

Debreceni Egyetem, Orvos és Egészségtudományi Centrum Fogorvostudományi Kar, Fogpótlástani Tanszék*
 Debreceni Egyetem, Szilárdtest Fizika Tanszék**
 Debreceni Egyetem, Alkalmazott Kémiai Tanszék***

Ni–Cr fogászati ötvözet és a fogászatban alkalmazott kerámiák határfelületének transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM), valamint leválási szilárdságának összehasonlító vizsgálata

DR. HEGEDŰS CSABA*, DR. DARÓCZI LAJOS**, DR. DEÁK GYÖRGY***, DR. BEKE DEZSŐ**

A fém–kerámia kötés vizsgálatára több módszer is ismeretes (pl.: szakító, ütő, és nyírószilárdság), de a szerkezeti és analitikai vizsgálatok segítségével meghatározható a határfelületi zónában, a kötésben résztvevő anyagok kémiai összetétele, fázisszerkezete is.

Az ismertett munka célja volt a Wiron 99 (Bego) fogászati fémötvözet, a Vision (Wohlwend) VITA VMK68 (Vita) és a Carat (Dentsply/DeTrey) kerámia opaquer közötti határfelület értékelése transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM), valamint Schwickerath-féle hárompontos kerámia-leválási vizsgálati módszerekkel.

A NiCr ötvözetek esetén valamennyi kerámiánál morfológiailag hasonló, de összetételében változó fázisok alakulnak ki. Minden esetben megfigyelhető egy kis szemcseméretű (10–20 nm) polikristályos Cr_2O_3 réteg, mely alatt buborékszerű amorf zárványok sorozata található. Nem teljesen tisztázott eme képletek pontos térbeli háromdimenziós (3D) elhelyezkedése, illetve ezek kapcsolata a kerámia üvegfázisával, illetve szerepe a kerámia nanomechanikai elhorgonyzásában. A Carat esetén 41.67 ± 5.01 MPa, VITA VMK68 kerámiánál 52.89 ± 8.06 MPa, Vision alkalmazásánál 56.58 ± 10.21 MPa volt a leválási feszültségi érték. A három kerámiatípus eme paramétereit között $p \geq 0,05$ szinten nincs szignifikáns különbség. A szerzők eddigi mérései alapján valószínűsíthető, hogy a határfelület mikromorfológiáját elsősorban a fémötvözet összetétele határozza meg, ezen újonnan kialakult fázisok pontos kémiai összetételében pedig a kerámia és az égetési paraméterek (hőmérséklet, vákuum mértéke, égetési idő) játszanak fontosabb szerepet. A lerepedési értékek és morfológia hasonlósága arra utal, hogy a felület mikro- és nanomorfológiai képletei fontos szerepet játszanak, mint mechanikai elhorgonyzási elemek a kerámia rögzítésében.

Kulcsszavak: fém–kerámia határfelület, transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM), lerepedési szilárdság

Bevezetés

A kerámia a fogpótlások készítésénél az egyik leggyakrabban alkalmazott anyag. Manapság az ún. fémmentes kerámiapótlások készítésével kapcsolatos kísérletek vannak az érdeklődés középpontjában, azonban a fémre égetett kerámiapótlások vélhetően a mindennapos fogorvosi ellátás egyik leggyakrabban alkalmazott pótlástípusa lesz.

A kerámia kötődését az ötvözetek felszínéhez több mechanizmus biztosítja, pl.: a mechanikai kötődés és a kémiai kötődés [1, 2, 8], melyek együttesen vannak jelen, izolált vizsgálatuk nem valószínűsíthető meg.

A fém–kerámia kötés vizsgálatára több módszer is ismeretes (pl.: szakító, ütő- és nyírószilárdság), de a szerkezeti és analitikai vizsgálatok segítségével meghatározható a határfelületi zónában, a kötésben résztvevő anyagok kémiai összetétele, fázisszerkezete is.

