni tytanowego odlewu to można w ten sposób osiągnąć poprawę połączenia tytan-ceramika, ale też jej usunięcie może spowodować pogorszenie precyzji otrzymywanych odlewów lub zabieg ten może być niewykonalny klinicznie. Dane literaturowe [82,83] wykazują, że wytrawianie w kwasie oraz kąpiele w wodnym roztworze wodorotlenku sodu są z powodzeniem wykorzystywane w przemyśle zajmującym się przetwarzaniem tytanu do mycia zanieczyszczonych powierzchni tytanu oraz jego stopów po procesach obróbki cieplnej. Stąd też Cai i współ. [84] proponują, aby podobny typ obróbki warstwy wierzchniej tytanu wykonywany przed procesem wypalania ceramiki był wykorzystywany w protetyce stomatologicznej. W tym celu odlewano czysty technicznie tytan w formach stosując masy osłaniające na bazie MgO. Odlewy poddawano procesowi piaskowania przy użyciu cząstek tlenku glinu oraz modyfikacji powierzchni przez zanurzenie w następujących roztworach: (1) 35%  $\text{HNO}_3$ -5% HF w temperaturze pokojowej na 1 minutę; (2) 50% NaOH-10%  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  w temperaturze 105 °C na 10 minut; (3) w roztworze NaOH- $\text{CuSO}_4$  a następnie w roztworze  $\text{HNO}_3$ -HF; (4) 50% NaOH-10%  $\text{NaSO}_4$  w temperaturze 105 °C na 10 minut; (5) w roztworze NaOH- $\text{NaSO}_4$  a następnie w roztworze  $\text{HNO}_3$ -HF oraz (6) 50% roztworze NaOH w temperaturze 105 °C na 10 minut. Powierzchnie

### Przegląd literatury

poddane tylko piaskowaniu przy użyciu tlenku glinu wykorzystano jako grupę kontrolną. Przed wypalaniem porcelany wszystkie próbki poddano procesowi piaskowania przy użyciu 110  $\mu\text{m}$  cząstek tlenku glinu. Następnie na powierzchnię tytanu nanoszono ultraniskotopliwą porcelanę (Vita Titankeramik). Przyczepność układu tytan-ceramika scharakteryzowano przy użyciu próby dwuosioowego zginania, a procentowy obszar powierzchni przylegającej porcelany tzw. AFAP (z ang. *area fraction of adherent porcelain*) wyznaczono przy użyciu spektroskopii rentgenowskiej. Analizy EDS wykazały znaczną ilość (13-17 mas. %) aluminium w grupie kontrolnej oraz w próbkach zmodyfikowanych metodą nr 2, 4 oraz 6. Badanie XRD wykazało naprężenia szczątkowe na powierzchniach tytanu oraz korund w grupie kontrolnej oraz w próbkach zmodyfikowanych metodą nr 2, 4 oraz 6. Nową fazę  $\text{Ti}(\text{Cu}, \text{Al})_2$  zidentyfikowano na powierzchniach tytanu poddanych modyfikacji przez zanurzenie w 50% wodnym roztworze 50%  $\text{NaOH}$ -10%  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Zmniejszone naprężenia szczątkowe stwierdzono na próbkach poddanych modyfikacji metodą nr 1, 3 oraz 5. Na tych próbkach nie wykryto sygnałów pochodzących od korundu. Znacznie wyższe (istotnie statystycznie) wartości AFAP stwierdzono w przypadku powierzchni modyfikowanych metodą nr 2-6 w porównaniu z grupą kontrolną oraz metodą nr 1. Nie stwierdzono żadnych istotnych różnic między metodami 1-6, oraz między grupą kontrolną oraz metodą nr 1. Na podstawie uzyskanych wyników autorzy powyższych badań stwierdzili, że poprawę przyczepności porcelany do odlewanych tytanu można uzyskać przy użyciu kąpeli zawierających wodorotlenek sodu.

Elsaka i Swain [340] podobnie jak wcześniej Cai [84] stwierdzili, że poprawy przyczepności między tytanem a porcelaną można dokonać przy użyciu pewnych procesów chemicznych modyfikujących powierzchnię przed wypalaniem porcelany, jako technik alternatywnych w stosunku do piaskowania. W tym celu wykonano dziesięć grup badawczych zgodnie z zastosowaną metodą obróbki powierzchni w następujący sposób: (1) grupa kontrolna poddana szlifowaniu na wodnych papierach ściernych o gradacji 600; (2) piaskowanie ziarnem 110  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (3) zanurzenie w chlorku metylenu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  na 5 min; (4) zanurzenie w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  na 10 min; (5) zanurzenie w 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$  na 5 min; (6) zanurzenie w 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$  na 10 min; (7) zanurzenie w 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  na 5 min; (8) zanurzenie w 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  na 10 min; (9) zanurzenie w 9% roztworze wodnym HF na 5 min oraz (10) zanurzone w 9% roztworze wodnym HF na 10 min. Przyczepność porcelany do tytanowego podłoża określano na podstawie wartości współczynnika uwalnianej energii odkształcenia  $G$  ( $\text{J}/\text{m}^2$ ) uzyskanego w czteropunktowej próbie zginania dla próbek z naciętym karbem. Elsaka i Swain wykazali, że poddanie powierzchni czystego technicznie tytanu oddziaływaniu 9% HF lub  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  przez 5 lub 10 minut powodowało znaczne zwiększenie przyczepności między tytanem a porcelaną w porównaniu z grupą kontrolną. Natomiast poddanie powierzchni czystego technicznie tytanu oddziaływaniu 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$  nie powodowało poprawy wytrzymałości połączenia

między tytanem a porcelaną w porównaniu z grupą kontrolną. Z drugiej strony oddziaływanie 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  powodowało poprawę przyczepności między tytanem a porcelaną. Analiza SEM wykazała kombinację pęknięć adhezyjnych oraz kohezyjnych w przypadku grupy poddanej kąpielom w 9% HF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , poddanej piaskowaniu oraz poddanej działaniu 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  przez 10 min, natomiast w innych grupach stwierdzono głównie obecność pęknięć adhezyjnych.

Jednakże modyfikacje powierzchni tytanu proponowane przez Cai i współ. [84] oraz przez Elsaka i Swain'a [340] nie znalazły powszechnego zastosowania w gabinetach protetycznych.

Jak już wspomniano w pierwszej części tego rozdziału zasadniczym problemem w zakresie napalania porcelany dentystycznej na tytanie jest nadmierna rozpuszczalność tlenu w sieci krystalicznej tytanu, co powoduje powstawanie grubych warstw o bogatej zawartości tlenu [343]. Powstawanie takiej nadmiernej, niezapewniającej ochrony, a także nieprzyczepnej warstwy tlenku tytanu w trakcie nakładania porcelany stanowi główną przyczynę uszkodzeń krytycznych w wypełnieniach tytan–porcelana [319]. W celu wyeliminowania tego problemu w wiązaniu tytan–porcelana, wielu badaczy przyjęło strategię mającą na celu kontrolowanie warstwy tlenku tytanu w podwyższonych temperaturach oraz wytwarzanie bardziej zwartej, przyczepnej warstwy tlenku odpowiedniej grubości. Najlepszym rozwiązaniem byłoby opracowanie procedury modyfikacji powierzchni tytanu poprzez jej pokrycie pierwiastkiem, który nie tylko wiązałby się z tytanem, ale także służył jako bariera chroniąca przed nadmierną dyfuzją tlenu, z którym wystąpiłoby trwałe wiązanie porcelany. Stąd też Elsaka i współ. [344] wysunęli hipotezę, że można użyć chromu jako warstwy pośredniej, aby spełnić kryteria opisane powyżej w celu poprawy wiązania tytan – porcelana. Dlatego też uczeni ci prowadzili badania mające na celu ocenę wpływu powłoki chromowej nakładanej metodą galwaniczną na wytrzymałość na ścinanie połączenia między porcelaną i czystym technicznie tytanem. W tym celu próbki tytanowe najpierw poddawano piaskowaniu przy użyciu  $110\ \mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  pod ciśnieniem 0,25 MPa. Następnie trawiono je przez 2 min w roztworze zawierającym 50 ml wody destylowanej, 40 ml stężonego kwasu azotowego oraz 10 ml 40% roztworu fluorowodoru. Kolejnym zabiegiem było nakładanie powłok metodą galwaniczną przy użyciu azotanu chromu ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Próbki zostały podzielone na trzy grupy zgodnie z koncentracją roztworu użytego w procesie galwanicznym: (1) grupa kontrolna bez procesu galwanicznego, (2) 5% roztworu azotanu chromu i (3) 10% roztworu azotanu chromu. Następnie grupy (2) i (3) zostały podzielone na trzy podgrupy według czasu nakładania powłok metodą galwaniczną (0,5, 1 oraz 2 h). Do testów ścinania użyto dwóch rodzajów porcelana Vita Titankeramik i Triceram. Wykazano, że obróbka powierzchniowa czystego technicznie tytanu przez nakładanie powłoki chromu w formie warstwy pośredniej w ciągu 0,5 h z użyciem 5% roztworu azotanu chromu oraz 0,5 h z 10% roztworu azotanu chromu metodą procesu

### Przegląd literatury

galwanicznego spowodowała zwiększenie wytrzymałości na ścinanie połączenia między porcelaną a tytanem w porównaniu do grupy kontrolnej. Przy czym nie stwierdzono istotnie statystycznej różnicy między obydwooma typami porcelany użytymi w niniejszych badaniach. Ponadto nie stwierdzono istotnej różnicy między procesem nanoszenia chromu przez 0,5 h z użyciem 5% roztworu azotanu chromu oraz 0,5 h 10% roztworu azotanu chromu w zakresie wytrzymałości połączenia między porcelaną a tytanem. Wobec czego autorzy badań uznali, że proces nanoszenia chromu przez 0,5 h z użyciem 5% roztworu azotanu chromu może być wystarczający dla poprawy połączenia między porcelaną a tytanem. Stwierdzono, że warstwa pośrednia Cr oddziaływała, jako dobra bariera ochronna przed dyfuzją tlenu oraz skutecznie zapobiegała nadmiernemu utlenianiu powierzchni tytanu w temperaturach spiekania porcelany. Powodowało to znaczne zwiększenie wiązania między porcelaną a tytanem.

Takie zachowanie można wyjaśnić faktem, że chrom działa jako bariera ochronna przed dyfuzją tlenu z uwagi na własne tlenki stabilne w podwyższonych temperaturach. Tworzy on gęstą warstwę tlenku chromu, wykazuje niską rozpuszczalność tlenu oraz wymaga wysokiej energii aktywacji podczas utleniania w wysokiej temperaturze [319]. Pomaga to w minimalizacji grubości tlenku powstającego na podłożu tytanowym. Wyjaśnienie to jest zgodne z innymi opracowaniami [15,315,318,319,345,346], w których używano innych warstw pośrednich nie będących chromem, które również działały jako bariera ochronna przed dyfuzją tlenu w celu poprawy przyczepności między porcelaną a tytanem.

W badaniach Oshida i Hashem'a [347] stwierdzono, że azotowanie powierzchni tytanu mogłoby umożliwić kontrolę grubości warstewki, co z kolei mogłoby zapewnić zadowalające połączenie z porcelaną. Ale wyniki próby mechanicznej przeprowadzone w przez Oshida i współ. w pozycji [348] (stanowiącej drugą część badań) były niewystarczające dla udowodnienia tej hipotezy. Nie można było wykazać statystycznie istotnej różnicy między wytrzymałością połączenia wypalanej porcelany na azotowanym czystym tytanie a tytanem bez warstwy [348]. Z drugiej strony wyniki przedstawione w pracy [349] dla powłoki azotku krzemu ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) były bardzo obiecujące. Zgodnie z pracą Wang'a i współ. [349] powłoki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  skutecznie zapobiegały utlenianiu tytanu, a także zapewniały znaczną poprawę połączenia z materiałem ceramicznym.

Özcan i Uysal [315] sformułowali hipotezę, że powłoka krzemowa  $\text{SiO}_2$  będzie stanowić barierę dla dyfuzji tlenu do tytanu podczas procesów wypalania i będzie skuteczna dla powstawania lepszego połączenia tytanu z materiałem ceramicznym. Celem ich pracy była ocena wpływu osadzania krzemu przy użyciu techniki napyłania magnetronowego na wytrzymałość połączenia dwu różnych materiałów ceramicznych (Triceram oraz Duceratin) z tytanem. Badano rodzaj uszkodzeń na powierzchni granicznej oraz wpływ powłoki  $\text{SiO}_2$  na zmniejszenie utleniania tytanu. Grupę kontrolną stanowiły próbki tytan-porcelana bez powłoki krzemo-

## Przegląd literatury

wej. Dodatkowo badano połączenie stopu NiCr (Heraenium NA) z porcelaną wysokotopliwą Ceramco. Testy trzypunktowego zginania wykonano w oparciu o normę ISO 9693 [350]. Przy tego typu badaniach często wykorzystuje się jej niemiecki odpowiednik DIN 13927. Są to bardzo popularne normy stosowane w badaniach protetycznych określających przyczepność dentystycznej porcelany do metalowego podłoża. Według tych normy ceramika dentystyczna powinna posiadać wytrzymałość min. 25 MPa. Jednakże w przypadku połączenia tytan-ceramika, dane literaturowe [2,351,352,353,354] wskazują, że nie zawsze daje się uzyskać tą minimalną wartość naprężenia zginającego. W przypadku badań prowadzonych przez Özcan'a i Uysal'a [315] uzyskano wzrost przyczepności porcelany dentystycznej do tytanowego podłoża przy zastosowaniu powłoki krzemionkowej: dla porcelany Duceratin z 17,22 MPa do 23, 21 MPa (wzrost o ponad 30%), oraz dla porcelany Triceram z 23,31 MPa do 24,91 MPa. Jednakże w żadnym z rozważanych przypadków nie osiągnięto wymaganej (zgodnie z normą ISO 9693) minimalnej wytrzymałości połączenia 25 MPa. Wytrzymałość połączenia tytan-porcelana Triceram była znacznie wyższa aniżeli wytrzymałość połączenia tytan-porcelana Duceratin. Powłoka krzemowa skutecznie zapobiegała nadmiernemu utlenianiu tytanu oraz znacznie bardziej zwiększała wiązanie między tytanem a porcelaną Duceratin. Jednakże powłoka SiO<sub>2</sub> nie zapewniała dodatkowej poprawy wytrzymałości połączenia dla porcelany Triceram, który to produkt zawierał wiążący materiał ceramiczny skutecznie zmniejszający warstwę tlenku. Ponadto wartości wytrzymałości połączenia stop NiCr-porcelana Ceramco były 47÷64% wyższe aniżeli we wszystkich badanych podgrupach tytanu. Jednakże przyczepność między tytanem a porcelaną dentystyczną jest niska w porównaniu z wiązaniem w typowych układach metal-ceramika. Wytrzymałość połączenia tytan-ceramika jest znacznie mniejsza niż w przypadku stopów NiCr [3], CoCr [355] czy stopów Au [338]. Stąd też, w przypadku stopów NiCr i CoCr nie istnieje niebezpieczeństwo, że w testach przyczepności ISO 9693 materiały nie uzyskają min. wartości wytrzymałości 25 MPa i nie występuje tam na etapie przygotowania aparatów protetycznych taki problem kliniczny związany z odpadnięciem ceramiki od metalowego podłoża jak ma to miejsce w przypadku stopów tytanu. Pröbster i współ. [3] prowadzili testy trzypunktowego zginania trzech niskotopliwych porcelan do napalania tytanowych odlewów (pozbawionych warstwy reakcyjnej) i porównywali je z wynikami dla układu NiCr-porcelana. Stwierdzili, że wszystkie 3 układy tytan-porcelana porcelany posiadają znacznie niższą wytrzymałość w porównaniu do układu NiCr-porcelana.

Autorzy prac [203,238,314,354,355] wykazali, że przyczepność układu tytan-ceramika można zwiększyć stosując warstwy przejściowe zol-żel. W pracach tych przedstawiono rezultaty badań powłok przejściowych SiO<sub>2</sub> i SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanoszonych na podłożę tytanowe metodą zol-żel oraz napalanej niskotopliwej porcelany dentystycznej Triceram. Na podstawie przeprowadzonych badań trzypunktowego zginania wg ISO 9693 stwierdzono, że zastosowanie warstw przejściowych zol-żel

### Przegląd literatury

pomiędzy metalem bazowym: tytanem i jego stopem Ti6Al4V a porcelaną denty-  
styczną powoduje wzrost wytrzymałości połączenia od 14% do 28% w porównaniu  
do metalu bazowego poddanego jedynie konwencjonalnej obróbce-piaskowania.  
Najlepsze rezultaty uzyskano dla powłoki SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Niestety metoda ta nie zna-  
lazła powszechnego zastosowania w pracowniach protetycznych.

Wzrost przyczepności układu tytan-ceramika można również uzyskać poprzez  
preoksydację powierzchni tytanu przed wypalaniem ceramiki. Do takich wnio-  
sków doszli Yan i współ. [356]. W tym celu najpierw powierzchnię tytanu poddali  
piaskowaniu ziarnem 50 μm z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Następnie oczyszczone próbki tytanowe  
poddawali pasywacji przez 30 min w 30% kwasie azotowym w temperaturze poko-  
jowej, po czym przemywano je przez 30 min wodą dejonizowaną i suszono. Przed  
nakładaniem porcelany, próbki poddano obróbce cieplnej w temperaturze powyżej  
600÷850 °C (badano zakresy temp. co 50 °C) przez okres 1 godziny z szybkością  
ogrzewania 10 °C/min w powietrzu, a następnie ochłodzono do temperatury po-  
krojowej. Grupę kontrolną stanowiły próbki tytanowe bez obróbki cieplnej. W celu  
weryfikacji skuteczności proponowanej procedury modyfikacji powierzchni tyta-  
nu przed procesem wypalania ceramiki wykonano testy trzypunktowego zginania  
wg ISO 9693. Najwyższą wartość przyczepności układu tytan-ceramika uzyskano  
dla próbek po cieplnej obróbce wstępnej przeprowadzonej w temperaturze 750 °C,  
a najniższą dla temperatury 850 °C. Wykazano, że próbki tytanu podane wstępnej  
obróbce cieplnej w odpowiedniej temperaturze, mogą tworzyć zwartą ochronną,  
dobrze przylegającą warstwę tlenku na powierzchni, która zapewnia dobrą przy-  
czepność. Stwierdzono, że taka procedura dostarcza prosty i wygodny sposób  
poprawiający wiązanie pomiędzy dentystryczną ceramiką a tytanem.

Dane literaturowe [15,16,17,346,357,358,359,360,361] wskazują, że zbyt inten-  
sywna dyfuzja tlenu w przypadku układów tytan-ceramika może być tłumiona  
przez powlekanie powierzchni tytanu cienką warstwą złota. Znane jest w literatu-  
rze stosowanie specjalnych past lub bondów (ceramiczna warstwa wiążąca pełniąca  
funkcje lepiszcza) zawierających dodatki złota, a także wykorzystanie technologii  
rozpylania jonowego z użyciem jonów Au.

Tholey i współ. [15] badali pięć układów połączeń porcelany powiązanej z ty-  
tanem (typu II) oraz jeden układ stopu metalu nieszlachetnego NiCr (Wiron99).  
W tym celu powierzchnie tytanu poddano następującym modyfikacjom: (1) przy  
zastosowaniu specjalnego wiertła (NTI-Kahla, Niemcy, nr kat. MC 079QF040)  
z węglików spiekanych dedykowanego do obróbki tytanu, (2) z wykorzystaniem  
systemu fizykochemicznego łączenia Rocatec, (3) obróbki strumieniowo ścierniej  
ziarnem 110 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pod ciśnieniem 0,3 MPa, (4) z zastosowaniem wiązania  
GC-Initial-Ti-bonder oraz (5) z wykorzystaniem bondu z dodatkiem złota tzw.  
gold bondera (Kerabond<sup>®</sup> "Wieland-Edelmetalle", Niemcy). W badaniach zasto-  
sowano czteropunktową próby rozwarstwiania międzyfazowego realizowaną na  
uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej. Próbka z naciętym karbem przed pęk-

### Przegląd literatury

nięciem była poddawana obciążeniu, a szybkość uwalniania energii odkształcenia  $G$  ( $J/m^2$ ) była obliczona z wartości obciążenia krytycznego powodującego stałe rozszerzanie pęknięć w każdym z badanych układów połączenia metal-ceramika. Niniejsze badania wykazały, że wiążąca warstwa gold bondera charakteryzowała się najwyższą szybkością uwalniania energii odkształcenia dla przyczepności układu tytan-porcelana. Wartość zmierzona dla tego układu była ponad 10 razy większa, niż wartość dla powierzchni przygotowanej wiertłem i 7 razy większa niż dla powierzchni piaskowanej. Wyniki przyczepności porcelany do tytanu osiągnięte z nowoczesnymi systemami wiążącymi ceramikę były jedynie o połowę niższe od wyników wiążącej warstwy gold bondera, ale odpowiadające wynikom klinicznie akceptowanych i sprawdzonych w stomatologii układów wiązań porcelany z metalem nieszlachetnym (stop NiCr-porcelana).

Podobną metodę weryfikacji przyczepności porcelany dentystycznej do metalowego podłoża z użyciem bondów na bazie złota wykonali Homann i współ. [361]. W tym celu przebadali oni następujące układy metal-ceramika: (1) na podłożu z tytanu (typ II) położono dwie warstwy tzw. „gold bondera” – Blendgold Neu (Heraeus Kulzer GmbH & Co. KG, Niemcy) oraz porcelanę GC Initial Ti Porcelain (GC Europe N.V., Belgia); (2) na podłożu z tytanu (typ II) położono jedną warstwę gold bondera – Kerabond (Wieland Dental + Technik GmbH & Co. KG, Niemcy) oraz porcelanę jak w grupie 1; (3) grupę stanowiło podłożu tytanowe (typ II) i bond (bez dodatków Au) dedykowany do stopów Ti – GC Initial Ti Bonder (GC Europe N.V., Belgia) oraz porcelanę jak poprzednio; (4) grupa była referencyjna, gdzie podłożu wykonane było ze stopu Au-Pd-Pt (nazwa handlowa Porta SMK 82), na które nałożona została porcelana Duceram Plus (Degudent, Niemcy). Nie bez znaczenia był fakt, że bezpośrednio po odlewaniu warstwa reakcyjna z tytanu została usunięta za pomocą specjalnego freza dedykowanego do obróbki tytanu (NTI-Kahla GmbH, Niemcy, nr kat. NTI 129QF023), a następnie powierzchnia poddana została obróbce strumieniowo ściernej ziarnem  $110 \mu m$   $Al_2O_3$  pod ciśnieniem 0,2 MPa. Testy czteropunktowego zginania na podstawie, których wyznaczano szybkość uwalniania energii odkształcenia  $G$  ( $J/m^2$ ) wykonywano dla dwóch ośrodków wody i nafty. Nie zauważono istotnych statystycznie różnic w wartości  $G$  pomiędzy dwoma systemami wiązania gold bonderów. Systemy wiązania gold bonder wykazują wyższą wytrzymałość w ośrodku nafty niż wody i mają wyższą przyczepność niż konwencjonalny bond ceramiczny GC Initial Ti Bonder. Średnie wartości szybkości uwalniania energii dla dwóch gold bonderów na granicy faz, wahały się pomiędzy 45,83 i 73,54  $J/m^2$  dla testów w nafcie oraz dla testów w wodzie z 40,86 do 69,17  $J/m^2$ . Najniższe wartości  $G$  z pośród badanych układów metal-ceramika osiągał ceramiczny GC Initial Ti Bonder ok. 30,15  $J/m^2$  w nafcie i 11,08  $J/m^2$  w wodzie). Stop Au-Pd-Pt wypadł korzystniej w konfrontacji z podłożem tytanowym niemodyfikowanym przez gold bondera i tak wartość  $G$  w nafcie wynosiła średnio 33,48  $J/m^2$  i 23,07  $J/m^2$  w wodzie.

### Przegląd literatury

Suansuwan oraz Swain [16] przy użyciu tej samej metody co powyżej, a także Okazaki i współ. [18] w trzypunktowej próbie zginania odnotowali poprawę przyczepności porcelany do metalu poprzez wytworzenie warstwy pośredniej pomiędzy metalem i porcelaną przy użyciu złota i mieszanki złoto-ceramika (najczęściej w postaci past). Ciekawą kombinacją warstwy przejściowej składającą się z 3 cienkich warstw wydaje się propozycja Okazaki i współ. [18]. Proponowana warstwa przejściowa składała się od strony metalowego podłoża z: (1) pasty zawierającej czyste złoto (Heratec gold paste), (2) drugą warstwę stanowiła pasta Au-Pd (o zawartości 70% Au i 30% Pd mas.) oraz (3) warstwy wytworzonej z pasty Au (70% mas.) oraz ceramiki (30% mas.) – Blend gold (Heraeus).

Lee i współ. [357] dowiedli w swoich badaniach, że znacznie lepsze rezultaty, niż stosowanie past z dodatkiem złota można uzyskać poprzez napyłanie jonowe powierzchni tytanu czystym złotem. W badaniach tych powierzchnię tytanu poddali najpierw piaskowaniu ziarnem 110  $\mu\text{m}$  z  $\text{A}_2\text{O}_3$  pod ciśnieniem 0,55 MPa, a następnie modyfikowali powierzchnie tytanu na 3 sposoby: (1) jako warstwę pośrednią zastosowano pastę z dodatkiem złota Deck Gold NF (Degussa-Ney Dental, Bloomfield), którą wygrzewano w temperaturze 800 °C stosując 3 czasy; (2) warstwa pośrednia składała się z dwóch warstw, którą stanowiły jedna warstwa pasty Deck Gold NF poddana wygrzewaniu, a następnie drugą warstwę z czystego złota nałożono techniką napyłania jonowego stosując natężenie prądu 40 mA i czas napyłania 500s; (3) warstwę pośrednią stanowiła powłoka z Au napyłona przy natężeniu prądu 40 mA w czasie 1000s. Grupę kontrolną stanowiły próbki poddane jedynie piaskowaniu, bez warstw pośrednich. Na wszystkich grupach badawczych wypalano ultraniskotopliwą porcelaną dentystyczną Vita Titankeramik firmy Vident. Próbkę w celu określenia przyczepności ceramiki do tytanu poddano zginaniu dwuosowemu na maszynie wytrzymałościowej, a następnie metodą analizy EDS określano procentową wartość przylegającej porcelany stosując współczynnik AFAP. Analiza SEM przełomów wykazała znaczne ilości mas ceramicznych pozostających na powierzchniach tytanu napyłanych złotem. Odnotowano znacząco wyższe wartości współczynnika AFAP=42,6% dla próbek napyłanych złotem w porównaniu do innych grup, – dla grupy kontrolnej 13,5%, dla grupy (1) 18% i dla grupy (2) 17,2%, ale nie stwierdzono dla tych grup istotnych statystycznie różnic. Stwierdzono, że w przypadku próbek z napyłaną warstwą złota za skuteczną barierę przed utlenianiem odpowiedzialna jest zidentyfikowana jako  $\text{Au}_2\text{Ti}$  faza międzymetaliczna. Lee i współ. sugerują, że stosowane w tym badaniu pasty z dodatkiem złota nie stanowią skutecznej bariery dla całkowitej ochrony tytanu przed utlenianiem podczas wypalania porcelany i przyczepność porcelany do tytanu może być poprawiona przez napyłane powłoki pośrednie z Au.

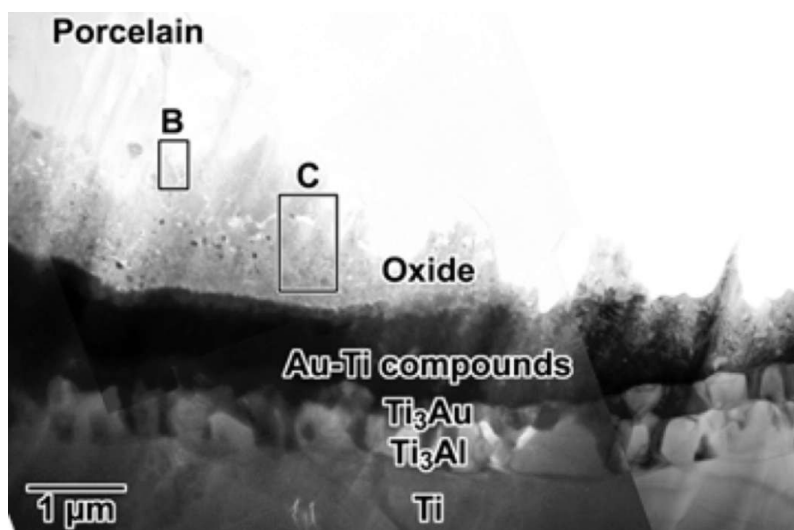
Tanaka i współ. [346] zwracają uwagę, że za przyczepność porcelany do podłoża tytanowego mogą odpowiadać fazy z układu Au-Ti tworzące się w wy-



### Przegląd literatury

niku napyłania złotem powierzchni tytanu przed procesem wypalania porcelany. W rzeczywistości, różne międzymetaliczne związki znajdują się w diagramie fazowym Ti-Au [362]. Związki międzymetaliczne Ti-Au w próbce mogą się składać z kilku strukturalnych faz krystalicznych takich jak AuTi, Au<sub>2</sub>Ti i Au<sub>4</sub>Ti, chociaż nie wszystkie te fazy zostały potwierdzone w tych badaniach zespołu Tanaki [346]. Stwierdzono natomiast, że poniżej warstwy zawierającej związki Au-Ti występują fazy międzymetaliczne zidentyfikowane jako Ti<sub>3</sub>Au i Ti<sub>3</sub>Al (rys. 2.13), które zwiększają przyczepność układu tytan-porcelana.

Jak wskazują analizy metodą mikroskopii elektronowej [363] w przypadku cienkich warstw Au wytwarzanych na podłożu Ti i obrabianych cieplnie w próżni w temperaturze do 400 °C, atomy Ti ulegają dyfuzji po granicach ziarna Au i, według autorów [364,365] tworzą fazy międzymetaliczne TiAu<sub>4</sub>, TiAu<sub>2</sub>, TiAu i Ti<sub>3</sub>Au. Autorzy powyższych badań [363] wykazali również, że bardzo małe ilości tych związków międzymetalicznych mogą wytrącać się przy niskich temperaturach przetwarzania rzędu 100÷150 °C. Kolejne dane literaturowe [366] potwierdzają zjawisko, w którym cienkie warstwy złota mogą reagować i tworzyć związki międzymetaliczne, gdy wyżarza się je w próżni, w temperaturze w zakresie pomiędzy 300÷900 °C, a w przypadku badań Martinez'a i współl. [367] w zakresie temperatur 200÷400 °C.



Rys. 2.13. Mikrostruktura układu tytan-porcelana dentystyczna z warstwą pośrednią ze złota wykonana techniką napyłania jonowego wg [346]

Khung i Suansuwan [360] porównywali przyczepność dentystycznej porcelany do podłoża tytanowego, które zostało wytworzone w dwojaki sposób: obrobione mechanicznie na elektrodrążarce oraz odlane metodą wytapianych modeli. Na-

## Przegląd literatury

stępnie powierzchnie tytanowe zostały poddane obróbce strumieniowo ścierniej ziarnem  $110\ \mu\text{m}$  z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pod ciśnieniem  $0,3\ \text{MPa}$ . Kolejny etap modyfikacji stanowiło napylenie warstwy złota stosując natężenie prądu  $25\ \text{mA}$  przez czas  $120\ \text{s}$ , uzyskując w ten sposób warstwę Au o grubości  $150\ \text{nm}$ . Próbkami odniesienia były próbki tytanowe bez napyłonej warstwy Au. Na wszystkie grupy badawcze nałożono niskotopliwą ceramikę VITA Titankeramik (VITA Zahnfabrik, Niemcy). Próbki z naciętym karbem poddane były testom czteropunktowego zginania na maszynie wytrzymałościowej. Miarą przyczepności porcelany do metalowego podłoża była szybkość uwalniania energii odkształcenia ( $G, \text{J}/\text{m}^2$ ). Uzyskano znacznie wyższe wartości średnie  $G$  dla próbek z warstwą pośrednią złota w porównaniu do próbek bez złota. Dla tytanu odlewane go z warstwą Au uzyskano wartość średnią  $G=31,13\pm 4,05\ \text{J}/\text{m}^2$ , dla obrobionego mechanicznie z warstwą Au  $G=29,43\pm 3,01\ \text{J}/\text{m}^2$  oraz dla próbek bez warstwy Au uzyskano wartości  $G$  o blisko  $44\ \%$  niższe i tak dla odlewane go  $G=16,47\pm 3,21\ \text{J}/\text{m}^2$  oraz  $G=17,58\pm 4,12\ \text{J}/\text{m}^2$  dla obrobionego mechanicznie. Autorzy powyższych badań wykazali, że próbki z napyłoną warstwą ze złota znacznie zwiększają przyczepność układu metal-ceramika. Natomiast nie zauważono istotnie statystycznie różnic pomiędzy grupami odlewane go tytanu i obrobionego mechanicznie.

Sadeq i współ. [368] stwierdzili, że wypalanie porcelany w atmosferze argonu spowodowało poprawę wiązania porcelany, zarówno tytanu odlewane go jak i obrabiane go mechanicznie (wartość *AFAP* odpowiednio  $93,83\%$  i  $73,02\%$ ). Napyłana warstwa pośrednia złota znacznie poprawia przyczepność układu tytan-ceramika tylko w połączeniu z wypalaniem porcelany w atmosferze argonu (wartość *AFAP* odpowiednio dla podłoża Ti odlewane go  $98,09\%$  i dla Ti obrobionego mechanicznie  $91,38\%$ ). Warstwy Au napyłano przy natężeniu prądu  $40\ \text{mA}$  w czasie  $1000\ \text{s}$  uzyskując w ten sposób grubość rzędu  $1\ \mu\text{m}$ . Obecność napyłanych warstw pośrednich ze złota znacznie zmniejsza przyczepność odlewane go tytanu z ceramiką wypalaną w próżni (wartość *AFAP*= $50,20\%$ ). Ponadto obecność napyłanej warstwy pośredniej złota nie miała znaczącego wpływu na przyczepność obrobionego mechanicznie tytanu z ceramiką wypalaną w próżni (wartość *AFAP*=  $51,65\%$ ). Przyczepność układu stop złota (Au-Pd-In, Orion)-porcelana dentystyczna była znacznie lepsza (wartość *AFAP*= $135,35\%$ ) od wiązania tytan-porcelana niezależnie od rodzaju modyfikowanej warstwy wierzchniej tytanowe go podłoża, czy wprowadzonej warstwy Au lub zastosowanej atmosfery wypalania porcelany.

Duże znaczenie kliniczne mogą mieć wyniki badań uzyskanych przez autorów badań [358,359]. Proponują oni, aby w celu poprawy połączenia tytan-ceramika na uprzednio poddane obróbce strumieniowo-ścierniej powierzchni ( $110\ \mu\text{m}\ \text{Al}_2\text{O}_3$ ) nakładać warstwy pośrednie ze złota lub TiN. W przypadku technologii napyłania złota uzyskiwali oni warstwy pośrednie o grubości  $2\ \mu\text{m}$ . Natomiast w przypadku obróbki jarzeniowej uzyskiwano warstwy TiN o grubości  $5\ \mu\text{m}$ . W pierwszym opracowaniu [358] dodatkowo autorzy badali wpływ powierzchni tytanu otrzymane go

na drodze odlewania i obróbnego mechanicznie. Uzyskane wyniki wskazują, że powłoki Au oraz TiN poprawiają zdolności wiązania układu tytan – porcelana (obserwowano zwiększenie wartości *AFAP*). Nie stwierdzono istotnych różnic wartości między próbkami tytanu odlewane z powłoką oraz tytanu poddanego obróbce skrawaniem. Wszystkie próbki tytanu odlewane oraz poddanego obróbce skrawaniem miały podobne wartości *AFAP*, z wyjątkiem tytanu odlewane bez powłoki, którego wartość *AFAP* była znacznie niższa (spowodowana obecnością warstwy fazy  $\alpha$ -case). Na powierzchniach próbek tytanu odlewane z powłoką ze złota oraz poddanego obróbce skrawaniem, stwierdzono obecność nowej fazy  $Au_2Ti$  o strukturze tetragonalnej. Ponadto stwierdzono, że o ile powłoka TiN działa jedynie jako bariera przed nadmiernym utlenianiem się powierzchni tytanu podczas procesu wypalania porcelany, to o tyle warstwa pośrednia ze złota oprócz funkcji zaporowej reaguje z tlenkami tytanu tworząc fazę  $Au_2Ti$ , zwiększając tym samym siłę wiązania między tytanem a porcelaną. Późniejsze badania [359] zrealizowane na podbudowach tytanowych koron potwierdziły znacząco wyższą wytrzymałość na pękanie próbek powlekanych powłokami Au lub TiN.

Ważnym zagadnieniem badawczym poruszonym w literaturze jest przyczepność porcelany do stopów, przy produkcji których używano materiału powtórnie przetopionego. Przetapianie wcześniej odlanego stopu jest rutynową procedurą stosowaną w pracowniach stomatologicznych w celu w celu obniżenia kosztu stałych protez częściowych [19]. Jednakże proces ten może spowodować zmianę w składzie tlenku metalu na powierzchni, co może krytycznie wpływać na siłę wiązania między metalem a materiałem ceramicznym [159].

Al-Wazzan i współ. [369] twierdzą, że stopów powtórnie przetopionych nie powinno się używać do licowania ceramiką. Badali oni 3 grupy czystego tytanu (Tritan firmy Dentarum, Niemcy): (1) 100% nowego materiału – bez dodatku z recyklingu, (2) 50% nowego materiału i 50% materiału z recyklingu raz przetopionego oraz (3) 100% materiału z recyklingu raz przetopionego. W celu weryfikacji połączenia układu tytan-ceramika przeprowadzono testy 3 punktowego zginania wg normy ISO 9693. Stwierdzono wyższą przyczepność niskotopliwej porcelany (Noritake, Nagoya, Japan) do podłoża (1) wykonanego ze 100% nowego materiału o ponad 36% w stosunku do pozostałych grup badawczych. Próbki z dodatkiem materiału powtórnie przetopionego (grupa 2 i 3) nie osiągnęły min. średniej wytrzymałości 25 MPa wymaganej przez normę ISO 9693. Taka sytuacja może być związana z uzyskaną zbyt grubą warstwą  $TiO_2$  podczas wyraźnego utleniania się tytanu w wysokich temperaturach. Ponadto autorzy tych badań zwracają uwagę, że ograniczeniem tych badania było użycie tylko jednej marki niskotopliwej porcelany i wyniki testów dla tej pary tytan-porcelana Noritake nie można ekstrapolować do innych niskotopliwych porcelan. Dodatkowo autorzy zwracają uwagę, że większy problem istnieje w przypadku ponownego przetapiania metali stopów używanych do ceramicznych uzupełnień metalowo-ceramicznych w porównaniu z tymi, które stosowane są do uzupełnień pełno metalowych.

### Przegląd literatury

Problem ten występuje ze względu na potencjalną utratę śladowych ilości metali bazowych takich jak Fe, In, Sn i Zn, które odgrywają ważną rolę w połączeniu metal-ceramika [370].

Powtórne odlewanie stopów może powodować zmianę morfologii warstwy wierzchniej i składu chemicznego stopów, co z kolei stanowi potencjalne zagrożenia związane z powstawaniem defektów w czasie użytkowania takich biomateriałów, a w efekcie końcowym może stanowić przyczynę do ograniczonego zastosowania klinicznego nowopowstałych odlewów. Nawet stosunkowo niewielkie zmiany w zawartości pierwiastków chemicznych wpływają na fizyczne i biologiczne właściwości stopu. Badania prowadzone przez Yavuz'a i współ. [159] wykazały, że proces wykorzystania materiałów powtórnie przetopionych ze stopu NiCr powoduje zmiany w mikrostrukturze jak i zmniejszenie zawartości następujących pierwiastków Cu, Sn, Zn, Cr i Ti, większy rozmiar ziaren i mikroporowatości, przyczyniające się do powstawania wad odlewniczych, co sprzyja obniżeniu właściwości mechanicznych. Jak już wspomniano ten proces powoduje zmniejszenie zawartości pierwiastków Cu, Sn, Zn i Cr, które odgrywają ważną rolę w produkcji warstwy tlenkowej, co może prowadzić do większej porowatości na granicy rozdziału metal-ceramika, a także powstawania zwiększonej grubości warstwy tlenku. Takie zmiany mogą mieć determinujący wpływ na wytrzymałość połączenia stop NiCr-ceramika. Autorzy badali wpływ sposobu przetwarzania powierzchni stopów z udziałem materiału powtórnie przetopionego stosując 3 grupy badawcze: (1) 100% nowego materiału – bez dodatku z recyklingu, (2) 50% nowego materiału i 50% materiału z recyklingu raz przetopionego oraz (3) 100% materiału z recyklingu jednokrotnie przetopionego. Dla tych grup badawczych stosowano zamiennie dwa typy obróbki warstwy wierzchniej: obróbkę strumieniowo-ścierną ziarnem  $110\ \mu\text{m}\ \text{Al}_2\text{O}_3$  lub oksydację w temperaturze  $970\ ^\circ\text{C}$  w czasie 10 minut. Badania pokazały, że stopy odlane w 100% z nowych materiałów wykazały istotne różnice w składzie chemicznym, w porównaniu do stopów z dodatkami materiałów z recyklingu. Ponadto zaobserwowano znaczne zmniejszenie zawartości Ni w grupie poddanej oksydacji w porównaniu do grupy poddanej obróbce strumieniowo-ściernej. Zauważono nieznaczne zwiększenie zawartości Cr dla grupy poddanej oksydacji w porównaniu z grupą po piaskowaniu ziarnem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Skład chemiczny różnił się istotnie w grupach odlewanych z dodatkiem materiału powtórnie przetopionego. Najniższa średnia wartość procentową Ni zanotowano w grupie 3, a najwyższa w grupie 1.

Oprócz pierwiastków Ni i Cr, Mo jest trzecim najważniejszym elementem stopów NiCr. Molibden jest ogniotrwały i nie ulega łatwo utlenianiu, lecz produkt – tlenek molibdenu  $\text{MoO}_3$  staje się lotny powyżej temperatury  $700\ ^\circ\text{C}$  [123]. Wszystkie sześć różnych marek NiCr stopów stosowanych w badaniu [159] zawierało Mo w masie stopu. Zawartość Mo w tlenkowych warstwach przypowierzchniowych dla tych stopów NiCr po obróbce cieplnej w temperaturze  $990\ ^\circ\text{C}$  przez 10 minut

### Przegląd literatury

była znikoma. Uważa się, że zjawisko to należy przypisać zmienności tlenków Mo (głównie  $\text{MoO}_3$ ) podczas obróbki cieplnej mającym miejsce przed procesem wypalania warstwy opakera porcelany [123].

Huang i współ. [123] badali przyczepność porcelany dentystycznej na 6 stopach odlewniczych NiCr poddanych uprzednio oksydacji w temperaturze 990 °C przez 5 minut. Autorzy stwierdzili, że warstwy tlenku utworzone na stopach NiCr zawierały:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , NiO i śladowe ilości  $\text{MoO}_3$ . Stopy NiCr o zwiększonej zawartości Cr posiadały grubszą warstwę tlenku, co przekładało się na spadek wiązania pomiędzy porcelaną i metalem. Obecność tlenków  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i BeO w warstwie tlenku powoduje tłumienie wzrostu warstwy tlenków niklu i chromu, a tym samym poprawia właściwości wiązania pomiędzy porcelaną i metalem. Obecność ilości  $\text{TiO}_2$  na warstwie tlenku nie ma żadnego wpływu na jakość wiązania porcelany z powierzchnią metalu. Badania trzypunktowego zginania pozwoliły na stwierdzenie, że propagacja pęknięcia występowała wzdłuż granicy fazowej między porcelaną a metalem w warstwie opakera. Analiza SEM przełomów stopów NiCr-porcelana wykazała adhezyjny charakter przełomów od strony metalowego podłoża występującego na styku opakera porcelany i metalowego podłoża. Według autorów tych badań może to oznaczać, że warstwy tlenkowe poniżej 1,6  $\mu\text{m}$  tworzące się na badanych stopach NiCr stopu nie były dostatecznie gęste (zwarte) podczas procesu oksydacji.

Madani i współ. [371] badali wpływ materiału powtórnie przetopionego na połączenie metal-ceramika, stosując jednokrotne przetopy o składzie wyjściowym odpowiednio 0, 25, 50, 75 i 100% materiału z recyklingu. W tym celu ze stopów badano dwa stopy NiCrBe o nazwach handlowych Super Cast i Verabond, wypalając dwa rodzaje ceramiki Vita VMK 68 i Ceramko 3. Wyniki tego badania wykazały, że dodatek stopu powtórnie przetopionego miały negatywny wpływ na wytrzymałość połączenia metal-ceramika. Dodanie więcej niż 50% stopu powtórnie przetopionego spowodowało znaczny spadek siły wiązania, a tym samym przyczepności. Największą wytrzymałość metal-ceramika posiadał układ 100% nowego stopu Super Cast w połączeniu z ceramiką Vita VMK 68 (30,75±9,58 MPa), a najsłabszym układem okazał się stop Super Cast o udziale 25% nowego stopu i 75% powtórnie przetopionego w połączeniu z ceramiką Vita VMK 68 (21,72±5,19 MPa). Niemal wszystkie grupy badawcze z dodatkiem „złomu poprodukcyjnego” powyżej 50% nie osiągnęły w teście DIN 13.927 średniej wartości wytrzymałości na poziomie 25 MPa. Natomiast Nakhaei i współ. [372] badali te same stopy NiCrBe co powyżej – stosowane do licowania ceramiką, wykonując jednokrotne przetopy o składzie wyjściowym 0, 50 i 100% materiału powtórnie przetopionego. Celem badań było określenie dokładności wykonania koron dentystycznych stopów ponownie przetapianych. Autorzy tych badań stwierdzili, że nie ma istotnych różnic pomiędzy tymi grupami badawczymi i zastosowanie takich stopów w protetyce dentystycznej jest dopuszczalne.

W ramach badań [370,373] oceniano wpływ dodatku różnych ilości przetopionego tylko jednokrotnie odlanego stopu na wytrzymałość wiązania z porcelaną

### *Przegląd literatury*

stomatologiczną. Jednakże rozważając, zastosowania w pracowni stomatologicznej należy zdawać sobie sprawę z tego, że przetopiony stop może być mieszaniną stopów przetapianych raz, dwa razy lub nawet więcej. Dlatego ważne jest zaprojektowanie takiego toku badań, który stanowiłby symulację sytuacji klinicznej. Wypełnienia metalowo-ceramiczne są także narażone na szeroki zakres temperatur panujących wewnątrz jamy ustnej, generowanych przez potrawy gorące oraz zimne. Cykle obróbki cieplnej wywołują powtarzalne naprężenie na powierzchniach granicznych metal–materiał ceramiczny oraz powodują pogorszenie wiązania między dwoma materiałami [3]. Z tego względu badanie materiału po obróbce cieplnej ma krytyczne znaczenie dla symulacji warunków klinicznych. W literaturze [3,353] niewiele jest danych dotyczących badań nad wytrzymałością wiązania pomiędzy materiałem ceramicznym a materiałem przetopionym w warunkach zmiennych cykli cieplnych adekwatnych pod względem klinicznym. Takie dane przyczyniłyby się do lepszego zrozumienia oraz oceny ryzyka klinicznego związanego z wykorzystaniem materiałów przetapianych.

Wytrzymałość połączenia podanych cyklicznej obróbce cieplnej systemów złożonych z technicznie czystego tytanu oraz materiału ceramicznego porównywano z systemami składającymi się z NiCr oraz materiału ceramicznego użytymi jako grupa kontrolna, gdzie zaobserwowano istotnie mniejszą przyczepność w przypadku zastosowania tytanowego podłoża [3]. W innych badaniach [353] dokonano oceny wytrzymałości wiązania stomatologicznego materiału ceramicznego z technicznie czystym tytanem a oceny stopu tytanu dokonano przy użyciu próby trzypunktowego zginania. Stop palladu ze srebrem wybrano jako kontrolny. Ponadto badano wpływ cyklicznej obróbki cieplnej (3000 cykli w zakresie od  $4\pm 2$  °C do  $55\pm 2$  °C) na wytrzymałość połączenia materiału ceramicznego z metalem. Autorzy podali, iż cykliczna obróbka cieplna nie miała istotnego wpływu na wytrzymałość wiązania materiału ceramicznego z metalem w badanych systemach. Cykle termiczne nieznacznie osłabiały siłę wiązania porcelany do tytanowego podłoża. Nie stwierdzono istotnych różnic w wytrzymałości połączenia pomiędzy czystym technicznie tytanem (23,60 MPa dla cykli termicznych i 24,99 MPa dla niepoddanych termicznej obróbce) i stopem Ti-6Al-4V (24,98 i 25,60 MPa odpowiednio dla próbek poddanych cieplnym cyklom i bez cykli termicznych). Wartości wytrzymałości połączenia porcelany do grupy kontrolnej (odpowiednio 47,98 i 45,30 MPa) były znacznie większe niż dla czystego tytanu i stopu Ti-6Al-4V.

Ucar i współl. [19] badali wpływ dodatku wielokrotnie przetapianego stopu na wytrzymałość wiązania metal – materiał ceramiczny. Badania te miały na celu określenie wpływu wielokrotnego przetapiania na wielkość siły wiązania metalu nieszlachetnego oraz porcelany po obróbce cieplnej, a także porównanie wyników z próby ścinania oraz trzypunktowego zginania. W celu symulacji zwykłych zastosowań używanych w pracowniach, przygotowano 4 grupy takiego samego stopu stomatologicznego NiCrMo (Remanium CSe, firmy Dentaaurum, Niemcy). Grupę

pierwszą odlano w 100% z nowego stopu jako grupę kontrolną. Inne grupy zostały wykonane za każdym z dodatkami 50% nowego stopu do pozostałości poprzedniej grupy. Grupa druga została odlana z mieszaniny jednakowych ilości nowego stopu oraz stopu już wcześniej jednokrotnie odlanego. Stop użyty w grupie trzeciej sporządzono przez dodanie 50% nowego stopu do pozostałości stopu z grupy drugiej, a grupę czwartą sporządzono w taki sam sposób dodając jednakową ilość nowego stopu do pozostałości stopu z grupy trzeciej. Wszystkie próbki poddano cyklicznej obróbce cieplnej – 10000 cykli w zakresie od  $5\pm 2^{\circ}\text{C}$  do  $55\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Dokonano oceny obciążenia tnącego wiązania między przetopionym stopem a porcelaną stomatologiczną przy użyciu dwóch różnych metod: próby ścinania oraz trzypunktowego zginania. Wyniki uzyskane z dwóch różnych prób zastosowanych w przytaczanych badaniach do oceny siły wiązania była zgodna ze zmniejszeniem siły wiązania zaobserwowanym po wzroście liczby procesów przetapiania. Z przeprowadzonych badań wyciągnięto wniosek, że dodatek uprzednio użytego stomatologicznego stopu metalu nieszlachetnego na wypełnienia protetyczne metal-ceramika nie jest zalecany. Wszystkie próbki we wszystkich grupach wykazywały mieszany typ uszkodzenia (adhezyjne między metalem, kohezyjne w materiale ceramicznym), jednakże nie zaobserwowano związku pomiędzy maksymalnym obciążeniem a pozostałością porcelany na powierzchni przełomu.

Papazoglou oraz Brantley [374] porównali wyniki z obydwu prób (testu ścinania i trzypunktowego zginania) i stwierdzili, że nie było zgodności pomiędzy wynikami z tych dwóch metod. Koncentracja naprężeń na powierzchni granicznej między metalem a materiałem ceramicznym była inna w obydwu próbach. Naprężeniem dominującym w próbie ścinania jest naprężenie tnące, natomiast w próbie trzypunktowego zginania dominuje naprężenie rozciągające.

Mirković [158] badał zależność wytrzymałości połączenia metal-ceramika od ilości przetopów stopów odlewniczych NiCr (Wiron 99) i CoCr (Wirobond C) z dodatkiem 50% nowego stopu przy okazji każdej nowelizacji, aż do 12 generacji przetopów. Wyniki tego badania wykazały znaczące różnice między modułami sprężystości badanych przetopów. Badanie to wykazało niewielkie liniowe zmniejszenia modułu sprężystości do 6 generacji stosowanych przetopów. Po liczbie przetopów większych niż 6 razy obserwuje się gwałtowny spadek modułu sprężystości. Z tego względu autor powyższych badań nie zaleca ponownych przetopów stopów NiCr i CoCr w protetyce. Zamiast ponownego użycia wcześniej przetopionych stopów, pozostałości w postaci układów wlewowych powinny być zwrócone do producenta.

Wyniki wykorzystania stopów wielokrotnie przetopionych są bardzo obiecujące w przypadku stopów szlachetnych. Liu i współ. [375] badali wpływ liczby przetopów następujących stopów metali szlachetnych: AuPt (Brite Gold XH), AuPdAg (W-5) i PdAg (IPS d.SIGN 53) na przyczepność układu metal-ceramika wg ISO 9693. Wszystkie badane materiały wykazały zadowalające wyniki odnośnie

### *Przegląd literatury*

przyczepności, w większości przypadków nie odnotowano zbyt dużych różnic. Zaskakującym rezultatem był wzrost przyczepności układu metal-ceramika wraz ze zwiększeniem krotności przetopów. Analiza SEM na granicy fazowej metal-ceramika wykazała zwiększenie wielkości i częstotliwości powstawania międzyfazowych pustek w każdym z badanych stopów wraz ze wzrostem krotności odlewania. Jednakże autorzy stwierdzili, że te międzyfazowe wady nie miały determinującego wpływu na jakość połączenia porcelany.

Ważnym zagadnieniem poruszonym w literaturze [376,377,378] jest estetyka uzupełnień metalowo-ceramicznych, a w zasadzie uzyskany kolor opakera porcelany. Mimo, że opaker jest stosowany do maskowania ciemnych tlenków metali to zostało dowiedzione, że różne grupy stopów odmiennie wpływają na kolor aparatów protetycznych trwale licowanych ceramiką [376].

Hong i współ. [377] oceniali wpływ przetopów PdAg na strukturę i skład nowopowstałego stopu. Stwierdzili, że stężenie cyny, srebra i tlenu wzrasta po przetapianiu. Naukowcy donoszą, że stopniowy wzrost Ag i tlenków metali w wyniku wykorzystania materiałów powtórnie przetapianych może wpływać na przyczepność porcelany i może być przyczyną jej przebarwienia. Yilmaz i współ. [378] badali wpływ powtórnego przetapiania następujących stopów: CrCo (Metalloy CC), NiCr (Heraenium NA), PdAu (Cera-pall 2), PdAg (Triumph), AuPd (V-Delta-loy), na kolor opakera porcelany. Stosowano dwa rodzaje przetopów: (1) z użyciem 50% materiału nowego i 50% raz przetopionego oraz (2) 100% materiału przetopionego. Stwierdzono podobny wpływ na kolor opakera dla wszystkich grup przetapianych stopów niezależnie od ilości materiału przetopionego. Uzyskano znaczące różnice w kolorach opakera, które wg wzornika kolorów nie spełniają kryterium akceptacji klinicznej.





### 3. Teza, zakres i metodyka pracy

#### 3.1. Geneza i wybór obszaru badań

Protetyka stomatologiczna w przeważającym stopniu oparta jest na stopach metali nieszlachetnych głównie NiCr oraz CoCrMo, głównie ze względu na łatwość ponownego przetapiania i dobre rezultaty podczas napalania ceramiki. Pomimo wysokiej odporności na korozję stopów CoCrMo i NiCr u pacjentów zaobserwowano zwiększoną ilość jonów chromu we krwi, moczu i otaczających biomateriał tkankach [5,6,7,8,379]. Według danych literaturowych [5,7] długotrwała akumulacja jonów  $Cr^{3+}$  i  $Cr^{6+}$  może prowadzić do powstawania wrzodów i zaburzeń układu nerwowego, a akumulacja jonów kobaltu do anemii typu B hamującej prawidłowe wchłanianie żelaza [6]. Ponadto wydzielanie jonów chromu i kobaltu czy niklu w niektórych przypadkach może przynosić różne efekty nowotworowe prowadzące nawet do zmian w DNA [5,7]. Według danych [189] przyjmuje się, że w przypadku społeczeństwa poniżej 30 lat blisko 20% populacji kobiet i ponad 6% mężczyzn uczulonych jest na nikiel.

Dlatego też, coraz intensywniej poszukuje się wyrobów z tytanu i jego stopów, które cechuje większa biogodność w porównaniu z w/w. stopami. Do dziś nie uzyskano w pełni zadowalającej wysokiej wytrzymałości mechanicznej tytanowych aparatów protetycznych trwale licowanych ceramiką dentystyczną i dlatego nadal na świecie prowadzone są intensywne badania w tym zakresie.

Na przestrzeni lat metody łączenia metalu z porcelaną ulegały ciągłej modyfikacji. Początkowo łączenie części metalowych koron i mostów protetycznych z porcelaną odbywało się za pomocą cementów lub przy użyciu specjalnych zaczepów mechanicznych. Chociaż ten sposób łączenia stosowany był przez wiele lat, nie gwarantował on jednak trwałości złącza metal-porcelana. Cement ulegał stosunkowo szybkiemu wypłukaniu a zaczepy uszkodzeniu, co w efekcie prowadziło do przedwczesnego defektu kosmetycznego protezy [238].

Wykonanie tytanowych aparatów protetycznych trwale pokrywanych porcelaną, 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. W wykonawstwie laboratoryjnym metalowych konstrukcji protetycznych, powierzchnię metalu poddaje się piaskowaniu a następnie licuje się porcelaną [11,68,355]. Połączenie porcelany z metalowym podłożem zachodzi dzięki formowaniu się warstwy tlenków podczas procesu wypalania porcelany. Wówczas pomiędzy ceramiczną porcelaną a metalem tworzy się warstwa pośrednia, która jest odpowiedzialna za przyczepność porcelany do metalowego podłoża. Jednakże czasami warstwa ta nie wytwarza się w sposób równomierny na całej powierzchni bądź jest zbyt cienka lub za gruba. Wówczas konstrukcja protetyczna posiada niewystarczającą wytrzymałość mechaniczną i porcelana ma wtedy skłonności do odpadania [239]. Pod tym względem badania kliniczne Lövgren'a i współ. [202] wykazują 13% niepowodzeń po 5 letnim użytkowaniu protez zębowych, a badania Walter'a i współ. [13] wykazują nawet 16% niepowodzeń już po trzyletnim użytkowaniu koron tytanowych licowanych ceramiką.

Dane literaturowe [10,317] wskazują, że na połączenie porcelany z tytanem mają wpływ następujące czynniki: tytan i jego stop nieprzerwanie utleniają się podczas wypalania porcelany, kumulacja naprężeń wewnętrznych podczas przyrostu tlenków zapobiega łuszczeniu się warstwy tlenkowej oraz fakt, że naprężenia wewnętrzne rozwijają się na granicy rozdziału faz z powodu niedopasowania współczynników rozszerzalności cieplnej. Ponadto stwierdzono, że najbardziej korzystna jest sytuacja, gdy współczynnik rozszerzalności cieplnej porcelany jest nieznacznie niższy w porównaniu do współczynnika metalu. Dopuszczalna różnica we współczynniku  $\alpha$  powinna wynosić około  $0,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Gdy różnica będzie znacząco większa, to spowoduje powstawanie szczątkowych naprężeń rozciągających, które mogą być przyczyną uszkodzenia połączenia metal-ceramika [259, 320].

W przypadku połączenia tytan-ceramika dane literaturowe [2,315,351,352] wskazują, że nie zawsze daje się uzyskać zadawalającą przyczepność tych dwóch komponentów zgodną ze standardami zalecanymi przez normę ISO 9693. Uszkodzenie warstwy porcelany (odpadnięcie) jest poważnym problemem klinicznym, ponieważ prowadzi do dużego defektu estetycznego i wówczas często konieczna bywa wymiana całego uzupełnienia, co stwarza dodatkowy dyskomfort dla pacjenta.

Obecnie trwają poszukiwania nowych metod mających na celu podwyższenie jakości połączenia tytan-ceramika, dorównujących wysokiej wytrzymałości obserwowanej dla układów NiCr-ceramika [15,315]. W wielu badaniach [1,2,3,15,315] osiągnięta wysoka wytrzymałość dla połączenia NiCr-ceramika stanowi element odniesienia dla układów tytan-ceramika. Badania Atsü i Berksun'a [2] wykazały, że wytrzymałość połączenia tytan-ceramika stanowi jedynie 33÷60% wytrzymałości układu NiCr-ceramika. Podobne rezultaty otrzymali Pröbster i współ. [3], otrzymując dla układu tytan-ceramika tylko 38÷58% wartości wytrzymałości

zarejestrowanej dla układu NiCr-ceramika. Natomiast Özcan i Uysal [315] uzyskali 44÷60% wytrzymałości połączenia tytan-ceramika w odniesieniu do układu NiCr-ceramika. Dopiero zastosowanie niekonwencjonalnej metody polegającej na napyleniu magnetronowym warstwy pośredniej z SiO<sub>2</sub> na podłoże tytanowe dało wzrost wartości wytrzymałości układu metal-ceramika. Niemniej jednak, pomimo zastosowania takiego zabiegu wytrzymałość układu tytan-ceramika stanowiła 47÷64% wytrzymałości układu NiCr-ceramika. Stąd też w protetyce istnieje potrzeba poszukiwania rozwiązań zmierzających do uzyskania wysokiej wytrzymałości dla biozgodnego układu tytan-ceramika, porównywalnej do wytrzymałości układu NiCr-ceramika, który może powodować silne alergie u pacjentów uczulonych na Ni.

W literaturze znane są przypadki podwyższania trwałości tytanowych biomateriałów poprzez zastosowanie trawienia za pomocą kwasów, zasad oraz ich soli, napalania nowych rodzajów niskotopliwej porcelany w warunkach próżniowych lub w atmosferze argonu czy nanoszenia tlenkowych warstw pośrednich metodą zol-żel [84,239,323,355]. Jednak metody te nie okazały się do końca skuteczne, są w trakcie badań lub nie znalazły powszechnego zastosowania w pracowniach protetycznych.

Bardzo obiecującą wydaje się technika polegająca na zastosowaniu powłok pośrednich ze złota. W badaniach prezentowanych przez Tholey'a i in. [15] uzyskano aż siedmiokrotny wzrost przyczepności porcelany do tytanowego podłoża w stosunku do aktualnie stosowanej w pracowniach protetycznych metody piaskowania. Podobne pozytywne efekty zastosowania warstw Gold Bonder'a otrzymali Suansuwan i Swain [16] podczas testów wytrzymałościowych. Badania wstępne autora oraz dane literaturowe [17,358,359,368] wskazują, że korzystne właściwości mechaniczne dla układu tytan-ceramika można uzyskać w wyniku warstw przejściowych ze złota nakładanych techniką napylenia jonów. Według badań Martinez'a i współ. [367] Ti dyfunduje w głąb powłoki ze złota i stanowi efektywna dyfuzyjną barierę dla rozwoju warstw TiO<sub>2</sub>. Natomiast według sugestii wynikających z badań realizowanych przez Lee i współ. [357] jony tytanu, które dyfundują w głąb powłoki nie tworzą efektywnej bariery dla rozwoju tlenkowej warstwy tworzącej się podczas procesu napalania porcelany. Tworzy się wówczas nowa faza Au<sub>2</sub>Ti. Powyższy fakt uzasadnia celowość podjęcia badań dotyczących modyfikowania układów tytan-ceramika warstwą pośrednią ze złota.

Kolejnym poważnym problemem w przypadku stopów metali nieszlachetnych jest zagadnienie wykorzystania we współczesnych pracowniach elementów protetycznych wykonywanych często z udziałem materiału z recyklingu (wtórnie przetapianego). Źródłem takiego materiału są stopy z układu wlewowego oraz z prac wybrakowanych. Taka praktyka, mimo, że niezalecana przez producentów, jest sposobem na obniżenie kosztów i obecnie jest powszechnie stosowana w pracowniach protetycznych. O ile ponowne przetapianie stopów złota, NiCr czy też CoCr

może dawać dobre rezultaty, to przetapianie tytanu w warunkach protetycznych jest bardzo problematyczne, ze względu na jego bardzo dużą reaktywność. Liczne prace badawcze [84,91,97,99] wskazują, że ponowne przetapianie tytanu do celów dentystycznych powoduje znaczące, niekorzystne zmiany w parametrach wytrzymałościowych, stąd też nie powinno być stosowane. Mosleh i współ. [103] badając leżność stopów stwierdzili, że w przypadku ponownego przetapiania tytanu, odwzorowanie cienkich i skomplikowanych kształtów elementów protez może być kłopotliwe w protetyce stomatologicznej i dlatego nie jest polecane. Ponadto dane literaturowe [369] wskazują, że licowany ceramiką tytan z dodatkiem materiału z przetopów wtórnych nie spełnia minimalnych wymogów wytrzymałościowych normy ISO 9693 [350] i dlatego taka praktyka nie jest polecana.

Bardzo dobre rezultaty uzyskano przy przetopach stopów złota. Z uwagi na ich szlachetność, możliwe było wielokrotne ponowne przetapianie tego typu stopów bez utraty jakichkolwiek spośród wymaganych właściwości [380]. Jednak nie można tego samego powiedzieć o stopach metali nieszlachetnych z uwagi na różnice prezentowane przez licznych badaczy w literaturze. Recykling albo wielokrotne przetapianie stopu z dodatkiem lub bez dodatku stopu nowego byłoby bardzo korzystne zarówno z powodów ekonomicznych jak i ekologicznych (ze względu na zużycie zasobów naturalnych) [155]. Stąd też pożądane jest, aby stopy metali nieszlachetnych, które stanowią ze względu na cenę alternatywę dla stopów złota również były wykorzystywane do przetapiania.

Duża część producentów odlewniczych stopów dentystycznych dopuszcza stosowanie 50% dodatku materiału pochodzącego z wtórnych przetopów do nowego fabrycznie stopu. Istnieje grupa producentów, którzy zastrzegają sobie fakt, że dodatek tzw. złomu może być jedynie raz przetopiony i cały musi pochodzić z tej samej partii. Natomiast inni producenci, nie dopuszczają stosowania dodatków w postaci powtórnie przetopionych materiałów lub nie podają żadnych informacji dotyczących możliwości wykorzystania złomu poprodukcyjnego [21,22].

Na jakość wykonanych odlewów, oraz na ich właściwości mechaniczne i fizyczne ma wpływ ilość użytych powtórnie stopów (odzyskanych z poprzedniego procesu odlewania) w stosunku do ilości „nowego” stopu zakupionego od producenta oraz liczba przetopów. Problem czy korzystać i w jakiej ilości z przetopionych już raz biomateriałów jest problemem nie tylko w kwestii właściwości mechanicznych czy fizycznych, (wraz ze zwiększeniem ilości stopu przetapianego powtórnie lub wielokrotnie, istnieje ryzyko uzyskania gorszych właściwości), ale również biogodności. Istotną rolę odgrywa również kwestia ekonomiczna. W pracowniach protetycznych – ze względów ekonomicznych – często stosowanym procederem jest mieszanie już raz odlanego materiału z nowym stopem i stosowanie go do ponownego odlewania. Prace wykonane z takiego materiału, w przypadku poprawnie przeprowadzonej procedury laboratoryjnej i stosowania się do zaleceń producenta, nie różnią się na pozór od tych wykonanych ze stopu fabrycznie

nowego [26]. Każdy ze stopów dentystycznych przeznaczonych na odlewanie protez opatrzony jest zaleceniami producenta dotyczącymi między innymi ilości metalu przetopionego wtórnie, jaką można maksymalnie dodać, aby otrzymana podbudowa metaliczna stanowiła bezpieczny i pewny materiał, jaki można zaproponować pacjentowi. Zagadnienie to jest o tyle istotne, że podejmowano już badania właściwości biomateriałów przetopionych wtórnie, natomiast na tyle mało zbadane, iż wciąż nie ma na nie jednoznacznej odpowiedzi. Z przeprowadzonych już badań wynika, że charakterystyki stopu ponownie przetopionego mogą się różnić od stopu zakupionego od producenta – „nowego”. Zmiany mogą dotyczyć zarówno składu stopu [91], jak i właściwości mechanicznych [22,381]. Obserwuje się zmiany w twardości i wytrzymałości na rozciąganie stopów. Co ciekawe jednak, wg różnych autorów właściwości te mogą wzrastać [92,382] lub też obniżać się [383]. Badania doświadczalne [382] świadczą o zmianie składu stechiometrycznego stopu wyjściowego pod wpływem kolejnych przetopów oraz powstawaniu nowych faz zmieniających właściwości stopu. Jeśli chodzi o takie właściwości jak cytotoksyczność czy też odporność korozyjną, to tu również zdania autorów są podzielone. Niektórzy uważają, iż zmiany odporności korozyjnej po kolejnych przetopieniach można pominąć, ponieważ nie są one zbyt istotne [27,28,29]. Pewne prace natomiast uwypuklają ten problem, sygnalizując pogorszenie się odporności korozyjnych wywołanych kolejnymi przetopieniami [30]. Są również ośrodki badawcze, które twierdzą, iż wtórne przetopy nie mają istotnego wpływu na właściwości mechaniczne wytworzonych odlewów [31]. Te czynniki mogą w determinujący sposób oddziaływać na wytrzymałość połączenia z porcelaną dentystyczną, gdzie bardzo ważnym czynnikiem trwałości aparatów metalowo-ceramicznych jest dostateczna przyczepność porcelany do metalowej konstrukcji biomateriału [19,371]. Ponadto dane literaturowe [19] wskazują, iż powtórne przetapianie stopów NiCr może obniżać wytrzymałość połączenia metalu z porcelaną i z tego powodu nie jest zalecane. Doniesienia literaturowe na ten temat są bardzo nieliczne. Ten stan budzi zapotrzebowanie na efektywne prace badawcze z zakresu inżynierii materiałowej dotyczące uzyskiwania trwałego połączenia w obszarze granicznym pomiędzy porcelaną dentystyczną, a powierzchnią metalowych odlewów protetycznych uzyskanych z wielokrotnych przetopów.

W związku z tym wymagana jest ocena wpływu dodatków materiałów powtórnie przetopionych na właściwości użytkowe stopów NiCr i zbadanie czy tak zmodyfikowane stopy w połączeniu z ceramiką posiadają wyższą wytrzymałość aniżeli układy tytan-ceramika. Dane literaturowe dowodzą, że temat nie został wyczerpany a zagadnienie to z pewnością warte jest dalszego poznania i kolejnych badań, ze względu na obserwowane różnice w trwałości wytwarzanych tytanowych elementów protetycznych oraz aparatów protetycznych na bazie NiCr uzyskanych z wielokrotnych przetopów trwale licowanych porcelaną.

### **3.2. Cel, teza i zakres pracy**

Badania wstępne i analiza stanu literatury wskazują, że wytrzymałość układu tytan-porcelana dentystyczna jest niewystarczająca i znacznie odbiegająca od stopów NiCr, które stanowią często w pracach badawczych kryterium porównawcze. Połączenia tytan-ceramika charakteryzują się średnio o 33÷60% gorszą przyczepnością fazy ceramicznej do metalowego podłoża niż połączenia NiCr-ceramika, ale znacznie wyższą biogodność. Często po latach użytkowania aparatów protetycznych wykonanych z tytanu licowanych porcelaną dentystyczną dochodzi do uszkodzenia fazy ceramicznej. W literaturze [2,15,315] podejmowane są próby modyfikacji warstwy wierzchniej tytanowego podłoża lub modyfikacji warunków napalania ceramiki, aby zbliżyć się do wartości wytrzymałości połączeń osiąganych dla układów NiCr-ceramika. Badania wstępne [17] wskazują, że poprawę trwałości elementów metalowo-ceramicznych można uzyskać poprzez zastosowanie warstwy pośredniej ze złota.

Ponadto w protetyce nierozwiązany został problem zasadności stosowania stopów dentystycznych uzyskanych z recyklingu. Krajowa protetyka oparta jest głównie na tanich stopach metali nieszlachetnych takich jak NiCr oraz CoCrMo. Przetwarzanie tytanu i jego stopów nadal stanowi wielki problem stąd też nie jest stosowane w kraju. Dlatego też zainteresowanie tematyką przetopów metali nieszlachetnych w protetyce stomatologicznej związane jest ze stopami NiCr i CoCrMo. Właściwości ponownie przetopionych stopów mogą różnić się od stopów fabrycznie nowych. Może zmieniać się skład stechiometryczny stopu wyjściowego oraz powstają fazy zmieniające właściwości mechaniczne stopu. Ponadto zmiany te mogą wpływać na odporność korozyjną stopu, a także na wytrzymałość połączenia z porcelaną dentystyczną. Z doświadczenia wiadomo, że elementy protetyczne w jamie ustnej narażone są na duże siły występujące podczas żucia. Bardzo ważnym czynnikiem jest wówczas, aby elementy konstrukcji protetycznych miały odpowiednią trwałość mechaniczną oraz odpowiednie walory użyteczne i kosmetyczne. Wciąż nie ma jednoznacznej odpowiedzi, co do bezpieczeństwa użytkowania i trwałości uzyskanych w ten sposób aparatów protetycznych, a także czy tak modyfikowane stopy NiCr z napaloną ceramiką będą wciąż posiadać wysoką przyczepność fazy ceramicznej przewyższającą układy tytan-ceramika.

Analiza danych literaturowych oraz badania własne wskazują, że tematyka badawcza podjęta przez autora, wydaje się bardzo aktualna i w pełni uzasadniona. W związku z powyższym sformułowano następujący cel pracy:

**Ukształtowanie warstwy powierzchniowej tytanowych biomateriałów przez wytworzenie układu wielowarstwowego złożonego z wewnętrznej warstwy ze złota i warstwy zewnętrznej z porcelany stomatologicznej tak, aby uzyskać trwałe połączenie porównywalne z przetapianymi stopami niklu.**

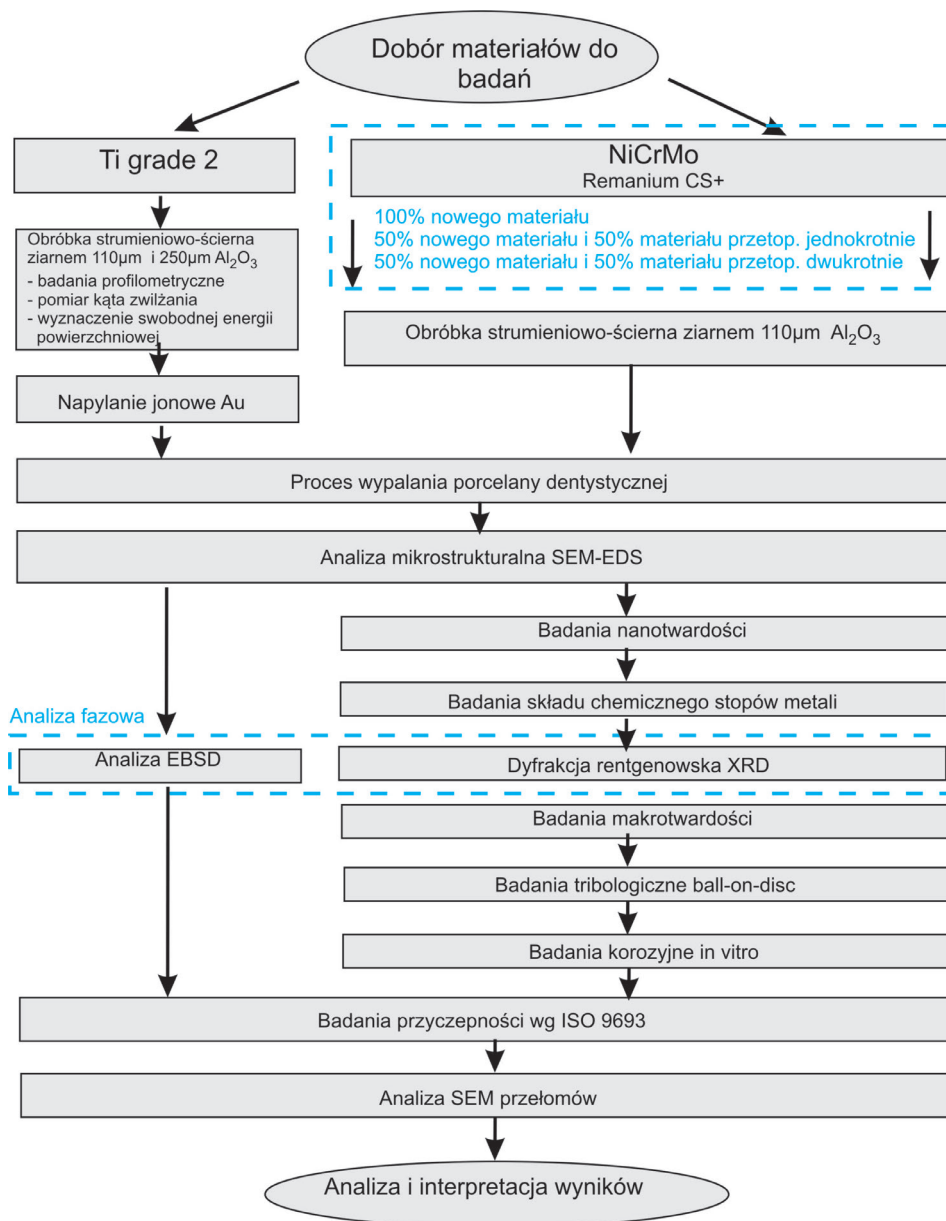
Osiągnięcie tego celu będzie możliwe, jeśli udowodniona zostanie poniższa teza:

**Napylana jonowo warstwa złota zwiększa wytrzymałość mechaniczną połączenia w obszarze granicznym pomiędzy porcelaną dentystyczną a powierzchnią tytanu.**

Tematyka przyjętych badań w istocie swojej łączy zagadnienia inżynierii biomateriałów z zagadnieniami klinicznymi z obszaru medycyny. Ma również aspekt społeczny (cywilizacyjny) związany z komfortem życia oraz ekonomiczny, który jest nieodłącznym elementem współczesności. W takim kontekście kompleksowe podejście do problemu jest zadaniem interdyscyplinarnym, ale bazującym głównie na inżynierii materiałowej. Propozycja modyfikacji powierzchni tytanu metalem szlachetnym o sprawdzonym oddziaływaniu z ludzkim organizmem wydaje się sensowna, ale wymaga szeregu badań na poziomie podstawowym z perspektywą możliwości aplikacji. W wyniku realizacji powyższego celu poszerzone zostaną podstawy naukowe optymalizacji procedury projektowania i wytwarzania uzupełnień metalowo-ceramicznych. Ponadto pozytywne wyniki dotyczące przetapiania stopów NiCr oraz opracowanie technologii wytwarzania warstwy dyfuzyjnej złota dla układów tytan-ceramika, dostosowanej do warunków laboratoryjnych będą mogły znaleźć praktyczne zastosowanie w pracowniach protetycznych przy wykonywaniu konstrukcji metalowo-ceramicznych. Dlatego też założony cel badawczy wskazuje na słuszność przyjętego poniżej planu badań przedstawionego w formie schematu blokowego na rys. 3.1.



Teza, zakres i metodyka pracy



Rys. 3.1. Schemat programu badań

### 3.3. Metodyka badań

Przeprowadzona analiza stanu literatury w dziedzinie badań oraz badania własne stały się podstawą do założenia (teza), że warstwy pośrednie ze złota mogą zwiększać trwałość i wytrzymałość połączenia w obszarze granicznym pomiędzy porcelaną dentystyczną a powierzchnią metalowych aparatów protetycznych. Dlatego też na powierzchnię czystego technicznie tytanu napyłano jonowo powłokę Au, a następnie nakładano niskotopliwą porcelanę dentystyczną Triceram. Materiał podłoża stanowił czysty technicznie tytan (ASTM-grade 2) produkcji Daido Steel Co. Ltd w postaci blachy o grubości 0,5 mm i twardości 165 HV. Dzięki temu, że materiał podłoża stanowiła blacha tytanowa to próbki pozbawione były szkodliwej fazy  $\alpha$ -case (występującej podczas odlewania). Pominięto w ten sposób zabieg związany z obróbką abrazyjną powierzchni. Aktualnie w pracowniach protetycznych warstwę  $\alpha$ -case usuwa się specjalnie dedykowanymi do tego procesu frezami [15,361], bądź wykorzystuje się technologię obróbki CAD-CAM [69], rzadziej natomiast obrabia się elektroiskrowo [2,67,68]. Dodatkowo próbki wycięte z blachy miały jednakową grubość podłoża w testach przyczepności ISO 9693. Skład chemiczny tytanu przedstawiono w tabeli 3.1.

**Tabela 3.1.** Skład chemiczny tytanu

Gatunek	Pierwiastek [%]					
	Fe	O	N	C	H	Ti
Ti (ASTM B348 – grade 2) wg [384]	max 0,3	max 0,25	max 0,03	max 0,08	max 0,015	reszta
Ti (ASTM B348 – grade 2) – certyfikat atestu	0,07	0,11	< 0,01	< 0,01	< 0,01	reszta

Podłoże było poddane obróbce strumieniowo-ściernej (Korostar, Bego) ziarnem 110  $\mu\text{m}$  oraz 250  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  pod ciśnieniem 0,4 MPa, po czym powierzchnie czyszczono gorącą parą (parownica Reitel Star) o temperaturze 150 °C pod ciśnieniem 0,4 MPa. Kolejnym etapem było napylenie jonowe (napyłarka Unitra Unima BS 100) na powierzchnię tytanu powłoki ze złota 99,9 % Au przy natężeniu prądu 10A w czasie 10s. Końcowym etapem było wypalanie w piecu Programat X1 firmy Ivoclar (napalanie wg terminologii stomatologicznej) niskotopliwej porcelany dentystycznej Triceram (Dentaurum, Niemcy). Porcelana była nakładana warstwami: bond, opaker (1), opaker (2), dentyna oraz glazura według zaleceń producenta. Temperatura napalania porcelany wynosiła od 755 °C do 795 °C w zależności od nakładanej warstwy ceramiki (tabela 3.2). Cały proces wykonania próbek tytan-ceramika przeprowadzony był w warunkach profesjonalnej pra-

cowni protetycznej według procedur stosowanych do wytwarzania metalowych elementów protetycznych licowanych ceramiką.

**Badania profilometryczne** powierzchni tytanu po piaskowaniu wykonano na profilometrze optycznym Contour GT-K1 firmy Veeco. Dokonano po 8 pomiarów parametrów chropowatości dla każdego rodzaju powierzchni (po piaskowaniu 110 i 250  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  bez warstwy złota i z warstwą) stosując odcinek pomiarowy  $L_c=2$  mm. Do testów wybrano dwie wielkości ziarna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  popularnie stosowanych w gabinetach protetycznych, celem stwierdzenia czy większa chropowatość powierzchni dodatkowo sprzyja połączeniu metal-ceramika. Do przedstawienia oraz wykazania wpływu wielkości ziarna na zmianę struktury geometrycznej powierzchni wybrano parametry najczęściej używane do tego celu  $R_a$ ,  $R_z$  oraz  $R_t$  [11,385].

**Tabela 3.2.** Parametry wypalania niskotopliwej porcelany Triceram

	Temp. początkowa [°C]	Czas suszenia wstępnego [min]	Szybkość nagrzewania [°C/min]	Załączenie próżni [°C]	Wyłączenie próżni [°C]	Temp. końcowa [°C]	Czas utrzymania (w próżni) [min]
Bond	600	2	65	600	795	795	1
Opaker 1	600	2	65	600	795	795	1
Opaker 2	600	2	65	600	795	795	1
Dentyzna	600	2	55	600	755	755	1
Glazura	600	2	55	-	-	755	1 bez próżni

**Pomiar kąta zwilżania** przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu firmy Krüss GmbH Germany model IL4200. Jako ciecze pomiarowe wykorzystano wodę destylowaną oraz diiodometan. Ciecz dozowano w ilości 0,8  $\mu\text{l}$ . Kąt zwilżania wyznaczono za pomocą programu DSA30 (Drop Shape Analysis) na podstawie pomiaru geometrii kropli cieczy pomiarowej umieszczonej na badanej powierzchni. Wykonano po 8 pomiarów dla każdej powierzchni po obróbce strumieniowo-ściernej. Przeprowadzone badania miały na celu wykazania zależności połączenia ceramiki z podłożem w zależności od kąta zwilżania oraz miały scharakteryzować hydrofilowość powierzchni obrabianych zarówno ziarnem 110 i 250  $\mu\text{m}$  bez warstwy Au i z warstwą. Możliwości danej cieczy do rozprzestrzeniania się na powierzchni określa się za pomocą pomiaru kąta pomiędzy cieczą a badaną powierzchnią. Wyznacza się go przez bezpośredni pomiar kąta zawartego między styczną w punkcie styku dwóch faz a podłożem. Jeżeli cząsteczki cieczy przyciągane są mocniej przez cząsteczki badanej powierzchni to ciecz rozplywa się bardziej po powierzchni (czyli mniejszy kąt kontaktu  $\theta$ ). W przypadku słabszego przyciągania obserwuje się słabsze zwilżanie powierzchni.

Następnie w oparciu o model Owensa-Wendta (równanie 1) i wyznaczone kąty zwilżania wodą i diiodometanem wyliczono wartości składowych energii powierzchniowej: dyspersyjnej  $\gamma_s^d$  i polarnej  $\gamma_s^p$ . Wyznaczona **swobodna energia powierzchniowa** stanowiła sumę składowej dyspersyjnej i polarnej (równanie 2).

$$\gamma_L \frac{1 + \cos \theta}{2} = (\gamma_s^d \gamma_L^d)^{0,5} + (\gamma_s^p \gamma_L^p)^{0,5} \quad (1)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad (2)$$

gdzie:  $\theta$  – kąt zwilżania,  $\gamma_L$  – napięcie powierzchniowe cieczy pomiarowej,  $\gamma_s$  – swobodna energia powierzchniowa badanego materiału,  $\gamma_s^p$  – składowa polarna badanej powierzchni,  $\gamma_s^d$  – składowa dyspersyjna badanej powierzchni,  $\gamma_L^p$  – składowa polarna cieczy pomiarowej,  $\gamma_L^d$  – składowa dyspersyjna cieczy pomiarowej.

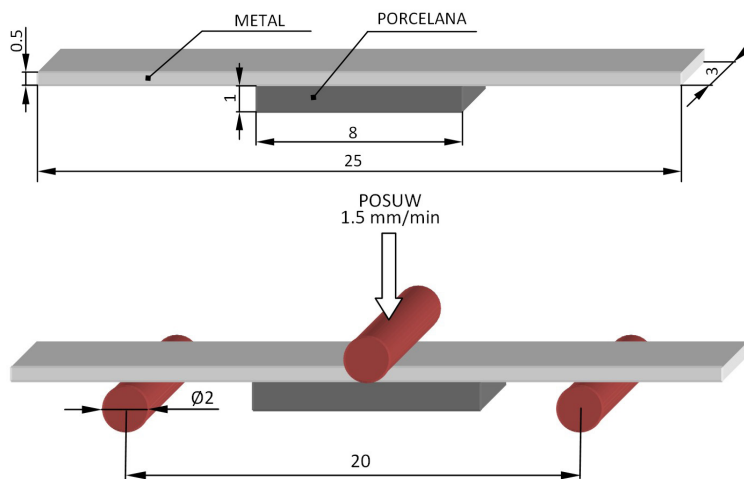
Wartości poszczególnych składowych dla wody i diiodometanu (tabela 3.3) przyjęto na podstawie danych literaturowych [11,386].

**Tabela 3.3.** Wartości składowych dyspersyjnej i polarnej dla stosowanych cieczy pomiarowych wg [11,386]

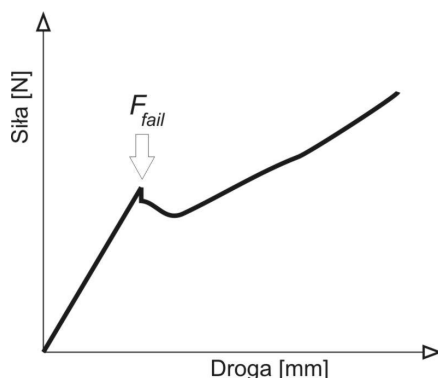
Ciecz pomiarowa	[mJ/m <sup>2</sup> ]	[mJ/m <sup>2</sup> ]	[mJ/m <sup>2</sup> ]
Woda destylowana	72,8	21,8	51
Dijodometan	50,8	48,5	2,3

Kolejny etap badań obejmował **analizę mikrostrukturalną SEM** celem, której była charakterystyka połączenia układu tytan-ceramika w oparciu o zglądy poprzeczne oraz identyfikacja poszczególnych faz w oparciu o technikę EBDS mających wpływ na właściwości wytrzymałościowe układu metal-ceramika. Zastosowano analizę EDS z liniowym przejazdem wzdłuż poprzecznego zglądu metalograficznego celem identyfikacji grubości warstwy przejściowej ze złota. **Analiza fazowa EBDS** miała dostarczyć informacji czy warstwa przejściowa ze złota stanowi jedynie barierę dla nadmiernego utleniania się tytanu podczas procesu wypalania ceramiki czy też w wyniku powstawania nowych faz sprzyja lepszemu połączeniu metal-ceramika. W badaniach wykorzystano stolikowy mikroskop elektronowy Phenom G2 pro (Phenom Word) oraz elektronowy mikroskop skaningowy Quanta 650 (FEI) z systemami analitycznymi (EDAX) EDS i EBSD. Zgromadzone mapy EBSD analizowano następnie przy użyciu EDAX-TSL OIM Analysis v5.31.

a)



b)



Rys. 3.2. Schemat graficzny dotyczący wymogów testu ISO 9693: (a) wymiary i sposób mocowania próbek, (b) wykres siły w funkcji przemieszczenia trawersy z zaznaczoną wielkością  $F_{fail}$ .

Testy przyczepności ceramiki przeprowadzono w oparciu o statyczną próbę trzypunktowego zginania wg normy PN-EN ISO 9693 [350] (rys. 3.2a). Próbkę miały kształt prostokątnych płytek o wymiarach 25×3×0,5 mm. Centralnie na metalowe płytki nałożono porcelanę dentystyczną o wymiarach 8×3×1 mm. Do badań użyto po 8 próbek dla każdej z grup badawczych. Trzypunktowy test zginania przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Zwick Z100 wyposażonej w głowicę pomiarową 500N. Odległość pomiędzy podporami wynosiła 20 mm, a średnica wałeczków podtrzymujących próbki wynosiła 2 mm.

Prędkość badania (posuw trawersy) wynosiła 1,5 mm/min. Wskazaniem utraty przyczepności była wartość siły, przy której obserwowano zakłócenie (spadek wartości) obciążenia krzywej ugięcia. Następnie wytrzymałość połączenia ( $\tau_b$ ) określono z zależności [350]:

$$\tau_b = k \cdot F_{fail} \quad (3)$$

gdzie:  $k$  jest współczynnikiem zależnym od grubości metalu bazowego i modułu Younga, a  $F_{fail}$  jest siłą powodującą utratę połączenia metal-ceramika (rys. 3.2b).

Mikrostrukturę przełomów po testach zginania analizowano na stołowym mikroskopie skaningowym Phenom G2 pro, celem określenia typów przełomów (adhezyjny, kohezyjny, mieszany).

W celu oceny właściwości użytkowych stopów o osnowie niklu z dodatkiem stopów powtórnie przetopionych zastosowano stop stomatologiczny Remanium CS+ (Dentaurum, Niemcy) o składzie chemicznym (mas.): 61% Ni, 26% Cr, 11% Mo, 1,5% Si oraz Co<1%, Fe<1% i Ce<1% [387]. Stop ten jest stosowany do odlewania elementów protetycznych (m in. korony, mosty) trwale licowanych ceramiką stomatologiczną. W celu symulacji zwykłych zastosowań używanych w pracowniach, przygotowano 3 grupy takiego samego stopu stomatologicznego. Grupę pierwszą odlano w 100% z fabrycznie nowego stopu, jako grupę kontrolną (tabela 3.4 – ozn. C1). Inne grupy zostały wykonane z dodatkiem 50% fabrycznie nowego stopu do pozostałości poprzedniej grupy. Grupa druga (C2) została odlana z mieszaniny jednakowych ilości nowego stopu oraz stopu już wcześniej jednokrotnie odlanego. Stop użyty w grupie trzeciej (C3) sporządzono przez dodanie 50% świeżego stopu do pozostałości stopu z grupy drugiej (C2).

Cały proces wykonania próbek ze stopu NiCrMo przeprowadzony był w warunkach profesjonalnej pracowni protetycznej według procedur stosowanych do wytwarzania metalowych elementów protetycznych. Odlewy wykonano metodą wytapianych modeli, wykorzystując odlewarke próżniowo – ciśnieniową Nautilus (Bego, Niemcy) stosując tygle ceramiczne.

Kolejny etap badań obejmował **analizę mikrostrukturalną SEM** celem, której była charakterystyka połączenia układu metal-ceramika oraz ocena morfologii odlewanych podłoża. W badaniach wykorzystano stołowy mikroskop elektronowy Phenom G2 pro (Phenom Word) oraz elektronowy mikroskop skaningowy Quanta 650 (FEI) z systemem analitycznym (EDAX) EDS.

Próbki użyte do badań: nanotwardości, makrotwardości, analizy składu chemicznego oraz testów tribologicznych posiadały kształt krążków o średnicy  $\varnothing$  25 mm i grubości 2 mm. Podano je szlifowaniu na wodnych papierach ściernych

o ziarnistości odpowiednio 220, 600 i 1200. Następnie próbki polerowano mechanicznie przy użyciu zawiesiny diamentowej 3  $\mu\text{m}$  i zawiesiny tlenków 0,05  $\mu\text{m}$ , a po zakończeniu polerowania przemywano je acetonem i suszono.

**Tabela 3.4.** Różne grupy przetapianych stopów użytych w badaniach (w nawiasach podano skrót oznaczenia, którymi posługiwano się w pracy)

Stop	Grupa badawcza	Procedura
NiCrMo Remanium CS+	Grupa kontrolna (C1)	100 % nowego stopu
	Przetop jednokrotny (C2)	50% nowego stopu i 50% stopu przetopionego z grupy 1
	Przetop dwukrotny (C3)	50% nowego stopu i 50% stopu przetopionego z grupy 2

**Pomiary nanotwardości** w obszarach występowania węglików przeprowadzono nanotwardościomierzem NHT (CSM Instruments, Szwajcaria) wyposażonym w wgłębnik Berkovicha z zastosowanym obciążeniem 20 mN. Pomiar nanotwardości  $HV_{IT}$  opierał się na metodzie Oliver'a & Pharr'a [388,389]. Wykonano po 30 pomiarów dla każdej grupy badawczej. Natomiast **makrotwardość badanych** materiałów mierzono przy obciążeniu 98,07 N na twardościomierzu Vickers'a FV-700 z automatycznym systemem ARS 900 firmy Future-Tech Corp. Wykonano po 40 pomiarów twardości dla każdej grupy próbek.