A kötéserősség vizsgálatára a leggyakrabban alkalmazott módszer a kezdeti kerámialeválási, három-

pontos hajlítási teszt (DIN 13927). Ezen módszerrel az egyes közleményekben 35–60 MPa közötti értékeket jelölték meg különböző kerámiák és fémötvözetek között [2, 6, 7].

Röntgen-diffrakciós analízissel és spektroszkópiával egyes szerzők [1, 4, 9] kémiai diffúziót találtak a fém–kerámia rendszerekben. A fénoxidok, amelyek jelenléte elengedhetetlen a fém–kerámia kötődésben, Cr_2O_3 , NiO vagy komplex formákban: $\text{TiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (kevert oxid), NiCr_2O_4 (spinel) formákban vannak jelen.

Ezen mechanikai és mikromorfológiai ismeretek segíthetnek pl. a citotoxikus, allergizáló komponenseket nem tartalmazó fémötvözetek fejlesztésénél, a kerámia égetési technológiájának optimalizálásában.

Jelen munkánk célja Wiron 99 (Bego) fogászati fémötvözet és Vision (Wohlwend) VITA VMK68 (Vita), Carat (Dentsply/DeTrey) kerámia opaquer közötti határfelület értékelése transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM), valamint hárompontos kerámialeválási vizsgálati módszerekkel.

A közlemény az ETT 188/01 pályázat támogatásával készült.

Érkezett: 2003. december 12.
 Elfogadva: 2003. december 12.

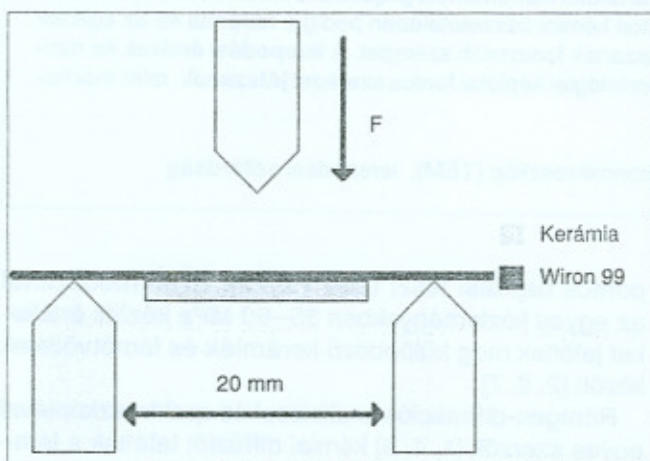
Anyag és módszer

A TEM kísérletekhez Wiron 99 ((Bego, Bremen) fogászati fémtövtözetből hat 10 x 10 x 2 mm-es próbatestet készítettünk, amelynek az egyik felszínét metallográfiai módszerekkel políroztunk. A polírozott fémfelszínre Vision (Wohlwend AG, Eschen), Vita VMK 95 (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen) and Carat (DeTrey/Dentsplay, Konstanz) kerámia opaquert, majd kerámiát égettünk a gyári előírásoknak megfelelően.

Az elkészült mintákat keresztirányban félbevágtuk, beágyaztuk, majd a fém–kerámia határfelületet ismét felpolíroztuk. A mintát transzmissziós elektronmikroszkóppal, elektronsugaras mikroanalízissel vizsgáltuk (JEOL 2000FX-II mikroszkóp, Link-Isis EDS).

A 3 pontos leválási vizsgálatot a DIN (13297) szabvány alapján végeztük el. 3 x 10 db 25 x 5 x 0.5mm-es próbatestet öntöttünk Wiron 99 (Bego, Konstanz, Bremen) ötvözetből, majd kerámiatípusonként 10–10 fémlap felszínére 8 x 5 x 1 mm-es kerámiaréteget égettünk fel mind a három kerámiatípusból.