**Analizę składu chemicznego** wykonano na iskrowym spektrometrze emisyjnym Q4 Tasman 130 (Bruker, Niemcy). Badania realizowano na szczegółowym kanale badawczym Ni110, w którym dokonano po 5 analiz (iskrzeń) dla każdej z próbek. Badania miały na celu zweryfikowanie poglądu, że wykorzystanie materiałów wtórnych powoduje zmianę składu chemicznego.

W celu identyfikacji fazowej (głównie identyfikacji węglików) badanych grup stopów wykonano **analizę XRD** na dyfraktometrze rentgenowskim Rigaku Ultima IV wyposażonego w  $\text{CuK}\alpha$ . Do interpretacji uzyskanych wyników wykorzystano bazę danych ICDD (The International Centre for Diffraction Data). Badania realizowano przy napięciu przyspieszającym 40 kV i natężeniu prądu 40 mA. Zakres skanowania  $2\theta$  wyniósł od  $20^\circ$  do  $90^\circ$ , z szybkością skanowania  $0,2^\circ\text{min}^{-1}$  i krokiem  $0,02^\circ$ .

**Testy zużycia** zrealizowano na tribotesterze typu „ball-on-disc” firmy CSM Instruments, w temperaturze  $37^\circ\text{C}$  w środowisku sztucznej śliny (pH=5,3). Skład sztucznej śliny sporządzono w oparciu o normę PN-EN ISO 10271:2012 [390] (tabela 3.5). Jako przeciwpróbki (ball) użyto kulek o średnicy 6 mm wykonanych z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o twardości 2000HV (firmy CSM Instruments). Badania realizowano pod obciążeniem 10N z prędkością liniową 1,88 cm/s na promieniu 3 mm. Całkowita droga testu wynosiła 100 m, podczas której rejestrowano zmianę współczynnika

tarcia. Miarą zużycia był ubytek objętościowy próbki powstały jako ślad wytarcia w wyniku współpracy próbki i przeciwpróbki. W tym celu za pomocą profilometru stykowego Dektak 150 firmy Veeco Instruments, po obwodzie próbki (w 12 miejscach) mierzono pole profilu wytarcia próbki. Promień zaokrąglenia igły pomiarowej wynosił 2  $\mu\text{m}$ . Zużycie objętościowe wyznaczono, jako iloczyn średniej wartości pola wytarcia próbki i obwodu koła śladu wytarcia powstałego w teście ball-on-disc. Dodatkowo jako porównawczą miarę zużycia, która uwzględniałaby obciążenie oraz przebieg dystansu stosowany podczas testu wyznaczono tzw. współczynnik zużycia  $K$  [391,392]:

$$K = \frac{\text{Zużycie objętościowe}}{\text{Siła obciążająca} \times \text{droga testu (dystans)}} \left[ \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1} \right] \quad (4)$$

Iijima i współ. [393] zwracają uwagę, że współczynnik zużycia jest ważnym czynnikiem charakteryzującym właściwości tribologiczne materiałów stosowanych do wytwarzania aparatów protetycznych. Ponadto wskazują na poważny problem występujący w większości prac badawczych z zakresu protetyki, jakim jest fakt, że naukowcy skupiają się na badaniu właściwości wytrzymałościowych i korozyjnych a pomijają właściwości tribologiczne.

Powierzchnię torów zużycia badanych materiałów po przeprowadzonych testach tribologicznych oceniano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego Phenom G2 pro.

**Tabela 3.5.** Skład chemiczny sztucznej śliny wg ISO 10271:2012 [390]

NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> S·9H <sub>2</sub> O	mocznik	H <sub>2</sub> O	pH
0,4 g	0,4 g	0,795 g	0,78 g	0,005 g	1 g	1000 ml	5,2-5,5

**Podatność na korozję** badanych materiałów określono za pomocą przyspieszonych badań elektrochemicznych metodą potencjodynamiczną. Powierzchnię próbek (prostokątne o wymiarach 10×10×2 mm) do badań korozyjnych przygotowano jak do badań nanotwardości z ostatecznym polerowaniem zawiesiną tlenków 0,05 $\mu\text{m}$ . Pomiary potencjodynamiczne prowadzono w roztworze sztucznej śliny (tabela 3.5, pH=5,3), w temperaturze 37 °C, z zastosowaniem zestawu do badań korozyjnych Atlas 0531. Badania realizowano w naczyniu elektrochemicznym trójelektrodowym, gdzie elektrodę sterującą stanowiła elektroda platynowa, a elektrodą odniesienia była elektroda kalomelowa (NEK) umieszczona w kapilarze Ługina wypełnionej roztworem sztucznej śliny. Powierzchnia badanej elektrody wynosiła 1 cm<sup>2</sup>. Potencjał korozyjny  $E_{ocp}$  przy otwartym obwodzie bez polaryzacji zewnętrznej rejestrowano w czasie 18 h. Po ustaleniu  $E_{ocp}$  rejestrowano



krzywe polaryzacji z automatycznym przesuwem potencjału 1 mV/s w zakresie od -400 mV do +700 mV. Wartości gęstości prądów korozyjnych  $i_{corr}$  i potencjałów  $E_{corr}$  wyznaczono z krzywych Tafela dzięki analizie krzywych potencjodynamicznych w programie AtlasLab. Morfologię i strukturę powierzchni badanych materiałów po przeprowadzonych badaniach korozyjnych oceniano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego Phenom G2 pro.

Kolejnym etapem badań były **testy przyczepności ceramiki** zgodnie z wymogami normy PN-EN ISO 9693 [350] – opisane szczegółowo w metodyce dotyczącej próbek tytanowych z tą różnicą, że w przypadku stopów NiCr centralnie na metalowe blaszki nałożono porcelanę dentystyczną IPS d.SIGN (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein). Powierzchnie przed etapem wypalania porcelany poddano piaskowaniu ziarnem 110  $\mu\text{m}$  z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na stopy NiCrMo porcelana była nakładana warstwami: opaker, dentyna oraz glazura według zaleceń producenta. Temperatura napalania porcelany wynosiła od 830 °C do 900 °C w zależności od nakładanej warstwy ceramiki (temperatura początkowa pieca 480 °C). Szybkość nagrzewania warstwy opakera wynosiła 80 °C/min a dentyny i glazury 60 °C/min. Cały proces wykonania próbek metal-ceramika przeprowadzony był w warunkach profesjonalnej pracowni protetycznej według procedur stosowanych do wytwarzania metalowych elementów protetycznych licowanych ceramiką. Do badań użyto po 9 próbek dla każdej z grup badawczych. Mikrostrukturę przełomów po testach zginania analizowano na stołowym mikroskopie skaningowym Phenom G2 pro, celem określenia typów przełomów (adhezyjny, kohezyjny, mieszany).

Oczekiwano, że założony i zrealizowany program umożliwi przeprowadzenie wnikliwych badań stopów stosowanych w protetyce stomatologicznej, a także potwierdzi przyjętą tezę zawartą w niniejszej monografii przyczyniając się do poszerzenia wiedzy w zakresie inżynierii materiałowej dotyczącej specjalności inżynierii stomatologicznej.

## 4. Wyniki badań i dyskusja

### 4.1. Analiza układu wielowarstwowego tytan – warstwa pośrednia – porcelana

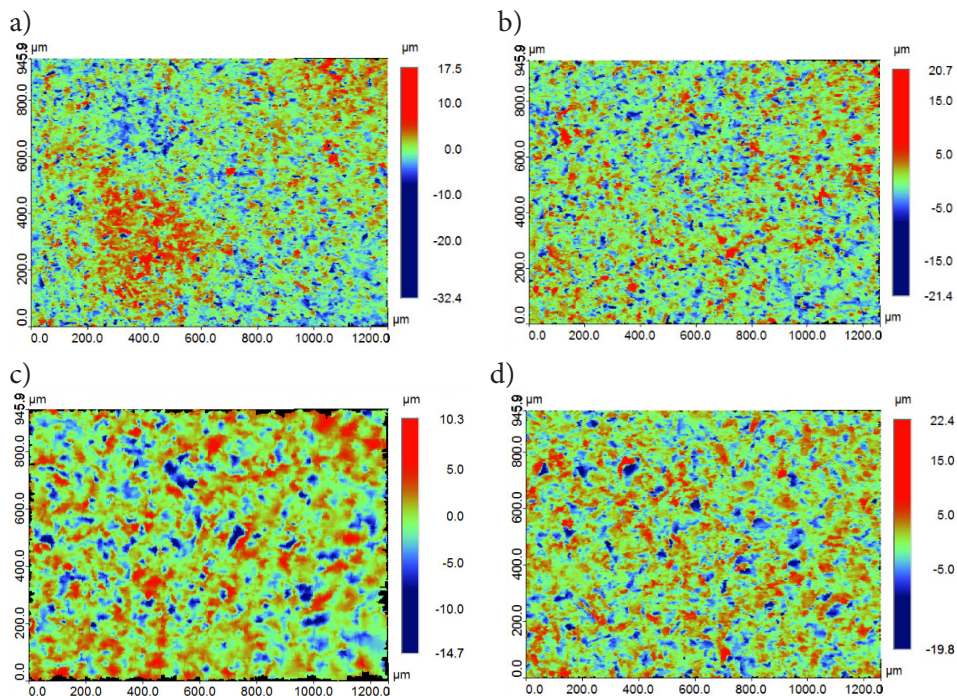
Wyniki pomiaru podstawowych parametrów chropowatości  $Ra$ ,  $Rz$  oraz  $Rt$  przedstawiono w tabeli 4.1. Przeprowadzony proces piaskowania miał na celu zapewnić właściwe ukształtowanie warstwy wierzchniej (nadać jej odpowiednie rozwinięcie powierzchni). Powierzchnia piaskowana ziarnem 250  $\mu\text{m}$  posiada średnio o ok. 15% większe wartości chropowatości  $Ra$  oraz o ok. 2,2% większe  $Rz$  i blisko 3,9% większe wartości parametru  $Rt$  niż po piaskowaniu ziarnem 110  $\mu\text{m}$ . W wyniku piaskowania ziarnem 250  $\mu\text{m}$  uzyskuje się nieco większe rozwinięcie powierzchni metalu (rys. 4.1), które stwarza możliwości mechanicznego połączenia materiału podbudowy i ceramiki. Jednakże, Liu i współ. [338] wykazali, że nie ma istotnie statystycznej różnicy w wytrzymałości połączenia tytan-ceramika pomiędzy powierzchniami piaskowanymi ziarnem 50, 125 i 250  $\mu\text{m}$ . Zdecydowanie większe różnice w parametrach chropowatości obserwuje się gdy dodatkowo na powierzchnie uprzednio poddane obróbce strumieniowo-ściernej rozpyli się jonowo warstwę złota. Wówczas różnice w chropowatości pomiędzy powierzchniami jedynie piaskowanymi, a powierzchniami z warstwą złota są znacznie większe. I tak  $Ra$  zwiększa się o ~33,75% dla powierzchni modyfikowanej ziarnem 110  $\mu\text{m}$  i warstwą Au oraz o ~45,65% dla powierzchni modyfikowanej ziarnem 250  $\mu\text{m}$  i warstwą Au. Większe też różnice w chropowatości obserwuje się przy porównaniu powierzchni piaskowanej ziarnem 110  $\mu\text{m}$  + warstwa Au i powierzchni piaskowanej ziarnem 250  $\mu\text{m}$  + warstwa Au (wzrost o ok. 22÷25% w parametrach  $Ra$  i  $Rz$ ). Wartość tych pomiarów może mieć znaczący wpływ na stworzenie dobrego połączenia metal-ceramika i prognozuje się, że w wyniku piaskowania większym ziarnem i stowania warstwy Au (nałożonej metodą PVD) powinno uzyskać się lepszą przyczepność porcelany do tytanowego podłoża. Połączenie to odbywa się na zasadzie szczipiania się nierówności w wyniku wpływania ciekłej ceramiki (podczas procesu napalania) w istniejące zagłębienia metalu. Powstałe nierówności powinny mieć odpowiednie kształty i wymiary. Na skutek rozwinięcia powierzchni metalu porcelana wnika we wgłębienia poniżej linii średniej profilu, tworząc mikroszczipienia. Sprzyjają one uzyskaniu lepszej trwałości układu tytan-porcelana.

### Wyniki badań i dyskusja

Zdaniem autorów [11] zbyt duże wartości chropowatości mogą doprowadzić do nierównomiernego rozprowadzenia masy ceramicznej, co może powodować jej zapowietrzenie i utworzenie pustych przestrzeni i powstawania podczas procesu wypalania pęcherzy. Pęcherze stanowią poważny problem, gdyż w trakcie użytkowania uzupełnień stomatologicznych, wady te przyczyniają się do powstawania pęknięć i odprysków warstw ceramicznych, stanowiąc duży defekt estetyczny. Natomiast Derand i Hero [331] stwierdzili, że wykorzystanie dużych cząstek  $Al_2O_3$  o średnicy 250  $\mu m$ , w porównaniu do cząstek o średnicy 50  $\mu m$  powoduje znacznie lepszą jakość połączenia między tytanem a porcelaną. Według autorów poz. [332] małe cząstki mogą osadzać się (wbijać się) na powierzchni tytanu i tym samym osłabiać wiązanie ceramiki z metalowym podłożem.

**Tabela 4.1.** Zestawienie wyników pomiarów chropowatości, kąta zwilżania i energii powierzchniowej modyfikowanych w różny sposób powierzchni tytanowych

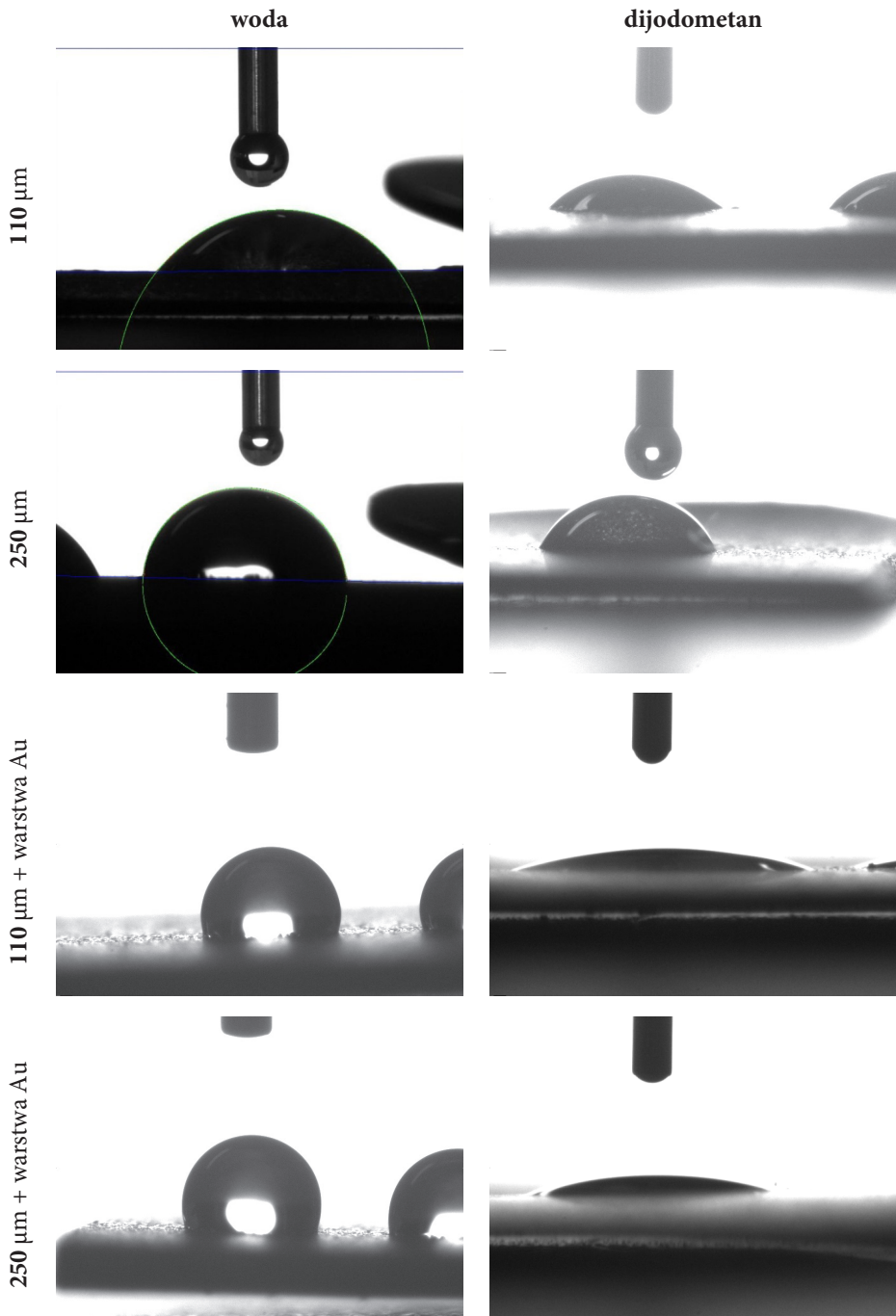
Powierzchnia:	piaskowana ziarnem 110 $\mu m$	piaskowana ziarnem 250 $\mu m$	piaskowana ziarnem 110 $\mu m$ + warstwa Au	piaskowana ziarnem 250 $\mu m$ + warstwa Au
$Ra$ [ $\mu m$ ]	1,60±0,02	1,84±0,08	2,14±0,11	2,68±0,09
$Rz$ [ $\mu m$ ]	8,68±0,87	8,87±1,02	9,73±0,38	11,93±0,56
$Rt$ [ $\mu m$ ]	16,10±0,89	16,73±0,73	21,41±0,42	22,30±0,68
Kąt zwilżania $\theta$ wodą [deg]	67,1±5,06	79,2±3,50	105,1±3,78	111,8±4,21
Kąt zwilżania $\theta$ dijodometanem [deg]	58,2±2,04	63,9±1,98	22,3±2,38	24,58±2,43
Składowa dyspersyjna energii powierzchniowej [mJ/m <sup>2</sup> ]	23,90±0,42	22,27±0,22	50,30±0,24	50,84±0,62
Składowa polarna energii powierzchniowej [mJ/m <sup>2</sup> ]	14,72±0,55	8,81±0,50	0,76±0,10	2,13±0,20
Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]	38,62±0,97	31,08±0,72	51,06±0,34	52,97±0,84



**Rys. 4.1.** Powierzchnia 3D profilu chropowatości dla różnych modyfikacji próbek: a) piaskowanie ziarnem 110  $\mu\text{m}$  b) piaskowanie ziarnem 110  $\mu\text{m}$  + warstwa Au, c) piaskowanie ziarnem 250  $\mu\text{m}$ , d) piaskowanie ziarnem 250  $\mu\text{m}$  + warstwa Au.

Zwilżanie powierzchni przez ciecz określa jej zdolność do rozprzestrzeniania się na powierzchni metalu. Podczas procesu napalania ceramiki na podłoże metalowe kąt kontaktu można traktować, jako rezultat równowagi pomiędzy metalową powierzchnią a energią nakładanych materiałów ceramicznych. Znajomość kąta zwilżania może dać odpowiedź na pytanie jak zachowuje się ciekła ceramika nakładana na powierzchniach poddanych uprzednio obróbce strumieniowo-ściernej, a tym samym pozwala prognozować jakość jej połączenia z podłożem. Może mieć to znaczenie w późniejszym zachowaniu się (trwałości połączenia) układów metal-ceramika. W tabeli 4.1 przedstawiono wyniki pomiarów kąta zwilżania, a na rys. 4.2 przedstawiono reprezentatywne obrazy kropli pomiarowych na powierzchniach badanych próbek. Uzyskane wyniki pomiaru kątów dla powierzchni modyfikowanych ziarnem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (przy ciśnieniu 0,4 MPa) są zbliżone z uzyskanymi przez autorów pracy [11]. Powierzchnie obrabiane zarówno ziarnem 110 i 250  $\mu\text{m}$  można uznać za hydrofilowe. Dla powierzchni po obróbce ziarnem 250  $\mu\text{m}$  obserwuje się niewielki (w stosunku do różnic w chropowatości) wzrost kąta zwilżania o ok. 18% (w przypadku wody) i ok. 8,2% (w przypadku diiodometanu), w porównaniu do powierzchni po piaskowaniu ziarnem 110  $\mu\text{m}$ . Lepsza zwilżalność powierzchni w przypadku ziarna 110  $\mu\text{m}$  sugerowałoby, że dla tej powierzchni należy się spodziewać lepszej wytrzymałości układu tytan-ceramika.

Wyniki badań i dyskusja



Rys. 4.2. Reprezentatywne obrazy kropli cieczy użytej na powierzchniach badanych próbek

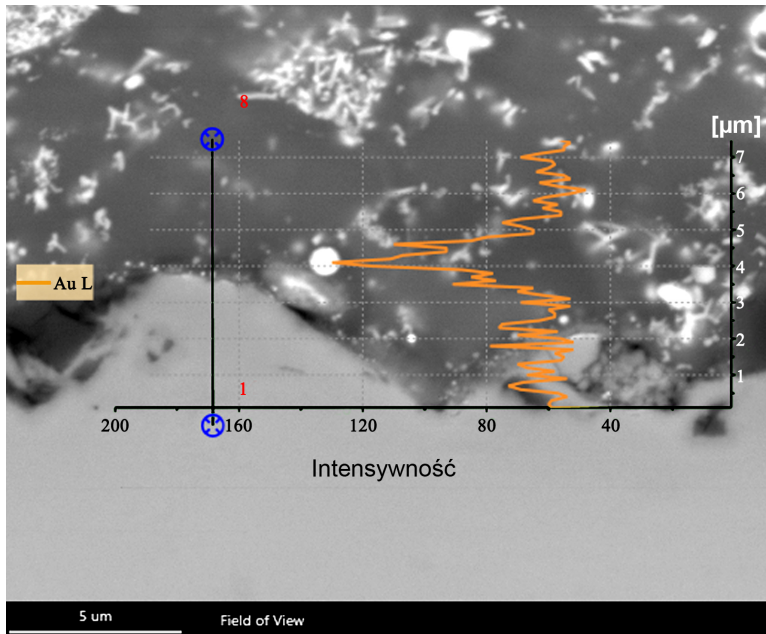
Natomiast na powierzchniach z warstwą Au obserwowano znacznie większy kąt zwilżania w przypadku gdy ciecz pomiarową stanowiła woda. Całkowicie odwrotną sytuację zaobserwowano, gdy ciecz pomiarową stanowił diiodometan, dla którego zarejestrowano stosunkowo niewielkie kąty  $\theta$ , świadczące o bardzo dobrej zwilżalności powierzchni.

Ponadto pomiar swobodnej energii powierzchniowej wykazał największe wartości dla powierzchni modyfikowanych złotem. Stąd też można wysnuć wniosek, że napalana ceramika będzie osiągać największą adhezję do powierzchni z napyłoną warstwą złota. Warto zwrócić uwagę, że w przypadku powierzchni modyfikowanych złotem, decydujący udział w wielkości swobodnej energii powierzchniowej ma składowa dyspersyjna. Dlatego też, powierzchnie modyfikowane w ten sposób, będą miały większe powinowactwo adhezyjne do powłok apolarnych. Dla próbek z warstwą Au, nie odnotowano znaczących różnic w wielkości swobodnej energii powierzchniowej w zależności od wielkości użytego ziarna w procesie obróbki strumieniowo-ściernej.

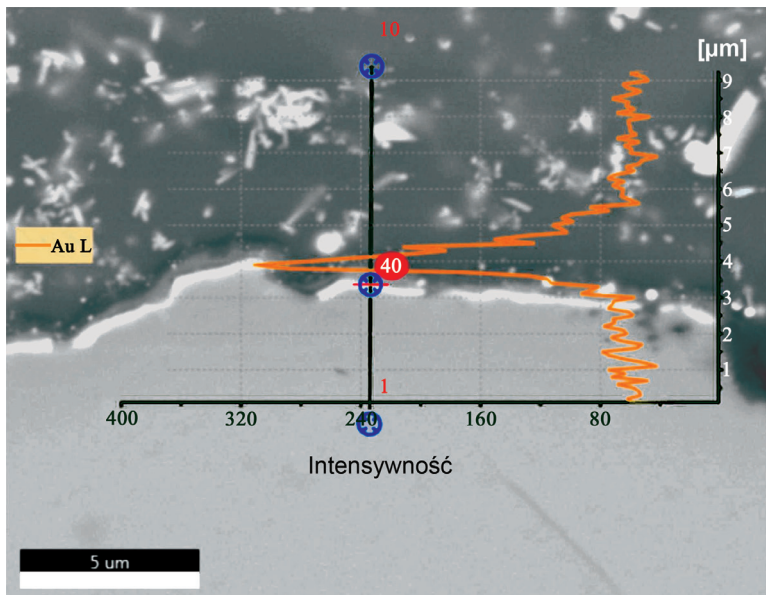
Przeprowadzone badania mogą wskazywać na zależność wytrzymałości połączenia ceramiki z podłożem w zależności od kąta zwilżania (przedstawione w dalszej części tego rozdziału).

Analiza liniowa EDS (rys. 4.3) na przekrojach zglądów z porcelaną dentystyczną wykazała, że na granicy faz tytan-porcelana, warstwa przejściowa ze złota ma grubość ok. 2  $\mu\text{m}$ . Jony Au dyfundują w warstwę tlenkową rutylu tworząc barierę dla nadmiernego utleniania się tytanu. Dane literaturowe [15,16,17,346,357,358,359,360,361] potwierdzają, że zbyt intensywna dyfuzja tlenu w przypadku układów tytan-ceramika może być ograniczona przez powlekanie powierzchni tytanu warstwą złota. Ponadto w obszarze granicznym tytan-ceramika nie stwierdzono nieciągłości strukturalnych w postaci porów czy pęcherzy, co potwierdza dobre właściwości zwilżające w przypadku próbek z warstwą Au. Natomiast analiza chemiczna EDS rys. 4.4 na granicy faz układu tytan-ceramika wykazała, że dominującymi składnikami bondu (pierwsza warstwa ceramiki) są: krzem, glin, cyna, sód, potas i wapń, a rozkład dominujących pierwiastków stanowiących warstwę ceramiczną oraz Ti i Au przedstawiono na rys. 4.5.

a)

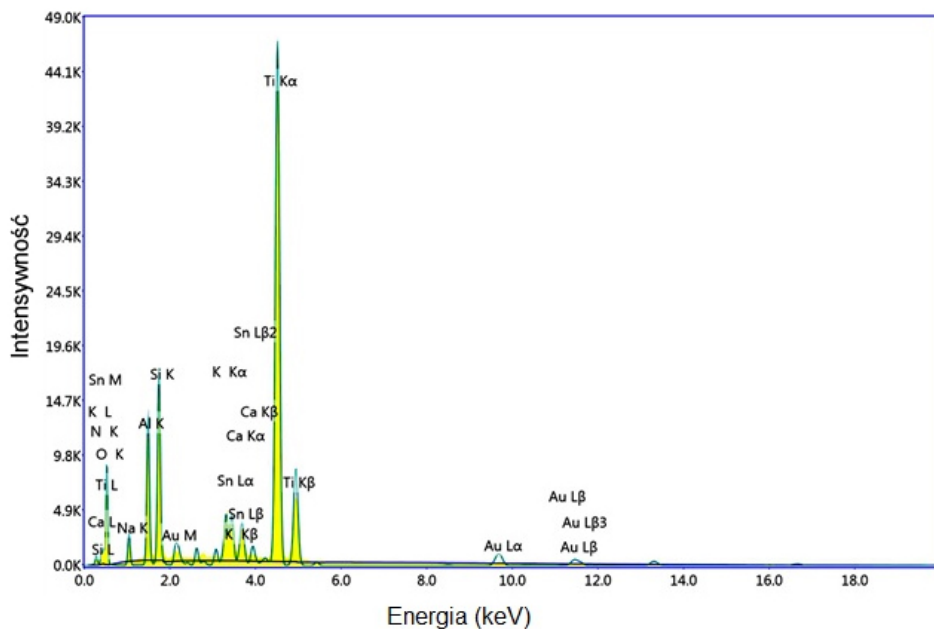


b)



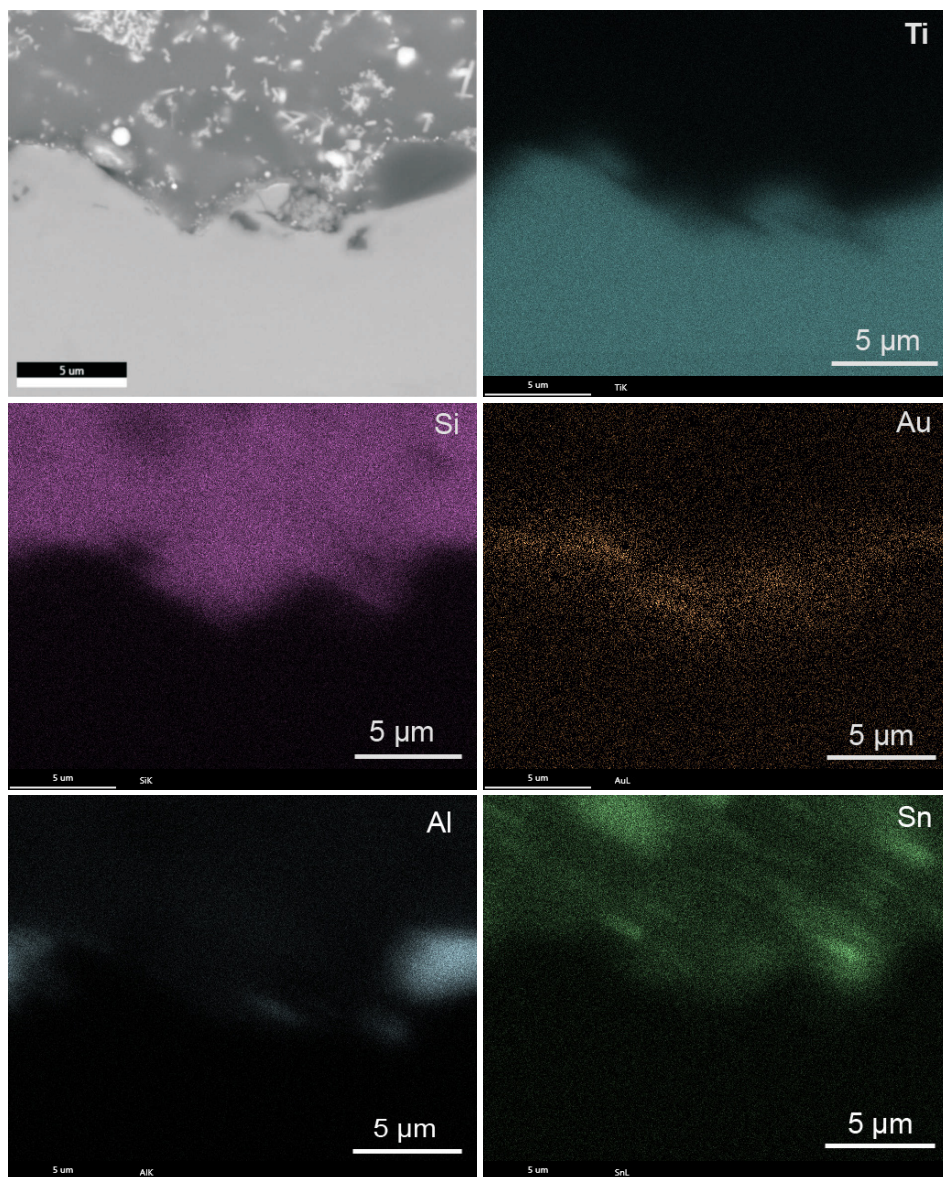
Rys. 4.3. Analiza liniowa EDS na przekrojach zglądów tytan-warstwa pośrednia Au-porcelana dentystyczna obrazująca grubość warstwy pośredniej Au: (a) powierzchnia tytanu modyfikowana ziarnem 110  $\mu\text{m}$ , (b) powierzchnia tytanu modyfikowana ziarnem 250  $\mu\text{m}$

## Wyniki badań i dyskusja



Rys. 4.4. Wyniki analizy EDS wykonanego na granicy układu tytan-ceramika w obszarze przedstawionym na kolejnym rys. 4.5. Widoczne wzbudzenia pików od pierwiastków wchodzących w skład ceramiki (warstwy bondu) oraz od podłoża Ti i warstwy pośredniej Au.





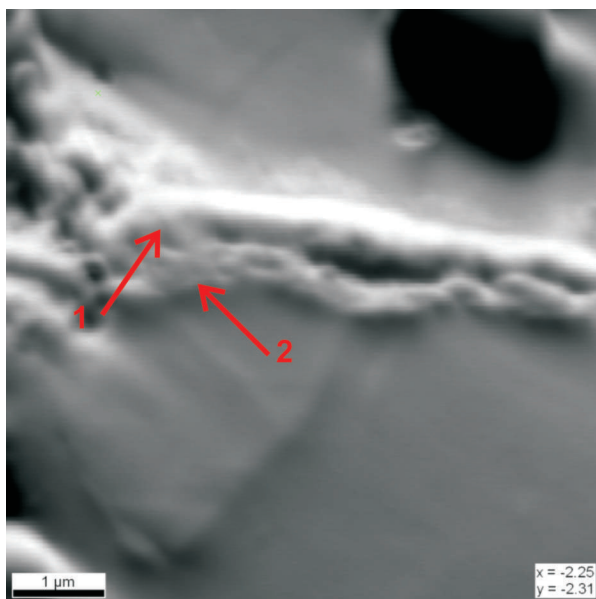
Rys. 4.5. Reprezentatywny rozkład pierwiastków na granicy układu tytan-warstwa pośrednia Au-ceramika (próbka Ti/110/Au).

Rodzaje faz w mikroobszarach na granicy fazowej tytan-porcelana dentystyczna określono za pomocą metody dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych EBSD. Na rys. 4.6 i 4.7 przedstawiono uzyskane mapy EBSD złożone z linii Kikuchiego. Linie te odzwierciedlają reakcje geometryczne pomiędzy płaszczyznami krystal-

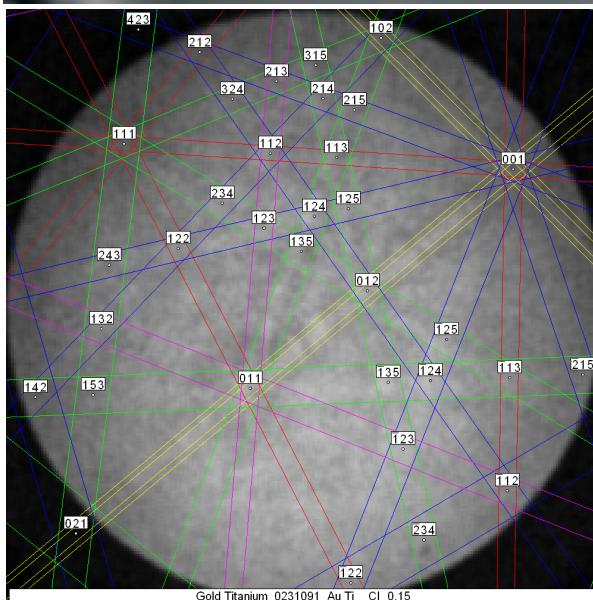
### Wyniki badań i dyskusja

graficznymi. Na powierzchni próbek tytanu z powłoką ze złota oraz poddanego uprzednio obróbce strumieniowo-ścierniej ziarnem  $110\ \mu\text{m}\ \text{Al}_2\text{O}_3$ , stwierdzono obecność faz  $\text{AuTi}$  i  $\text{AuTi}_3$ , które sprzyjają dobremu połączeniu metal-ceramika. W przypadku fazy  $\text{AuTi}_3$  uzyskano współczynnik zaufania  $CI$  (*confidence index*) w granicach  $0,71 \div 0,82$ , a dla fazy  $\text{AuTi}$  na poziomie  $0,15$ . Współczynnik  $CI$  powyżej  $0,1$  świadczy o prawidłowości rozwiązania dyfrakcji w  $95\%$  [394].

a)

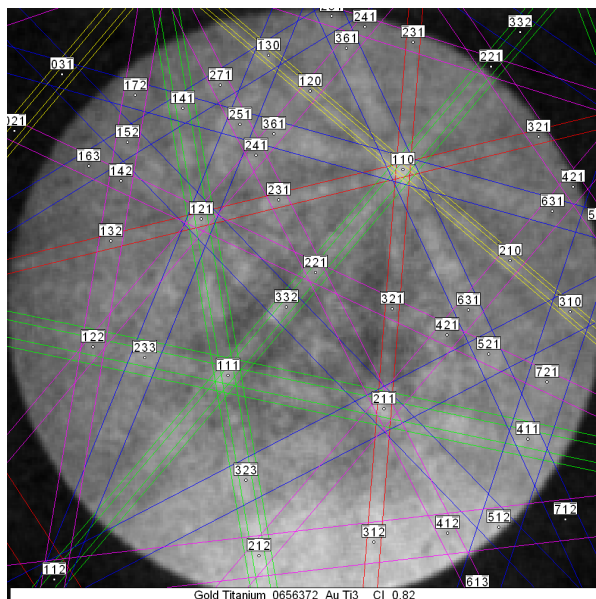


b)



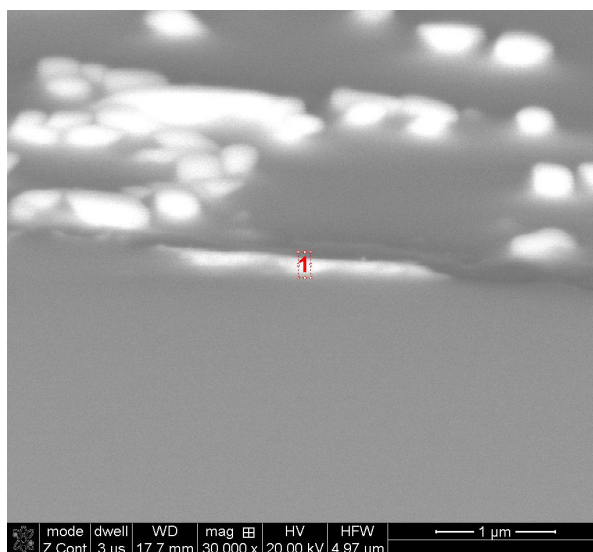
## Wyniki badań i dyskusja

c)



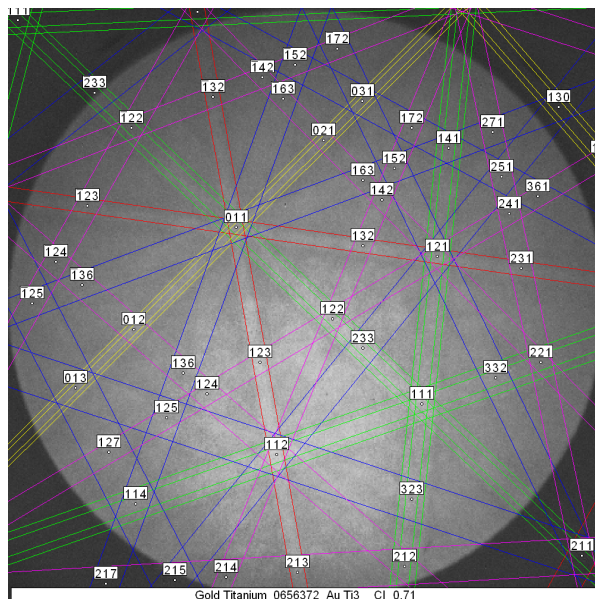
**Rys. 4.6.** Analiza fazowa EBSD: (a) mikrostruktura połączenia układu tytan-warstwa przejściowa Au-porcelana dentystyczna z widocznymi punktami pomiarowymi, (b) linie Kikuchiego odpowiadające fazie AuTi przy współ. CI=0,15 – pomiar w punkcie 1 (c) linie Kikuchiego odpowiadające fazie AuTi<sub>3</sub> przy współ. CI=0,82 – pomiar w punkcie 2.

a)

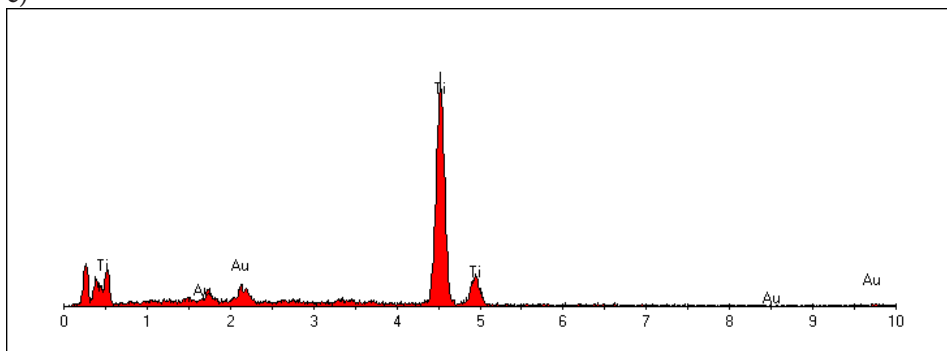


## Wyniki badań i dyskusja

b)



c)



**Rys. 4.7.** Analiza fazowa EBSD: (a) mikrostruktura połączenia układu tytan-warstwa przejściowa Au-porcelana dentystyczna z widocznym punktem pomiarowym „1”, (b) linie Kikuchiego odpowiadające fazie  $AuTi_3$  przy współ.  $CI=0,71$  – pomiar wykonany w punkcie 1 (c) analiza składu chemicznego EDS – pomiar wykonany w punkcie 1.

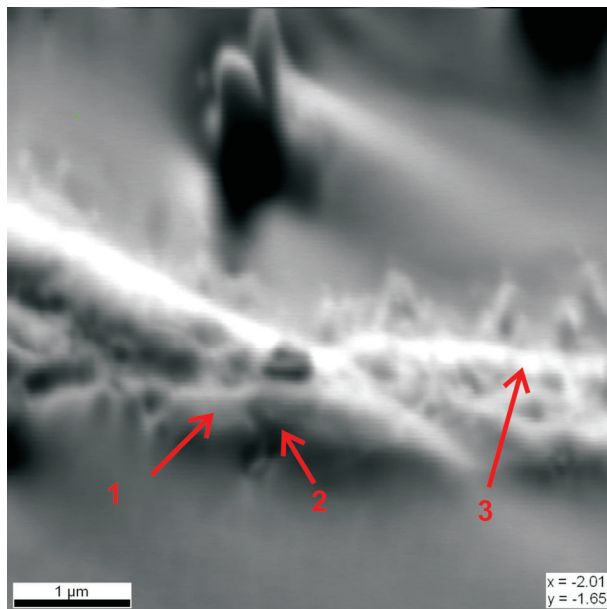
Na powierzchniach (rys. 4.8 i 4.9) próbek tytanu z powłoką ze złota oraz poddanego uprzednio obróbce strumieniowo-ściernej ziarnem  $250\ \mu m\ Al_2O_3$ , stwierdzono również obecność faz  $AuTi$  i  $AuTi_3$  oraz faz  $Au_2Ti$  i  $Au_4Ti$ . Dodatkowo fazy międzymetaliczne Au-Ti wg [346,358,359] stanowią barierę dla nadmiernego utleniania się tytanu podczas procesu wypalania ceramiki.

Pomimo tego, iż w obszarze analizy EDS (rys. 4.8e) stwierdzono duże wzbudzenie sygnałów pochodzących od złota, to współczynnik CI dla faz  $Au_2Ti$  i  $Au_4Ti$  był,

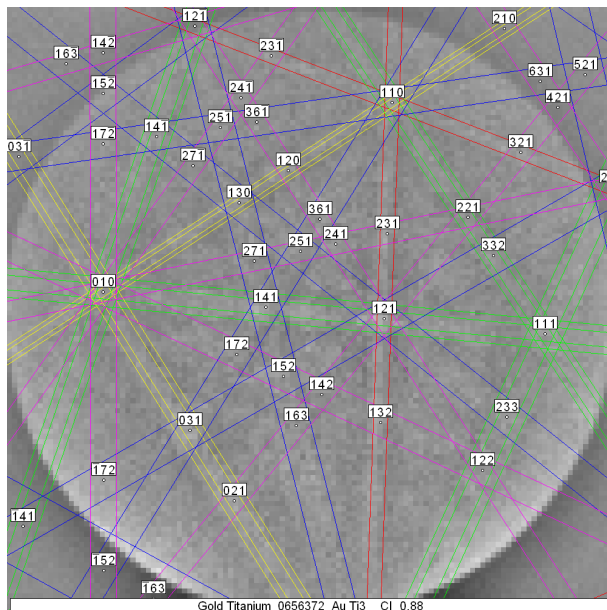
## Wyniki badań i dyskusja

poniżej 0,1 co wskazywać może na niewielką poprawność rozwiązania dyfrakcji (poniżej 95%). W przypadku  $CI=0,04$  poprawność rozwiązania dyfrakcji wynosi ok. 70% a przy  $CI=0,02$  już tylko ok. 50% (rys. 4.8c i d). Natomiast dla faz  $AuTi_3$  i  $AuTi$  uzyskano odpowiednio  $CI=0,88$  (rys. 4.8b) i 0,32 (rys. 4.9b).

a)

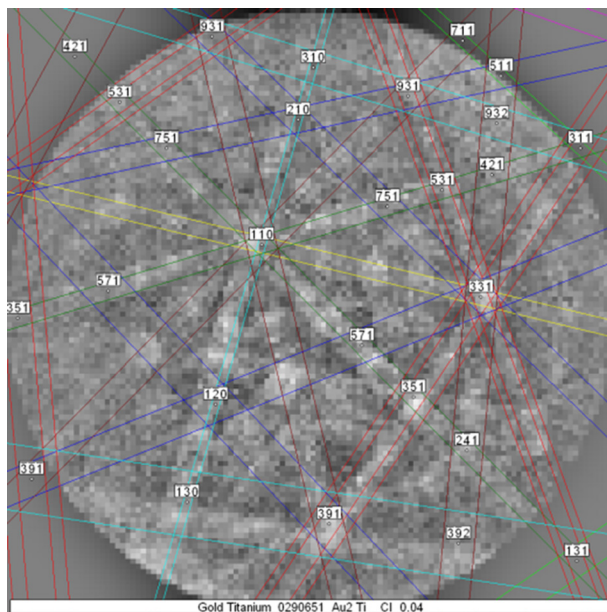


b)

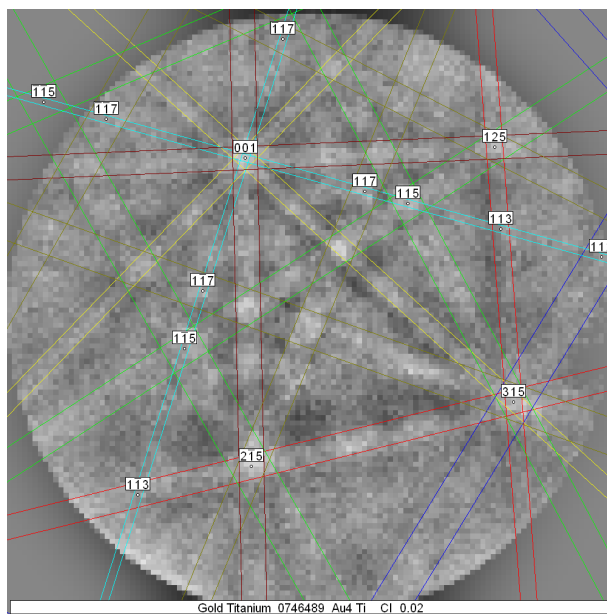


## Wyniki badań i dyskusja

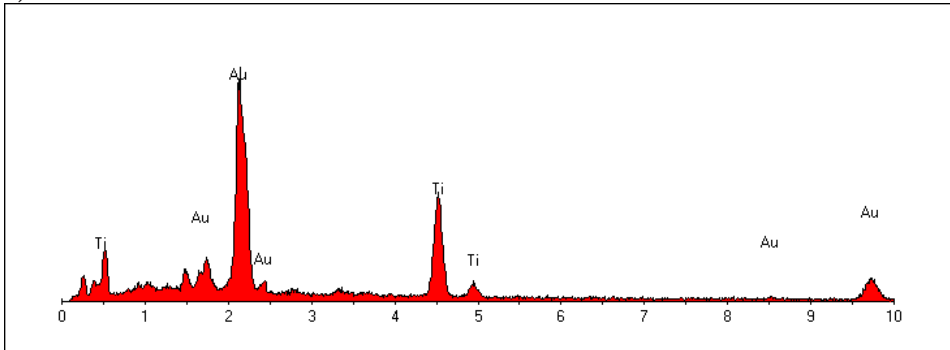
c)



d)

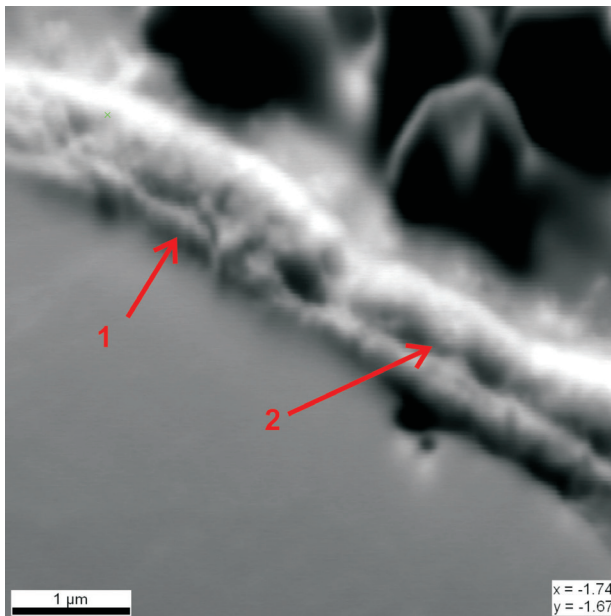


e)



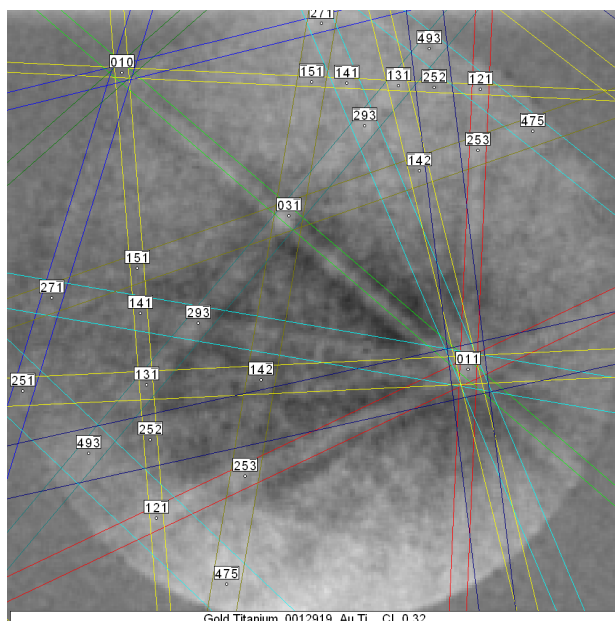
**Rys. 4.8.** Analiza fazowa EBSD: (a) mikrostruktura połączenia układu tytan-warstwa przejściowa Au-porcelana dentystyczna z widocznymi punktami pomiarowymi, (b) linie Kikuchiego odpowiadające fazie  $AuTi_3$  przy współ. CI=0,88 – pomiar w punkcie 1 (c) linie Kikuchiego odpowiadające fazie  $Au_2Ti$  przy współ. CI=0,04 – pomiar w punkcie 2, (d) linie Kikuchiego odpowiadające fazie  $Au_4Ti$  przy współ. CI=0,02 – pomiar w punkcie 3, e) analiza EDS w punkcie 3.

a)

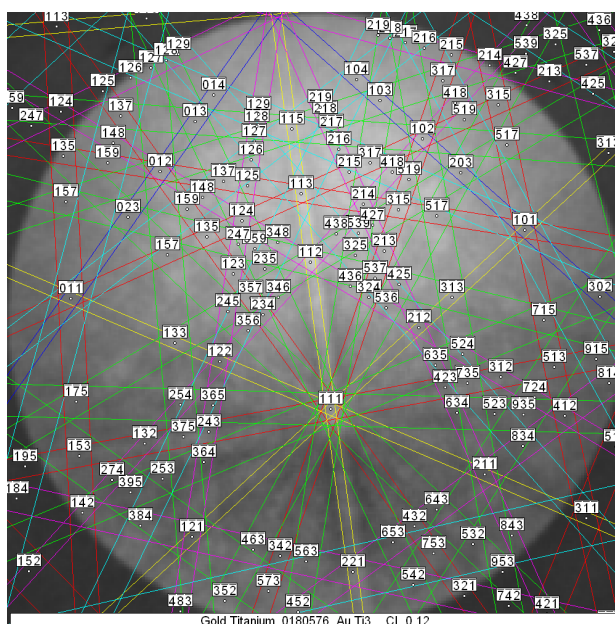


**Wyniki badań i dyskusja**

b)



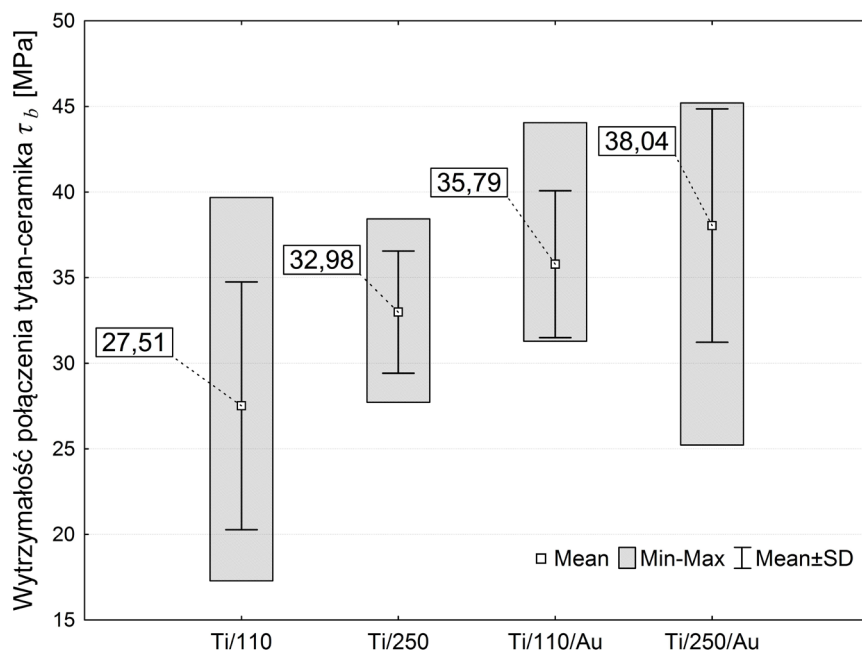
c)



**Rys. 4.9.** Analiza fazowa EBSD: (a) mikrostruktura połączenia układu tytan-warstwa przejściowa Au-porcelana dentystyczna z widocznymi punktami pomiarowymi, (b) linie Kikuchiego odpowiadające fazie  $\text{AuTi}$  przy współ.  $CI=0,32$  – pomiar w punkcie 1 (c) linie Kikuchiego odpowiadające fazie  $\text{AuTi}_3$  przy współ.  $CI=0,12$  – pomiar w punkcie 2.



Autorzy [358,359] stwierdzili obecność fazy  $\text{Au}_2\text{Ti}$  o strukturze tetragonalnej, która oprócz funkcji zaporowej przed nadmiernym utlenianiem się tytanu zwiększa siłę wiązania między tytanem a porcelaną. Natomiast Tanaka i współ. [346] uważają, że za zwiększoną przyczepność porcelany do podłoża tytanowego odpowiada faza  $\text{Ti}_3\text{Au}$  tworząca się w wyniku napyłania złotem powierzchni tytanu przed procesem wypalania porcelany. Ponadto badania [363,364,365] dotyczące cienkich warstw Au wytwarzanych na podłożu Ti i obrabianych cieplnie w próżni wskazują, że w wyniku dyfuzji tlenu po granicach Au tworzą fazy międzymetaliczne  $\text{TiAu}_4$ ,  $\text{TiAu}_2$ ,  $\text{TiAu}$  i  $\text{Ti}_3\text{Au}$ .



Rys. 4.10. Zestawienie wyników wytrzymałości połączenia tytan-ceramika po badaniach trzypunktowego zginania przeprowadzonych wg ISO 9693 w zależności od sposobu modyfikowania powierzchni tytanu (tj. wielkości ziarna  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zastosowanej warstwy Au).

Wyniki badań przyczepności porcelany dentystycznej przedstawiono na rys. 4.10. Według normy PN-EN ISO 9693 [350] porcelana dentystyczna napalana na metalowe podłoże podczas zginania trzypunktowego powinna wytrzymać minimum 25 MPa. Z analizy otrzymanych wyników wynika, że w przypadku porcelany napalanej na podłoże tytanowe z zastosowaniem tradycyjnego piaskowania (próbki  $\text{Ti}/110$  i  $\text{Ti}/250$ ) średnia wartości wytrzymałości  $\tau_b$  jest większa niż 25 MPa. W grupie próbek poddanych tylko piaskowaniu 110  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  dwie próbki nie osiągnęły wymaganej wartości 25 MPa, co tylko potwierdza trudności w uzyska-

niu trwałego połączenia metal-ceramika w przypadku tytanowego podłoża. Połączenie obróbki strumieniowo-ściernej z zastosowaniem warstwy przejściowej ze złota (próbki oznaczone *Ti/110/Au* i *Ti/250/Au*) powoduje wzrost przyczepności porcelany odpowiednio o 30,09% i 15,34% w stosunku do podłoża, przy którym zastosowano jedynie piaskowanie przed procesem wypalania. Taki układ połączenia tytan-ceramika wytrzymuje wówczas naprężenia zginające znacznie większe niż wymagana wartość 25 MPa. Znacznie większy wzrost przyczepności uzyskuje się przy połączeniu obróbki strumieniowo-ściernej ziarnem o większym rozmiarze (uzyskując w ten sposób większe rozwinięcie powierzchni) oraz zastosowanie warstwy przejściowej ze złota. I tak zastosowanie piaskowania ziarnem 250  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  i powłoki z Au (ozn. *Ti/250/Au*) daje około 38% wzrost przyczepności w stosunku do powierzchni modyfikowanej jedynie ziarnem 110  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ozn. *Ti/110*).

Z uwagi na fakt, że wartości otrzymane podczas testów ISO 9693 nie posiadały rozkładów normalnych, zastosowano do analizy statystycznej wyników test nieparametryczny dla prób niezależnych U Manna-Whitneya (dla  $\alpha=0,05$ ) wykonany programem STATISTICA. Pomimo tego, że średnie wartości uzyskane dla powierzchni podanych obróbce abrazyjnej ziarnem o różnej wielkości (ozn. próbek *Ti/110* i *Ti/250*) wskazują na blisko 20% wzrost przyczepności wraz z ze wzrostem wielkości zastosowanego ziarna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to test U Manna-Whitneya określa je jako statystycznie nieistotny ( $p>0,05$ ). Podobnie nieistotne statystycznie różnice uzyskano pomiędzy grupami próbek *Ti/110/Au* i *Ti/250/Au* ( $p=0,293$ ) oraz grupami *Ti/250* i *Ti/110/Au* ( $p=0,247$ ). Natomiast istotne różnice uzyskano przy porównywaniu grup *Ti/110* i *Ti/110Au* ( $p=0,008$ ) oraz *Ti/250* i *Ti/250/Au* ( $p=0,046$ ), co tylko dodatkowo potwierdza słuszność tezy, że napyłana jonowo warstwa złota zwiększa wytrzymałość mechaniczną połączenia w obszarze granicznym pomiędzy porcelaną dentystyczną a powierzchnią tytanu. Dodatkowo istotne statystycznie różnice pomiędzy wartościami wytrzymałości połączenia tytan-ceramika uzyskano pomiędzy grupami próbek *Ti/110* i *Ti/250/Au* ( $p=0,015$ ).

Garbelini i współ. [351] przeprowadzili trzypunktową próbę zginania układu czysty technicznie Ti-porcelana Triceram oraz stop Ti-6Al-4V-porcelana Triceram z zastosowaniem tradycyjnego piaskowania powierzchni metalu przed procesem napalania porcelany. Uzyskali oni mniejsze średnie wartości wytrzymałości połączenia, – dla układu Ti/Triceram  $26,6\pm 3,1$  MPa oraz dla Ti-6Al-4V/Triceram  $25,53\pm 3,8$  MPa. Podobne wartości wytrzymałości rzędu  $26,7\pm 3$  MPa dla układu połączenia Ti/Triceram uzyskali Carlsson i współ. [395].

W pracy prezentowanej przez Bieniasia i współ. [355] dla powierzchni Ti podanej obróbce strumieniowo-ściernej ziarnem 150  $\mu\text{m}$  z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pod ciśnieniem 0,25 MPa przed procesem wypalania ceramiki Triceram uzyskali średnią wytrzymałość na poziomie 23,04 MPa, co nie spełnia wymogów trwałego połączenia metal-ceramika.

W innych badaniach ISO 9693 realizowanych przez Özcan'a i Uysal'a [315] dla układu Ti-porcelana Triceram uzyskano średnią przyczepność na poziomie

23,31 MPa, czyli poniżej minimalnej wartości wymaganej w normie ISO 9693. Dla innej porcelany tj. Duceratin wartości przyczepności były jeszcze mniejsze, na poziomie 17,22 MPa. Na uwagę zasługuje natomiast fakt, że jako jedni z pierwszych zaproponowali wykorzystanie techniki napyłania jonowego w protetyce stomatologicznej, jako metody służącej modyfikacji warstwy wierzchniej tytanu przed procesem wypalania ceramiki. W przypadku użytej warstwy przejściowej SiO<sub>2</sub> pomiędzy podłożem tytanowym a porcelaną Triceram uzyskano niewielki wzrost przyczepności do 24,91 MPa.

Podobne rezultaty wytrzymałości połączenia metal-ceramika, co autor tej monografii uzyskali Zinelis i współ. [396] dla próbek tytanu poddanego obróbce strumieniowo-ściernej ziarnem 110 μm z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w połączeniu z porcelaną Triceram. Z tym, że w teście ISO 9693 dla porcelany Triceram w postaci pasy uzyskano średnio 28±3 MPa, a dla proszku 21±4 MPa, czyli znacznie poniżej wymaganej minimalnej wartości  $\tau_b$ .

Badania przeprowadzone przez [15,16,17,346,357,358,359,360,361] dowodzą, że wzrost siły wiązania pomiędzy tytanowym podłożem, a porcelaną dentystyczną można uzyskać poprzez stosowanie bondów na bazie złota oraz warstw pośrednich ze złota napyłanych jonowo, co m. in. potwierdzają wyniki badań przedstawiane na rys. 4.10.

Badania takie przeprowadzili m. in. Kurtz i współ. [352]. Badali oni metodą trzypunktowego zginania (wg standardów ISO 9693) wytrzymałość połączenia układu tytan-warstwa Au-porcelana. Niestety nie wykazano żadnej statystycznej różnicy w pomiarach z zastosowaniem warstwy pośredniej Au, jak i w przypadku jej braku, gdyż po uwzględnieniu odchylenia standardowego, wartości otrzymanych naprężeń mieściły się w tym samym obszarze wielkości. Natomiast Sadeq i współ. [368] stwierdzili, że napyłana warstwa pośrednia złota znacznie poprawia przyczepność układu tytan-ceramika tylko w połączeniu z wypalaniem porcelany w atmosferze argonu. Obecność napyłanych warstw pośrednich ze złota znacznie zmniejsza przyczepność odlewane tytanu z ceramiką wypalaną w próżni. Warstwy Au napyłano przy natężeniu prądu 40 mA w czasie 1000s uzyskując w ten sposób grubość rzędu 1 μm.

Duże znaczenie kliniczne wydają się mieć wyniki badań uzyskanych przez autorów badań [358,359]. Sugerują oni, aby w celu poprawy połączenia tytan-ceramika na uprzednio poddane obróbce strumieniowo-ściernej powierzchni (110 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nakładać warstwy pośrednie z Au lub TiN. W przypadku technologii napyłania złota uzyskiwali oni warstwy pośrednie o grubości 2 μm. W próbie dwuosiowego zginania zastosowanie warstwy pośredniej Au dało wzrost wytrzymałości układu metal-ceramika o ponad ok. 30%, natomiast testy na gotowych koronach wzrost przyczepności o ok. 20%.

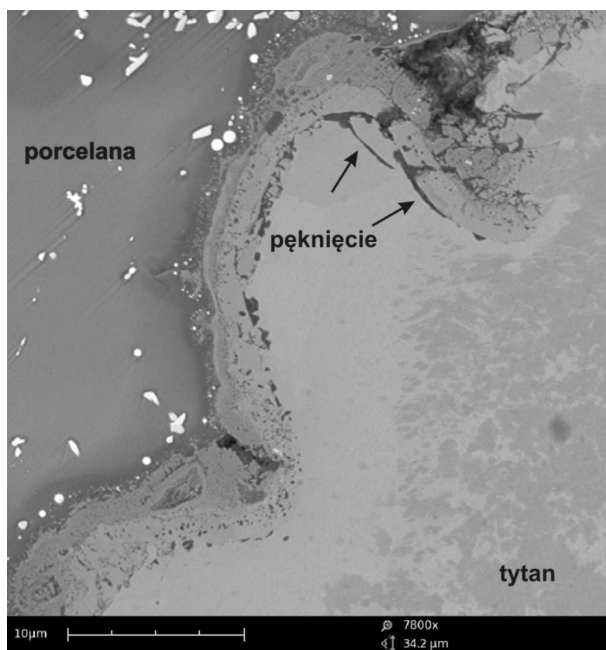
Ponadto dodatkowym atutem w przypadku pokrywania złotem podłoża tytanowego jest uzyskanie porcelany o cieplejszym naturalnym odcieniu [105,378].

Z analizy SEM próbek po testach przyczepności (rys. 4.11b i d), można zauważyć, że pęknięcie występowało na granicy powłoka Au – porcelana oraz w strefie opakera (masa podstawowa porcelany). Taki charakter pęknięcia świadczy o skutecznej roli warstwy przejściowej Au, która sprzyja trwałemu połączeniu tytan-ceramika. Natomiast w przypadku próbek poddanych jedynie obróbce abrazyjnej (rys. 4.11a i c) pęknięcie występowało głównie na granicy tlenek tytanu-porcelana, co stanowi wytłumaczenie dla uzyskanych niższych wartości przyczepności w testach ISO 9693 dla tej grupy próbek. Niemal we wszystkich badanych grupach próbek z warstwą przejściową Au, po stronie metalowego podłoża uzyskano przełomy o charakterze adhezyjno-kohezyjnym (rys. 4.11b i d). Dla grupy próbek poddanych jedynie piaskowaniu od strony metalowego podłoża uzyskano głównie przełomy adhezyjne, bardzo rzadko mieszany o charakterze adhezyjno-kohezyjnym.

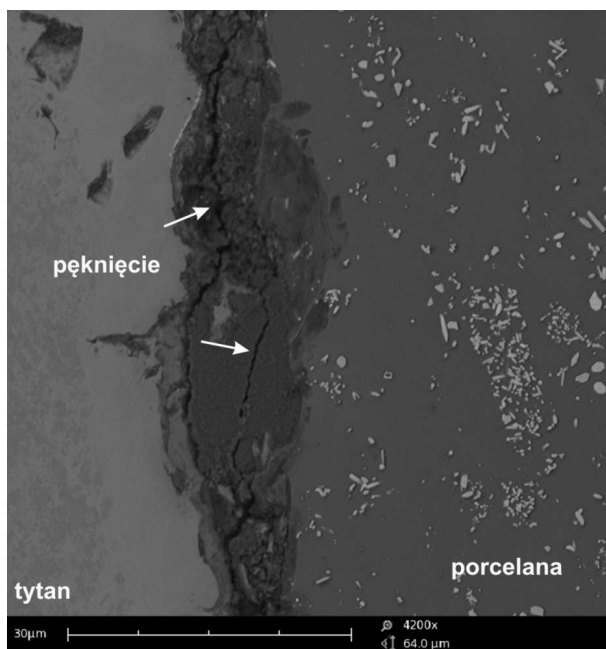
Analiza powierzchni próbek po testach trzypunktowego zginania (rys. 4.12a i b) wykazała, że na powierzchni próbek poddanych jedynie obróbce abrazyjnej, po przekroczeniu progu siły  $F_{fail}$  (rys. 3.2b) porcelana niemal całkowicie odpadała od podłoża tytanowego lub na powierzchni metalowej próbki pozostawała bardzo niewielka część fazy ceramicznej. Natomiast w przypadku próbek z warstwą pośrednią ze złota (rys. 4.12c i d), po przekroczeniu wartości siły  $F_{fail}$  na powierzchni tytanu pozostawało ponad 50% porcelany, bądź porcelana nie odpadała całkowicie od podłoża. Wówczas utracie przyczepności układu metal-ceramika towarzyszył efekt akustyczny w postaci słyszalnego pęknięcia ceramiki oraz spadek wartości siły  $F_{fail}$ , a przełomy obserwowane pod mikroskopem (rys. 4.12 b i d) miały charakter adhezyjno-kohezyjny.

*Wyniki badań i dyskusja*

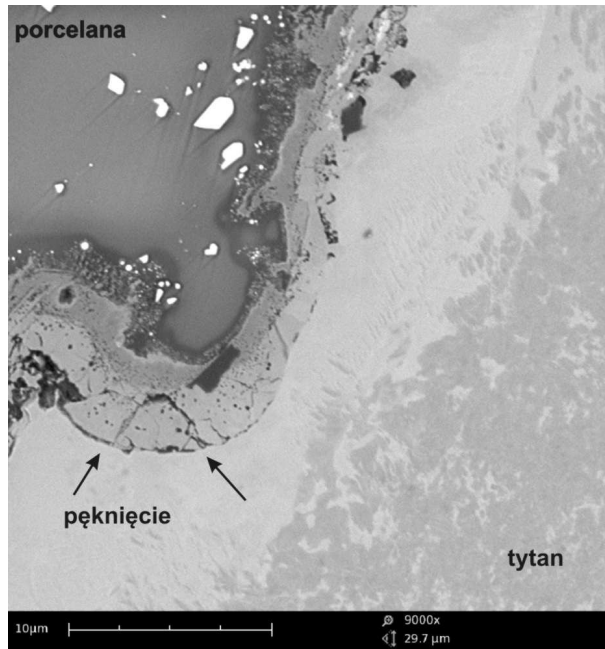
a)



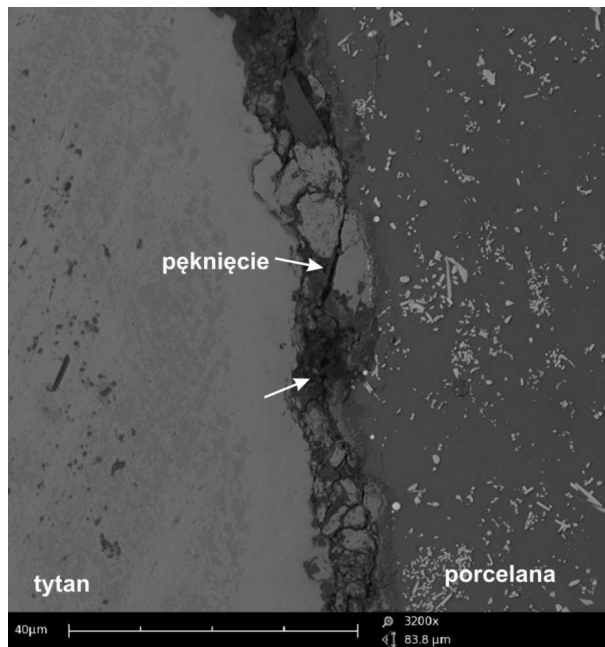
b)



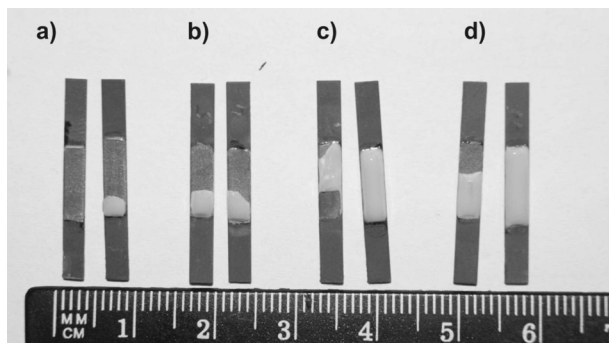
c)



d)



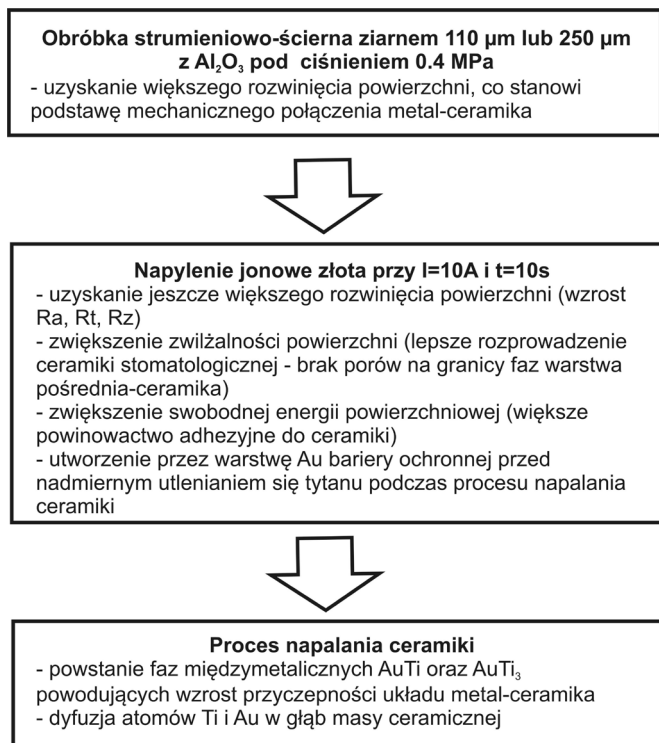
Rys. 4.11. Mikroskopowy obraz SEM przekrojów układu metal-ceramika po badaniach przy-  
czepności dla próbek: (a) Ti/110, (b) Ti/110/Au, (c) Ti/250, (d) Ti/250/Au.



Rys. 4.12. Reprezentatywne obrazy przełomów próbek na stronie tytanu po teście trzy punktowego zginania: (a) Ti/110, (b) Ti/250, (c) Ti/110/Au, (d) Ti/250/Au.

Wykazano, że warstwa Au poprawia zwilżalność powierzchni, na którą nakłada się ceramikę stomatologiczną i zwiększa swobodną energię powierzchniową, co jest wkładem własnym autora w rozwój inżynierii biomedycznej, a niejako stanowi nowość w pracach dotyczących zwiększenia przyczepności układu tytan-ceramika za pomocą warstw pośrednich. Dodatkowo powoduje zwiększenie rozwinięcia powierzchni poprzez wzrost parametrów  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_t$ , co dodatkowo sprzyja mechanicznemu połączeniu porcelany. Do tej pory uważano, że warstwa pośrednia Au stanowi jedynie barierę przed nadmiernym utlenianiem się tytanu podczas procesu napalania ceramiki oraz powoduje powstawanie faz międzymetalicznych z układu Au-Ti zwiększających przyczepność układu metal-ceramika. W przypadku badań realizowanych z udziałem napalanej ceramiki na podłożu tytanowym, spośród faz układu Au-Ti tylko autorzy prac [346,358,359] stwierdzili obecność faz  $Au_2Ti$  oraz faz  $AuTi_3$  i  $Au_4Ti$  [346]. Natomiast nikt nie stwierdził obecności fazy AuTi w próbkach z napaloną ceramiką. Zaproponowano możliwość osiągnięcia trwałego połączenia tytan-warstwa pośrednia Au-ceramika przy odpowiednio dobranych parametrach napyłania jonowego ( $I=10A$  i  $t=10s$ ), które zostały m. in. zweryfikowane w oparciu o standardową i powtarzalną procedurę ISO 9693. Dodatkowo opracowano model zjawisk zachodzących w kolejnych etapach (procedurach) przygotowania tytanowych aparatów protetycznych trwale napalanych ceramiką (rys. 4.13).

## Wyniki badań i dyskusja



Rys. 4.13. Model zjawisk zachodzących podczas wytwarzania układu tytan-warstwa pośrednia-ceramika

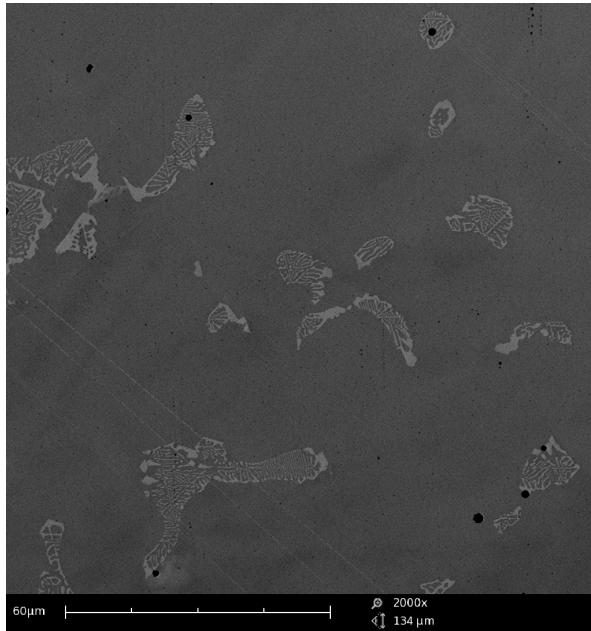
### 4.2. Wpływ dodatku materiałów wtórnie przetapianych na właściwości mechaniczne i odporność korozyjną stopów Ni-Cr-Mo

Na rys 4.14 przedstawiono mikrostrukturę odlewniczego stopu Remanium CS+ wykonanego metodą próżniowo-ciśnieniową, charakteryzującego się typową strukturą dendrytyczną. Na tle roztworu stałego bogatego w Ni widoczne są obszary międzydendrytyczne, obserwowane jako eutektyczne wydzielienia faz bogatych przede wszystkim w Mo, charakteryzujących się nieregularnym kształtem (rys. 4.15÷4.17). W bezpośrednim sąsiedztwie faz międzydendrytycznych obserwuje się wzrost Cr. Natomiast obszar dendrytów zdominowany jest przez Ni i Cr, a zubożony w Mo. Nie zauważono zasadniczych różnic w kształcie faz międzydendrytycznych pomiędzy stopami odlanymi w całości z nowego materiału, a stopami z dodatkiem materiałów przetopów wtórnych, chociaż analiza XRD (rys.4.20 – opisana szerzej w dalszej części pracy) wykazała różnice w składzie fazowym.

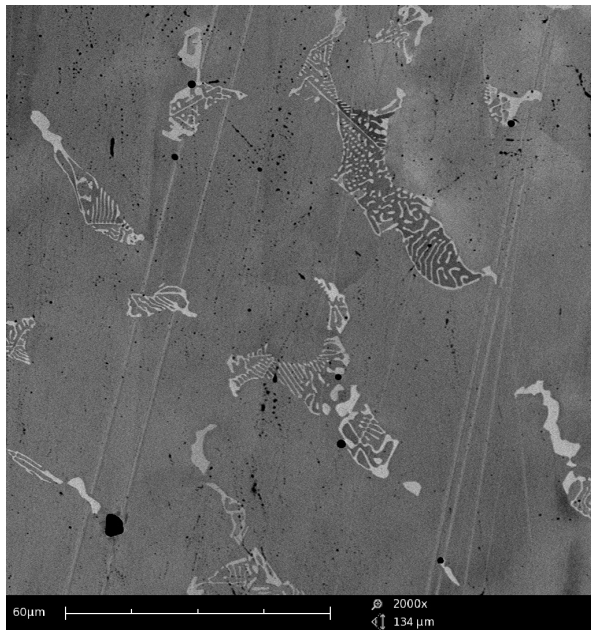


*Wyniki badań i dyskusja*

a)

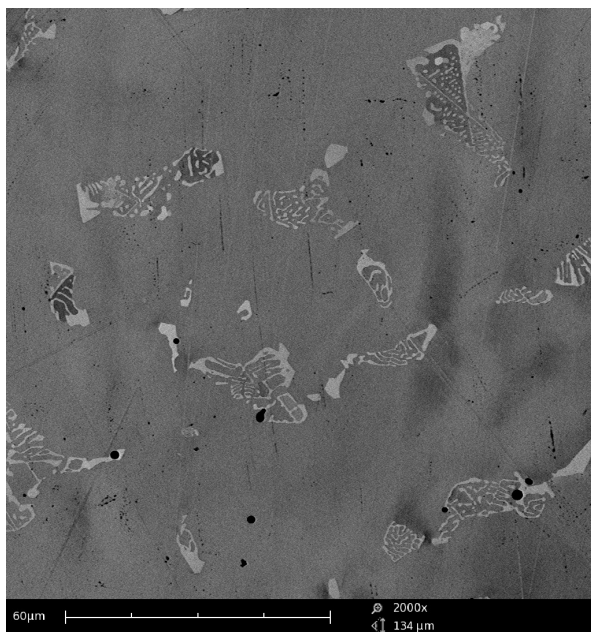


b)

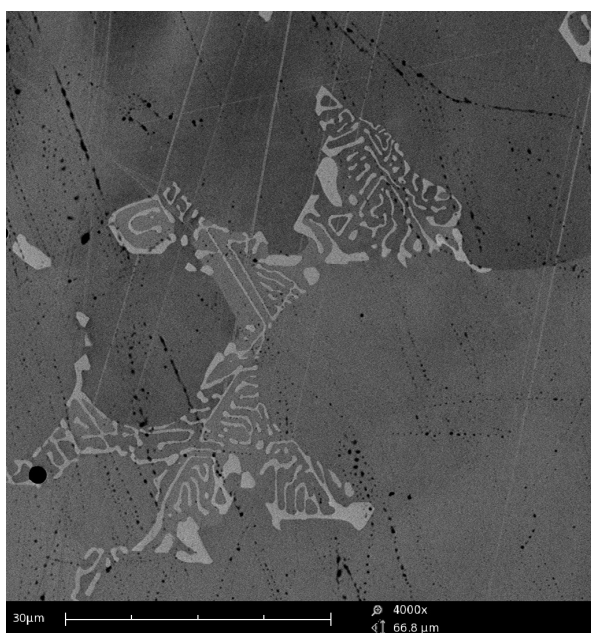


*Wyniki badań i dyskusja*

c)

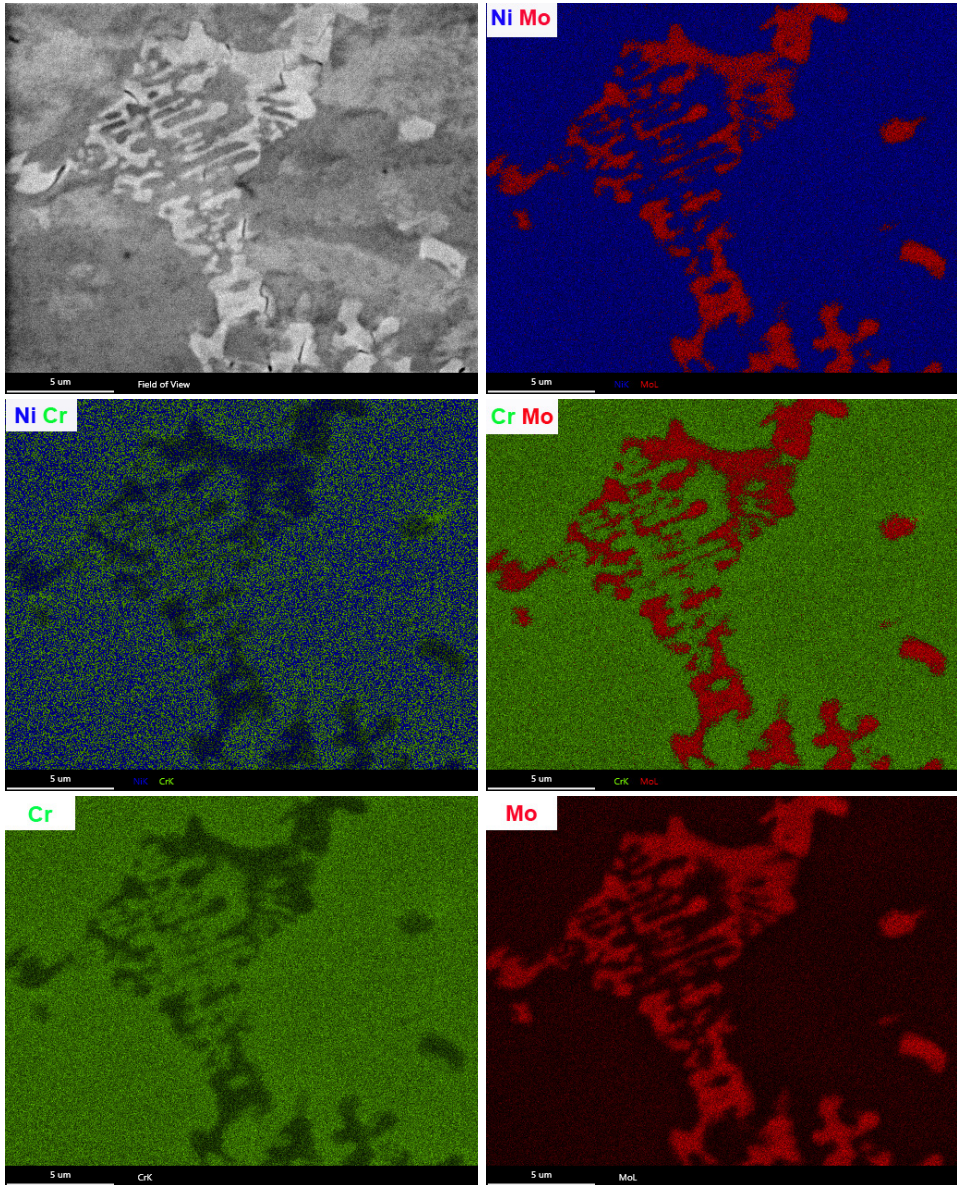


d)



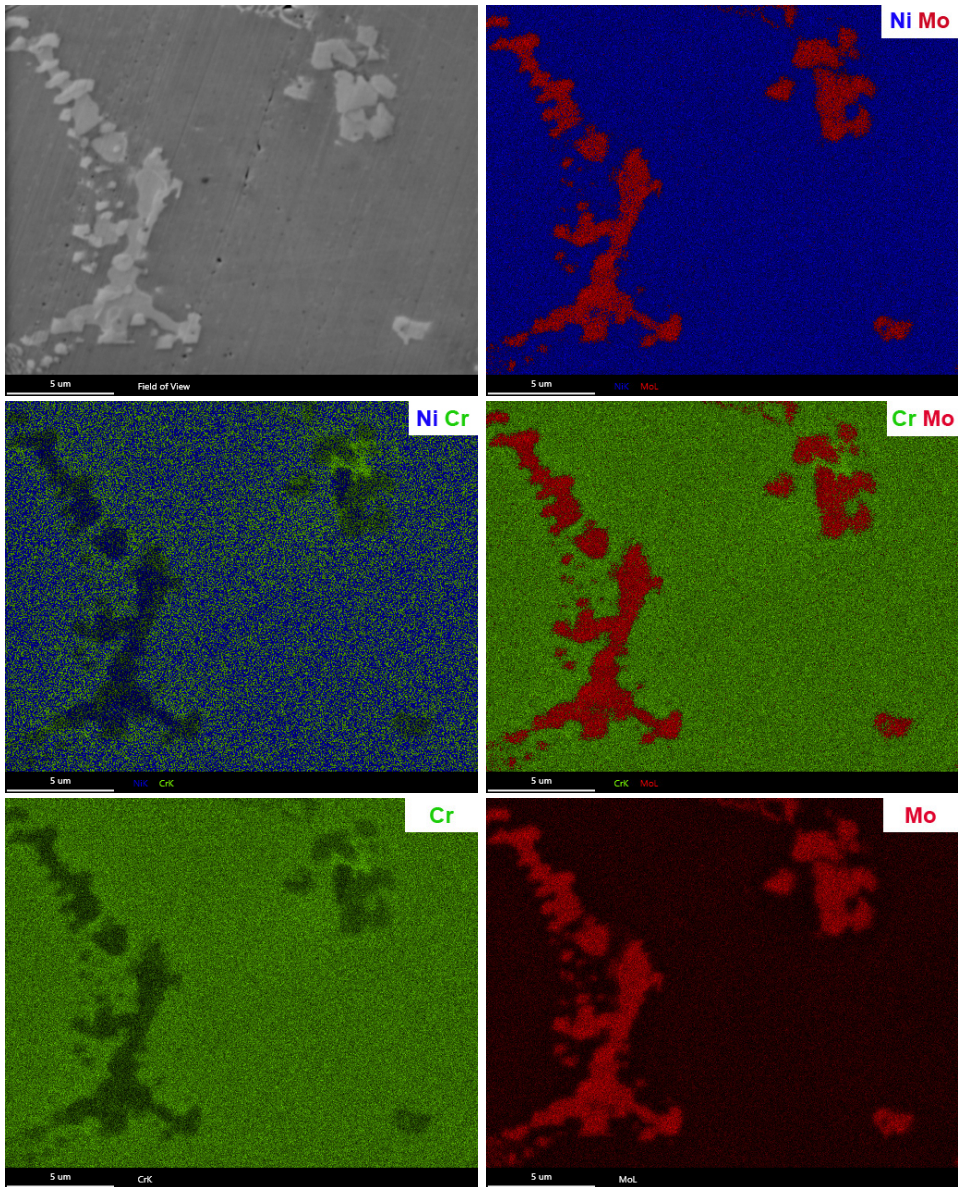
**Rys. 4.14.** Mikrostruktury SEM stopów: (a) C1, (b) C2, (c) i (d) C3.

Wyniki badań i dyskusja



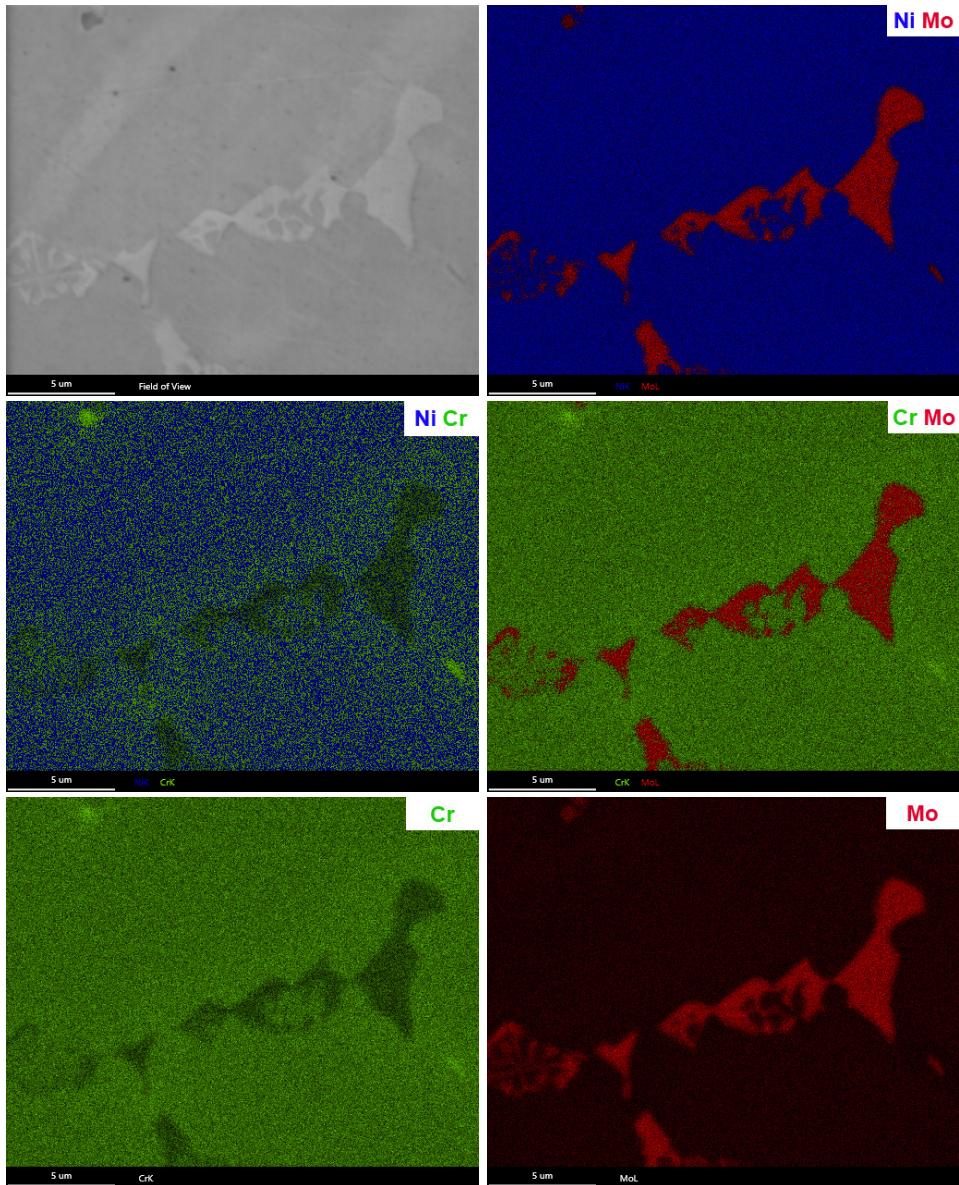
Rys. 4.15. Mikrostruktura i rozkład pierwiastków (mapping) na powierzchni stopu C1 (100% nowego materiału)

## Wyniki badań i dyskusja



**Rys. 4.16.** Mikrostruktura i rozkład pierwiastków (*mapping*) na powierzchni stopu C2 (50% nowego stopu i 50% stopu raz przetopionego)

## Wyniki badań i dyskusja

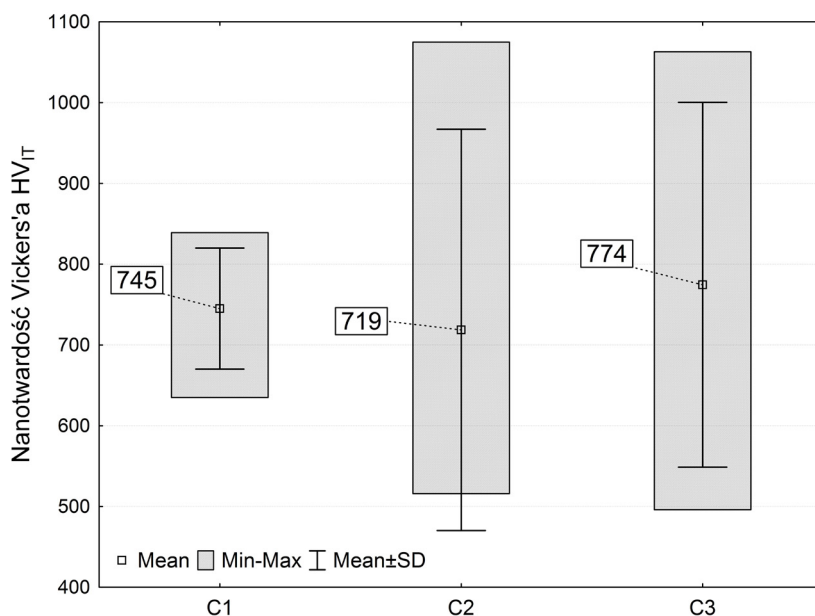


Rys. 4.17. Mikrostruktura i rozkład pierwiastków (mapping) na powierzchni stopu C3 (50% nowego stopu i 50% stopu dwukrotnie przetopionego)

## Wyniki badań i dyskusja

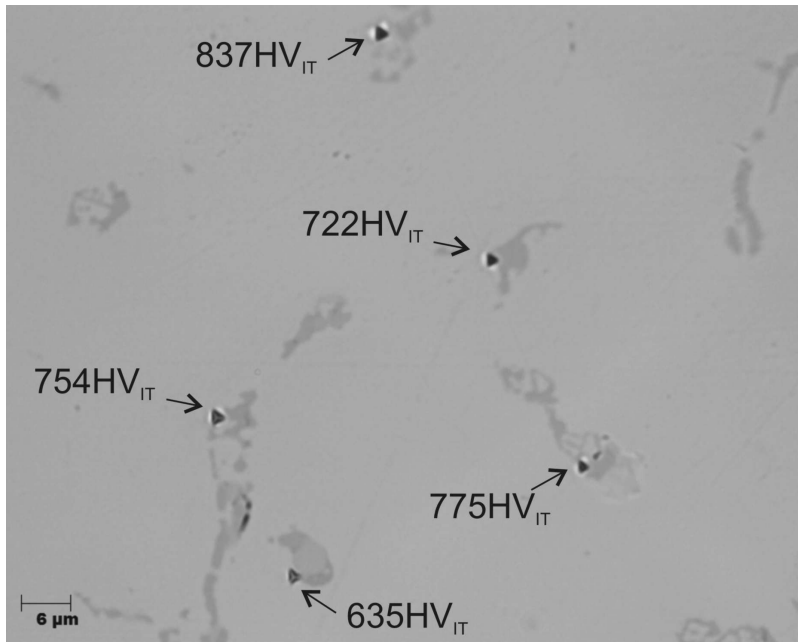
Podobne rezultaty w analizie EDS struktur stopu Ni-Cr-Mo (Matchmate NP) uzyskali Wylie i współ [116]. Stwierdzili oni, że w sąsiedztwie cząstek znajdujących się w przestrzeniach międzidendrytycznych miało miejsce niewielkie wzbogacenie w Cr oraz obniżenie zawartości Mo. W obszarze dendrytów wśród cząstek miało miejsce wzbogacenie w Ni, niewielki spadek zawartości Mo oraz nie było zmiany poziomu Cr w strukturach w stanie odlanym.