A mérést Instron 4302 univerzális gép segítségével végeztük az előtolási sebesség 0,5mm/perc volt (1. ábra).



1. ábra. A 3 pontos kerámia kezdeti leválási hajlító-vizsgálatot bemutató rajz

A τ (lerepedési szilárdság, N/m²) értéke:

$$\tau = k \cdot F_{\text{törőerő}}$$

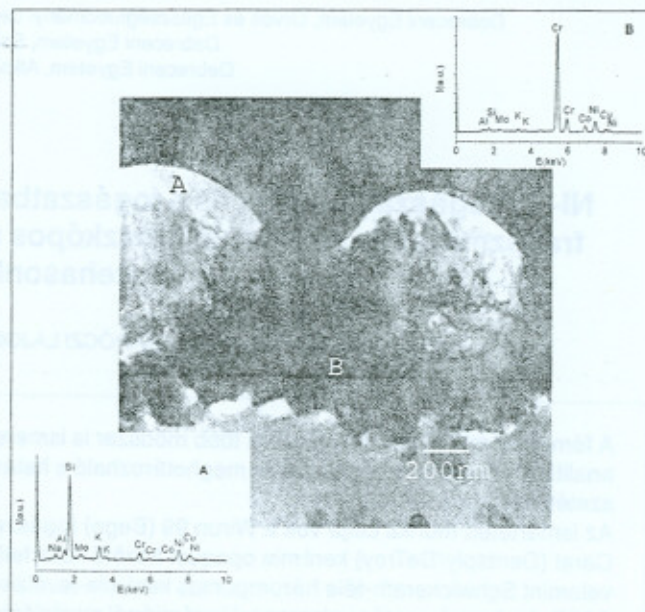
Ahol

k: az adott ötvözet rugalmassági modulusától (Young-modulus) és a fémlap vastagságától függő állandó;
F: a kerámia lerepedésekor mért erő.

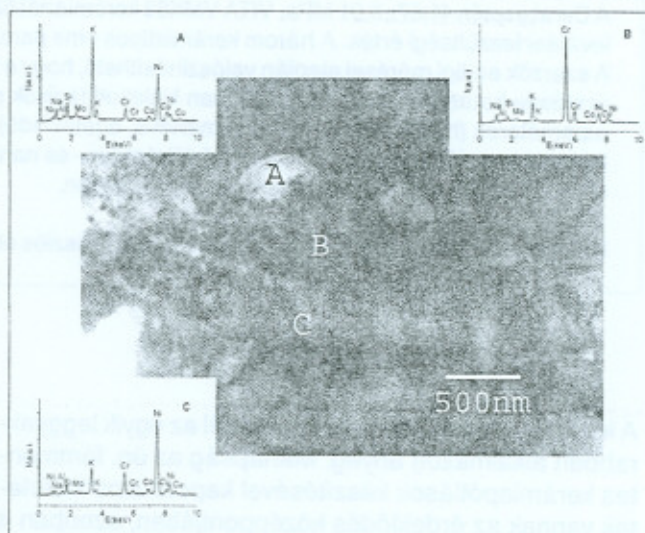
A kapott eredményt SPSS + statisztikai program segítségével értékeltük.

Eredmények

Az 2. ábrán a Wiron 99–VITA VMK68 határfelület TEM felvétele látható. Az EDS analízis szerint az „A” jelű területeken, a fémfelszínen buborékszerű üvegzárványok



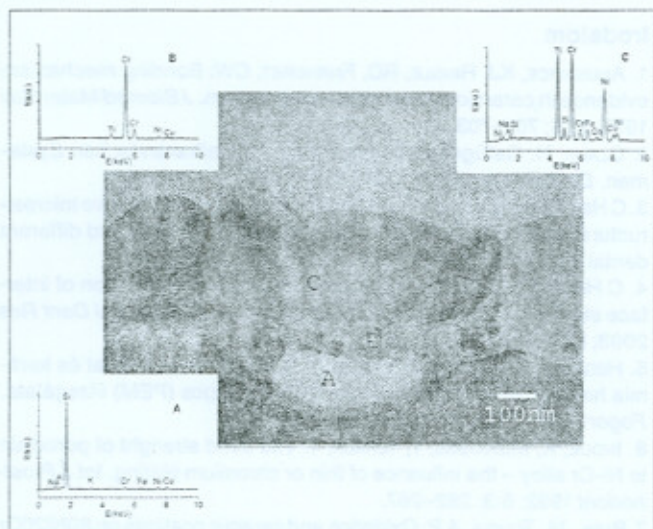
2. ábra. NiCr–Vita VMK68 határfelület TEM-képe



3. ábra. NiCr–Vision határfelület TEM-képe

alakulnak ki, mely felett polikristályos Cr₂O₃ réteg (B) helyezkedik el. A 3. ábra a Wiron 99–Vision határfelület TEM felvétele szerint az „A” jelölésű zárványok a Si mellett egyéb elemeket is tartalmaznak a kerámia üvegmátrixból, mint pl. K. Ezen képletek felett szintén megtalálható egy nanokristályos Cr-tartalmú réteg (B), melyet egy Cr–Ni-tartalmú nagyobb szemcseméretű polikristályos réteg fed (C). A 4. ábrán a Wiron 99–Carat rendszer TEM felvétele látható, melyen mind a buborékszerű üvegzárványok (A), mind a Cr-tartalmú nanokristályos (B), és elsősorban Cr, Ni, Ti tartalmú polikristályos rétegek (C) megfigyelhetők.

Az 1. táblázat mutatja a hárompontos hajlító lerepedési feszültségi értékeket. A Carat esetén 41.67±5.01 MPa, VITA VMK68 kerámiánál 52.89±8.06MPa, Vision



4. ábra. NiCr–Carat határfelület TEM-képe

alkalmazásánál 56.58 ± 10.21 MPa volt a leválási feszültség érték. A három kerámiatípus ezen paraméterei között $p \geq 0,05$ szinten nincs szignifikáns különbség.

1. táblázat

A NiCr–Vita VMK68, NiCr–Vison és NiCr–Carat rendszerek kezdeti leválási feszültségértékei

	Wion99-Carat	Wiron99-VITA VMK68	Wiron99-Vison
Átlag (MPa)	41,67	52,89	56,58
Max. (MPa)	48	65,1	72
Min. (MPa)	31,9	40,6	44,8
Szórás (MPa)	5,01	8,06	10,22