Badania twardości w obszarach międzidendrytycznych wykazały różnice na poziomie nanotwardości (rys. 4.18). Pomimo zanotowanych różnic w średnich wartościach nanotwardości to analiza statystyczna testem U Manna-Whitneya (dla  $\alpha=0,05$ ) nie wykazała istotnie statystycznie różnic pomiędzy stopami: C1 i C2 ( $p=0,317$ ), C2 i C3 ( $p=0,723$ ) oraz C1 i C3 ( $p=0,946$ ). Na taki wynik statystyczny może mieć wpływ duży rozrzut wartości min-max. Pomiary dla grupy C1 charakteryzowały się mniejszym rozrzutem wartości  $630\div 840\text{HV}_{IT}$ . Natomiast w przypadku pomiarów dla stopów z udziałem materiałów wtórnych C2 oraz C3 zauważono, że w bliskim sąsiedztwie bądź na krawędzi faz międzidendrytycznych nanotwardość wynosiła  $496\div 650\text{HV}_{IT}$ . Podczas gdy pomiar był realizowany centralnie w środku faz międzidendrytycznych to zakres nanotwardości wynosił  $930\div 1075\text{HV}_{IT}$ . Przykładowe mikrostruktury z miejscami pomiaru nanotwardości wgłębniakiem Berkovicha przedstawiono na rys. 4.19.

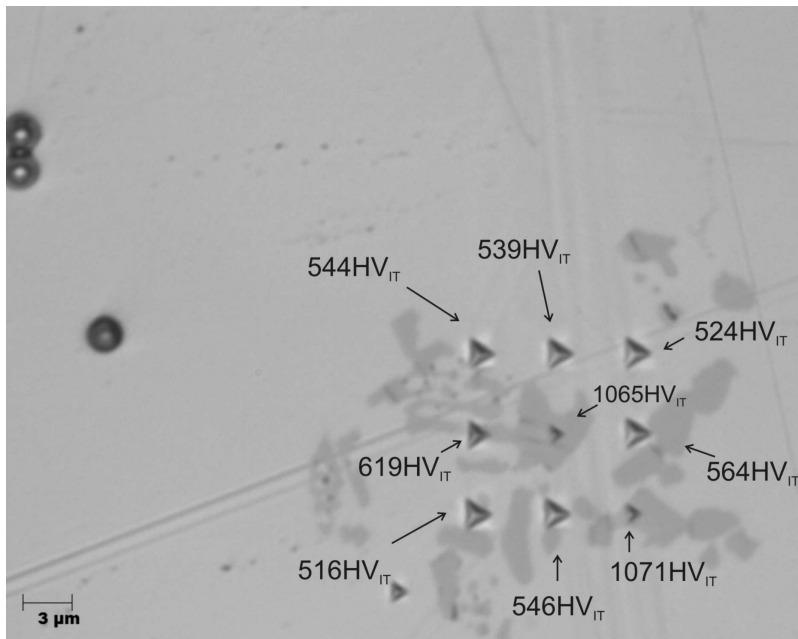


**Rys. 4.18.** Porównanie nanotwardości Vickersa  $\text{HV}_{IT}$  (wg metody Olivera & Pharr'a [388,389]) wydzieleni faz w obszarach międzidendrytycznych dla badanych grup stopów Remanium CS+ ( $N=40$ )

a)



b)



Rys. 4.19. Reprezentatywna mikrostruktura stopów: (a) C1 i (b) C2, wraz z zaznaczonymi miejscami pomiaru i odpowiadającymi im wartościami nanotwardości.

## Wyniki badań i dyskusja

**Tabela 4.2.** Skład chemiczny badanych stopów NiCrMo (mas. %)

Stop	C	Mn	P	S	Si	Cu	Cr	Mo	W
<b>C1</b>	<b>0,066</b>	<0,002	0,037	<0,002	~1,8	<0,002	<b>24,45</b>	10,49	0,064
Sd.	0,007	-	0,0025	-	-	-	0,259	0,101	0,005
<b>C2</b>	<b>0,073</b>	<0,002	0,035	<0,002	~1,8	0,0012	<b>23,49</b>	10,52	0,111
Sd.	0,018	-	0,0034	-	-	0,0005	0,312	0,258	0,087
<b>C3</b>	<b>0,087</b>	<0,002	0,035	<0,002	~1,8	<0,001	<b>24,34</b>	10,70	0,071
Sd.	0,0007	-	0,001	-	-	-	0,207	0,354	0,002
<b>Prod.</b>	-	-	-	-	1,5	-	<b>26</b>	11	-
Stop	Fe	Al	Co	Mg	Nb	Ti	Sn	N	Ni
<b>C1</b>	1,045	0,098	0,173	<0,001	0,0059	0,0058	0,0045	<0,005	61,75
Sd.	0,036	0,07	0,0025	-	0,0019	0,0005	0,0003	-	0,042
<b>C2</b>	1,086	0,272	0,197	0,0018	0,0074	0,0065	0,0049	0,012	62,37
Sd.	0,06	0,212	0,022	0,0014	0,0043	0,0008	0,0006	0,016	0,939
<b>C3</b>	1,030	0,0062	0,185	<0,001	0,0084	0,0051	0,0043	<0,005	61,70
Sd.	0,024	0,0017	0,0021	-	0,0004	0,0001	0,0001	-	0,225
<b>Prod.</b>	<1	-	<1	-	-	-	-	-	61

Zmiany składu chemicznego badanych materiałów przedstawiono w tabeli 4.2. Producent, – firma Dentaurum nie wykazuje w swoich danych informacji o stężeniach pierwiastków poniżej 1%. Zaobserwowano niewielki wzrost zawartości węgla dla stopów C3 z dodatkiem 50% materiału dwukrotnie przetopionego w porównaniu do innych grup badawczych, co może dodatkowo determinować wzrost twardości dla tej grupy materiałów. Zaobserwowano nieznacznie mniejszy średni poziom molibdenu  $\sim 0,3 \div 0,51\%$  oraz chromu o  $1,55 \div 2,51\%$  w stosunku do tego, co deklaruje producent.

Chrom stanowi główny pierwiastek stopowy w stopach na osnowie niklu i odpowiada on za wysoką odporność korozyjną stopów, gdyż powoduje powstawanie stabilnej warstwy pasywnej [116,136]. Dodatkowo dodawany jest molibden, gdyż zwiększa on odporność na korozję wżerową oraz szczelinową [136]. Dane literaturowe [116,136] wskazują, że stopy o niskiej zawartości Cr oraz Mo są bardziej podatne na korozję.

Bauer'a i współ. [121] stwierdzili, że obecność węgla w stopie sprzyja reakcjom z niektórymi pierwiastkami stopowymi takimi jak nikiel, chrom, molibden, tytan i niob. Z kolei obecność Ti w stopie może wpływać na tworzenie się większej ilości węglików i azotków, gdyż Ti jest bardzo reaktywny do węgla, a to powoduje wzrost wartości właściwości mechanicznych stopów [121]. Natomiast analiza XRD rys. 4.20 nie potwierdziła występowania tego typu faz w badanych stopach.

Al-Hiyasat i Darmani [171] prowadzili badania trzech stopów na bazie niklu (Remanium CS, Wiron 99 i CB Soft) o zmiennej zawartości Cr, Mo, a także Cu.



Wykazali oni, że przetapianie ma wpływ na uwalnianie pierwiastków wchodzących w skład badanych stopów. Po przetopieniu stopów najbardziej wzrosło uwalnianie Cu oraz Fe, nieco mniej Co i Al, a w przypadku Ni wpływ przetapiania był najmniejszy.

Natomiast Yavuz i współl. [159] zaobserwowali znaczące różnice w zawartości Ni i Cr podczas ponownego przetapiania 6 różnych odlewniczych stopów NiCr (Kera N, Nodelco, Bellabond, Wiron 99, Metaplast VK i Trittech D) oraz wskazali, że ponowne przetapianie niekorzystnie wpływa na jakość powierzchni badanych materiałów.

Anusavice [397] potwierdził, że skład pierwiastkowy stopu NiCr zmienia się podczas procedury topnienia. Wyniki tego badania wskazują również, że mieszanie nowego i poprzednio odlanego metalu wpływa na stabilność składu chemicznego stopu NiCr, co prowadzi do zmian w ilości pierwiastków głównych Ni i Cr oraz innych dodatków stopowych takich jak Mo, Si, oraz Mn.

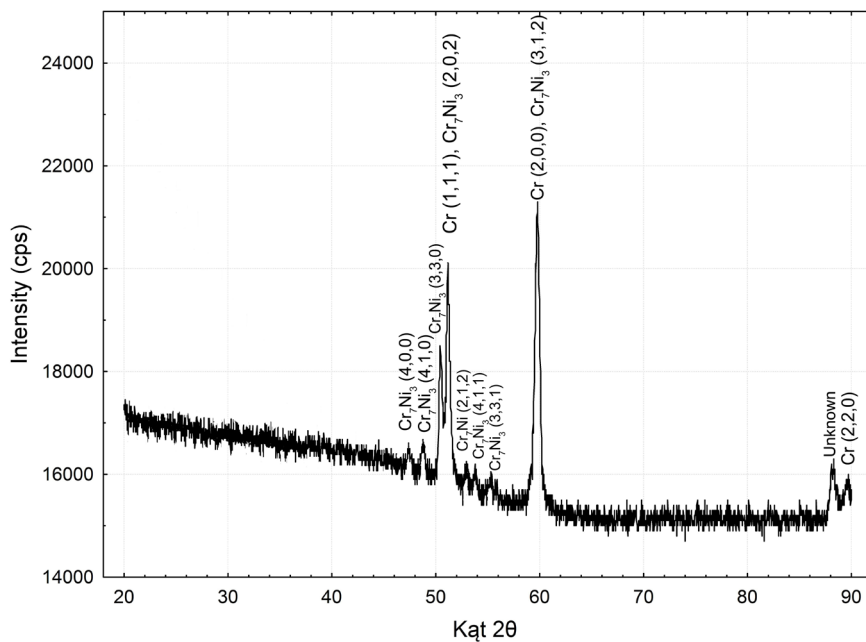
Do odmiennych wniosków doszedł Presswood [157], który badał skład chemiczny stopów NiCrBe przetapianych w całości aż do czterech generacji. Stwierdził, że skład stopu w wyniku ponownych przetopień nie zmienia się i jest na stałym podobnym poziomie.

Analiza XRD (rys. 4.20) wykazała różnice w składzie fazowym badanych grup stopów. W przypadku stopu C1 uzyskanego w całości z nowego materiału zaobserwowano fazę  $\text{Cr}_7\text{Ni}_3$ . Dodatek do nowego stopu 50% materiału raz przetopionego (C2) powoduje powstanie fazy  $\text{CrNi}_2$ . Natomiast w przypadku stopu C3 (z dodatkiem 50% materiału dwukrotnie przetopionego) zaobserwowano współistnienie faz międzymetalicznych  $\text{Mo}_{0,24}\text{Ni}_{0,76}$  oraz  $\text{CrNi}_2$ . Przy czym intensywność występowania  $\text{Mo}_{0,24}\text{Ni}_{0,76}$  jest większa – 65,2%, a zawartość procentowa  $\text{CrNi}_2$  – 34,8%. Zróżnicowanie faz w badanych stopach NiCrMo może oddziaływać na właściwości tribologiczne i twardość odlewów. Analizując pomiary nanotwardości (rys. 4.18) i wykresy XRD (rys. 4.20) można wnioskować, że  $\text{CrNi}_2$  jest fazą twardszą niż  $\text{Cr}_7\text{Ni}_3$ .

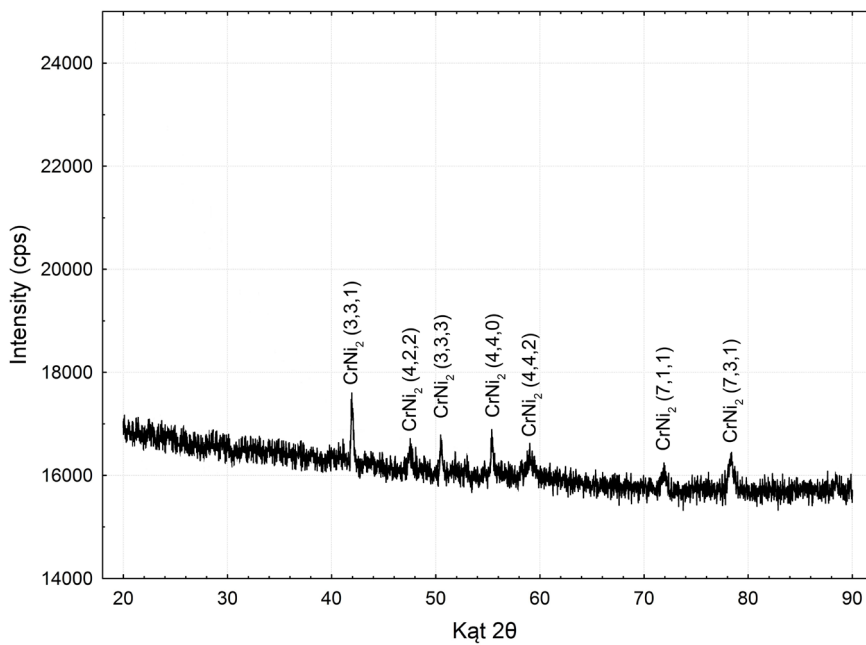
Lin i współl. [398] analizowali skład fazowy stopu NiCrMo (Litecast, Ivoclar Vivadent) symulując kliniczne warunki wypalania ceramiki i zauważyli obecność w stopie faz  $\text{MoNi}$  oraz  $\text{CrNi}_2$ . Dane literaturowe [141,146,147] wskazują, że w przypadku stopów NiCr wykorzystywanych do napalania porcelany dentystrycznej obserwuje się zmiany mikrostrukturalne i fazowe. Zmiany te wynikają z faktu, że zastosowanie porcelany do użytku klinicznego wymaga kilku cykli wypalania w wysokich temperaturach, co nieodwołalnie powoduje zmiany fazowe podczas procesów wypalania porcelany. Podobnie zmiany fazowe obserwuje się przy ponownym przetapianiu części dodatków z materiałów wtórnych.

## Wyniki badań i dyskusja

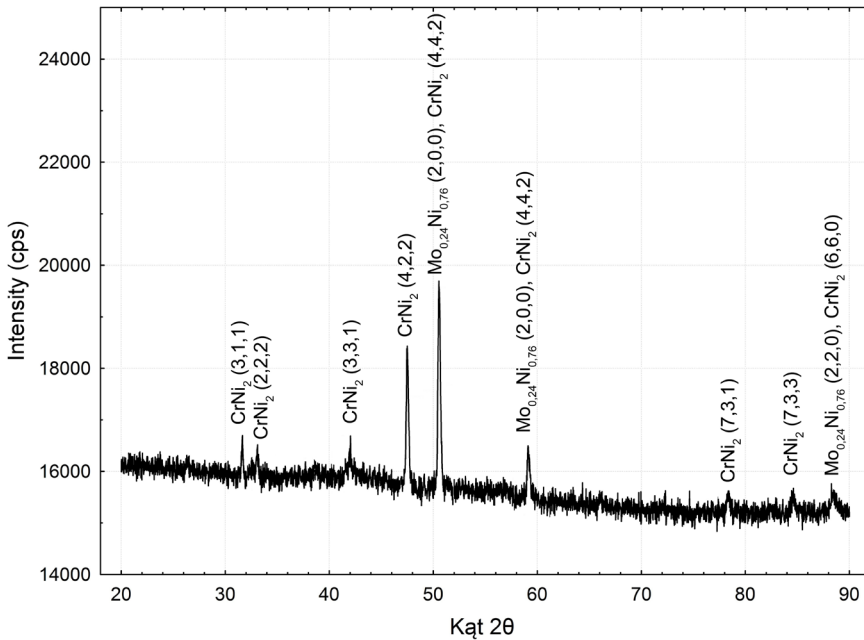
a)



b)



c)

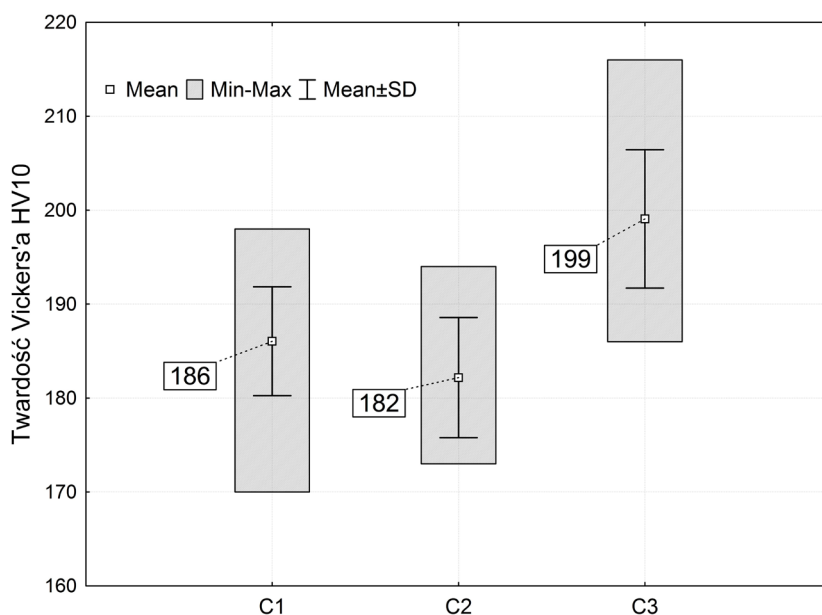


**Rys. 4.20.** Dyfraktogram XRD odlewanych grup stopów: (a) C1, (b) C2, (c) C3. Pominięto sygnały od roztoru stałego na osnowie niklu w celu lepszego wyeksponowania faz międzymetalicznych.

Średnia twardość nowego fabrycznie stopu C1 oraz stopu z 50% udziałem materiału raz przetopionego C2 osiąga wartość nieco niższą niż deklarowana przez producenta 195 HV10 (rys. 4.21). Natomiast dla grupy C3 średnia wartość twardości jest nieco wyższa niż deklarowana przez producenta. Wśród grup badanych stopów obserwuje się podobny średni trend w uzyskanych wartościach twardości jak w przypadku badań nanotwardości (rys. 4.18).

Wyniki twardości przanalizowano testem Kruskala-Wallisa przy przyjętym poziomie istotności  $\alpha=0,05$ . Jednakże nie stwierdzono istotnej różnicy pomiędzy grupami C1 i C2 ( $p=0,143$ ). Stwierdzono znaczące różnice pomiędzy grupami C1 i C3 ( $p<0,05$ ) oraz pomiędzy C2 i C3 ( $p<0,05$ ). Natomiast test U Manna-Whitneya (dla  $\alpha=0,05$ ), który uchodzi za silniejszy niż test Kruskala-Wallisa, wykazał istotne różnice pomiędzy wszystkimi grupami badawczymi ( $p<0,05$ ). Obserwowane różnice w twardości są związane ściśle ze zmianą składu chemicznego przetopów oraz różnymi typami wydzielanych faz jakie powstają podczas ponownych zabiegów przetapiania stopu.

## Wyniki badań i dyskusja



Rys. 4.21. Porównanie twardości Vickersa badanych grup stopów Remanium CS+ (N=40).

Wyniki badań Palaskar'a [154] pokazują, że nie ma istotnej statystycznie różnicy pomiędzy wartością twardości nowego stopu i stopu ponownie przetopionego. Stwierdził także, że ponowne przetapianie stomatologicznego stopu odlewniczego NiCr jest bardzo korzystne zarówno pod względem ekonomicznym i ekologicznym.

Natomiast badania Hajdugi i Puchalik [382] dotyczące przetapianych w całości stopów aż do piątej generacji wykazują zmiany na poziomie mikrotwardości. Mikrotwardość stopu w wyniku przetopów wzrasta, aż do trzeciej generacji. Następnie obserwowano niewielki spadek mikrotwardości przy czterokrotnym i pięciokrotnym przetapianiu. Przy czym najniższą średnią wartość mikrotwardości odnotowano dla próbki odlanej w 100% z nowego stopu. Nie można stwierdzić czy uzyskane wyniki pomiarów wykazują istotne statystycznie różnice, gdyż autorzy nie podali poza wartością średnią mikrotwardości żadnych danych statystycznych, co do ilości prób czy też wartości min-max. Ponadto autorzy przypuszczają, że zmiany na poziomie mikrotwardości wraz z kolejnym przetopem mogą zachodzić w wyniku zmian w składzie stechiometrycznym.

Pierzynka i wół. [31] realizowali badania wpływu przetapiania stopu chromowo-niklowego DUCINOX na właściwości mechaniczne. Badania twardości jak i wytrzymałości na rozciąganie stopów otrzymanych po przetopach wykazały niewielkie różnice, nieistotne statystycznie. Autorzy wysnuli wniosek, że powtórne

przetopienie stopu DUCINOX nie wpływa na jego właściwości mechaniczne. Jednak do porównania tego stopu należy jednak podchodzić bardzo ostrożnie, ponieważ stop ten znacząco różni się zawartością Ni oraz Fe od prezentowanego w tej monografii stopu Remanium CS+.

Z kolei Prabhu i współ. [399] oceniali właściwości mechaniczne (w tym mikrotwardość) stopu NiCr; – nowego fabrycznie, z dodatkiem 50% materiału powtórnie przetopionego i przetopionego w całości. Zaobserwowano znaczące zmiany pomiędzy badanymi grupami stopów. Dlatego też autorzy stwierdzili, że stosowanie przetapiania bez dodatku 50% nowego stopu powoduje niekorzystne zmiany w porównaniu do stopów uzyskanych w 100% z nowego materiału.

Testy badań tribologicznych w sztucznej ślinie wykazały średni współczynnik tarcia na poziomie  $\mu=0,197\pm 0,246$  (tabela 4.3). Odnotowano współczynnik tarcia na podobnym poziomie dla stopów C1 i C3. Natomiast najwyższą wartość odnotowano dla grupy badawczej C2. Wang i współ. [400] podają wartość współczynnika tarcia w środowisku sztucznej śliny dla stopów NiCr na poziomie  $\sim 0,2$ , a więc zbliżony do uzyskanego w teście ball-on-disc dla odlewów C1 i C3. Otrzymany współczynnik tarcia dla stopów NiCr jest znacznie niższy niż czystego technicznie tytanu, dla którego źródła literaturowe [401,402] podają  $\mu\approx 0,475\pm 0,725$ .

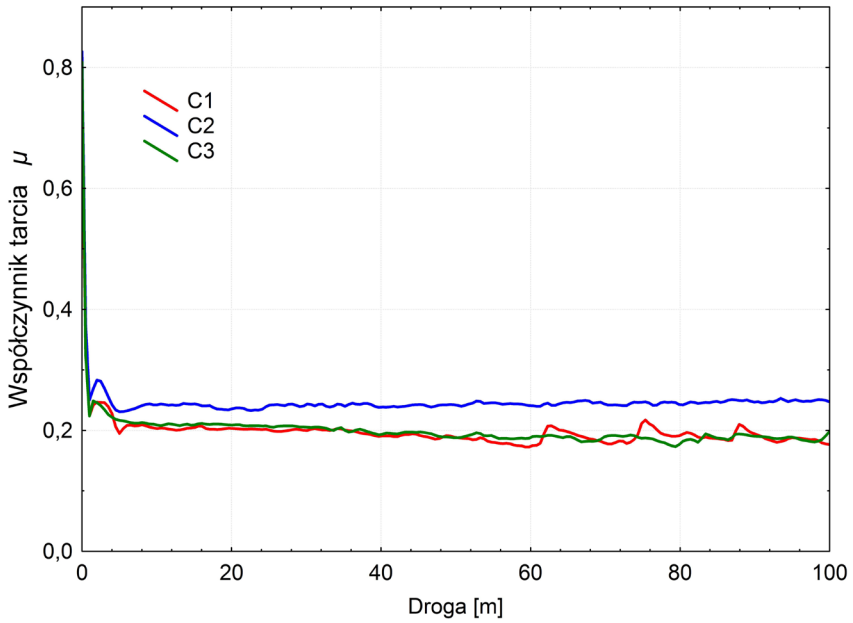
**Tabela 4.3.** Zestawienie wyznaczonych wartości współczynników tarcia badanych materiałów we współpracy z przeciwpróbką z  $Al_2O_3$

Grupa badawcza	Średni współczynnik tarcia $\mu$	Odchylenie standardowe
C1	0,197	0,029
C2	0,246	0,030
C3	0,199	0,031

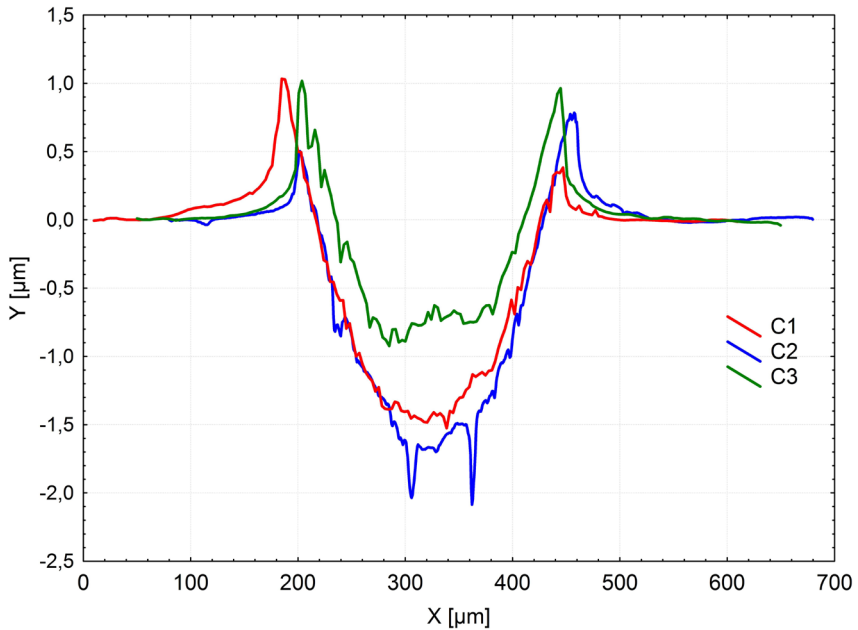
Na rys. 4.22 przedstawiono zmianę współczynnika tarcia dla pary trącej NiCrMo (próbka) –  $Al_2O_3$  (przeciwpróbka) na odcinku 100 m. W początkowej fazie testu ulegają ścinaniu wierzchołki profilu chropowatości, stąd też początkowe wartości współczynników tarcia są wyższe. We wszystkich przypadkach po dystansie 6 m obserwuje się niemal stałą wartość współczynnika tarcia, gdyż w wyniku docierania powierzchni tarcia zwiększa się pole kontaktu pomiędzy próbką a przeciwpróbką, dlatego też następuje zmniejszenie oraz stabilizowanie się współczynnika tarcia.

Analiza profili zużycia (rys. 4.23) i powierzchni torów – zdjęcia SEM (rys. 4.24) wskazują na abrazyjno-adhezyjny mechanizm zużycia. Wydzielenia twardych faz międzymetalicznych bogatych w Cr oraz Mo stanowią naturalną przeszkodę dla materiału przeciwpróbki. Dla badanych materiałów obserwuje się spiętrzenie obrzeży krawędzi torów zużycia (rys. 4.23).

### Wyniki badań i dyskusja



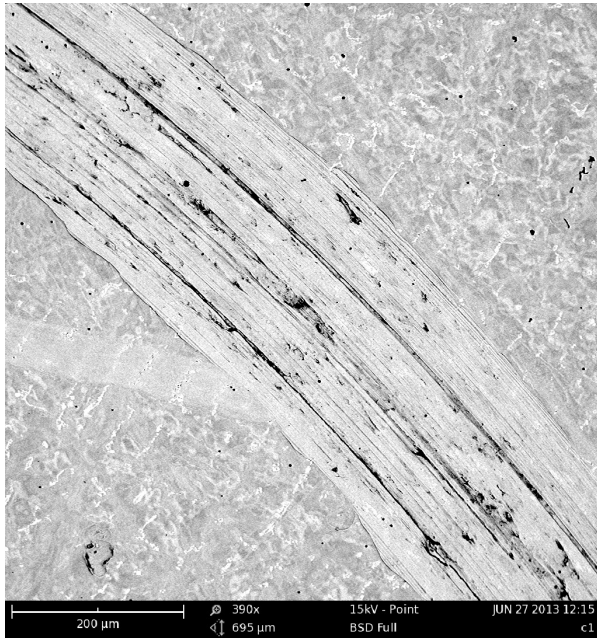
Rys. 4.22. Wykres zmian współczynnika tarcia w funkcji przebytej drogi przy obciążeniu 10N



Rys. 4.23. Typowe profile śladów zużycia

*Wyniki badań i dyskusja*

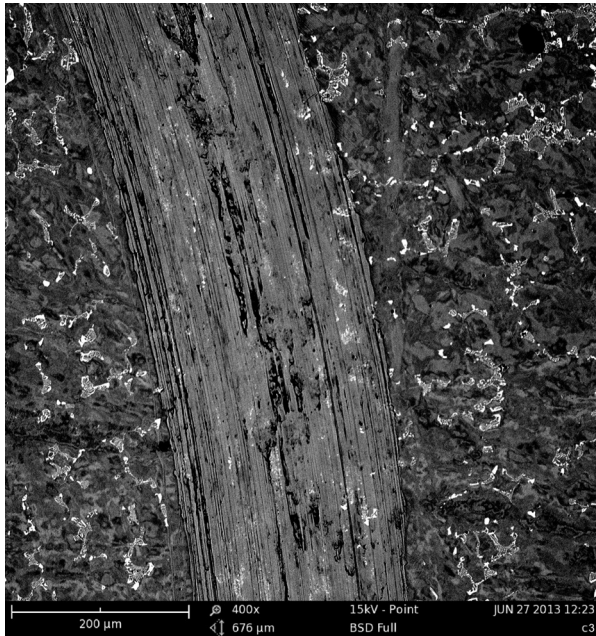
a)



b)



c)



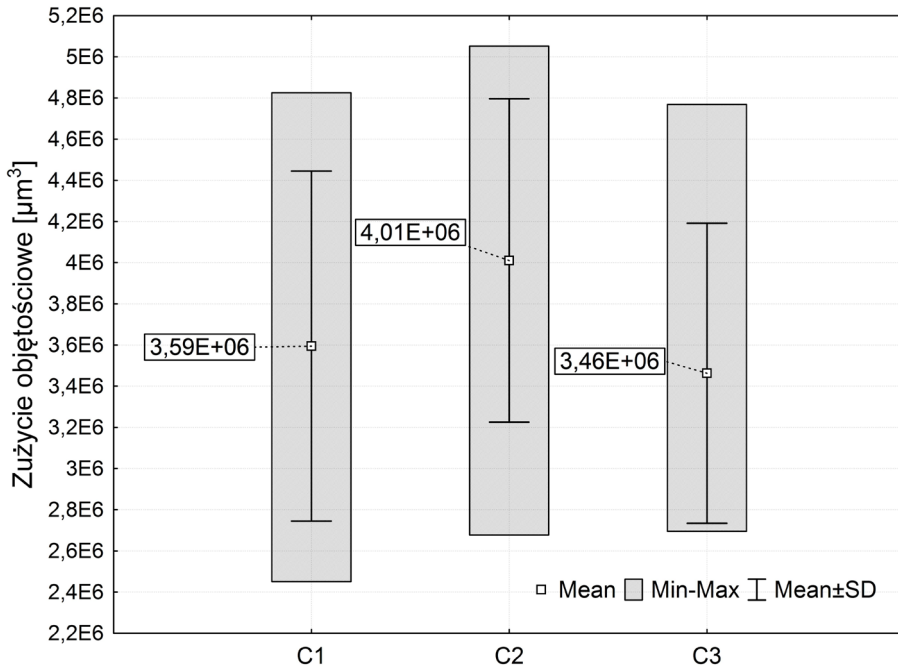
Rys. 4.24. Mikrostruktura SEM śladu zużycia: (a) C1, (b) C2 i (c) C3.

Dominującym czynnikiem jest mikroskrawanie w postaci ciągłych rys wzdłuż śladów zużycia oraz zużycie ściernie stosunkowo miękkiej osnowy. Intensyfikacja procesu zużycia zachodzi poprzez dodatkowe oddziaływanie luźno przetaczających się twardych fazy międzymetalicznych między współpracującymi powierzchniami próbki i przeciwpróbki z powierzchniami trącymi. Zachowanie takie determinuje zwiększenie efektu abrazyjnego zużycia badanych stopów. Przetaczające się twarde fazy międzymetaliczne powodują powstawanie zarysowań na powierzchni współpracującej próbki lub plastyczną deformację fragmentów miękkiego roztworu stałego Ni, pozostawiając charakterystyczne ślady w postaci wyciskanych bruzd. Bruzdy te dobrze widoczne są na profilu śladu zużycia (rys. 4.23). Głębokość profilu zużycia największa jest dla stopu C2, mającego najniższą twardość (182 HV10), następnie dla stopu C1 (o średniej twardości – 186 HV10). Przy czym różnice w głębokości profili dla tych stopów są niewielkie, tak jak i różnice w średnich twardościach. Natomiast najmniejszą głębokością charakteryzuje się stop C3, który zarazem posiadał najwyższą twardość (199 HV10). W przypadku wszystkich stopów zaobserwowano, że w wyniku testów tribologicznych występy i nierówności powierzchni są szczipane, a następnie ścinane co świadczy o występującym tu także zużyciu adhezyjnym. W obszarach występowania roztworu stałego Ni obserwowano plastyczne „rozmazywanie” się materiału.



### Wyniki badań i dyskusja

Wang i współ. [400] podają, że w przypadku testów tribologicznych stopów NiCrMo obserwowano zużycie zmęczeniowe i adhezyjne. W prezentowanych obrazach SEM (rys. 4.24) nie odnotowano zużycia zmęczeniowego, a jedynie stwierdzono, że dominującym czynnikiem powodujący niszczenie warstwy wierzchniej jest zużycie abrazyjne i adhezyjne. Natomiast w innym teście Wataha i współ. [403] wskazują, że stopy NiCr podlegają zużyciu abrazyjnemu.



Rys. 4.25. Wykres zużycia objętościowego badanych materiałów uzyskany na dystansie 100 m

Na rys. 4.25 przedstawione zostały wyniki zużycia objętościowego badanych materiałów. Porównując średnie wyniki zużycia wszystkich grup badawczych, można zaobserwować największą odporność na zużycie stopu C3 o ok. 3,7% w stosunku do stopu uzyskanego ze 100% nowego materiału (C1) oraz ok. 15,9% w stosunku do stopu C2. Natomiast porównując średnie wartości zużycia objętościowego pomiędzy grupami C1 i C2, to stop fabrycznie nowy charakteryzuje się blisko 11,7% wyższą odpornością na zużycie. W przypadku stopu Remanium CS+ wielkość zużycia objętościowego można powiązać z zależnością od wielkości twardości stopu. I tak stop o największej twardości charakteryzuje się najmniejszym zużyciem objętościowym (porównanie rys. 4.21 z 4.25).

### Wyniki badań i dyskusja

Przeprowadzona analiza statystyczna zużycia zarówno testem Kruskala-Wal-lisa jak i testem U Manna-Whitneya (dla  $\alpha=0,05$ ) wykazała, że różnice w zużyciu objętościowym są nieistotne statystycznie ( $p>0,05$ ). Porównując otrzymane wyniki zużycia stopów NiCr w odniesieniu do czystego technicznie tytanu, obserwuje się [404] większe zużycie Ti co powiązane jest z mniejszą twardością jednofazowego roztworu  $\alpha$ -Ti.

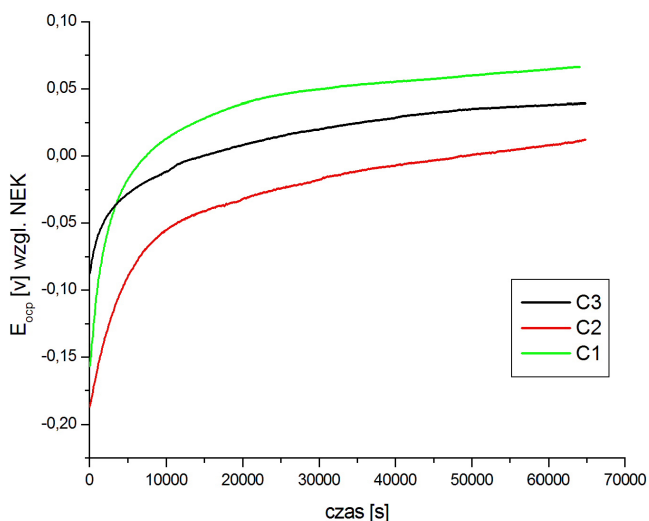
Wyznaczony współczynnik zużycia  $K$  przedstawiono w tabeli 4.4. Jednak brak jest danych literaturowych dla dentystycznych stopów NiCrMo, co do których można byłoby odnieść wartość tego współczynnika. Porównując otrzymane wyniki z danymi literaturowymi [405] dla stopów o osnowie kobaltu, można zauważyć większy współczynnik zużycia w przypadku stopów o osnowie niklu. I tak dla przykładu porównując odpowiednio grupę stopów odlanych w 100% z nowego materiału, wartość współczynnika  $K$  dla stopów o osnowie niklu jest większa o blisko 60% w porównaniu do stopów o osnowie kobaltu. Przede wszystkim różnice te są związane z wartościami twardości jakie osiągają te stopy (Remanium 2001  $\rightarrow$  334 HV10, a Remanium CS+  $\rightarrow$  186 HV10).

**Tabela 4.4.** Zestawienie wyznaczonych wartości współczynników zużycia

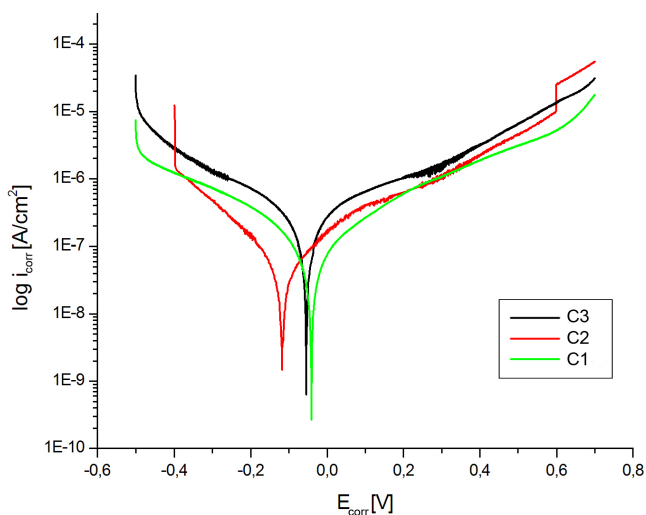
Grupa badawcza	Współczynnik zużycia $K$ [ $\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ ]	Odchylenie standardowe
C1	$3,59 \times 10^{-6}$	$0,85 \times 10^{-6}$
C2	$4,01 \times 10^{-6}$	$0,78 \times 10^{-6}$
C3	$3,46 \times 10^{-6}$	$0,72 \times 10^{-6}$

Przebieg krzywych potencjału obwodu otwartego  $E_{ocp}$  (rys. 4.26a) wskazuje, że najlepszą odpornością na korozję charakteryzuje się stop C1, następnie stop C3 i najgorszą stop C2. Krzywe przebiegu potencjału korozji w czasie dla stopów NiCrMo obrazują dążenie stopów do osiągnięcia stabilnego stanu, nachylenie krzywych stabilizuje się asymptotycznie, natomiast nie osiąga wyraźnie stałej wartości potencjału. Obserwowane wyższe wartości potencjału korozji  $E_{ocp}$  świadczą o lepszym spasowaniu materiału i wyższej ogólnej odporności korozyjnej.

a)



b)



Rys. 4.26. Stop Remanium CS+ z dodatkiem materiałów z przetopów wtórnych w środowisku sztucznej sliny: (a) zmiana potencjału korozji  $E_{oxp}$  w czasie rejestrowana przy otwartym obwodzie bez polaryzacji zewnętrznej, (b) krzywe polaryzacji.

Krzywe polaryzacji badanych materiałów (rys. 4.26b) także wskazują, że największą odpornością na korozję charakteryzuje się stop C1 odlany ze 100% fabrycznie nowego materiału. Drugim pod względem odporności na korozję jest stop C3, który posiada niższą wartość gęstości prądu korozji  $i_{corr}$  w stosunku do stopu C2 i potencjał  $E_{corr}$  przesunięty w stronę wartości dodatnich (tabela 4.5).

Tabela 4.5. Korozyjne parametry stopu Remanium CS+ zarejestrowane w środowisku sztucznej śliny

Stop	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$R_{pol}$ (Ω·cm <sup>2</sup> )
C1	$-40,681 \times 10^{-3}$	$82,395 \times 10^{-9}$	$210,391 \times 10^3$
C2	$-117,387 \times 10^{-3}$	$350,101 \times 10^{-9}$	$507,923 \times 10^3$
C3	$-53,941 \times 10^{-3}$	$288,141 \times 10^{-9}$	$610,766 \times 10^3$

Odporność na korozję stopów NiCr oraz CoCr zmienia się w zależności od ich składów chemicznych oraz jednorodności utworzonej warstwy pasywnej [139]. Różnica w mikrostrukturze może mieć wpływ na początkowy wzrost, zawartość oraz jednorodność składu warstwy pasywnej [187]. Jak wiadomo, głównym komponentem warstwy pasywnej tlenku jest Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W mniejszym stopniu komponentami warstwy pasywnej są tlenki Co, Mo oraz Ni. Dlatego też charakterystyka korozji elektrochemicznej odlewanych stopów stomatologicznych NiCr zależy przede wszystkim od ilości Cr oraz Mo w danym stopie [141,186]. O ile zawartość Mo jest w badanych stopach na podobnym poziomie (tabela 4.2), to obserwuje się niewielkie różnice w średnich zawartościach procentowych Cr, które mogą determinować oddziaływanie na korozję w symulowanym środowisku jamy ustnej. I tak najniższa wartość  $i_{corr}$  odpowiada stopowi C1, dla którego odnotowano najwyższą zawartość Cr. Natomiast największą gęstością i zarazem najniższą zawartością Cr charakteryzuje się stop C2. Generalnie uzyskane wyniki parametrów korozyjnych, świadczą o tym, że wszystkie grupy badanych materiałów charakteryzują się dobrymi właściwościami korozyjnymi w środowisku jamy ustnej. Gdyż jak już wspomniano wcześniej w pracy, dane literaturowe [30,192,193,194] wskazują, że potencjał w jamie ustnej znajduje się w zakresie od -300 do +300 mV w odniesieniu do elektrody NEK, a prezentowane wyniki w tabeli 4.8 wpisują się w ten zakres potencjału.

Ameer i współ. [30] stwierdzili, że ponowne przetapianie stopów NiCrMo ma niewielki wpływ na korozję. Realizowane były przetapy całkowite stopów, aż do trzeciej generacji. Zmiany gęstości prądu korozji  $i_{corr}$  dla stopu Wiron99 wynosiły  $0,39 \pm 0,48 \mu\text{Acm}^{-2}$ , a dla stopu Wirolloy wynosiły  $0,25 \pm 0,36 \mu\text{Acm}^{-2}$ , czyli w zasadzie bardzo niewielkie.

W badaniach prowadzonych przez Klimka i współ. [8] pomiary właściwości związanych z korozją przy ekstremalnych potencjałach anodowych wykazały lepszą odporność na korozję stopu przetopionego trzy razy. Podobne rezultaty do badań Klimka i współ. [8] otrzymali Khamis i Seddik [27]. Wykazali oni, że potencjał przebicia stopu NiCr (Wirolloy) wzrasta wraz ze wzrostem ilości cykli przetapiania. Jednakże skład chemiczny stopów Wirolloy oraz DUCINOX różni się zawartością Ni oraz Fe, stąd też do takich porównań należy podchodzić ostrożnie.

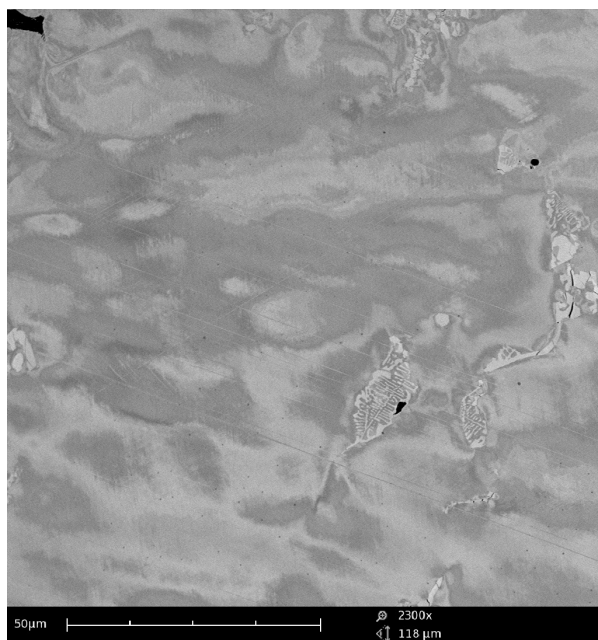
### Wyniki badań i dyskusja

Na powierzchni stopu po testach polaryzacyjnych (rys. 4.27) widoczne są jasne i ciemne obszary na tle osnowy związane z emisją elektronów. Efekt ten świadczy o istnieniu na powierzchni warstewki tlenkowej o zróżnicowanej grubości. Wydzielenia faz międzymetalicznych niepokryte warstwą tlenkową na skutek różnicy potencjałów mogą ułatwiać powstawanie wżerów korozyjnych. Koncentracja chromu i molibdenu w okolicach występowania faz międzymetalicznych ulega zmniejszeniu w wyniku, czego ochronny charakter warstwy pasywnej chromu jest hamowany albo nieobecny. W przypadku niestabilności warstwy pasywnej, obszary te są podatne na korozję wżerową (dobrze widoczne na rys. 4.27b i c). Z powodu obecności faz międzymetalicznych w mikrostrukturze powstają w ich sąsiedztwie obszary o niedoborze Cr powodując powstawanie obszarów anodowych, ogólnie zmniejszających odporność na korozję.

Według badań [116,406] korozja stopów NiCr związana jest z selektywnym rozpuszczaniem się obszarów bogatych w nikiel, które tworzą się podczas krzepnięcia stopu. Tlenek niklu w porównaniu z tlenkiem chromu jest bardziej porowaty, a obszary bogate w NiO oddziałują jako strefy podatne na korozję lokalną [186], stąd też posiada on mniejszą odporność korozyjną.

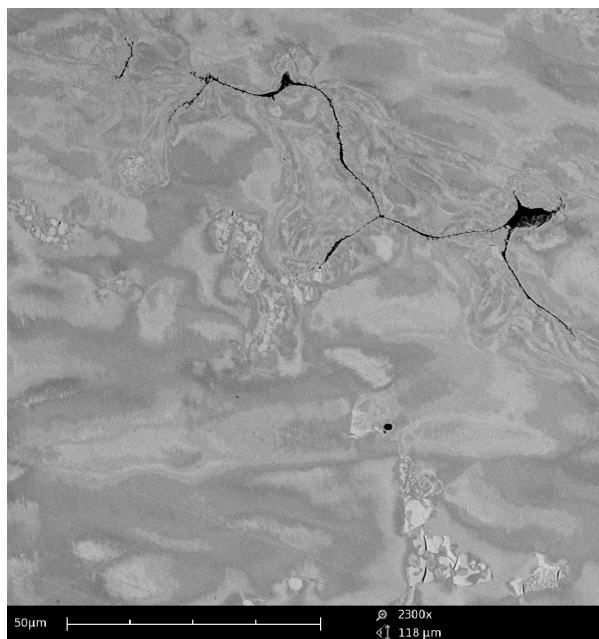
Ozdemir i Arikan [29] dowiedli, że liczba przetopów dwóch komercyjnych stopów: Wirloy i Wiron 99 ma niewielki wpływ na strukturę oraz ilość uwalnianych produktów korozji.

a)

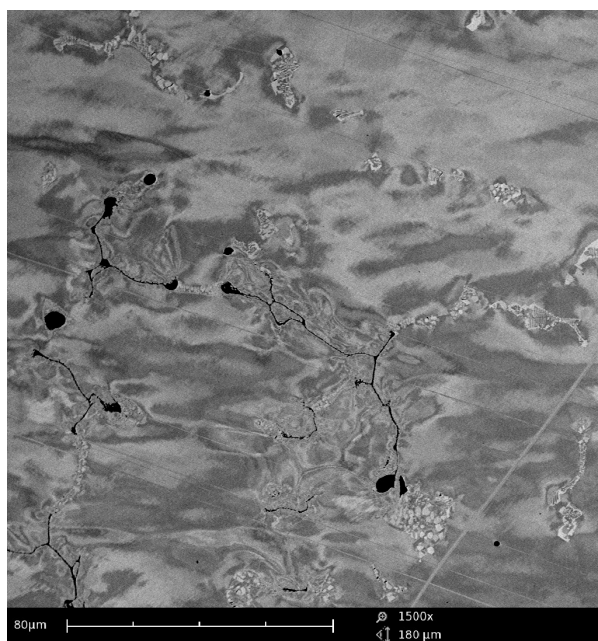


*Wyniki badań i dyskusja*

b)



c)



**Rys. 4.27.** Powierzchnie próbek po testach elektrochemicznych polaryzacyjnych: (a) C1, (b) C2, (c) C3.

Zastosowanie porcelany do użytku klinicznego wiąże się z koniecznością przeprowadzenia cyklicznego wypalania w wysokich temperaturach (w zależności od aplikowanej struktury ceramicznej), co wg pewnej grupy badaczy [141,146,147] nieodwołalnie powoduje zmiany w mikrostrukturze metalowych, a te z kolei wg Roach'a [141] mogą wpływać niekorzystnie na odporność korozyjną. Jednakże większość badań korozyjnych stopów do napalania ceramiki realizowanych jest na stopach bez obróbki symulacji wypalania ceramiki. Wyniki badań [141] wskazują na wzrost szybkości korozji po symulacji wypalenia porcelany dla stopów zawierających 14% do 22% Cr i 9% do 17% Mo.

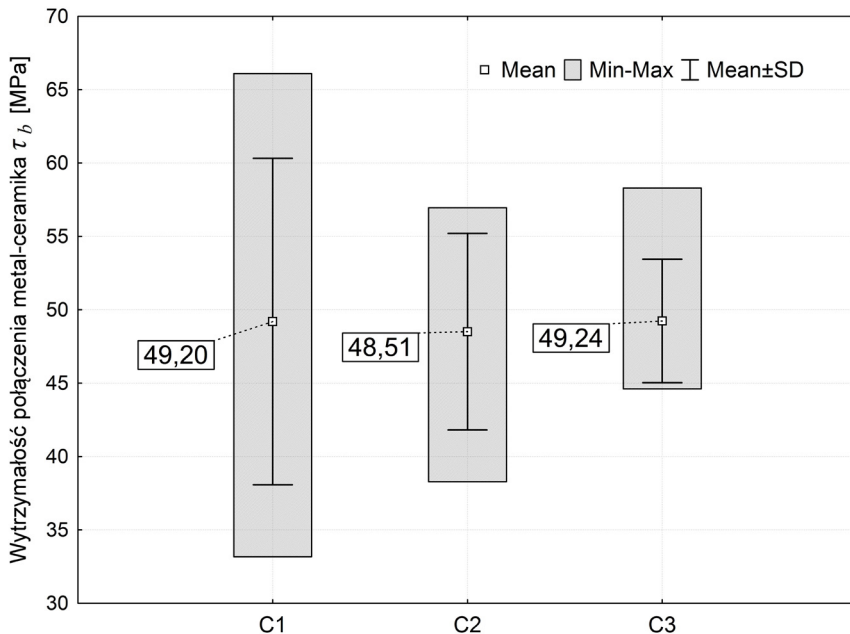
Z kolei badania Qiu i współ. [407] wykazały, że szybkość korozji stopu NiCr znacznie wzrosła po symulowanym wypaleniu porcelany, co przyczyniło się do zmniejszenia zawartości Cr, Mo, a także tlenków Ni na powierzchni oraz zmniejszenia grubość warstwy tlenkowej. Natomiast proces wypalania miał niewielki wpływ na podatność na korozję stopu CoCr, jak i zawierającego Be stopu NiCrBe.

Do odmiennych wniosków doszli Wylie i współ. [116] badając dwa stopy NiCr (Matchmate NP i Williams Dsign10). Wykazali oni, że podczas procesu wypalania porcelany występują bardzo małe zmiany mikrostruktury, które nie miały one wpływu na zachowanie badanych stopów w warunkach korozji. Dodatkowo wskazują oni, że w przypadku stopów z napalaną ceramiką środowisko jamy ustnej może stwarzać bardziej niekorzystne warunki w szczególności w szczelinach, gdzie ślina jest „uwięziona” w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni metalu. Kiedy pH sztucznej śliny osiągnęło poziom 2,5, stop Matchmate NP o wysokiej zawartości Cr pozostawał stabilny oraz nie wykazywał żadnych oznak ataku korozji, natomiast stop Williams Dsign10 o niskiej zawartości wykazywał wyższe gęstości prądu oraz był podatny na korozję szczelinową. Wykazano, że stabilność stopów na bazie niklu ulega znacznemu zmniejszeniu po umieszczeniu w środowiskach bardziej kwaśnych, co zwiększa uwalnianie jonów [408]. Dokonanie oceny zachowania stopów dentystycznych w warunkach korozji w kwaśnych roztworach może być ważne z uwagi na to, że niski poziom pH występujący w szczelinach oprócz zmiennego poziomu pH rutynowo występuje w środowisku jamy ustnej w wyniku spożywania różnych produktów spożywczych oraz płynów.

W literaturze dotyczącej korozji stopów NiCr tylko Hugot-Le Goff i współ. [139] wzięli pod uwagę możliwość korozji szczelinowej w badaniach nad stopami – zawierającymi Be. Jednakże obecność korozji szczelinowej na powierzchni granicznej metal-porcelana oraz między koroną a dziąsłem prawdopodobnie doprowadzi do korozji szczelinowej, która stanowi wynik ograniczonej dyfuzji elektrolitu z obszaru korozji szczelinowej prowadzącej do hydrolizy kationów metalu a wyniku tego do spadku pH. Roztwór w szczelinie stanie się ubogi w tlen, co powoduje wzrost ilości frakcji agresywnych (jonów  $\text{Cl}^-$  oraz  $\text{H}^+$ ) powodujących rozpuszczanie metalu. Prawdopodobieństwo inicjowania korozji wżerowej in

vivo może wzrastać, ponieważ ślina tworzy cienką warstwę wilgoci przy łatwym dostępie tlenu do metalu na zewnątrz szczeliny, co może prowadzić do większego zróżnicowania napowietrzenia oraz przyspieszenia korozji w obrębie szczeliny [409].

Na rys. 4.28 przedstawiono zmiany wytrzymałości połączenia układu metal-ceramika przeprowadzone wg procedur ISO 9693 dla stopu Rermanium CS+. Wszystkie uzyskane w tym teście wyniki spełniają wymagania dotyczące minimalnej wytrzymałość  $\tau_b \geq 25$  MPa. Nie zauważono pogorszenia przyczepności układu metal-ceramika dla stopów z udziałem materiału powtórnie przetopionego. Wszystkie analizowane grupy badawcze charakteryzują się podobną wartością średnią przyczepności na poziomie  $48,51 \div 49,24$  MPa. Niewielkie różnice w wartościach średnich przyczepności powiązane są z twardością podłoża – wyższa twardość metalowego podłoża powodują większą sztywność układu metal-ceramika. Analiza statystyczna testem Kruskala-Wallisa jak i testem U Manna-Whitneya (dla  $\alpha=0,05$ ) nie wykazała istotnych statystycznie różnic w otrzymanych wynikach. Powyższe wyniki pozwalają na stwierdzenie, że 50% udział materiału powtórnie (jedno- i dwu- krotnie) przetopionego nie wpływa na przyczepność porcelany dentystycznej do podłoża NiCrMo.



Rys. 4.28. Zestawienie wyników wytrzymałości połączenia metal-ceramika stopów Rermanium CS+ z udziałem materiałów po przetopach wtórnych, – wyniki testów trzypunktowego zginania przeprowadzonych wg ISO 9693 (N=9)



Ucar i współ. [19] sugerują, że licowanie ceramiką ponownie przetapianych metali może spowodować zmianę w składzie tlenku metalu na powierzchni, co z kolei może mieć krytyczne znaczenie dla siły wiązania między metalem a materiałem ceramicznym. Przeprowadzone przez nich badania przyczepności porcelany do stopów NiCrMo (Remanium CSe) wykazały, iż użycie przetopionego stopu metalu nieszlachetnego ze stopem nowym obniża wytrzymałość wiązania między stopem metalu a materiałem ceramicznym. Natomiast nie uzyskali oni istotnej statystycznie różnicy w wytrzymałości połączenia metal-ceramika dla stopów z udziałem materiału powtórnie przetopionego.

Badania przetapianych stopów o osnowie niklu w połączeniu z porcelaną dentystyczną prowadził Mirković [158]. Badał on komercyjny stop NiCr Wiron 99 podany wielokrotnym odlewom (12 generacji przetopów) z dodatkiem 50% materiału z recyklingu. Następnie na podstawie testów ISO 9693 wyznaczano moduł sprężystości dla układu metal-ceramika badanych stopów. Testy wytrzymałościowe wykazały niewielkie liniowe zmniejszenie modułu sprężystości – do 6 generacji recyklingu. Natomiast dla liczby przetopów większej niż 6 cyki oberwano gwałtowny spadek modułu sprężystości. Dlatego też Mirković nie poleca używania materiałów pochodzących z wtórnych przetopów.

Z kolei Madahav i współ. [410] w testach trzypunktowego zginania porównali efekty stosowania nowych fabrycznie stopów oraz stopów z różnym udziałem procentowym materiałów z przetopów wtórnych na przyczepność porcelany do stopu niklowo-chromowego. W ramach tych doświadczeń autorzy wykazali, że najwyższą przyczepnością charakteryzują się stopy fabrycznie nowe. Natomiast nie odnotowali oni znaczących zmian w sile wiązania porcelany dla stopów z udziałem maksymalnie 75% materiału powtórnie używanego. Ponadto stwierdzili oni, że aby uzyskać trwałe połączenie stopu NiCr z porcelaną w przypadku stosowania materiałów poprodukcyjnych, to należy dodawać co najmniej 25% nowego materiału.

Natomiast Madani i współ. [371] badając wpływ materiału powtórnie przetopionego na połączenie metal-ceramika stopów NiCrBe (Super Cast oraz Vera-bond) stwierdzili, że dodanie 50% materiału powtórnie znacząco obniża wartości siły wiązania metal-ceramika.

Porównując wyniki przyczepności układu metal-ceramika uzyskane dla stopu fabrycznie nowego NiCrMo z wynikami prezentowanymi w danych literaturowych to można zauważyć zbieżność w uzyskanych wynikach Yilmaz'a i Dinçer'a [1]. Uzyskali oni dla stopu Remanium CS w połączeniu z ceramiką VMK 68 (Vita, Niemcy) wytrzymałość w trzypunktowej próbie zginania na poziomie 46,6 MPa. Natomiast Özcan i Uysal [315] dla innego komercyjnego stopu NiCrMo (Heranium NA, Heraeus Kulzer, Niemcy) uzyskali znacznie niższą wartość wytrzymałości układu metal-ceramika rzędu 38,54 MPa.

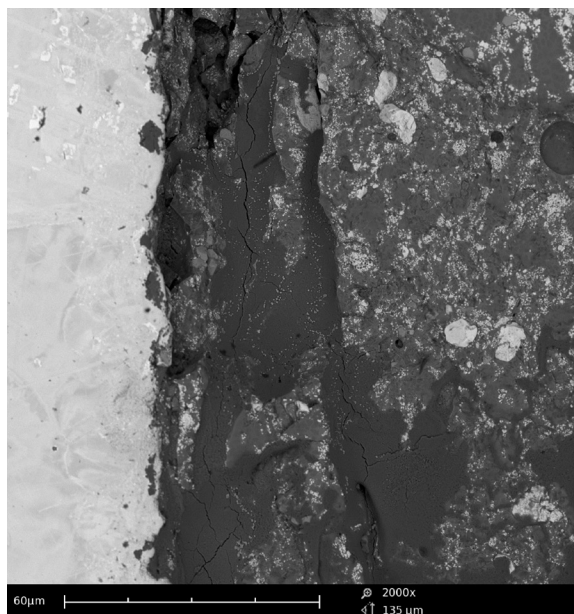
Natomiast porównując wyniki wytrzymałości połączenia metal-ceramika dla stopu NiCrMo (rys. 4.28) z wynikami dla podłoża tytanowego (rys. 4.10) modyfikowanego konwencjonalną techniką można zauważyć, że wytrzymałość układu tytan-ceramika stanowi 55÷67% połączenia NiCr-ceramika. Zastosowanie warstwy przejściowej ze złota na tytanowym podłożu pozwala osiągnąć wynik na poziomie 73÷77% połączenia NiCr-ceramika. Odnosząc uzyskane w tej monografii wyniki dla tytanowego podłoża modyfikowanego warstwą Au do wyników Yılmaz'a i Dinçer'a [1] dla podłoża NiCr można zaobserwować, że wytrzymałość układu tytan-ceramika stanowi ok. 77÷82% układu NiCr-ceramika. Mając na uwadze rezultaty badań Özcan'a i Uysal'a [315] dla stopu NiCr ( $\tau_b = 38,54$  MPa) i porównując je z prezentowanymi w tej pracy wynikami tytan-warstwa Au-ceramika ( $\tau_b = 35,79 \div 38,04$  MPa) uzyskuje się wytrzymałość na poziomie 93÷99% układów NiCr-ceramika.

Na rys. 4.29÷4.31 przedstawiono zdjęcia SEM zglądów poprzecznych próbek po badaniach przyczepności porcelany stomatologicznej do metalowego podłoża NiCrMo. Niemal we wszystkich badanych grupach stopów po stronie metalowego podłoża uzyskano przełomy o charakterze kohezyjnym. Pęknięcia występowały przede wszystkim w strefie ceramiki lub warstwie przejściowej tlenków metali, co świadczy o bardzo dobrej przyczepności układu podłoża NiCrMo-porcelana dentystyczna. Podczas testów ISO 9693 dla wszystkich badanych próbek, po przekroczeniu wartości siły  $F_{fail}$  porcelana nie odpadała całkowicie od podłoża, a utracie przyczepności układu metal-ceramika towarzyszył efekt akustyczny w postaci słyszalnego pęknięcia ceramiki oraz spadek wartości siły  $F_{fail}$ .

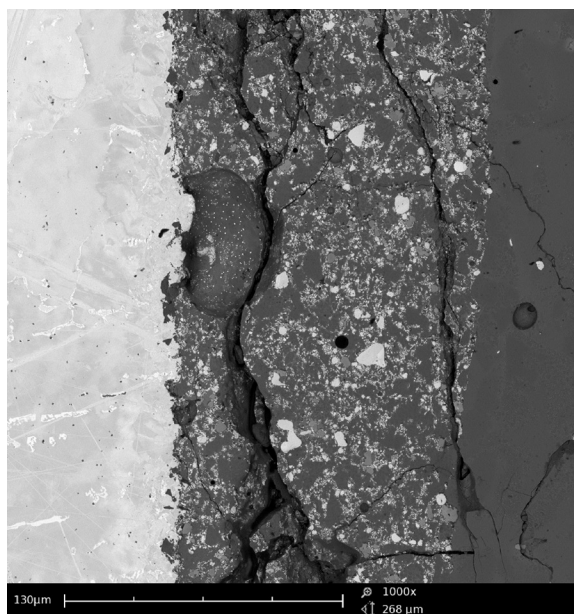
Dodatkowo na zdjęciach przełomów od strony metalowego podłoża można zaobserwować powbijane ziarna  $Al_2O_3$ , jako efekt po obróbce strumieniowo ściernej przed procesem napalania ceramiki. Autorzy prac [335,336,337] zwracają uwagę, że wprowadzone w powierzchnię metalu ziarna  $Al_2O_3$  mogą powodować niekorzystne zjawisko związane z powstawaniem pęknięć.

*Wyniki badań i dyskusja*

a)



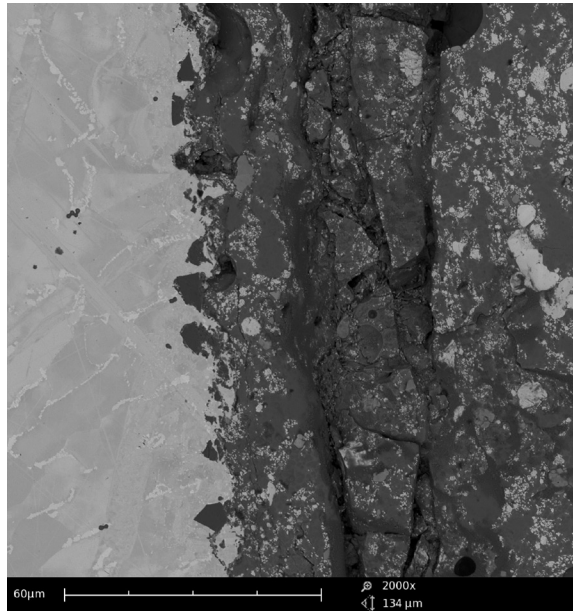
b)



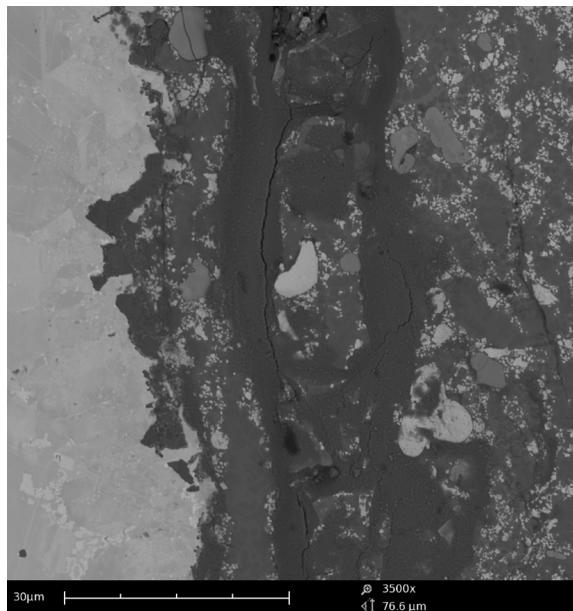
**Rys. 4.29.** *Mikroskopowy obraz SEM przekrojów układu metal-ceramika po badaniach przy-  
czepności dla odlewów C1 wykonanych ze 100% nowego fabrycznie materiału.*

## Wyniki badań i dyskusja

a)



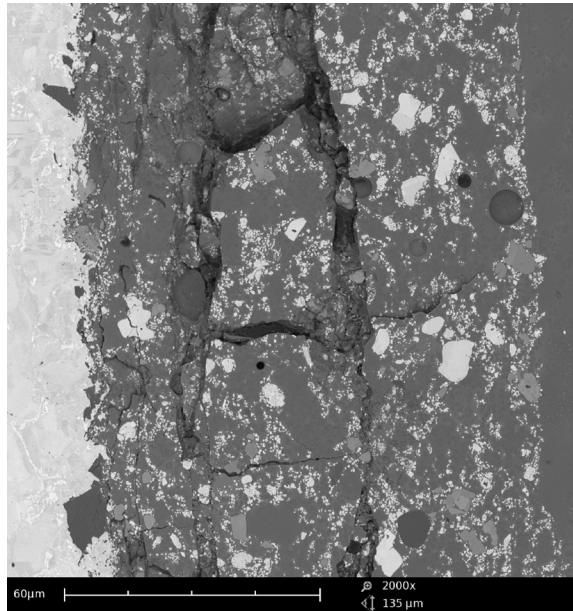
b)



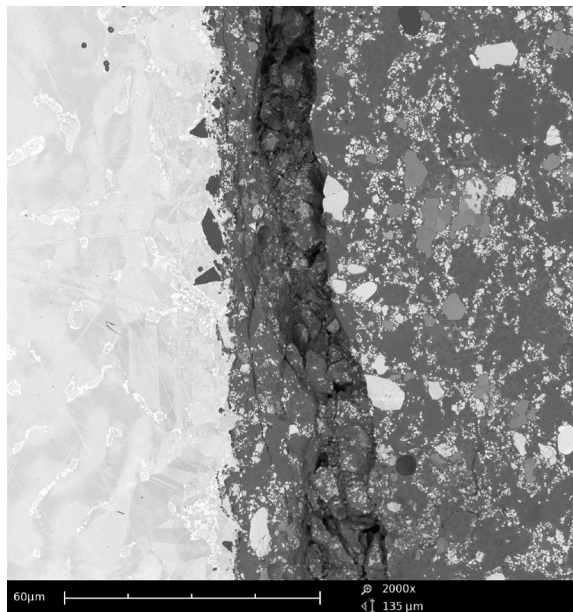
**Rys. 4.30.** Mikroskopowy obraz SEM przekrojów układu metal-ceramika po badaniach przy-  
czepności dla odlewów C2 wykonanych z 50% udziałem materiału pochodzącego z prze-  
topów wtórnych – raz przetopionego.

## Wyniki badań i dyskusja

a)



b)



**Rys. 4.31.** Mikroskopowy obraz SEM przekrojów układu metal-ceramika po badaniach przy-  
czepności dla odlewów C3 wykonanych z 50% udziałem materiału pochodzącego z prze-  
topów wtórnych – dwukrotnie przetopionego.

Podsumowując, w rozdziale tym wykazano, że dodatek 50% materiału wtórnie przetopionego powoduje niewielki wzrost stężenia procentowego węgla wraz z liczbą kolejnych przetopów stopu NiCrMo oraz różnice w składzie chemicznym Mo i Cr w stosunku do tego co deklaruje producent. Ponadto dodatek 50% ponownie przetapianego stopu powoduje zmianę składu fazowego poprzez powstawanie nowych faz międzymetalicznych. Badania zmiany składu chemicznego i fazowego dla stopów NiCrMo z udziałem 50% materiału wtórnego dwukrotnie przetopione nie były wcześniej prezentowane w literaturze i stanowią nowy wkład do badań dotyczących powtórnego wykorzystania stopów stomatologicznych.

50%-owy udział w stopie materiału z przetopów dwukrotnych powoduje istotny statystycznie wzrost makrotwardości. Zaprezentowane badania tribologiczne stopów NiCrMo z udziałem materiałów z recyklingu stanowią nowatorski wkład w tematykę materiałoznawstwa stomatologicznego. Testy tribologiczne w sztucznej ślinie wykazały średni współczynnik tarcia na poziomie  $\mu=0,197\div 0,246$ . W przypadku stopów NiCrMo zastosowanie materiałów ponownie przetapianych nie powoduje istotnych statystycznie różnic w zużyciu objętościowym. Dostępne w literaturze dane [8,27,30] dotyczące badań korozyjnych odnoszą się do stopów przetopionych w całości, brak jest natomiast danych o odporności korozyjnej stopów udziałem materiału wtórnego przygotowanego według procedur proponowanych przez autora. Zaprezentowane w tym rozdziale badania korozyjne wykazały, że zastosowanie materiałów ponownie przetapianych pogarsza odporność korozyjną stopów, ale zmiany te są nie są na tyle negatywne (potencjał mieści się w zakresie  $-300$  do  $+300$  mV) aby nie były one bezpieczne w środowisku jamy ustnej.

Natomiast weryfikacja wymagań normy ISO 9693 odnośnie trwałości układu metal-ceramika dla stopów z udziałem materiałów poprodukcyjnych wykazała, że próbki spełniają wymagania dotyczące minimalnej wytrzymałość  $\tau_b \geq 25$  MPa. Wszystkie badane grupy stopów charakteryzowały się podobną wysoką wartością średnią przyczepności. Prezentowane wyniki dla stopów NiCrMo z udziałem 50% materiału wtórnego dwukrotnie przetopionego nie były jeszcze prezentowane w dostępnych danych literaturowych z zakresu tej tematyki [19,158,370].



## 5. Podsumowanie i wnioski

W studium piśmiennictwa wykazano, że połączenie układu tytan-ceramika jest bardzo trudne ze względu na różnice w charakterze wiązań w obszarze granicznym pomiędzy porcelaną dentystyczną, a metalową powierzchnią i przysparza wiele trudności w szczególności ze względu na bardzo reaktywne zachowanie tytanu (wysoką skłonność do utleniania). Odpowiednia modyfikacja warstwy wierzchniej tytanowych biomateriałów może poprowadzić do uzyskania aparatów protetycznych o wyższej trwałości użytkowej przy zachowaniu dobrych walorów kosmetycznych.

W praktyce lepsze rezultaty w połączeniu układu metal-ceramika uzyskuje się dla stopów NiCr. Względy ekonomiczne realizowane w wielu pracowniach protetycznych przemawiają za stosowaniem materiałów użytych z wielokrotnych przetopów. Ponieważ dane w literaturze są sprzeczne co do jakości wyrobów uzyskanych ze złomu poprodukcyjnego, to istotne było sprawdzenie na ile takie wyroby są trwałe w konfrontacji z użyciem materiału tylko nowego i prac protetycznych z wykorzystaniem tytanu. W pracy zrealizowane zostały badania pod kątem zwiększenia wytrzymałości połączenia tytan-ceramika i porównane z układami NiCr-ceramika, stanowiącymi element odniesienia.

Badania prowadzone w kierunku określenia stanu powierzchni tytanowych materiałów poddanych wybranym zabiegom technologicznym, pozwoliły na charakterystykę czynników sprzyjających wyższej trwałości układów tytan-ceramika. Przeprowadzone badania mogą wskazywać na zależność połączenia ceramiki z podłożem w zależności wielkości ziarna użytego w obróbce abrazyjnej. Powierzchnie tytanu obrabiane zarówno ziarnem 110 i 250  $\mu\text{m}$  można uznać za hydrofilowe. Dla powierzchni po obróbce ziarnem 250  $\mu\text{m}$  obserwuje się niewielki (w stosunku do różnic w chropowatości) wzrost kąta zwilżania o ok. 18% (w przypadku wody) i ok. 8,2% (w przypadku dijdometanu) w porównaniu do powierzchni po piaskowaniu ziarnem 110  $\mu\text{m}$ . Nie mniej jednak w wyniku piaskowania ziarnem 250  $\mu\text{m}$  uzyskuje się większe rozwinięcie powierzchni metalu, które przełożyło się na wyższe wartości połączenia metal-ceramika w znormalizowanym teście ISO 9693, chociaż różnice nie były znacząco duże w stosunku do ponad dwukrotnie mniejszego ziarna 110  $\mu\text{m}$  z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nie stwierdzono nieciągłości strukturalnych w postaci pęcherzy na granicy faz metal-ceramika po procesie napalania porcelany. Połączenie w wyniku piaskowania, ma charakter przede wszystkim adhezyjny



### Podsumowanie i wnioski

i odbywa się na zasadzie szepiania się nierówności w wyniku wpływania ciekłej ceramiki (podczas procesu napalania) w istniejące zagłębienia metalu. Napyłona jonowo warstwa złota powoduje wzrost wartości parametrów  $Ra$ ,  $Rz$  i  $Rt$  sprzyjając mechanicznemu połączeniu ceramiki stomatologicznej. Ponadto warstwa Au charakteryzuje się większą zwilżalnością w przypadku diiodometanu i dużo większą swobodną energią powierzchniową niż powierzchnie poddane jedynie konwencjonalnej obróbce strumieniowo-ściernej korundem. Zjawisko takie powoduje, że ceramika stomatologiczna nakładana na tak zmodyfikowaną powierzchnię lepiej rozprawdza się po powierzchni i wnika w nierówności w warstwie wierzchniej (brak porów podczas procesu napalania).

Zaaplikowana technika napyłania jonowego warstwa pośrednia ze złota miała grubość ok. 2  $\mu\text{m}$ . Jony Au dyfundując w warstwę tlenkową rutylu tworzą barierę dla nadmiernego utleniania się tytanu. Dodatkowo analiza EBSD wykazała obecność faz  $\text{AuTi}$  i  $\text{AuTi}_3$ , które sprzyjają dobremu połączeniu metal-ceramika. Połączenie obróbki strumieniowo-ściernej z zastosowaniem warstwy przejściowej ze złota powoduje wzrost przyczepności porcelany do 30,09% w stosunku do podłoża, przy którym zastosowano jedynie piaskowanie przed procesem wypalania. Taki układ połączenia tytan-ceramika wytrzymuje wówczas naprężenia zginające znacznie większe niż wymagana wartość 25 MPa. Znacznie większy wzrost przyczepności uzyskuje się przy połączeniu obróbki strumieniowo-ściernej ziarnem o większym rozmiarze (uzyskując w ten sposób większe rozwinięcie powierzchni) oraz zastosowanie warstwy przejściowej ze złota. I tak zastosowanie piaskowania ziarnem 250  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  i powłoki z Au daje około 38% wzrost przyczepności w stosunku do powierzchni modyfikowanej jedynie ziarnem 110  $\mu\text{m}$  z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Zastosowanie materiałów powtórnie przetapianych (w przypadku stopu Remanium CS+) nie powoduje znaczących różnic w obserwowanym współczynniku tarcia, zużyciu oraz w adhezji porcelany.

W badaniach przetapianego stopu niklu zauważono niewielki wzrost zawartości procentowej węgla, związany z krotnością przetopień. Natomiast pozostałe składniki chemiczne stopów zmieniały się w niewielkim stopniu, że można je pominąć, poza ok. 1% spadkiem zawartości Cr w przypadku stopu o osnowie Ni z dodatkiem 50% materiału raz przetopionego. Natomiast we wszystkich przypadkach obserwowano zmiany w składzie fazowym (jakościowe i ilościowe). Zaobserwowano zmiany jakościowe związane z nowymi fazami międzymetalicznymi. Zmiany fazowe determinowały z kolei zmiany na poziomie twardości, gdzie w przypadku dodatku 50% materiału dwukrotnie przetopionego obserwowano istotnie statystyczny wzrost twardości. Dla porównania twardość Ti grade 2 jest niższa niż fabrycznie nowego stopu NiCrMo. W przypadku stopów NiCrMo umocnienie związane jest z występowaniem twardych faz międzymetalicznych, a struktura czystego technicznie tytanu to struktura jednofazowa – roztwór stały  $\alpha$ -Ti.

### *Podsumowanie i wnioski*

Stopy niklu nowe jak i z dodatkiem materiału z przetopów charakteryzują się niższym współczynnikiem tarcia i zużyciem w środowisku sztucznej śliny w odniesieniu do czystego technicznie tytanu. Wyższe zużycie i większy współczynnik tarcia w przypadku tytanu wynika z jego mniejszej twardości i większej ciągliwości. Twarde fazy międzymetaliczne w przypadku stopów NiCrMo stanowią naturalną przeszkodę dla pary tribologicznej podczas testów zużycia. Układy NiCrMo-ceramika z zastosowaniem materiału pochodzącego z przetopów wtórnych charakteryzują się również wysoką przyczepnością ceramiki, porównywalną z wartościami uzyskanymi dla stopów odlanych z fabrycznie nowych materiałów. Dodatkowo powtórnie przetapiane stopy NiCrMo w połączeniu z ceramiką nadal charakteryzują się wysoką przyczepnością przewyższającą układy tytan-ceramika.

W przypadku stopów NiCrMo z udziałem materiałów wtórnie przetopionych obserwuje się spadek odporności na korozję w porównaniu do stopów fabrycznie nowych, ale odporność korozyjna nadal pozostaje na wysokim poziomie i stopy takie mogą być z powodzeniem stosowane w jamie ustnej potencjalnego pacjenta. Niemniej jednak pod względem odporności na korozję, właściwości elektrochemiczne tytanu wypadają zdecydowanie korzystniej, szybciej ulegają pasywacji w środowisku sztucznej śliny oraz gęstość prądu korozji ma znacznie niższą wartość niż w przypadkach stopów NiCrMo.

Otrzymane wyniki przyczepności ceramiki do tytanowego podłoża z warstwą przejściową Au stanowią 73÷77% wytrzymałości zarejestrowanej dla podłoża o osnowie niklu. Pomimo tego, iż użycie autorskiego sposobu modyfikacji powierzchni tytanu (zgłoszenie patentowe [411]) skutkuje wzrostem wytrzymałości połączenia tytan-ceramika, to jednak przyczepność ceramiki do niklowego podłoża w przypadku stopu Rermanium CS+ jest wyższa. Przy czym procentowa wartość odniesienia dotycząca wytrzymałości  $\tau_b$  może mieć inny wymiar jeśli porównamy otrzymane wyniki dla układu tytan-warstwa przejściowa Au-ceramika z danymi prezentowanymi w literaturze [1,315]. Biorąc pod uwagę wyniki uzyskane przez Yilmaz'a i Dinçer'a [1] (dla stopu Rermanium CS) lub Özcan'a i Uysal'a [315] (dla stopu Heranium NA) można wykazać, że proponowane przez autora monografii rozwiązanie z użyciem warstwy złota na tytanowym podłożu stanowi odpowiednio 82% i 99% wytrzymałości połączenia NiCr-ceramika. Uzyskany w ten sposób wzrost przyczepności układu tytan-ceramika pozwala zbliżyć się do wartości osiągniętych dla stopów NiCr. W przypadku tytanowego podłoża tak zastosowane rozwiązanie z użyciem warstwy złota pozwala oczekiwać, że licowane ceramiką aparaty protetyczne wykonane z użyciem tej technologii będą charakteryzowały się wysoką trwałością przy uwzględnieniu dużej biogodności. Przede wszystkim mogą stanowić alternatywę dla pacjentów uczulonych na nikiel.

Powyższe rezultaty są w pełni satysfakcjonujące, a propozycja modyfikacji powierzchni tytanu metalem szlachetnym o sprawdzonym oddziaływaniu z ludzkim organizmem jest sensowna. W wyniku realizacji celów badawczych poszerzone

zostały podstawy naukowe o opracowany model zjawisk zachodzących podczas optymalizacji procedury projektowania i wytwarzania uzupełnień metalowo-ceramicznych. Pozytywne wyniki opracowanej technologii połączenia porcelany z tytanem za pośrednictwem warstwy złota dostosowanej do warunków laboratoryjnych będą mogły znaleźć praktyczne zastosowanie w pracowniach protetycznych przy wykonywaniu konstrukcji metalowo-ceramicznych.

Elementy protetyczne w jamie ustnej narażone są na duże siły występujące podczas żucia. Bardzo ważnym czynnikiem jest wówczas, aby elementy konstrukcji protetycznych miały odpowiednią trwałość mechaniczną oraz odpowiednie walory użyteczne i kosmetyczne. Dlatego też założony cel badawczy wskazuje na słuszność przyjętego rozwiązania problemu niedostatecznie wytrzymałego połączenia układu tytan-ceramika.

W oparciu o wyniki badań własnych i przeprowadzoną analizę danych literaturowych można sformułować następujące wnioski:

1. Metoda napyłania jonowego warstw ze złota stanowi właściwy sposób nakładania cienkich przyczepnych powłok pośrednich na dentystycznych wyrobach tytanowych licowanych trwale ceramiką.
2. Warstwa Au napyłona na tytanowe podłoże powoduje wzrost parametrów chropowatości, poprawia zwilżalność powierzchni, na którą nakłada się ceramikę stomatologiczną i zwiększa swobodną energię powierzchniową dzięki czemu otrzymuje się większą przyczepność do ceramiki stomatologicznej.
3. Odpowiednio dobrane parametry napyłania jonowego do odpowiednio ukształtowanego podłoża tytanowego powodują powstawanie faz AuTi i AuTi<sub>3</sub>, które stanowią barierę dla nadmiernego utleniania się tytanu, co z kolei zwiększa adhezję całej warstwy ceramicznej do podłoża metalicznego i jej wytrzymałość mechaniczną.
4. Zastosowanie warstw pośrednich ze złota pomiędzy tytanem a porcelaną dentystyczną powoduje wzrost wytrzymałości połączenia od 15 do 30% w porównaniu do metalu bazowego poddanego jedynie konwencjonalnej obróbce – piaskowania. Ponadto zastosowanie piaskowania ziarnem 250  $\mu\text{m}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i powłoki z Au daje ok. 38% wzrost przyczepności w stosunku do powierzchni modyfikowanej jedynie ziarnem 110  $\mu\text{m}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
5. Wytwarzanie warstw pośrednich Au metodą napyłania jonowego pozwala uzyskać nową generację trwałych biomateriałów tytanowych licowanych porcelaną o ściśle określonej mikrostrukturze, składzie chemicznym i fazowym, topografii powierzchni, stanowiąc nowoczesną technologię z zakresu inżynierii materiałowej.
6. Zastosowanie dodatku materiału z wielokrotnych przetopów do stopu NiCrMo skutkuje następującymi zmianami:
  - a. Dodatek 50% materiału wtórnie przetopionego powoduje niewielki wzrost stężenia % C wraz z liczbą przetopów NiCrMo.

### *Podsumowanie i wnioski*

- b. Dodatek 50% ponownie przetapianego stopu NiCrMo powoduje zmianę składu fazowego, przyczyniając się do powstawania nowych faz międzymetalicznych.
  - c. Dodatek 50% materiału dwukrotnie przetopionego powoduje istotnie statystyczny wzrost twardości stopu NiCrMo.
  - d. Testy badań tribologicznych w sztucznej ślinie wykazały średni współczynnik tarcia na poziomie  $\mu=0,197\div 0,246$  dla stopów NiCrMo i jest on na podobnym poziomie odpowiednio dla wszystkich badanych grup.
  - e. W przypadku stopów NiCrMo, zastosowanie materiałów ponownie przetapianych nie powoduje istotnych statystycznie różnic w zużyciu podczas testów tribologicznych.
  - f. Zastosowanie materiałów ponownie przetapianych pogarsza odporność korozyjną stopów, ale zmiany te nie są na tyle determinujące właściwości stopów, aby nie spełniały one swoich właściwości użytkowych w jamie ustnej, tzn. otrzymane dla tych stopów parametry elektrochemiczne świadczą także o dobrej odporności korozyjnej (potencjał mieści się w zakresie  $-300$  do  $+300$  mV) w środowisku sztucznej śliny.
  - g. Nie zauważono pogorszenia przyczepności układu metal-ceramika dla stopów NiCrMo z udziałem materiału powtórnie przetopionego, a otrzymane wyniki utrzymują się na stałym, wysokim poziomie spełniając wymagania normy ISO 9693.
7. Uzyskana przyczepność ceramiki dla modyfikowanej złotem powierzchni tytanu stanowi ok.  $73\div 77\%$  wytrzymałości układu metal-ceramika w odniesieniu do badanych stopów NiCrMo i ok.  $82\div 99\%$  w stosunku danych literaturowych zamieszczonych dla innych stopów o osnowie niklu.

**Proponowany przez Autora sposób poprawy przyczepności porcelany do tytanowego podłoża w wyniku wytworzenia warstwy pośredniej ze złota, spełnia wymagania jakościowe stawiane biomateriałom stomatologicznym umożliwiając podniesienie ich jakości, trwałości oraz wytrzymałości i może być stosowany w protetyce stomatologicznej. Dodatkowo może stanowić bardzo dobrą alternatywę dla pacjentów uczulonych na nikiel, a chcących posiadać biozgodne i również trwałe aparaty protetyczne licowane ceramiką. Ponadto na podstawie badań własnych stwierdzono, że można uzyskać trwałe materiały wykorzystywane do produkcji aparatów protetycznych, w których co najmniej 50% materiału stanowi materiał fabrycznie nowy, a pozostała część stopu może pochodzić z jednokrotnych lub dwukrotnych przetopień. W niniejszym opracowaniu przebadano stopy z dodatkiem 50% materiału z przetopu tylko do poziomu drugiej generacji. Dlatego też, autor sugeruje przetapianie dodatku stopu do poziomu określonej liczby generacji oraz zbadanie wpływu większego poziomu krotności przetopów na właściwości stopu. Wykorzystanie procedury przetapiania**

może obniżyć koszty odlewów NiCrMo, a przeprowadzone testy wskazują, że może być bezpieczne w stomatologii. **Uzyskane przez autora stopy z dodatkiem materiałów z ponownych przetopów spełniają wymagania jakościowe stawiane materiałom do produkcji aparatów protetycznych odnośnie ich jakości i trwałości, dlatego też mogą być stosowane w laboratoriach protetycznych.**

W świetle przedstawionych wniosków, biorąc pod uwagę sformułowaną tezę badawczą, wydaje się uzasadnionym stwierdzenie, że cel pracy został osiągnięty, a postawiona teza udowodniona.

Przeprowadzone badania wzbogacają istniejący stan wiedzy w dziedzinie zaawansowanych tytanowych biomateriałów stomatologicznych oraz stosowanych procedur przetapiania w laboratoriach protetycznych, włączając opis zjawisk mikrostrukturalnych, właściwości tribologicznych, mechanicznych i elektrochemicznych w warunkach *in vitro*. Wyniki eksperymentalne stanowią istotne uzupełnienie wiedzy z zakresu układów stomatologicznych metal-ceramika. Uzyskane wyniki w zakresie tytanowych biomateriałów licowanych ceramiką wskazują na potrzebę kontynuacji badań w kierunku poznawczym jak i użytkowym. Dość obiecujące wyniki dają duże prawdopodobieństwo powodzenia takich badań klinicznych.

## Literatura

1. H. Yilmaz, C. Dinçer, *Comparison of the bond compatibility of titanium and an NiCr alloy to dental porcelain*, Journal of Dentistry, 27, 1999, 215-222.
2. S. Atsü, S. Berksun, *Bond strength of three porcelains to two forms of titanium using two firing atmospheres*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 84, 2000, 567-574.
3. L. Pröbster, U. Maiwald, H. Weber, *Three-point bending strength of ceramics fused to cast titanium*. European Journal of Oral Sciences, 104, 1996, 313-319.
4. N. Suansuwan, M.V. Swain, *New approach for evaluating metal-porcelain interfacial bonding*, The International Journal of Prosthodontics, 12, 1999, 547-552.
5. S. Virtanen, I. Milošev, E. Gomez-Barrena, R. Trebše, J. Salo, Y.T. Konttinen, *Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions*, Acta Biomaterialia, 4, 2008, 468-476.
6. G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam, *Biomedical implants: corrosion and its prevention – a review*, Recent Patents on Corrosion Science, 2, 2010, 40-54.
7. A.P. Davies, A. Sood, A.C. Lewis, R. Newson, I.D. Learmonth, C.P. Case, *Metal-specific differences in levels of DNA damage caused by synovial fluid recovered at revision arthroplasty*. Journal of Bone Joint Surgery (British edition), 87-B, 2005, 1439-1444.
8. L. Klimek, R. Pierzynka, T. Błaszczuk, B. Burnat, H. Scholl, S. Marciniak, *The effect of recasting on corrosion of DUCINOX prosthetic alloy*. Archives of Foundry Engineering, 9, 2009, 67-70.
9. G. Kansu, A.K. Aydin, *Evaluation of the biocompatibility of various dental alloys: Part 1 – Toxic potentials*. European Journal of Prosthodontics and Restorative Dentistry, 4, 1996, 129-136.
10. M. Adachi, J.R. Mackert, E.E. Parry, C.W. Fairhurst, *Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6Al-4V alloy*. Journal of Prosthetic Dentistry, 69, 1990, 1230-1235.