Megbeszélés

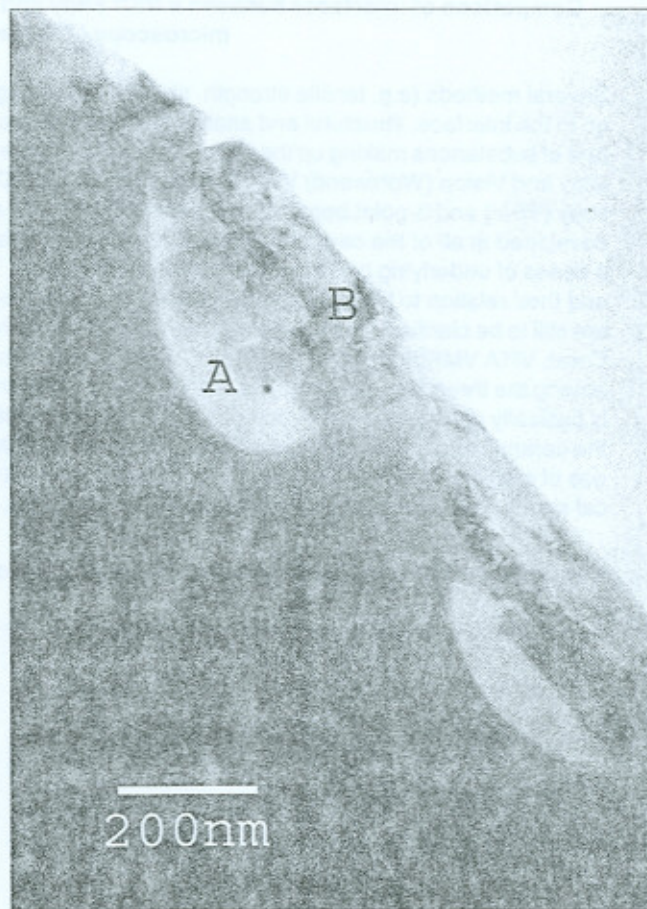
A kerámia egyike a legrégebben alkalmazott anyagoknak a fogpótlások készítésénél. Előnyös tulajdonságai (pl.: nem oldódnak ki felületéből citotoxikus, allergizáló vegyületek, kopásálló, tipustól függően nagy hajlítási, nyomási szilárdságú) mellett törekenysége talán az egyetlen hátrányos tulajdonsága. A fémre égetett kerámiapótlások esetében a fém–kerámia kötődés sajátosságainak, folyamatának pontos ismerete nagymértékben segíthet ezen fogpótlásokhoz használatos fémtövezetek, kerámiák fejlesztésénél, kerámiaégetési eljárások optimalizálásánál.

A NiCr ötvözetek és a kerámia kötődését, ennek mértékét (hajlítási szilárdság, nyírési szilárdság, szakítási szilárdság, ütési szilárdság), mikromorfológiáját (SEM, elektronsugaras mikroanalízis, vonalpásztázás, elemeloszlási térkép) többen tanulmányozták.

Az ún. hárompontos leválási feszültség vagy kezdeti lerepedési feszültség mérése egyike a leggyakrabban

alkalmazott módszereknek. Ezen mérés esetén – melyet egyes szerzők nem minden fém esetén tartanak alkalmazhatónak – nyíró és szakító erők erdőjét merhetjük. A DIN (13297) szabvány 25 Mpa feletti érték esetén tartja megfelelőnek a fém–kerámia kötődést, melyet méréseink szerint valamennyi kerámiatípus biztosít. Ezen eredményeink az irodalomban közölt értékekkel megegyeznek [1, 6, 7, 9].

A mikromorfológiai vizsgálatainkban a transzmissziós elektromikroszkópos módszer az eddigi megoldásoktól kedvezőbb feloldást biztosít, így a szubmikronos méretű határfelületi fázisok elemzése nagyobb pontossággal végezhető el. Látható, hogy a NiCr ötvözetek esetén valamennyi kerámiánál morfológiailag hasonló, de összetételében változó fázisok alakulnak ki. Minden esetben megfigyelhető egy apró kristályos (10–20 nm) Cr_2O_3 réteg, mely alatt buborékszerű amorf zárványok sorozata található. Nem teljesen tisztázott ezen képletek pontos térbeni háromdimenziós (3D) elhelyezkedése, illetve ezek kapcsolata a kerámia üvegfázisával, illetve szerepe a kerámia nanomechanikai elhorgonyzásában. Az égetési idő növelésével korábbi vizsgálataink szerint [3, 4, 5] egy nagyobb kristályos (50–100 nm) fázis fejlődik ki, ez azonban egyes kerámiák esetén – ha nem is nagymértékben – már a gyári égetési idő alkalmazásánál is megfigyelhető.