## Literatura

11. M. Gołębiowski, A. Sobczyk-Guzenda, W. Szymański, L. Klimek, *Wpływ parametrów obróbki strumieniowo-ściernej powierzchni tytanu na kąt zwilżania i swobodną energię powierzchniową*. Inżynieria Materiałowa, 4, 2010, 978-980.
12. M.J. Reyes, Y. Oshida, C.J. Andres, T. Barco, S. Hovijitra, D. Brown, *Titanium–porcelain system. Part III: effects of surface modification on bond strengths*. Bio-Medical Materials Engineering, 11, 2001, 117-136.
13. M. Walter, K. Böning, P. Reppel, *Clinical Performance of machined titanium restorations*. Journal of Dentistry, 22, 1994, 346-348.
14. J. Żmudzki, *Uwarunkowania materiałowe wydolności czynnościowej całkowitych osiadających protez zębowych*. Open Access Library, Vol. 4 (10), Gliwice, 2012.
15. M.J. Tholey, J.N. Waddell, M.V. Swain, *Influence of the bonder on the adhesion of porcelain to machined titanium as determined by the strain energy release rate*. Dental Materials, 23, 2007, 822-828.
16. N. Suansuwan, M.V. Swain, *Adhesion of porcelain to titanium and a titanium alloy*. Journal of Dentistry, 31, 2003, 509-518.
17. M. Walczak, K. Drozd, *Effects of intermediate gold layer on bond strength of dental porcelain to titanium*. Current Issues in Pharmacy and Medical Sciences, 26, 2013, 167-170.
18. M. Okazaki, X. Wang, M.S. Toguchi, M. Taira, J. Takahashi, C. Müuo, Y. Hino, *Improvement of bond strength in metal–ceramic systems using a gold intermediate layer*. Dental Materials Journal, 17, 1998, 163-173.
19. Y. Ucar, Z. Aksahin, C. Kurtoglu, *Metal ceramic bond after multiple castings of base metal alloy*. Journal of Prosthetic Dentistry, 102, 2009, 165-171.
20. G. Chladek, *Materiały nanokompozytowe ulepszone nanosrebrem na długoczasowe miękkie podścielenia protez stomatologicznych*. Open Access Library, Vol. 3 (9), Gliwice, 2012.
21. K. Beer, M. Walczak, B. Surowska, J. Borowicz, *Wpływ powtórnego przetapiania na właściwości mechaniczne i mikrostrukturę odlewniczego stopu kobaltu*. Inżynieria Materiałowa, 5, 2012, 473-476.
22. M. Walczak, K. Beer, B. Surowska, J. Borowicz, *The issue of using remelted CoCrMo alloys in dental prosthetics*. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 12, 2012, 171-177.
23. G. Milewski, *Wytrzymałościowe aspekty interakcji biomechanicznej tkanka twarda – implant w stomatologii*. Zeszyty Naukowe Politechniki Krakowskiej, seria Mechanika, Nr 89, Kraków, 2002.
24. W. Chladek, *Biomechanika inżynierska narządu żucia. Zagadnienia wybrane*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2008.
25. M. Walczak, Ł. Różycki, *Analiza naprężeń w twardych tkankach zębów na przykładzie dolnego siekacza z wykorzystaniem metody MES*. Postępy Nauki i Techniki, 11, 2011, 107-114.

### Literatura

26. R. Strietzel, *Ponowne odlewanie stopów dentystycznych*. Dental Labor, 4, 2000, 3-6.
27. E. Khamis, M. Seddik. *Corrosion evaluation of recasting non-precious dental alloys*. International Dental Journal, 45, 1995, 209-217.
28. M. Walczak, K. Drozd, *Effects of recasting of CoCrMoW dental alloy on its microstructure and corrosion resistance*. Current Issues in Pharmacy and Medical Sciences, 26, 2013, 425-429.
29. S. Ozdemir, A. Arikan, *Effects of recasting on the amount of corrosion products released from two Ni-Cr base metal alloys*. European Journal of Prosthodontics and Restorative Dentistry, 6, 1998, 149-153.
30. M.A. Ameer, E. Khamis, M. Al-Motlaq, *Electrochemical behaviour of recasting Ni-Cr and Co-Cr non-precious dental alloys*. Corrosion Science, 46, 2004, 2825-2836.
31. R. Pierzynka, S. Marciniak, L. Klimek, *Wpływ liczby przetopień na właściwości mechaniczne stopu DUCINOX*. Nowoczesny Technik Dentystyczny, 2, 2010, 22-24.
32. B. Surowska, *Biomateriały metalowe oraz połączenia metal-ceramika w zastosowaniach stomatologicznych*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin, 2009.
33. M. Niinomi, *Mechanical properties of biomedical titanium alloys*. Materials Science and Engineering: A, 243, 1998, 231-236.
34. J. R. Dąbrowski, *Biomateriały dla endoprotezoplastyki stawów*. Inżynieria Biomateriałów, 22, 2002, 3-11.
35. M. Semlitsch, *Classic and new titanium alloys for production of artificial hip joints*. Titan, 2, 1986, 721-740.
36. U. Zwicker, *Metallkundliche Untersuchungen an der Implantatlegierung TiAl5Fe2,5*. Zeitschrift für Metallkunde, 77, 1986, 714-720.
37. K. Wang, *The use of titanium for medical applications in the USA*. Materials Science and Engineering: A, 213, 1996, 134-137.
38. O. Okuno, *Titanium Alloys in Dentistry*. Journal of Japanese Society Biomaterials, 14, 1996, 267-273.
39. M. Niinomi, T. Akahori, T. Takeuchi, S. Katsura, H. Fukui, H. Toda, *Mechanical properties and cytotoxicity of new beta type titanium alloy with low melting points for dental applications*. Materials Science and Engineering C, 25, 2005, 417-425.
40. N.T.C. Oliveira, A.C. Guastaldi, *Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications*. Acta Biomaterialia, 5, 2009, 399-405.
41. M. Kikuchi, M. Takahashi, O. Okuno, *Mechanical properties and grindability of dental cast Ti-Nb alloys*. Dental Materials Journal, 23, 2003, 328-342.
42. D. Mareci, R. Chelariu, D.-M. Gordin, G. Ungureanu, T. Gloriant, *Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications*. Acta Biomaterialia, 5, 2009 3625-3639.



### Literatura

43. W.F. Ho, C.H. Cheng, W.K. Chen, S.C. Wu, H.C. Lin, H.C. Hsu, *Evaluation of low-fusing porcelain bonded to dental cast Ti-Zr alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 471, 2009, 185-189.
44. Z. Cai, M. Koike, H. Sato, M. Brezner, Q. Guo, M. Komatsu, O. Okuno, T. Okabe, *Electrochemical characterization of cast Ti-Hf binary alloys*. Acta Biomaterialia, 1 2005, 353-356.
45. H.C. Hsu, S.C. Wu, Y. Sheng, W.F. Ho, *Mechanical properties and deformation behavior of as-cast Ti-Sn alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 479, 2009, 390-394.
46. M. Nakagawa, Y. Matono, S. Matsuya, K. Udoh, K. Ishisawa, *The effect of Pt and Pd alloying additions on the corrosion behavior of titanium in fluoride-containing environments*. Biomaterials, 26, 2005, 2239-2246.
47. M. Kikuchi, M. Takahashi, O. Okuno, *Elastic moduli of cast Ti-Au, Ti-Ag, and Ti-Cu alloys*. Dental Materials, 2006; 22, 641-646.
48. B.B. Zhang, Y.F. Zheng, Y. Liu, *Effect of Ag on the corrosion behavior of Ti-Ag alloys in artificial saliva solutions*. Dental Materials, 25, 2009, 672-677.
49. W.R. Osorio, A. Cremasco, P.N. Andrade, A. Garcia, R. Caram, *Electrochemical behavior of centrifuged cast and heat treated Ti-Cu alloys for medical applications*. Electrochimica Acta, 55, 2010, 759-770.
50. S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, K. Asami, Y. Oda, *Corrosion mechanism of Ti-Cr alloys in solution containing fluoride*. Dental Materials, 25, 2009, 467-472.
51. W.-J. Lin, B.-L. Wang, K.-J. Qiu, F.-Y. Zhou, L. Li, J.-P. Lin, Y.-B. Wang, Y.-F. Zheng, *Ti-Ge binary alloy system developed as potential dental materials*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 100B, 2012, 2239-2250.
52. C. Ohkubo, I. Shimura, T. Aoki, S. Hanatani, T. Hosoi, M. Hattori, Y. Oda, T. Okabe. *Wear resistance of experimental Ti-Cu alloys*. Biomaterials, 24, 2003, 3377-3381.
53. K.T. Oh, H.M. Shim, K.N. Kim. *Properties of titanium-silver alloy for dental application*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 74, 2005, 649-658.
54. W.F. Ho, *A comparison of tensile properties and corrosion behavior of cast Ti-7.5Mo with c.p. Ti, Ti-15Mo and Ti-6Al-4V alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 464, 2008, 580-583.
55. M. Takahashi, M. Kikuchi, Y. Takada, O. Okuno, *Mechanical properties and microstructures of dental cast Ti-Ag and Ti-Cu alloys*. Dental Materials Journal, 21, 2002, 270-280.
56. Y.-L. Zhou, M. Niinomi. *Ti-25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti-Ta alloys for biomedical applications*. Materials Science and Engineering: C, 29, 2009, 1061-1065.

### Literatura

57. Y.-L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori. *Changes in mechanical properties of Ti alloys in relation to alloying additions of Ta and Hf*. Materials Science and Engineering: A, 483-484, 2008, 153-156.
58. M. Kikuchi, Y. Takada, S. Kiyosue, M. Yoda, M. Woldu, Z. Cai, O. Okuno, T. Okabe, *Mechanical properties and microstructures of cast Ti-Cu alloys*. Dental Materials, 19, 2003, 174-181.
59. E. Papazoglou, Q. Wu, W.A. Brantley, J.C. Mitchell, G. Meyrick, *Comparison of mechanical properties for equiaxed fine-grained and dendritic high-palladium alloys*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 11, 2000, 601-608.
60. E. Kobayashi, T. J. Wang, H. Doi, T. Yoneyama, H. Hamanaka, *Mechanical properties and corrosion resistance of Ti-6Al-7Nb alloy dental castings*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 9, 1998, 567-574.
61. M. Niinomi, *Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical application*. Journal of the Mechanical Behavior Biomedical Materials, 1, 2008, 30-42.
62. N. Poondla, T.S. Srivatsan, A. Patnaik, M. Petraroli, *A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and Ti-6Al-4V*. Journal of Alloys and Compounds, 486, 2009, 162-167.
63. Y. Liu, Z. Wang, B. Gao, X. Zhao, X. Lin, J. Wu, *Evaluation of mechanical properties and porcelain bonded strength of nickel-chromium dental alloy fabricated by laser rapid forming*. Lasers in Medical Science, 25, 2010, 799-804.
64. S. Porojan, L. Sandu, F. Topala, C.M. Bortun, *Optimization of processing parameters involved in dissimilar welding of dental alloys*. International Poster Journal of Dentistry and Oral Medicine, 11, 2009, Poster 461.
65. G. Oilo, N.R. Gjerdet, *Dental casting alloys with a low content of noble metals: Physical properties*. Acta Odontologica Scandinavica, 41, 1983, 111-116.
66. M. Ohta, T. Shiraishi, M. Nakagawa, S. Matsuya, *Dental gold alloys with age-hardenability at intraoral temperature*. Journal of Materials Science, 29, 1994, 2083-2086.
67. M. Anderson, B. Bergmann, C. Bessing, G. Ericson, P. Lundquist, H. Nilson, *Clinical results with titanium crowns fabricated with machine duplication and spark erosion*. Acta Odontologica Scandinavica, 47, 1989, 279-286.
68. R. Orlicki, B. Kłaptocz, *Tytan i jego stopy – właściwości, zastosowanie w stomatologii oraz sposoby przetwarzania*. Inżynieria Stomatologiczna. Biomateriały, 1, 2003, 3-8.
69. K.W. Boening, M.H. Walter, P.D. Reppel, *Non-cast titanium restorations in fixed prosthodontics*. Journal of Oral Rehabilitation, 19, 1992, 281-287.
70. P. Deptuła, M. Grądzka-Dahlke, J.R. Dąbrowski, *Badania stopów tytanu wzbogaconych w fazę beta otrzymanych metodą metalurgii proszków*. Inżynieria Materiałów, 5, 2009, 455-457.

### Literatura

71. M. Grądzka-Dahlke, P. Deptuła, J.R. Dąbrowski, *Usage of the powder metallurgy method for fabrication of titanium implant alloy*. Journal of Vibroengineering, 9, 2007, 100-105.
72. T. Okabe, C. Ohkubo, I. Watanabe, O. Okuno, Y. Takada, *The present status of dental titanium casting*. JOM -Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 50, 1998, 24-29.
73. H. Shimizu, T. Habu, Y. Takada, K. Watanabe, O. Okuno, T. Okabe, *Mold filling of titanium alloys in two different wedge-shaped molds*. Biomaterials, 23, 2002, 2275-2281.
74. F. Smeacetto, M. Salvo, M. Ferraris, *Protective coatings for induction casting of titanium*. Surface and Coatings Technology, 201, 2007, 9541-9548.
75. A.M. Ferenczi, B. Demri, M. Moritz, D. Muster, *Casted titanium for dental applications: an XPS and SEM*. Biomaterials, 19, 1998, 1513-1515.
76. I. Watanabe, J.H. Watkins, H. Nakajima, M. Atsuta, T. Okabe, *Effect of pressure difference on the quality of titanium casting*. Journal of Dental Research, 76, 1997, 773-779.
77. X.P. Luo, T.W. Guo, Y.G. Ou, Q. Liu, *Titanium casting into phosphate bonded investment with zirconite*. Dental Materials, 18, 2002, 512-515.
78. R.C. Atwood, P.D. Lee, R.V. Curtis, *Modeling the surface contamination of dental titanium investment castings*. Dental Materials, 21, 2005, 178-186.
79. S.-Y. Sung, Y.-J. Kim, *Alpha-case formation mechanism on titanium investment castings*. Materials Science Engineering: A, 405, 2005, 173-177.
80. J. Setz, H. Schwickerath, *Aspekty materiałoznawstwa*. w: B. Koecka i in.: *Protetyka stomatologiczna. Korony i mosty*. Tłumaczenie T. Maślanka. Wyd. Medyczne Urban & Partner, Wrocław, 2000.
81. M. Koike, Z. Cai, H. Fujii, M. Brezner, T. Okabe, *Corrosion behavior of cast titanium with reduced surface reaction layer made by a face-coating method*. Biomaterials, 24, 2003, 4541-4549.
82. M.L. Baucchio, *Technical note 9: descaling and special surface treatments*. in: R. Boyer, G. Welsch, E.W. Collings, *Materials Properties Handbook, Titanium Alloys*, Materials Park, ASM International, Ohio, 1994.
83. Jr. M.J. Donachie, *Titanium, A technical guide*. Metals Park, ASM International, Ohio, 1988.
84. Z. Cai, N. Bunce, M. Nunn, T. Okabe, *Porcelain adherence to dental cast CP titanium effects of surface modifications*. Biomaterials, 22, 2001, 979-986.
85. K. Päßler, E. Mann, *Der dentale Titanguß – Grundlagen, Technologie und werkstoffkundliche Bewertung*. Quintessenz Zahntechnik, 17, 1991, 717-726.
86. R.A. Horton, *Method of casting a reactive metal against a surface formed from an improved slurry containing yttria*. US Patent, US5221336 A, 1990.
87. S. Zinelis, *Effect of pressure of helium, argon, krypton, and xenon on the porosity, microstructure, and mechanical properties of commercially pure titanium castings*. Journal of Prosthetic Dentistry, 84, 2000, 675-682.

### Literatura

88. R.F. Waldemarin, S. Crosara, O. Zaniquelli, O.L. Bezzon, *Effects of the dilution of the Rematitan Plus liquid on the dimensions of an inlay MOD*. Pesquisa Odontológica Brasileira, 14, 2000, 283-286.
89. K. Tajima, H. Kakigawa, Y. Kozono, I. Hayashi, *Efficacy of gas purging for titanium casting*. Dental Materials Journal, 13, 1994, 206-213.
90. M. Koike, C. Ohkubo, H. Sato, H. Fujii, T. Okabe, *Evaluation of cast Ti-Fe-O-N alloys for dental applications*. Materials Science Engineering: C, 25, 2005, 349-356.
91. M. Péraire, J. Martinez-Gomis, J.M. Anglada, J. Bizar, J. Salsench, F.J. Gil, *Effects of recasting on the chemical composition, microstructure, microhardness, and ion release of 3 dental casting alloys and titanium*. The International Journal of Prosthodontics, 20, 2007, 286-288.
92. J. Bauer, S. Cella, M.M. Pinto, J.F. Costa, A. Reis, A.D. Loguercio, *The use of recycled metal in dentistry: Evaluation of mechanical properties of titanium waste recasting*. Resources, Conservation and Recycling, 54, 2010, 1312-1316.
93. D.R. Nelson, J.F. Palik, H.F. Morris, M.C. Comella, *Recasting a nickel-chromium alloy*. Journal of Prosthetic Dentistry, 55, 1986, 122-127.
94. M.H. Reisbick, W.A. Brantley, *Mechanical property and microstructural variations for recast low-gold alloy*. The International Journal Prosthodontics, 8, 1995, 346-350.
95. E. Papazoglou, W.A. Brantley, W.M. Johnston, A.B. Carr, *Effects of dental laboratory processing variables and in vitro testing medium on the porcelain adherence of high-palladium casting alloys*. Journal of Prosthetic Dentistry, 79, 1998, 514-519.
96. M.B. Lopes, S. Consani, M.A. Sinhoreti, L. Correr-Sobrinho, *Influence of recasting palladium-silver alloy on the fit of crowns with different marginal configurations*. Journal of Prosthetic Dentistry, 94, 2005, 430-434.
97. T. Papadopoulos, S. Zinelis, M. Vardavoulias, *A metallurgical study of the contamination zone at the surface of dental Ti castings, due to the phosphate-bonded investment material: the protection efficacy of a ceramic coating*. Journal of Material Science, 34, 1999, 3639-3646.
98. A. Menand, A. Huguet, A. Nérac-Partaix. *Interstitial solubility in  $\gamma$  and  $\alpha_2$  phases of TiAl-based alloys*. Acta Materialia, 44, 1996, 4729-4737.
99. R.R.Wang, A. Fenton, *Titanium for prosthodontic applications: a review of the literature*. Quintessence International, 27, 1996, 401-408.
100. T. Aoki, I.C.I. Okafor, I. Watanabe, M. Hattori, Y. Oda, T. Okabe, *Mechanical properties of cast Ti-6Al-4V-XCu alloys*. Journal of Oral Rehabilitation, 31, 2004, 1109-1114.
101. Y. Guilin, L. Nan, L. Yousheng, W. Yining, *The effects of different types of investments on the alpha-case layer of titanium casting*. Journal of Prosthetic Dentistry, 97, 2007, 157-164.

### Literatura

102. J. Bauer, S. Cella, M.M. Pinto, A. Reis, A. Loguercio, *Effects of recasting titanium for ceramo-metal dental prostheses on the mechanical properties, microstructure and fracture mode*. Dental Materials, 26 (e149), 2010, 51.
103. I. Mosleh, F. Abdul-Gabbar, A. Farghaly, *Castability evaluation and effect of recasting of ceramo-metal alloys*. Egyptian Dental Journal, 41, 1995, 1357-1362.
104. A.A. Al-Nazzawi, K.A. Al-Wazzan, *Effect of recasting Ti-6Al-4V alloy on the internal and marginal accuracy of complete cast crown*. Pakistan Oral & Dental Journal, 25, 2005, 217-222.
105. R. R. Wang, *Controlling coloration for titanium restorations*, The Journal of Prosthetic Dentistry, 74, 1995, 206-208.
106. Yates & Bird Co. *Gold Plater instructions*. Yates & Bird Co, Chicago, 1992.
107. D.F. Williams, *Biocompatibility of clinical implant material*. CRC Press Inc, Boca Raton, 1981.
108. W. O'Brien, *Dental materials: properties and selection*. Quintessence Publishing Company Inc, Chicago, 1989.
109. R.R. Wang, A.M. Boyle, *A simple method for inspection of porosity in titanium castings*. Journal of Prosthetic Dentistry, 70, 1993, 275-276.
110. R.R. Wang, K.J. Pillai, *In vitro backscattering from implant materials during radiotherapy* [Abstract]. Journal of Dental Research, 73, 1994, 330.
111. W.F. Grangon, J.H. Gundiff, *Dose enhancement from backscattered radiation at tissue-metal interfaces irradiated with high energy electrons*. British Journal of Radiology, 53, 1980, 466-470.
112. M.S. Murthy, A.R. Lakshaman, *Dose enhancement due to backscattered secondary electrons at the interface of two media*. Radiation Research, 67, 1976, 215-222.
113. C. Livaditis, D.L. Tate, *Gold-plating etched-metal surfaces of resin-bonded retainers*. Journal of Prosthetic Dentistry, 59, 1988, 153-158.
114. J. F. Clayson, *Gold-plating of palladium-silver ceramic alloys*. Quintessence of Dental Technology, 5, 1981, 53-55.
115. K.F. Leinfelder, *An evaluation of casting alloys used for restorative procedures*. Journal of the American Dental Association, 128, 1997, 37-45.
116. Ch.M. Wylie, R.M. Shelton, G.J.P. Fleming, A.J. Davenport, *Corrosion of nickel-based dental casting alloys*. Dental Materials, 22, 2007, 714-723.
117. J.W. McLean, *The science and art of dental ceramics. The nature of dental ceramics and their clinical use*, Vol. 1, Quintessence Publishing, Chicago, 1979.
118. H. Leda, *Materiały inżynierskie w zastosowaniach biomedycznych*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2012.
119. O.L. Bezzon, M.G. de Mattos, R.F. Ribeiro, J.M. Rollo, *Effect of beryllium on the castability and resistance of ceramometal bonds in nickel-chromium alloys*. Journal of Prosthetic Dentistry, 80, 1998, 570-574.

### Literatura

120. G.R. Baran, *The metallurgy of Ni-Cr alloys for fixed prosthodontics*. Journal of Prosthetic Dentistry, 50, 1983, 639-650.
121. J.R.O. Bauer, A.D. Loguercio, A. Reis, L.E.R. Filho, *Microhardness of Ni-Cr alloys under different casting conditions*. Brazilian Oral Research, 20, 2006, 40-46.
122. H.H. Huang, *Effect of chemical composition on the corrosion behavior of Ni-Cr-Mo dental casting alloys*. Journal of Biomedical Materials Research, 60, 2002, 458-465.
123. H.H. Huang, M.C. Lin, T.H. Lee, H.W. Yang, F.L. Chen, S.C. Wu, C.C. Hsu, *Effect of chemical composition of Ni-Cr dental casting alloys on the bonding characterization between porcelain and metal*. Journal Oral Rehabilitation, 32, 2005, 206-212.
124. G. Baran, *Casting effects on carbon contents of Ni alloys*, [Abstract 413]. Journal of Dental Research, 58, 1979, 196.
125. G. Engstrom, H. Fredriksson, L. Wictorin, *Absorption of gas in dental gold alloys during melting*. Journal of Oral Rehabilitation, 9, 1982, 35-44.
126. E. Strandman, *The influence of carbon content on the mechanical properties in a cast dental Co-Cr alloy*. Odontologisk Revy, 27, 1976, 273-286.
127. K. Tajima, H. Kakigawa, Y. Kozono, I. Hayashi, *Oxygen and nitrogen uptake in dental Ni-Cr alloy castings by several melting methods*. Dental Materials Journal 3, 1984, 262-271.
128. B. Piekarski, *Effect of Nb and Ti additions on microstructure, and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels*. Materials Characterization, 47, 2001, 181-186.
129. A.J. Lewis, *The effect of variation in the technique of fusion on the development of internal porosity in cast structures*. Australian Dental Journal, 22, 1977, 356-359.
130. H.F. Morris, *Veterans administration cooperative studies project n° 147/242. Part VII: the mechanical properties of metal ceramic alloys as cast and after simulated porcelain firing*. Journal of Prosthetic Dentistry, 61, 1989, 160-163.
131. A. Eftekhari, *Fractal study of Ni-Cr-Mo alloy for dental applications: effect of beryllium*. Applied Surface Science, 220, 2003, 343-348.
132. G. Schmalz, P. Garhammer, *Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues*. Dental Materials, 18, 2002, 396-406.
133. J.C. Wataha, *Biocompatibility of dental casting alloys: a review*. Journal of Prosthetic Dentistry, 83, 2000, 223-234.
134. I.A. Mjör, G.J. Christensen, *Assessment of local side effects of casting alloys*. Quintessence International, 24, 1993, 343-351.
135. H. F. Hildebrand, C. Veron, P. Martin, *Nickel, chromium, cobalt dental alloys and allergic reactions: an overview*. Biomaterials, 10, 1989, 545-548.
136. W.Z. Friend, *Corrosion of nickel and nickel-base alloys*, John Wiley and Sons, New York, 1980.

### Literatura

137. J. Geis-Gerstorfer, H. Weber, *In vitro corrosion behaviour of four Ni-Cr dental alloys in lactic acid and sodium chloride solutions*. Dental Materials, 3, 1987, 289-295.
138. A.J. Lewis, *The metallography of a nickel base casting alloy*. Australian Dental Journal 20, 1975, 298-303.
139. A. Hugot-Le Goff, S. Joiret, D. Abourazzouk, *Raman investigation of crevice corrosion in nickel-chromium dental alloys containing beryllium*. Electrochimica Acta, 43, 1998, 53-62.
140. J.D. Bumgardner, L.C. Lucas, *Surface analysis of nickel-chromium dental alloys*. Dental Materials, 9, 1993, 252-259.
141. M.D. Roach, J.T. Wolan, D.E. Parsell, J.D. Bumgardner, *Use of X-ray photoelectron spectroscopy and cyclic polarization to evaluate the corrosion behaviour of six nickel-chromium alloys before and after porcelain-fused-to-metal firing*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 84, 2000, 623-634.
142. H.H. Huang, *Surface characterization of passive film on NiCr-based dental casting alloys*. Biomaterials, 24, 2003, 1575-1582.
143. J. Pan, J. Geis-Gerstorfer, D. Thierry, C. Leygraf, *Electrochemical studies of the influence of beryllium on the corrosion resistance of Ni-25Cr-10Mo cast alloys for dental applications*. Journal of The Electrochemical Society, 142, 1995, 1454-1458.
144. J.D. Bumgardner, L.C. Lucas, *Corrosion and cell culture evaluations of nickel chromium dental casting alloys*. Journal of Applied Biomaterials, 5, 1994, 203-213.
145. J. Geis-Gerstorfer, K. Passler, *Studies on the influence of Be content on the corrosion behavior and mechanical properties of Ni-25Cr-10Mo alloys*. Dental Materials, 9, 1993, 177-181.
146. T.G. Goodall, A.J. Lewis, *The metallography of heat treatment effects in a nickel-base casting alloy. A preliminary report*. Australian Dental Journal, 24, 1979, 235-237.
147. A.J. Lewis, *Metallographic changes and phase identification in a nickel base alloy upon fusion and casting*. Australian Dental Journal, 20, 1975, 378-383.
148. J. Black, *Biological performance of materials: fundamentals of biocompatibility*, Marcel Dekker, New York, 1992.
149. J.D. Bumgardner, L.C. Lucas, *Cellular response to metallic ions released from nickel-chromium dental alloys*. Journal of Dental Research, 74, 1995, 1521-1527.
150. R.L.W. Messer, S. Bishop, L.C. Lucas, *Effects of metallic ion toxicity on human gingival fibroblasts morphology*. Biomaterials, 20, 1999, 1647-1657.
151. R.L.W. Messer, L.C. Lucas, *Cytotoxicity of nickel-chromium alloys: bulk alloys compared to multiple ion salt solutions*. Dental Materials, 16, 2000, 207-212.
152. J.D. Bumgardner, J. Doeller, L.C. Lucas, *Effect of nickel-based dental casting alloys on fibroblast metabolism and ultrastructural organization*. Journal of Biomedical Materials Research, 29, 1995, 611-617.

### Literatura

153. H.J. Harcourt, *The remelting of cobalt-chromium alloys*. British Dental Journal, 6, 1962, 198-204.
154. J. Palaskar, D.V. Nadgir, I. Shah, *Effect of recasting of Nickel-Chromium alloy on its Hardness*. International Journal of Dental Clinics, 2, 2010, 8-11.
155. J. Palaskar, D.V. Nadgir, I. Shah, *Effect of Recasting of Nickel: Chromium Alloy on its Castability*. The Journal of Indian Prosthodontic Society, 10, 2010, 160-164.
156. L. Issac, S. Bhatt, *Effect of reusing nickel chromium alloy on its ultimate tensile strength, yield strength and modulus of elasticity*. Indian Journal Dental Research, 9, 1998, 13-17.
157. R.G. Presswood, *Multiple recast of a nickel-chromium-beryllium alloy*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 50, 1983, 198-199.
158. N. Mirković, *Effect of Recasting on the Elastic Modulus of Metal-Ceramic Systems from Nickel-Chromium and Cobalt-Chromium Alloys*. Vojnosanitetski Pregled, 64, 2007, 469-473.
159. T. Yavuz, A.Acar, S. Akman, A. N. Ozturk, *Effect of Surface Treatment on Elemental Composition of Recast NiCr Alloy*. Materials Sciences and Applications, 3, 2012, 163-167.
160. L.N. Sheffick, *The effect of remelting and casting procedures on castability and chemical composition of dental alloys*. MSc thesis. College of Dentistry. University of Baghdad, 1993.
161. J. Marciniak, *Biomateriały metaliczne*. (w:) S. Błażewicz, L. Stoch: *Biomateriały*. Tom 4, Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, Warszawa, 2003.
162. J. Marciniak, *Biomateriały*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
163. J. Łaskawiec, R. Michalik, *Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002.
164. J. Łaskawiec, R. Michalik, M. Klisch, *Właściwości użytkowe powłok hydroksyapatytowych na implantach z tytanu i jego stopów oraz ze stopów kobaltu*. Inżynieria Materiałowa, 5, 2002, 376-379.
165. L. Dobrzański, *Kształtowanie struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich i biomateriałów*. Wydawnictwo International OCSCO World Press, Gliwice, 2009.
166. B. Zyska, Z. Żakowska, *Mikrobiologia Materiałów*. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2005.
167. J.Y. Gal, Y. Fovet, M. Adib-Yadzi, *About a synthetic saliva for in vitro studies*. Talanta, 53, 2001, 1103-1115.
168. E. Andrysiewicz, J. Mystkowska, J.R. Dąbrowski, E. Krawczyk-Dembicka, *Badania właściwości tribologicznych i fizykochemicznych śliny ludzkiej i jej substytutów*. Inżynieria Biomateriałów, 16, 2013, 23-29.
169. E. Sajewicz, *Effect of saliva viscosity on tribological behaviour of tooth enamel*. Tribology Interational, 42 II, 2009, 327-332.



### Literatura

170. E. Sajewicz, *Tribologiczne aspekty funkcjonowania narządu zębowego człowieka*, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, Białystok, 2007.
171. A.S. Al-Hiyasat, H. Darmani, *The effects of recasting on the cytotoxicity of base metal alloys*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 93, 2005, 158-163.
172. G. Schmalz, H. Langer, H. Schweickl, *Cytotoxicity of dental alloy extracts and corresponding metal salts solution*. Journal of Dental Research, 77, 1998, 1772-1778.
173. A.S. Al-Hiyasat, O.M. Bashabsheh, H. Darmani, *An investigation of the cytotoxic effects of dental casting alloys*. The International Journal of Prosthodontics, 16, 2003, 8-12.
174. A.S. Al-Hiyasat, O.M. Bashabsheh, H. Darmani, *Elements released from dental casting alloys and their cytotoxic effects*. The International Journal of Prosthodontics, 15, 2002, 473-478.
175. J.C. Wataha, P.E. Lockwood, *Release of elements from dental casting alloys into cell culture medium over 10 months*. Dental Materials, 14, 1998, 158-163.
176. J.C. Wataha, R.G. Craig, C.T. Hanks, *Element release and cytotoxicity of Pd-Cu binary alloys*. The International Journal of Prosthodontics, 8, 1995, 228-232.
177. V. Grill, M.A. Sandrucci, R. Di Lenarda, M. Basa, P. Narducci, A.M. Martelli, et al. *In vitro evaluation of the biocompatibility of dental alloys: fibronectin expression patterns and relationships to cellular proliferation rates*. Quintessence International, 31, 2000, 741-747.
178. M. Kaga, N.S. Seale, T. Hanawa, J.L. Ferracane, D.E. Waite, T. Okabe, *Cytotoxicity of amalgams, alloys, and their elements and phases*. Dental Materials, 7, 1991, 68-72.
179. R.G. Craig, C.T. Hanks, *Cytotoxicity of experimental casting alloys evaluated by cell culture tests*. Journal of Dental Research, 69, 1990, 1539-1542.
180. V. Goehlich, M. Marek, *Corrosion behavior of Pd-Cu and Pd-Co alloys in synthetic saliva*. Dental Materials, 6, 1990, 103-110.
181. D. Brune, *Mechanisms and kinetics of metal release from dental alloys*. International Endodontic Journal, 21, 1988, 135-142.
182. A. Schedle, P. Samorapoompichit, X.H. Rausch-Fan, A. Franz, W. Füreder, W.R. Sperr, et al. *Response of L-929 fibroblasts, human gingival fibroblasts, and tissue mast cells to various metal cations*. Journal of Dental Research, 74, 1995, 1513-1520.
183. J.C. Wataha, R.G. Craig, C.T. Hanks, *The release of elements of dental casting alloys into cell-culture medium*. Journal of Dental Research, 70, 1991, 1014-1018.
184. G. Sjogren, G. Sletten, J.E. Dahl, *Cytotoxicity of dental alloys, metals, and ceramics assessed by millipore filter, agar overlay, and MTT tests*. Journal of Prosthetic Dentistry, 84, 2000, 229-236.

### Literatura

185. Y. Tai, R. De Long, R.J. Goodkind, W.H. Douglas, *Leaching of nickel, chromium and beryllium ions from base metal alloy in an artificial oral environment*. Journal of Prosthetic Dentistry, 68, 1992, 692-697.
186. V.S. Saji, H.Ch. Choe, *Electrochemical behavior of Co-Cr and Ni-Cr dental cast alloys*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19, 2009, 785-790.
187. L. Liu, Y. Li, F. Wang, *Influence of microstructure on corrosion behaviour of a Ni-based superalloy in 3,5 wt.% NaCl*. Electrochimica Acta, 52, 2007, 7193-7202.
188. B. MacDougall, *Interpretation of Log i - Log t Relationships for Nickel Passivation*. Journal of The Electrochemical Society, 130, 1983, 114-117.
189. M. Niinomi, *Recent metallic materials for biomedical applications*. Metallurgical and Materials Transactions A, 33A, 2002, 477-486.
190. M.C. Bernard, D. Abousozouk, A. Hugo-Le Goff, *The corrosion of Ni-Cr dental alloys studied by in-situ Raman-spectroscopy - role of beryllium*. Corrosion Science, 35, 1993, 809-815.
191. P. Delichere, A. Hugot-Le Goff, S. Joiret, *Study of thin corrosion films by in situ Raman spectroscopy combined with direct observation of nuclear reactions*. Surface and Interface Analysis, 12, 1988, 419-423.
192. P.P. Corso, R.M. German, H.D. Simmons, *Tarnish Evaluation of Gold-based Dental Alloys*. Journal of Dental Research, 64, 1985, 848-853.
193. P.P. Corso, R.M. German, H.D. Simmons, *Corrosion Evaluation of Gold-based Dental Alloys*. Journal of Dental Research, 64, 1985, 854-859.
194. G.J. Ewers, E.H. Greener, *The electrochemical activity of the oral cavity - A new approach*. Journal of Oral Rehabilitation, 12, 1985, 469-476.
195. K. Endo, S. Hirano, T. Hirasawa, *Application of polarization resistance method to the corrosion rate measurement of Ni-Cr alloys*. Dental Materials Journal, 6, 1987, 70-82.
196. C. Manaranche, H.A. Hornberger, *A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion*. Dental Materials, 23, 2007, 1428-1437.
197. D.M. Sarantopoulos, K.A. Beck, R. Holsen, D.W. Berzins, *Corrosion of CoCr and NiCr dental alloys alloyed with palladium*. The Journal Prosthetic Dentistry, 105, 2010, 35-43.
198. E.H. Greener, K. Szurgot, *Properties of Ag-Cu-Pd dispersed phase amalgam: Compressive strength, creep, and corrosion*. Journal of Dental Research, 61, 1982, 1192-1194.
199. K. Chung, *Effects of palladium addition on properties of dental amalgams*. Dental Materials, 8, 1992, 190-192.
200. M. Taira, J.B. Moser, E.H. Greener, *Studies of Ti alloys for dental castings*. Dental Materials, 5, 1989, 45-50.

## Literatura

201. L. Reclaru, H. Luthy, P.Y. Eschler, A. Blatter, C. Susz, *Corrosion behavior of cobalt-chromium dental alloys doped with precious metals*. *Biomaterials*, 26, 2005 4358-4365.
202. R. Lövgren, B. Andersson, G.E. Carlsson, P. Ödman, *Prospective clinical 5-year study of ceramic-veneered titanium restorations with the Procera system*. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 84, 2000, 514-521.
203. M. Walczak, J. Bieniaś, B. Surowska, *Zastosowanie powłok SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> w protetyce stomatologicznej*. *Postępy Nauki i Techniki*, 11, 2011, 98-106.
204. Y. Okazaki, S. Rao, Y. Ito, T. Tateishi, *Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V*. *Biomaterials*, 19, 1998, 1197-1215.
205. U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*. *Surface Science Reports*, 48, 2003, 53-229.
206. I. Ciura, J. Jasiński, L. Jeziorski, M. Lubas, *Charakterystyka tytanowych, dyfuzyjnych warstw tlenkowych*. *Inżynieria Materiałowa*, 5, 2009, 350-352.
207. J. Marciniak, M. Kaczmarek, A. Ziembowicz, *Biomateriały w stomatologii*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2008.
208. T. Wierzchoń, E. Czarnowska, D. Krupa, *Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2004.
209. E. Czarnowska, A. Zajączkowska, R. Major, J. Morgiel, T. Wierzchoń, *Kształtowanie własności implantów tytanowych metodami inżynierii powierzchni*. *Inżynieria Powierzchni*, 3, 2007, 13-18.
210. B. Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin, 2002.
211. G. Nawrat, W. Simka, *Wpływ obróbki anodowej na korozyjną odporność tytanu i stopu Ti6Al4V*. *Ochrona przed Korozją*, 7, 2003, 183-186.
212. E.P. Lautenschlager, P. Monaghan, *Titanium and titanium alloys as dental materials*. *International Dental Journal*, 43, 1993, 245-253.
213. I. Milošev, M. Metikoš-Huković, H. Strehblow, *Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy*. *Biomaterials*, 21, 2000, 2103-2113.
214. S. Lalik, R. Michalik, J. Cebulski, *Odporność korozyjna złączy spawanych ze stopu Ti6Al4V w roztworze HCl*. *Inżynieria Materiałowa*, 5, 2009, 337-340.
215. S. Król; *Mechanizm i kinetyka utleniania tytanu oraz wybranych stopów tytanu*. Komitet Redakcyjny Wydawnictw WSI w Opolu, Opole, 1994.
216. J. Szewczenko, J. Marciniak, J. Tyrlik-Held, M. Kiel, *Biokompatybilność utlenianego anodowo stopu Ti6Al4V ELI*. *Inżynieria Materiałowa*, 4, 2011, 751-755.
217. H. Garbacz, M. Ossowski, P. Wieciński, T. Wierzchoń, K.J. Kurzydłowski, *Mikrostruktura i właściwości warstw międzymetalicznych na stopie Ti-6Al-4V*. *Problemy Eksploatacji*, 1, 2007, 45-55.

## Literatura

218. P.M. Nagy, B. Ferencz, E. Kálmán, B. Djuričić, R. Sonnleitner, *Morphological evolution of Ti surfaces during oxidation treatment*. Materials and Manufacturing Processes, 20, 2005, 105-114.
219. M. Cabrini, A. Cigada, G. Rondelli, B. Vicentini, *Effect of different surface finishing and of hydroxyapatite coating on passive and corrosion current of Ti6Al4V alloy in simulated physiological solution*. Biomaterials, 18, 1997, 783-787.
220. S. Van Gils, P. Mast, E. Stijns, H. Terryn, *Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry*. Surface and Coatings Technology, 185, 2004, 303-310.
221. S. Roessler, R. Zimmermann, D. Scharnweber, C. Werner, H. Worch, *Characterization of oxide layers on Ti6Al4V and titanium by streaming potential and streaming current measurement*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 26, 2002, 387-395.
222. H.J. Song, M.K. Kim, G.C. Jung, M.S. Vang, Y.J. Park, *The effects of spark anodizing treatment of pure titanium metals and titanium alloys on corrosion characteristics*. Surface and Coatings Technology, 201, 2007, 8738-8745.
223. R. Narayanan, S.K. Seshadri, *Phosphoric acid anodization of Ti-6Al-4V – Structural and corrosion aspects*. Corrosion Science, 49, 2007, 542-558.
224. J. Jasiński, L. Jeziorski, K. Mendzik, M. Tatar, M. Szota, *Characteristic of oxide layer obtained on titanium used for medical application*. Inżynieria Materiałowa, 3-4, 2007, 643-646.
225. J. Jasiński, P. Podsiad, S. Szymańska, M. Lubas, *Właściwości tytanu po utlenianiu w złożu fluidalnym*. Inżynieria Materiałowa, 4, 2011, 446-449.
226. U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*. Surface Science Reports, 48, 2003, 53-229.
227. H. Guleryuz, H. Cimenoglu, *Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation*. Surface and Coating Technology, 192, 2005, 164-170.
228. D. Siva Rama Kriszna, Y.L. Brama, Y. Sun, *Thick rutile layer on titanium for tribological applications*. Tribology International, 40, 2007, 329-334.
229. B. Szaraniec, J. Chłopek, G. Dynia, *Porowate biomateriały tytanowe modyfikowane ceramiką bioaktywną*. Inżynieria Materiałowa, 5, 2009, 449-451.
230. B. Rusinek, A. Stobiecka, K. Obtulowicz, *Alergia na tytan i implanty*. Alergologia. Immunologia, tom 5, 1, 2008, 5-7.
231. E. Czarnowska, T. Wierzchoń, A. Maranda-Niedbała, E. Karczmarewicz, *Improvement of titanium alloy for biomedical applications by nitriding and carbonitriding processes under glow discharge conditions*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 11, 2000, 73-81.
232. A. Brojanowska, M. Ossowski, T. Borowski, J. Kamiński, T. Wierzchoń, *Odporność korozyjna w roztworach Ringera i Hanka warstw tlenoazotowanych wytworzonych na stopie Ti6Al4V w procesie niskotemperaturowego tlenoazotowania jarzeniowego*. Inżynieria Materiałowa, 5, 2009, 388-391.

### Literatura

233. E. Krasicka-Cydzik, *Formowanie cienkich warstw anodowych na tytanie i jego implantowanych stopach w środowisku kwasu fosforowego*. Wydawnictwo Uniwersytetu Zielonogórskiego, Zielona Góra, 2003.
234. R. Major, F. Bruckert, J.M. Lackner, R. Kustos, P. Lacki, B. Major, *Nanostrukturnalne powłoki na bazie tytanu do kontaktu z krwią; diagnostyka strukturalna, adhezja komórek w warunkach hydrodynamicznych*. Inżynieria Materiałowa, 5, 2009, 356-358.
235. T. Moskalewicz, W. Rakowski, A. Czyrska-Filemonowicz, *Mikrostruktura i właściwości mikromechaniczne biomateriałów tytanowych*. Inżynieria Biomateriałów, 23-25, 2002, 33-38.
236. B. Surowska, J. Bienias, M. Walczak, K. Sangwal, A. Stoch, *Microstructure and mechanical properties of ceramic coatings on Ti and Ti-based alloy*. Applied Surface Science, 238, 2004, 288-294.
237. B. Surowska, A. Weroński, *Struktura i właściwości biomateriałów*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin, 1990.
238. M. Walczak, *Badanie układu wielowarstwowego metal-ceramika-ceramika do zastosowań w protetyce stomatologicznej*. Rozprawa doktorska, Politechnika Lubelska, Lublin, 2005.
239. H. Matraszek, A. Stoch, Cz. Paluszkiwicz, A. Brożek, E. Długoń, *Zastosowanie metody zol-żel w praktyce dentystycznej*. Inżynieria Biomateriałów, 23-25, 2002, 72-74.
240. H. Matraszek, A. Stoch, A. Brożek, E. Długoń, Cz. Paluszkiwicz, *Wykorzystanie metody zol-żel do wzmocnienia wiązania tytan-ceramika w technice dentystycznej i implantoprotetyce*. Implantoprotetyka, 12, 2003, 2-5.
241. Cz. Paluszkiwicz, A. Stoch, *FT-IR microscopic imaging of metal-ceramics joint*. Vibrational Spectroscopy, 35, 2004, 183-187.
242. J. Bienias, A. Stoch, B. Surowska, M. Walczak, *Badania zachowania korozyjnego bioceramicznych warstw  $\text{SiO}_2$  i  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  na tytanie i stopie Ti6Al4V dla zastosowań w stomatologii*. Inżynieria Biomateriałów, 58-60, 2006, 62-64.
243. E.B. Taddei, V.A.R. Henriques, C.R.M. Silva, C.A.A. Cairo, *Production of new titanium alloy for orthopedic implants*. Materials Science and Engineering C, 24, 2004 683-687.
244. W.F. Ho, C.P. Ju, J.H. Chern Lin, *Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys*. Biomaterials, 20, 1999, 2115-2122.
245. J.E.G. González, J.C. Mirza-Rosca, *Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 471, 1999, 109-115.
246. H.-Ch. Hsu, S.-Ch. Wu, Ch.-F. Wang, W.-F. Ho, *Electrochemical behavior of Ti-Cr alloys in artificial saliva*. Journal of Alloys and Compounds, 487, 2009, 439-444.
247. M. Takahashi, M. Kikuchi, Y. Takada, O. Okuno, T. Okabe, *Corrosion be-*

### Literatura

- havior and microstructures of experimental Ti-Au alloys.* Dental Materials Journals, 23, 2004, 109-116.
248. M. Nakagawa, S. Matsuya, K. Udoh, *Corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys in fluoride-containing solutions.* Dental Materials Journal, 20, 2001, 305-314.
249. M. Nakagawa, S. Matsuya, T. Shiraishi, M. Ohta, *Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use.* Journal of Dental Research, 78, 1999, 1568-1572.
250. L. Reclaru, J.M. Meyer, *Effects of fluoride on titanium and other dental alloys in dentistry.* Biomaterials, 19, 1998, 85-92.
251. F. Toumelin-Chelma, F. Rouelle, G. Burdairon, *Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium.* Journal of Dentistry, 24, 1996, 109-115.
252. B.I. Johansson, B. Bergman, *Corrosion of titanium and amalgam couples: Effect of fluoride, area size, surface preparation and fabrication procedures.* Dental Materials, 11, 1995, 41-46.
253. Y. Fovet, J. Gal, F. Toumelin-Chelma, *Influence of pH and fluoride concentration on titanium passivating layer: stability of titanium dioxide.* Talanta, 53, 2001, 1053-1063.
254. A. Robin, J. Paulino Meirelis, *Influence of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium in artificial saliva.* Journal of Applied Electrochemistry, 37, 2007, 511-517.
255. G.K. Stookey, *Critical evaluation of the composition and use of topical fluorides.* Journal of Dental Research, 69, 1990, 805-812.
256. G. Rolla, E. Saxegaard, *Critical evaluation of the composition and use of topical fluorides, with emphasis on the role of calcium fluoride in caries inhibition.* Journal of Dental Research, 69, 1990, 780-785.
257. M.J.Jr. Donachie, *Titanium: A Technical Guide*, 2nd ed., ASM International, Metals Park, Ohio, 2000.
258. J.L. Murray, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, ASM International, Metals Park, Ohio, 1987.
259. R.G. Craig, *Restorative Dental Materials*, 9th ed., C.V. Mosby Co, St. Louis, 1993.
260. W.-F. Ho, T.-Y. Chiang, S.-C. Wu, H.-C. Hsu, *Mechanical properties and deformation behavior of cast binary Ti-Cr alloys.* Journal of Alloys and Compounds, 468, 2009, 533-538.
261. W.-F. Ho, T.-Y. Chiang, S.-C. Wu, H.-C. Hsu, *Evaluation of low-fusing porcelain bonded to dental cast Ti-Cr alloys.* Journal of Alloys and Compounds, 474, 2009, 505-509.
262. C.S. Brossia, G.A. Cragolino, *Effect of palladium on the corrosion behavior of titanium.* Corrosion Science, 46, 2004, 1683-1711.
263. K. Yokoyama, T. Ogawa, K. Asaoka, J. Sakai, *Evaluation of hydrogen absorp-*

## Literatura

- tion properties of Ti-0,2 mass % Pd alloy in fluoride solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 400, 2005, 227-233.
264. M. Kikuchi, M. Takahashi, T. Okabe, O. Okuno, *Grindability of dental cast Ti-Ag and Ti-Cu alloys*. *Dental Materials Journal*, 22, 2003, 191-205.
265. H.M. Shim, K.T. Oh, J.Y. Woo, C.J. Hwang, K.N. Kim, *Corrosion resistance of titanium-silver alloys in an artificial saliva containing fluoride ions*. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 73, 2005, 252-259.
266. R.G. Craig, W.J. O'Brien, J.M. Powers, *Dental materials: properties and manipulation*. Mosby Inc, Orlando, 1992.
267. K.P. Kühn, I.F. Cahberny, K. Massholder, M. Stickler, V.W. Benz, H. Sonntag, L. Erdinger, *Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light*. *Chemosphere*, 53, 2003, 71-77.
268. J.-Y. Choi, K.-H. Kim, K.-Ch. Choy, K.-T. Oh, K.-N. Kim, *Photocatalytic Antibacterial Effect of TiO<sub>2</sub> Film Formed on Ti and TiAg exposed to Lactobacillus acidophilus*. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 80B, 2007, 353-359.
269. A. Mills, S. Le Hunte, *An overview of semiconductor photocatalysis*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 1997, 1-35.
270. A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical photocatalysis of water at a semiconductor electrode*. *Nature*, 238, 1972, 37-38.
271. K. Sunada, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Studies on photokilling of bacteria on TiO<sub>2</sub> thin film*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, 2003, 227-233.
272. D.M. Blake, P. Maness, Z. Huang, E.J. Wolfrum, J. Huang, *Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells*. *Separation and Purification Methods*, 28, 1999, 1-50.
273. Y. Ohko, Y. Utsumi, C. Niwa, T. Tatsuma, K. Kobayakawa, Y. Satoh, Y. Kubota, A. Fufishima, *Self-sterilizing and self-cleansing of silicone catheters coated with TiO<sub>2</sub> photocatalyst thin films: A preclinical work*. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 58, 2001, 97-101.
274. R.H. Bloom, L.R. Brown, *A study of the effects of orthodontic appliances on the oral microbial flora*. *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology*, 17, 1964, 658-668.
275. L. Gorelick, A.M. Geiger, A.J. Gwinnett, *Incidence of white spot formation after bonding and banding*. *American Journal of Orthodontics*, 81, 1982, 93-98.
276. J.V. Houte, R. Aasenden, T.C. Peebles, *Lactobacilli in human dental plaque and saliva*. *Journal of Dental Research*, 60, 1981, 2-5.
277. H.F. Sandham, J. Brown, *Clinical trial in adults of an antimicrobial varnish for reducing Mutans Streptococci*. *Journal of Dental Research*, 70, 1991, 1401-1408.
278. J.G. Burch, *A two-month study of the effects of oral irrigation and automatic*

## Literatura

- toothbrush use in an adult orthodontic population with fixed appliances. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 106, 1994, 121-126.
279. M. Svanberg, G. Rolla, *Streptococcus mutans* in plaque and saliva after mouthrinsing with SnF<sub>2</sub>. *Scandinavian Journal of Dental Research*, 90, 1982, 292-298.
280. H.F. Sandham, L. Nadeau, H.I. Phillips, *The effect of chlorhexidine varnish treatment on salivary mutans streptococcal levels in child orthodontic patients*. *Journal of Dental Research*, 71, 1992, 32-35.
281. J. Slots, T.E. Rams, *Antibiotics in periodontal therapy. Advantages and disadvantages*. *Journal of Clinical Periodontology*, 17, 1990, 479-493.
282. T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, *Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders*. *FEMS Microbiology Letters*, 29, 1985, 211-214.
283. T. Saito, T. Iwase, J. Horie, T. Morioka, *Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO<sub>2</sub> on mutans streptococci*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 14, 1992, 369-379.
284. A.M. Al-Mayouf, A.A. Al-Swayih, N.A. Al-Mobarak, A.S. Al-Jabab, *Corrosion behavior of a new titanium alloy for dental implant applications in fluoride media*. *Materials Chemistry and Physics*, 86, 2004, 320-329.
285. D.-K. Kang, S.-K. Moon, K.-T. Oh, G.-S. Choi, K.-N. Kim, *Properties of Experimental Titanium-Silver-Copper Alloys for Dental Applications*. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 90B, 2009, 446-451.
286. M. Kikuchi, Y. Takada, S. Kiyosue, M. Yoda, M. Woldu, Z. Cai, O. Okuno, T. Okabe, *Grindability of cast Ti-Cu alloys*. *Dental Materials*, 19, 2003, 375-381.
287. F.C. Holden, A.A. Watts, H.R. Ogden, R.I. Jaffee, *Heat treatment and mechanical properties of Ti-Cu alloys*. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 7, 1955, 117-125.
288. C.F. Marcinak, F.A. Young, M. Spector, *Biocompatibility of a new Ti-Cu dental casting alloy*. [Abstract no. 821], *Journal of Dental Research*, 59, 1980, 472.
289. H.M. Shim, K.T. Oh, J.Y. Woo, C.J. Hwang, K.N. Kim, *Surface characterization of Titanium-silver alloys in artificial saliva*. *Surface and Interface Analysis*, 38, 2006, 25-31.
290. W.F. Ho, C.H. Cheng, C.H. Pan, S.C. Wu, H.C. Hsu, *Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti-10Zr-X alloys*. *Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications*, 29, 2009, 36-43.
291. H.C. Hsu, C.H. Pan, S.C. Wu, W.F. Ho, *Structure and grindability of cast Ti-5Cr-xFe alloys*. *Journal of Alloys and Compounds*, 475, 2009, 578-583.
292. B.B. Zhang, B.L. Wang, Y.B. Wang, L. Li, Y.F. Zheng, Y. Liu, *Development of*



## Literatura

- Ti-Ag-Fe ternary titanium alloy for dental application*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 100B, 2012, 185-196.
293. W.J. Carter, J.K. Dunn, L.S. Fosdick, B.W. Moore, *The formation of lactic acid in dental plaques. I. Caries-active individuals*. Journal of Dental Research, 35, 1956, 778-785.
294. N.A. Al-Mobarak, A.M. Al-Mayouf, A.A. Al-Swayih, *The effect of hydrogen peroxide on the electrochemical behavior of Ti and some of its alloys for dental applications*. Materials Chemistry and Physics, 99, 2006, 333-340.
295. S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, K. Asami, Y. Oda, *Corrosion behavior and surface characterization of Ti-20Cr alloy in a solution containing fluoride*. Dental Materials Journals, 23, 2004, 379-386.
296. C.H. Lin, T.J. Chen, Y.L. Hsieh, S.J. Jiang, S.S. Chen, *Kinetics of germanium dioxide in rats*. Toxicology, 132, 1999, 147-153.
297. E.I. Hamilton, M.J. Minski, J.J., *Clearly The concentration and distribution of some stable elements in healthy human tissues from the United Kingdom: An environmental study*. Science of the Total Environment, 1, 1973, 341-374.
298. G. Falkson, H.C. Falkson, *Phase II trial of spirogermanium for treatment of advanced breast cancer*. Cancer Treatment Reports, 67, 1983, 189-190.
299. F. Suzuki, R.R. Brutkiewicz, R.B. Pollard, *Cooperation of lymphokine(s) and macrophages in expression of antitumor activity of carboxyethylgermanium sesquioxide (Ge-132)*. Anticancer Research, 6, 1986, 177-182.
300. D.K. Breitingner, T. Grutzner, H. Wick, O. Schimmer, H. Eschelbach, *Syntheses and spectroscopy of germanium and tin compounds with biorelevant ligands*. Journal of Molecular Structure, 408, 1997, 383-386.
301. T. Nakamura, T. Nagura, M. Akiba, K. Sato, Y. Tokuji, M. Ohnishi, K. Osada *Promotive effects of the dietary organic germanium poly-trans-[(2-carboxyethyl) germasesquioxane] (Ge-132) on the secretion and antioxidative activity of bile in rodents*. Journal of Health Science, 56, 2010, 72-80.
302. A.G. Schauss, *Nephrotoxicity and neurotoxicity in humans from organo-germanium compounds and germanium dioxide*. Biological Trace Element Research, 29, 1991, 267-280.
303. G.B. Gerber, A. Leonard, *Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of germanium compounds*. Mutation Research, 387, 1997, 141-146.
304. J.R. Davis, *Corrosion: understanding the basics*. Materials Park, ASM International, Ohio, 2000.
305. M.R. Grimsdottir, A. Hensten-Pettersen, *Cytotoxic and antibacterial effects of orthodontic appliances*. Scandinavian Journal of Dental Research, 101, 1993, 229-231.
306. R. Michalik, H. Woźnica, *Wpływ czystości i chropowatości stopu Ti6Al4V na odporność korozyjną w roztworze Ringera*. Inżynieria Materiałowa, 3, 2009, 189-195.
307. A. Ungersbock, B. Rahn, *Methods to characterize the surface roughness of*

## Literatura

- metallic implants*. Journal of Materials Science – Materials in Medicine, 5, 1994, 998-1001.
308. Z. Cai, T. Shafer, I. Watanabe, M.E. Nunn, T. Okabe, *Electrochemical characterization of cast titanium alloys*. Biomaterials, 24, 2003, 213-218.
309. O. Miyakawa, K. Watanabe, S. Okawa, S. Nakano, M. Kobayashi, N. Shio-kawa, *Layered structure of cast titanium surface*. Dental Materials Journal, 8, 1989, 175-185.
310. L. Reclaru, J.-M. Meyer, *Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys*. Journal of Dentistry, 22, 1994, 159-168.
311. N.M. Taher, A.S. Al Jabab, *Galvanic corrosion behavior of implant supra-structure dental alloys*. Dental Materials, 19, 2003, 54-59.
312. H. Matraszek, A. Gala, A. Kuras-Trąbka, *Mosty adhezyjne w leczeniu protetycznym pacjentów z częściowymi brakami uzębienia. Opis przypadków*. Magazyn Stomatologiczny, 3, 2001, 48-52.
313. H. Matraszek, B.W. Loster, *Rekonstrukcja zniszczonych zębów poniżej girlandy dziąsłowej*. Magazyn Stomatologiczny, 11, 2001, 22-25.
314. M. Walczak, B. Surowska, J. Bienias, *Zastosowanie metody zol-żel do podwyższenia trwałości układu tytan-porcelana dentystyczna*. VIII Ogólnopolska Konferencja Tytan i jego stopy. Warszawa-Serock, 24-26.10.2005, 305-309.
315. I. Özcan, H. Uysal, *Effects of silicon coating on bond strength of two different titanium ceramic to titanium*. Dental Materials, 21, 2005, 773-779.
316. J. Takahashi, H. Kimura, E.P. Lautenschlager, J.H. Lin, E.H. Greener, *Casting pure titanium into commercial phosphate-bonded SiO<sub>2</sub> investment molds*. Journal of Dental Research, 69, 1990, 1800-1805.
317. A.R. Hruska, P. Borelli, *Quality criteria for pure titanium casting, laboratory soldering, intraoral welding, and a device to aid in making uncontaminated castings*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 66, 1991, 561-565.
318. H. Zhang, T.W. Guo, Z.X. Song, X.J. Wang, K.W. Xu, *The effect of ZrSiN diffusion barrier on the bonding strength of titanium porcelain*. Surface and Coatings Technology 201, 2007, 5637-5640.
319. R.R.Wang, K.K. Fung, *Oxidation behavior of surface-modified titanium for titanium-ceramic restorations*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 77, 1997, 423-434.
320. I.-Ch. Pang, J.L. Gilbert, J. Chai, E.P. Lautenschlager, *Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium-copper alloy*. Journal of Prosthetic Dentistry, 73, 1995, 17-25.
321. C.W. Fairhurst, K.J. Anusavice, R.D. Ringle, S.W. Twigg, *Porcelain-metal thermal compatibility*. Journal of Dental Research, 60, 1981, 815-819.
322. P.H. DeHoff, K.J. Anusavice, *Viscoelastic stress analysis of thermally compatible and incompatible metal-ceramic system*. Dental Materials, 14, 1998, 237-245.
323. S. Zinelis, A. Tsetekou, T. Papadopoulos, *Thermal expansion and micro-*

## Literatura

- structural analysis of experimental metal-ceramic titanium alloys*. Journal of Prosthetic Dentistry, 90, 2003, 332-338.
324. A. Tsetsekou, T. Papadopoulos, O. Adamopoulos, *Microstructure effect on the properties of a commercial low-fusing dental porcelain*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 13, 2002, 407-416.
325. B. Henriques, *Bond strength enhancement of metal-ceramic dental restorations by FGM design*. Tese de Doutorado Engenharia Mecânica, Universidade do Minho Escola de Engenharia, Minho, 2012.
326. J.A. Hautaniemi, H. Herø, J.T. Juhanoja, *On the bonding of porcelain on titanium*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 3, 1992, 186-191.
327. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, Open Access Library, 5, 2011, 33.
328. R.G. Craig, J.M. Powers, J.C. Wataha, pod red. H. Limanowskiej-Shaw, *Materiały stomatologiczne*. Wydawnictwo Medyczne Urban & Partner, Wrocław, 2000.
329. A. Hohmann, W. Hielscher, tłumaczenie Sobolewska A.: *Korony. Kompendium techniki dentystycznej*. Wydawnictwo Kwintesencja, Warszawa, 1998.
330. M. Koenonen, J. Kivilahti, *Bonding of low-fusing dental porcelain to commercially pure titanium*. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 28, 1994, 1027-1035.
331. T. Derand, H. Hero, *Bond strength of porcelain on cast vs. wrought titanium*. Scandinavian journal of Dental Research, 100, 1992, 184-188.
332. I. Al-Hussaini, K.A. Al-Wazzan, *Effect of surface treatment on bond strength of low-fusing porcelain to commercially pure titanium*. Journal of Prosthetic Dentistry, 94, 2005, 350-356.
333. A. Grajek, M. Lubas, T. Kotarski, P. Wieczorek, J. Jasiński, *Stan powierzchni i jakość połączenia metal-ceramika po piaskowaniu wstępnym*. Inżynieria Materiałowa, 6, 2008, 1082-1085.
334. J.L. Gilbert, D.A. Covey, E.P. Lautenschlager, *Bond characteristics of porcelain fused to milled titanium*. Dental Materials, 10, 1994, 134-140.
335. O. Miyakawa, K. Watanabe, S. Okawa, M. Kanatani, S. Nakano, M. Kobayashi, *Surface contamination of titanium by abrading treatment*. Dental Materials Journal, 15, 1996, 11-21.
336. K. Pietnicki, L. Klimek, *Wpływ parametrów obróbki strumieniowo-ściernej na ilość cząsteczek wbitych w powierzchnię stopu kobaltowo-chromowego*. Red.: A. Gołączak, B. Kruszyński. Podstawy i Technika Obróbki Ściernej, Łódź, 2010.
337. K. Banaszek, K. Pietnicki, L. Klimek, *Wpływ parametrów obróbki strumieniowo-ściernej na liczbę cząsteczek ścierniwa wbitych w powierzchnię stopu niklowo-chromowego*. Inżynieria Materiałowa, 32, 2011, 312-315.
338. J. Liu, M. Atsuta, I. Watanabe, *Bond strength of porcelain to degassed cast titanium*. International Chinese Journal of Dentistry, 2, 2002, 67-74.
339. M. Kelly, K. Asgar, W.J. O'Brien, *Tensile strength determination of the inter-*

## Literatura

- face between porcelain fused to gold. *Journal Biomedical Materials Research*, 3, 1969, 403-408.
340. S.E. Elsaka, M.V. Swain, *Effect of surface treatments on adhesion of low-fusing porcelain to titanium as determined by strain energy release rate*. *Dental Materials*, 27, 2011, 1213-1220.
341. K. Böning, M. Walter, *Metall-keramik-verbund von gegossenem titan (Metal-ceramic bond of cast titanium)*. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift*, 46, 1991, 750-753.
342. M. Persson, M. Bergman, *Metal-ceramic bond strength*. *Acta Odontologica Scandinavica*, 54, 1996, 160-165.
343. M. Könönen, J. Kivilahti, *Fusing of dental ceramics to titanium*. *Journal of Dental Research*, 80, 2001, 848-854.
344. S.E. Elsaka, I.M. Hamouda, Y.A. Elewady, O.B. Abouelatta, M.V. Swain, *Effect of chromium interlayer on the shear bond strength between porcelain and pure titanium*. *Dental Materials*, 26, 2010, 793-798.
345. K. Yamada, T. Onizuka, T. Sumii, M.V. Swain, *The effect of Goldbonder<sup>TM</sup> on the adhesion between porcelain and pure titanium*. *Journal of Oral Rehabilitation*, 31, 2004, 775-784.
346. Y. Tanaka, I. Watanabe, T. Okabe, *Cross-sectional TEM analysis of porcelain fused to gold-coated titanium*. *Dental Materials Journal*, 26, 2007, 84-88.
347. Y. Oshida, A. Hashem, *Titanium-porcelain system. Part I. Oxidation kinetics of nitrided pure titanium, simulated to porcelain firing process*. *Biomedical Materials Engineering*, 3, 1993, 185-198.
348. Y. Oshida, L.W. Fung, S.C. Isikbay, *Titanium-porcelain system. Part II. Bond strength of fired porcelain on nitrided pure titanium*. *Biomedical Materials Engineering*, 7, 1997, 13-34.
349. R.R. Wang, G.E. Welch, O. Monteiro, *Silicon nitride coating on titanium to enable titanium-ceramic bonding*. *Journal of Biomedical Materials Research*, 46, 1999, 262-270.
350. PN-EN ISO 9693: 2002, *Ceramika dentystyczna do napalania na metalowe materiały*.
351. W.J. Garbelini, G.E.P. Henriques, Jr.M.G. Tróia, C.C. Dezan, *Evaluation of low-fusing ceramic system combined with titanium grades II and V by bending test and scanning electron microscopy*. *Journal of Applied Oral Science*, 11, 2003, 354-360.
352. K.S. Kurtz, I. Watanabe, K. Nguyen, A. Benson, Z. Cai, Y. Tanaka, T. Okabe, *Three point bond strength of porcelain to gold-coated titanium*. The IADR/AADR/CADR 82<sup>nd</sup> General Session, Honolulu, March 10-13, 2004.
353. Jr. M.G. Tróia, G.E.P. Henriques, M.A.A. Nóbilo, M.F. Mesquita, *The effect of thermal cycling on the bond strength of low-fusing porcelain to commercially pure titanium-aluminium-vanadium alloy*. *Dental Materials*, 19, 2003, 790-796.
354. M. Walczak, B. Surowska, J. Bieniaś, *Próba podwyższenia trwałości połącze-*

## Literatura

- nia układu metal-ceramika do zastosowań w protetyce stomatologicznej. Eksploatacja i Niezawodność, 26, 2005, 67-71.
355. J. Bieniaś, B. Surowska, A. Stoch, H. Matraszek, M. Walczak, *The influence of SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> intermediate coatings on bond strength of titanium and Ti6Al4V alloy to dental porcelain*. Dental Materials, 25, 2009, 1128-1135.
  356. M. Yan, Ch.-T. Kao, J.-S. Ye, T.-H. Huang, S.-J. Ding, *Effect of preoxidation of titanium on the titanium-ceramic bonding*. Surface and Coatings Technology, 202, 2007, 288-293.
  357. K.M. Lee, Z. Cai, J. A. Griggs, L. Guiatas, D.J. Lee, T. Okabe, *SEM/EDS evaluation of porcelain adherence to gold-coated cast titanium*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 68B, 2004, 165-173.
  358. S.W. Park, Y.M. Kim, H.P. Lim, G.J. Oh, H.S. Kim, J.L. Ong, K.M. Lee, *Gold and titanium nitride coatings on cast and machined commercially pure titanium to improve titanium-porcelain adhesion*. Surface and Coatings Technology, 203, 2009, 3243-3249.
  359. H.P. Lim, J.H. Kim, K.M. Lee, S.W. Park, *Fracture load of titanium crowns coated with gold or titanium nitride and bonded to low-fusing porcelain*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 105, 2011, 164-170.
  360. R. Khung, N.S. Suansuwan, *Effect of gold sputtering on the adhesion of porcelain to cast and machined titanium*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 110, 2013, 41-46.
  361. F. Homann, J.N. Waddell, M.V. Swain, *Influence of water, loading rate and bonder on the adhesion of porcelain to titanium*. Journal of Dentistry, 34, 2006, 485-490.
  362. T.B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*, 2nd ed. ASM International, Materials Park, Ohio, 1992.
  363. T.C. Tisone, J. Drobek, *Diffusion in Thin Film Ti-Au, Ti-Pd, and Ti-Pt Couples*. Journal of Vacuum Science and Technology, 9, 1972, 271-275.
  364. J.L. Murray, *Phase diagrams of binary titanium alloys*, Monograph Series on Alloy Phase Diagrams. ASM International, Metals Park, Ohio, 1987.
  365. W.K. Luo, Z.P. Jin, H.S. Liu, T. Wang, *Thermodynamic assessment of the Au-Ti System*. Calphad, 25, 2001, 19-26.
  366. J.M.E. Harper, A. Katz, S.P. Murarka, Y.I. Nissim, editors. *Advanced Metalization and Processing for Semiconductor Devices and Circuits II*, Publisher: Materials Research Society, Vol. 260, Cambridge MRS Meeting, 1992.
  367. W.E. Martinez, G. Gregori, T. Mates, *Titanium diffusion in gold thin films*. Thin Solid Films, 518, 2010, 2585-2591.
  368. A. Sadeq, Z. Cai, R.D. Woody, A.W. Miller, *Effects of interfacial variables on ceramic adherence to cast and machined commercially pure titanium*. Journal Prosthetic Dentistry, 90, 2003, 10-17.
  369. K.A. Al-Wazzan, I. Al-Hussaini, A.A. Al-Nazzawi, *Bond compatibility of*

### Literatura

- low-fusing porcelain to recast titanium*. Pakistan Oral & Dental Journal, 26, 2006, 125-130.
370. M.F. Ayad, *Compositional stability and marginal accuracy of complete cast crowns made with as-received and recast type III gold alloy*. Journal of Prosthetic Dentistry, 87, 2002, 162-166.
371. A.S. Madani, S.R. Rokni, A. Mohammadi, M. Bahrami, *The Effect of Recasting on Bond Strength between Porcelain and Base-Metal Alloys*. Journal of Prosthodontics by The American College of Prosthodontists, 20, 2011, 190-194.
372. M.R. Nakhaei, J. Ghanbarzadeh, R. Goharian, *The Effect of Recast Base Metal Alloys on Crown's Marginal Accuracy*. Journal of Medical Sciences, 8, 2008, 599-602.
373. S.T. Rasmussen, A.A. Doukoudakis, *The effect of using recast metal on the bond between porcelain and a gold-palladium alloy*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 55, 1986, 447-453.
374. E. Papazoglou, W.A. Brantley, *Porcelain adherence vs force to failure for palladium-gallium alloys: A critique of metal-ceramic bond testing*. Dental Materials, 14, 1998, 112-119.
375. R. Liu, W.M. Johnston, J. A. Holloway, W. A. Brantley, T. Dasgupta, *The effect of metal recasting on porcelain-metal bonding: A force-to failure study*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 104, 2010, 165-172.
376. T.B. Ozcelik, B. Yilmaz, I. Ozcan, C. Kircelli, *Colorimetric analysis of opaque porcelain fired to different base metal alloys used in metal ceramic restorations*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 99, 2008, 193-202.
377. J.M. Hong, M.E. Razzoog, B.R. Lang, *The effect of recasting on the oxidation layer of a palladium-silver porcelain alloy*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 59, 1988, 420-425.
378. B. Yilmaz, T.B. Ozcelik, W.M. Johnston, S. Kurtulmus-Yilmaz, A.M. Company, *Effect of alloy recasting on the color of opaque porcelain applied on different dental alloy systems*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 108, 2012, 362-369.
379. C. Lhotka, T. Szekeres, I. Steffan, K. Zhuber, K. Zweymuller, *Four-year study of cobalt and chromium blood levels in patients managed with two different metal-on-metal total hip replacements*. Journal of Orthopaedic Research, 21, 2003, 189-195.
380. W.S. Howard, S.M. Newman, L.J. Nunez, *Castability of low gold content alloys*. Journal of Dental Research, 59, 1980, 824-830.
381. L.S. Ozyegin, R. Tuncer, E. Avci, *Hardness, Behavior and Metal Surface Evaluation of Recasting Non-Precious Dental Alloys*. Key Engineering Materials, 330-332, 2007, 1425-1428.
382. M. Hajduga, A. Puchalik, *Oszacowanie przydatności stopu Heraenium NA*

## Literatura

- po przetopieniu w kontekście badań strukturalnych. Nowoczesny Technick Dentystyczny, 3, 2009, 56-60.
383. E.P. Henriques Guilherme, S. Consani, M.D. de Almeida Rollo João, F. Andrade e Silva, *Soldering and remelting influence on fatigue strength of cobalt-chromium alloys*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 78, 1997, 146-152.
384. Katalog handlowy Bibus Metal Sp. z o.o.: *Tytan i stopy tytanu. Nikiel i stopy niklu. Odlewy odśrodkowe i piaskowe*. www.bibus.metals.com.pl, 2002.
385. K.E. Oczóś, V. Liubimov, *Rozważania nad istotnością parametrów struktury geometrycznej powierzchni w układzie 3D*. Mechanik, 3, 2008, 129-137.
386. M. Żenkiewicz, *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*. WNT, Warszawa, 2000.
387. www.dentaurum.de – Website of Dentaurum Company, 29 czerwiec 2013.
388. W.C. Oliver, G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal Materials Research, 7, 1992, 1564-1583.
389. W.C. Oliver, G.M. Pharr, *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*. Journal Materials Research, 19, 2004, 3-20.
390. PN-EN ISO 10271: 2012. *Stomatologia – Metody badania korozji materiałów metalowych*.
391. Y. Yan, A. Neville, D. Dowson, S. Williams, *Tribocorrosion in implants – assessing high carbon and low carbon Co–Cr–Mo alloys by in situ electrochemical measurements*. Tribology International, 39, 2006, 1509-1517.
392. C.B. Rieker, R. Schön, P. Köttig, *Development and Validation of a Second-Generation Metal-on-Metal Bearing*. Laboratory Studies and Analysis of Retrievals. The Journal of Arthroplasty, 8, 2004, 5-11.
393. D. Iijima, T. Yoneyama, H. Doi, H. Hamanaka, N. Kurosaki, *Wear properties of Ti and Ti–6Al–7Nb castings for dental prostheses*. Biomaterials, 24, 2003, 1519-1524.
394. D.P. Field, *Recent advances in the application of orientation imaging*. Ultra-microscopy, 67, 1997, 1-9.
395. R. Carlsson, B. Fondell, A. Herrero, M. Sierraalta, M.E. Razzoog, *Bond strength of porcelain to grade II titanium*. The 32<sup>nd</sup> Annual Meeting and Exhibition of the AADR, San Antonio, March 12-15, 2003.
396. S. Zinelis, X. Barmpagadaki, V. Vergos, M. Chakmakchi, G. Eliades, *Bond strength and interfacial characterization of eight low fusing porcelains to cp Ti*. Dental Materials, 26, 2010, 264-273.
397. K. J. Anusavice, *Phillips' Science of Dental Materials*. 10th Edition. WB Saunders, Philadelphia, 1996.
398. H.-Y. Lin, B. Bowers, J.T. Wolan, Z. Cai, J.D. Bumgardner, *Metallurgical*,

## Literatura

- surface, and corrosion analysis of Ni-Cr dental casting alloys before and after porcelain firing. *Dental Materials*, 24, 2008, 378-385.
399. R. Prabhu, K.R. Geetha Prabhu, T. Ilango, *Dental prosthesis: An evaluation on mechanical properties of recast base metal alloys*. *Journal of Clinical and Diagnostic Research*, 5, 2011, 1682-1685.
400. L. Wang, Y. Liu, W. Si, H. Feng, Y. Tao, Z. Ma, *Friction and wear behaviors of dental ceramics against natural tooth enamel*. *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 2012, 2599-2606.
401. J.C.M. Souza, S.L. Barbosa, E. Ariza, J.-P. Celis, L.A. Rocha, *Simultaneous degradation by corrosion and wear of titanium in artificial saliva containing fluorides*. *Wear*, 292-293, 2012, 82-88.
402. A.C. Vieira, A.R. Ribeiro, L.A. Rocha, J.P. Celis, *Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva*. *Wear*, 261, 2006, 994-1001.
403. J.C. Wataha, P.E. Lockwood, R.L.W. Messer, J.B. Lewis, D.J. Mettenburg, *Brushing-induced surface roughness of nickel-, palladium-, and gold-based dental casting alloys*. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 99, 2008, 455-460.
404. D. Łukasik, M. Walczak, Z. Batorski, I. Lenart, *Badania tribologiczne tytanu i stopu Ti6Al4V ELI w środowiskach in-vitro*. *Materiały konferencyjne; Materiały i Technologie XXI wieku*, Katowice 15 maja 2014, 25-28.
405. M. Walczak, D. Pieniak, A.M. Niewczas, *Effect of recasting on the useful properties CoCrMoW alloy*. *Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability*, 16, 2014, 330-336.
406. S.M. de De Micheli, O. Riesgo, *Electrochemical study of corrosion in Ni-Cr dental alloys*. *Biomaterials*, 3, 1982, 209-212.
407. J. Qiu, W.Q. Yu, F.Q. Zhang, R.J. Smales, Y.L. Zhang, C.H. Lu, *Corrosion behaviour and surface analysis of a Co-Cr and two Ni-Cr dental alloys before and after simulated porcelain firing*. *European Journal of Oral Sciences*, 119, 2011, 93-101.
408. J.C. Wataha, P.E. Lockwood, S.S. Khajotia, R. Turner, *Effect of pH on element release from dental casting alloys*. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 80, 1998, 691-698.
409. M. Pourbaix, *Electrochemical corrosion of metallic biomaterials*, *Biomaterials*, 5, 1984, 122-134.
410. V.N.V. Madhav, T.V. Padmanabhan, R. Subramnian, *Evaluation of flexural bond strength of porcelain to used nickel-chromium alloy in various percentages*. *Indian Journal of Dental Research*, 23, 2012, 11-14.
411. M. Walczak, *Zgłoszenie patentu na wynalazek pt.: "Sposób połączenia porcelany stomatologicznej z podłożem tytanowym"*. Przyjęto dnia 2012-12-17 Warszawa, zgłoszenie oznaczono numerem P.402092 [WIPO ST 10/C PL402092]



## Streszczenie

### **Wpływ wybranych zabiegów technologicznych na trwałość użytkową układów metal-ceramika stosowanych w protetyce stomatologicznej**

Mariusz Walczak

Katedra Inżynierii Materiałowej, Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin, Polska

m.walczak@pollub.pl

Protetyka stomatologiczna w przeważającym stopniu oparta jest na stopach metali nieszlachetnych głównie NiCr oraz CoCrMo, nie mniej jednak coraz intensywniej poszukuje wyrobów z tytanu i jego stopów, które cechuje większa biozgodność w porównaniu z w/w. stopami. Do dziś nie uzyskano w pełni zadowalającej wysokiej wytrzymałości mechanicznej tytanowych aparatów protetycznych trwale licowanych ceramiką dentystyczną i dlatego nadal na świecie prowadzone są intensywne badania w tym zakresie. Podejmowane są próby modyfikacji warstwy wierzchniej tytanowego podłoża lub modyfikacji warunków napalania ceramiki, aby zbliżyć się do wartości wytrzymałości połączeń osiąganych dla układów NiCr-ceramika. Pomimo wysokiej adhezji porcelany do aparatów protetycznych na bazie niklu, blisko 13% społeczeństwa uczulona jest na ten silnie alergizujący metal. Dlatego też, optymalnym rozwiązaniem byłoby uzyskanie trwałych aparatów protetycznych z napalaną ceramiką łączących; bardzo dobrą wytrzymałość charakterystyczną dla układów NiCr-ceramika z wysoką sprawdzoną biozgodnością tytanu.

Uszkodzenie warstwy porcelany (odpadnięcie) jest poważnym problemem klinicznym, ponieważ prowadzi do dużego defektu estetycznego i wówczas często konieczna bywa wymiana całego uzupełnienia, co stwarza dodatkowy dyskomfort dla pacjenta. W przypadku połączenia tytan-ceramika dane literaturowe wskazują, że nie zawsze daje się uzyskać zadawalającą przyczepność tych dwóch komponentów zgodną ze standardami zalecanymi przez normę ISO 9693. W pracowniach protetycznych, na etapie przygotowania powierzchni stosuje się obróbkę strumie-

niowo-ścierną (tradycyjne piaskowanie), co nie zapewnia trwałego połączenia metalu z porcelaną. Pomimo tego, że metoda ta obecnie jest w powszechnym użyciu, w praktyce obserwuje się częste przypadki odprysnięcia ceramiki od powierzchni struktury metalowej. W przypadku stopów tytanu pod tym względem badania kliniczne wykazują 13÷16% niepowodzeń już po 3÷5 latach użytkowania takich biomateriałów. Obecnie trwają poszukiwania nowych metod mających na celu podwyższenie jakości wiązania tytan-ceramika.

Kolejny poważny problem, nie mniej ważny, w przypadku stopów metali nieszlachetnych stanowi zagadnienie wykorzystania we współczesnych pracowniach elementów protetycznych wykonywanych często z udziałem materiału z recyklingu (wtórnie przetapianego). Źródłem takiego materiału są stopy z układu wlewowego oraz z prac wybrakowanych. Taka praktyka, mimo że niezalecana przez producentów, jest sposobem na obniżenie kosztów. W protetyce często wykorzystuje się taki materiał poprodukcyjny, jako część wsadu do przetopu.

Wiele danych literaturowych wskazuje, że właściwości stopu ponownie przetopionego mogą się różnić od nowego stopu zakupionego od producenta. Różnice te mogą dotyczyć zarówno składu chemicznego stopu, odporności na korozję, jak i właściwości mechanicznych. Odnośnie zmian właściwości mechanicznych opinie są mocno podzielone. Według jednych autorów właściwości te mogą wzrastać lub też obniżać się, bądź są na tyle nie istotne, że można je pominąć. W jamie ustnej podczas procesu żucia występuje zróżnicowany stan obciążeń. Stan ten powoduje różny stopień koncentracji naprężeń w twardych tkankach zęba i uzupełnieniach protetycznych, co może skutkować uszkodzeniem elementów mocujących protezy lub odprysnięciem fazy ceramicznej z aparatów protetycznych trwale licowanych porcelaną dentystyczną.

Powyższy fakt skłonił autora pracy do podjęcia badań w tym temacie. Celem badawczym było: *ukształtowanie warstwy powierzchniowej tytanowych biomateriałów przez wytworzenie układu wielowarstwowego złożonego z wewnętrznej warstwy ze złota i warstwy zewnętrznej z porcelany stomatologicznej tak, aby uzyskać trwałe połączenie porównywalne z przetapianymi stopami niklu.*

Praca składa się z dwóch zasadniczych części: analizy stanu literatury w dziedzinie badań oraz badań własnych autora. W części literaturowej przedstawiono syntetyczny opis dentystycznych stopów metali nieszlachetnych, aktualny stan wiedzy w zakresie właściwości połączenia metal-ceramika, a także podstawowe problemy badawcze występujące w temacie wykorzystania w protetyce stopów powtórnie przetopionych.

Genezę obszaru badań, cel, program, metodykę badań przedstawiono w rozdziale 3. Rozdziały 4 i 5 zawierają analizę wyników oraz wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Jako ostatnie rozdziały zamieszczono bibliografię i streszczenie.

Na podstawie badań własnych autora i stanu literatury sformułowano następującą tezę:

„*Napylana jonowo warstwa złota zwiększa wytrzymałość mechaniczną połączenia w obszarze granicznym pomiędzy porcelaną dentystyczną a powierzchnią tytanu.*”

W pracy przedstawiono rezultaty badań warstw pośrednich ze 99,9% złota nanoszonych na podłoże tytanowe techniką napyłania jonowego oraz napalanej niskotopliwej porcelany dentystycznej Triceram. Analizowano warstwę wierzchnią tytanu poddanego obróbce strumieniowo-ściernej, mikrostrukturę połączenia warstw pośrednich metodą EDS i EBSD oraz przeprowadzono badania przyczepności układu metal-ceramika w oparciu o normę PN-EN ISO 9693.

Kolejna część badań dotyczyła stopów NiCrMo (Remanium CS+) z udziałem materiałów powtórnie przetopionych, zrealizowanych w celu sprawdzenia czy powtórnie przetapiane stopy NiCr w połączeniu z ceramiką nadal charakteryzują się wysoką przyczepnością przewyższającą układy tytan-ceramika. Nie realizowano przetopów tytanu, ze względu na raporty z badań literaturowych, które nie zalecają takich procedur gdyż zmieniają właściwości mechaniczne, a stopy tytanu z dodatkiem materiałów z przetopów wtórnych nie spełniają wymogów przyczepności porcelany dentystycznej wg normy ISO 9693. W celu oceny trwałości użytkowej stopów niklu z dodatkiem materiałów wtórnych analizowano mikrostrukturę, skład chemiczny i fazowy, wykonano badania zużycia ball-on-disc i badania odporności na korozję *in vitro* w środowisku sztucznej śliny oraz przeprowadzono badania przyczepności porcelany dentystycznej IPS d.SIGN w oparciu o normę PN-EN ISO 9693.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zastosowanie warstw pośrednich ze złota pomiędzy tytanem a porcelaną dentystyczną powoduje wzrost wytrzymałości połączenia od 15 do 30% w porównaniu do metalu bazowego poddanego jedynie konwencjonalnej obróbce – piaskowania. Ponadto metoda napyłania jonowego złotem podłoża tytanowego powoduje powstawanie faz AuTi i AuTi<sub>3</sub>, które stanowią barierę dla nadmiernego utleniania się tytanu, co z kolei zwiększa adhezję całej warstwy ceramicznej do podłoża metalicznego i jej wytrzymałość mechaniczną. Dodatkowo warstwa Au na tytanowym podłożu poprawia zwilżalność powierzchni, na którą nakłada się ceramikę stomatologiczną i zwiększa swobodną energię powierzchniową, co przekłada się na większe powinowactwo adhezyjne do ceramiki stomatologicznej. Uzyskany układ tytan-warstwa pośrednia Au-porcelana spełnia wymagania jakościowe stawiane aparatom stomatologicznym umożliwiając podniesienie ich jakości, trwałości oraz wytrzymałości i może być stosowany w laboratoriach stomatologicznych.

Badania stopów NiCrMo z udziałem materiałów z przetopów wtórnych wykazały, że można uzyskać trwałe aparaty protetyczne, w których co najmniej 50% materiału stanowi materiał fabrycznie nowy, a pozostała część stopu może pochodzić

### Streszczenie

z jednokrotnych lub dwukrotnych przetopień. W niniejszym badaniu przebadano stopy z dodatkiem 50% materiału z przetopu tylko do poziomu drugiej generacji. Dlatego też, autor sugeruję przetapianie dodatku stopu do poziomu określonej liczby generacji oraz zbadanie wpływu większego poziomu krotności przetopów na właściwości stopu. Pomimo faktu, iż przetapianie powoduje niewielkie zmiany w składzie chemicznym oraz fazowym, a także pogarsza odporność korozyjną to zmiany te są nie są na tyle determinujące właściwości stopów, aby nie spełniały one swoich właściwości użytkowych w jamie ustnej. Ponadto we wszystkich badanych przypadkach materiałów z udziałem materiałów wtórnie przetopionych uzyskano korzystne rezultaty wytrzymałości układu metal-ceramika spełniające standardy normy ISO 9693. Wykorzystanie procedury przetapiania może obniżyć koszty odlewów NiCrMo, a testy mechaniczne i badania korozyjne wskazują, że może być bezpieczne w stomatologii. Otrzymane wyniki przyczepności ceramiki do tytanowego podłoża z warstwą przejściową Au stanowią 73÷77% wytrzymałości zarejestrowanego dla podłoża o osnowie niklu. Przy czym procentowa wartość odniesienia dotycząca wytrzymałości  $\tau_b$  może mieć inny wymiar (82÷99%) jeśli porównamy otrzymane wyniki dla układu tytan-warstwa przejściowa Au-ceramika z danymi prezentowanymi w literaturze dla innych komercyjnych stopów niklu. Uzyskany w ten sposób wzrost przyczepności ceramiki dla układu tytan-warstwa przejściowa Au-ceramika pozwala zbliżyć się do wartości osiągniętych dla stopów NiCr i może stanowić alternatywę dla pacjentów uczulonych na nikiel.

Abstract

**Influence of the selected technological processes on durability of metal-ceramic systems used in dental prosthetics**

Mariusz Walczak

Department of Materials Engineering, Lublin University of Technology

36 Nadbystrzycka Street, 20-618 Lublin, Poland

m.walczak@pollub.pl

Dental prosthetics is largely based on common metal alloys, mainly NiCr and CoCrMo, nevertheless, however, is increasingly looking for products of titanium and its alloys, which are characterised by greater biocompatibility in comparison with above mentioned alloys. Until now there has not been obtained fully satisfactory high mechanical durability of titanium prosthesis permanently faced by dental ceramics and therefore there are still conducted extensive research in this area all over the world. There are taken attempts to modify titanium surface cover of matrix or modify conditions of ceramics firing, to get closer to the value of durability of joints obtained for NiCr-ceramics systems. Despite the high-adhesion of porcelain for nickel-based prostheses, near 13% of the population is allergic to this highly allergizing metal. Therefore, it would be the optimal solution to achieve solid prostheses with firing ceramics combining; very good durability characteristic for NiCr-ceramics systems with high proven biocompatibility of titanium.

Damage to the porcelain layer (spalling) is a serious clinical problem, as it leads to a big aesthetic fault and then often there is need to replace the whole restoration, which provides additional discomfort for the patient. In the case of a titanium-ceramic joint, the literature data indicate that not always it is possible to obtain satisfactory adhesion of these two components compatible with the standards recommended by ISO 9693. In the prosthetics laboratory, at a stage of preparation of surface is applied abrasive blasting (traditional sand blasting), which does not ensure lasting joint of metal with porcelain. Despite the fact that this method is now in common use, in practice are often observed cases of spalling of ceramics from the surface of the metal. In the case of titanium alloys, clinical studies show 13÷16% of failures already after 3-5 of years of use of such biomaterials. Nowadays

are conducted searching for new methods to improve the quality of titanium-ceramics bonding.

Another serious problem, not less important, in the case of base metal alloys is a question of the use in the modern prosthetics laboratories prosthetic elements made of combined recycled material (recast). The source of such material are alloys from filling system and from scrap. This practice, although it is not recommended by the manufacturer, is a way to reduce costs. In practice, a proper type of scrap is frequently used as a part of charge for recasting.

The literature indicates, that many properties of the recast alloy may differ from the new alloy that was purchased from the manufacturer. These differences may involve both chemical composition of alloy, corrosion resistance and mechanical properties. As regards changes of mechanical properties the opinions are strongly divided. According to some authors these characteristics may increase or decrease, or are so irrelevant, that they can be omitted. In the oral cavity during the process of chewing occurs a varied condition of loads. This condition causes different degrees of stress concentration in hard tooth tissues and prosthetic restorations, which may result in damage of fastening elements of prosthesis or spalling of ceramic phase from prostheses permanently faced by dental porcelain.

The above mentioned fact led the author of study to undertake research in this topic. The research objective was to: *shape surface layer of titanium biomaterials by creating a multiayered system consisting of internal layer of gold and outer layer of dental porcelain to obtain permanent joint comparable to recast nickel alloys.*

Thesis consists of two main parts: analysis of the state of literature in the field of research and author's own research. The literature review shows a synthetic description of dental alloys of base metals, the current state of knowledge on the properties of metal-ceramic joint, as well as basic research problems occurring in the topic of use recasts alloys in prosthetics.

The genesis of the research, the purpose, program, research methodology are presented in chapter 3. Chapters 4 and 5 contain an analysis of results and conclusions of the conducted study. The last chapters are bibliography and summary.

On the basis of author's own research and the state of literature is formulated the following thesis:

*“Ion-sputtered gold layer increases mechanical durability of joint in the border area between dental porcelain and titanium surface.”*

Thesis presents results of research on interlayers from 99.9% gold applied on titanium matrix by ion sputtering and firing low-melting Triceram dental porcelain. The outer layer of titanium after abrasive blasting has been analysed, microstructure of joint of interlayers by EDS and EBSD method as well as adhesion tests for metal-ceramic system have been carried out on the basis of PN-EN ISO 9693 standard.

### Abstract

The next part of the study concerned NiCrMo alloys (Remanium CS+) with the participation of recast materials, carried out in order to verify whether recast NiCr alloys in combination with ceramics still have a high adhesion higher than titanium-ceramics systems. Titanium alloys haven't been realised, due to reports of research literature, which do not recommend such procedures because mechanical properties undergo a change, and titanium alloys with the addition of recast do not meet the requirements of adhesion of dental porcelain in accordance with ISO 9693. In order to assess durability of nickel alloys containing recast materials were analysed the microstructure, the chemical and phase composition, was conducted ball-on-disc test and resistance to corrosion *in vitro* test in the environment of artificial saliva and adhesion tests of dental porcelain IPS d.SIGN have been carried out on the basis of PN-EN ISO 9693 standard .

On the basis of the studies, it was found out that the application of interlayers of gold between titanium and dental porcelain increases joint durability from 15 to 30% compared to base metal treated only by conventional treatment – sandblasting. In addition, gold ion sputtering method of titanium matrix causes occurrence of AuTi and AuTi<sub>3</sub> phases, which constitute a barrier for excessive oxidation, which in turn increases adhesion of the whole ceramic layer to the metallic matrix and its mechanical durability. In addition, Au layer on the titanium matrix improves wettability of the surface, on which is applied dental ceramics and increases free surface energy, which translates into greater adhesion affinity to dental ceramics. The obtained system: titanium-Au interlayer-porcelain meets quality requirements for dental prostheses by improving their quality, durability and resistance and can be used in dental laboratories.

Research on NiCrMo alloys with addition of recast alloys showed, that permanent prostheses can be obtained, in which at least 50% of the material is brand new, and the rest of alloy can be from single or multiple recasts. In this study were tested alloys with addition of 50% of the recast material only up to the level of second generation. Therefore, the author would suggest recasting of alloy additive to the level of the specified number of generation and testing the influence of the higher level of number of recast on properties of the alloy. In spite of the fact that recasting causes a small changes in chemical and phase composition, as well as deteriorates resistance to corrosion, these changes are not enough determining for characteristics of alloys, not to meet their functional properties in the oral cavity. In addition, in all investigated cases of materials with addition of recast materials were obtained favourable results of durability of metal-ceramics systems that meet standards of ISO 9693. Use of the remelting procedure can reduce costs of NiCrMo casts, and mechanical tests and corrosion tests indicate that it may be safe in dentistry. The obtained results concerning the adhesion of ceramics to titanium matrix with the Au interlayer constitute 73÷77% of durability registered for the matrix with nickel coating. The percentage value of the reference concerning  $\tau_b$  resistance

### *Abstract*

may have a different dimension (82 to 99%) if we compare the obtained results for the titanium-Au interlayer-ceramics with the data presented in the literature for other commercial nickel alloys. The obtained increase in adhesion of ceramics for titanium-Au interlayer-ceramics system allows to get closer to the values obtained for NiCr alloys and can be an alternative for patients who are allergic to nickel.



*Abstract*