5. ábra. Kerámia nélkül égetett (oxidált) Ni–Cr ötvözet felszíni rétege

Ha a Ni–Cr ötvözetet kerámiaréteg nélkül hevítjük – egyébként a kerámia égetési paramétereivel megegyező körülmények között –, akkor is megfigyelhető a fém felszínén a nanokristályos Cr-oxid réteg (B) kialakulása (5. ábra). Az oxidréteg alatt üregecsor (A) figyelhető meg. Ennek a szerkezetnek a létrejötte a Cr nagy szegregációs és oxidációs hajlamával magyarázható. Az üregek – amennyiben a felszínt kerámiával fedjük – a hőkezelés során az oxidréteg szemcsehatárain keresztül történő diffúzióval feltöltődnek a kerámia gyorsan diffundáló komponenseivel és létrejönnek a korábban megfigyelt amorf szerkezetű zárványok.

Eddigi méréseink alapján valószínűsíthető, hogy a határfelület mikromorfológiáját elsősorban a fémötvözet összetétele határozza meg [1, 8], ezen újonnan kialakult fázisok pontos kémiai összetételében pedig a kerámia és az égetési paraméterek (hőmérséklet, vákuum-érték, égetési idő) játszanak fontosabb szerepet. A lepedési értékek és morfológia hasonlósága arra utal, hogy a vizsgált rendszerek mindegyikében megfigyelhető fázisok (amorf zárványok és Cr_2O_3 réteg) határozzák meg alapvetően a kötés szilárdságát.

Irodalom

1. ANUSAVICE, KJ, RINGLE, RD, FAIRHURST, CW: Bonding mechanism evidence in ceramic–nonprecious alloy system. *J Biomed Mater Res* 1977; 11,5: 701–703.
2. CLAUS, H: Gefügeuntersuchungen an metallkeramischen Systemen. *Dental-labor* 1983; XXXI: 597–599.
3. C HEGEDŰS, L DARÓCZI, V KÖKÉNYESI, DL BEKE: Comparative microstructural study of the diffusion zone between NiCr alloy and different dental ceramics. *J Dent Res* 2002; 81,5: 334–337.
4. C HEGEDŰS, L DARÓCZI, Z BALOGH, DL BEKE: Comparison of interface structure in different metal–dental ceramic systems. *J Dent Res* 2003; 82:(Spec Iss B) 238.
5. HEGEDŰS C, KÖKÉNYESI V, IMRE Á, BEKE D: Ni–Cr ötvözet és kerámia határfelület pásztázó elektronmikroszkópos (PEM) vizsgálata. *Fogorv Szle* 1999; 92: 121–127.
6. INOUE, K, MURAKAMI, T, TERADA, Y: The bond strength of porcelain to Ni–Cr alloy – the influence of thin or chromium plating. *Int J Prosthodont* 1992; 5:3: 262–267.
7. PASK, JA, TOMSIA, A P: Oxidation and ceramic coatings on 80Ni20Cr alloys. *J Dent Res* 1988; 67: 1164–1167.
8. SZANTHO VON RADNOTH, M, LAUTENSCHLAGER, EP: Metal surface changes during porcelain firing. *J Dent Res* 1968; 48: 321–323.
9. WATANABE, K, OKAWA, S, MIYAKAWA, O, NAKANO, S, SHIOKAWA, N, KOBAYASHI, M: Reactions at the nonprecious metal–ceramic interface during porcelain firing (2). A commercial alloy containing higher Cr and Si. *Shika Zairo Kikai* 1989; 8:5: 667–670.

HEGEDŰS C, DARÓCZI L, DEÁK GY, BEKE DL:

Comparison of interfaces between a NiCr alloy and different dental ceramics using transmission electron microscopy (TEM) and 3-point bending test

Several methods (e.g. tensile strength, shear bond strength) have been used in testing metal–ceramic bonds. However, in the interface, structural and analytical investigations can be applied in determining the chemical and phase structure of substances making up the bond. The aim of the present study is to assess the interface between Wiron 99 (Bego) alloy and Vision (Wohlwend) VITA VMK68 (Vita), Carat (Dentsply/DeTrey) ceramic using transmission electron microscopy (TEM) and 3-point bending test. In the case of NiCr alloys, morphologically similar but structurally varying phases developed in all of the ceramics. In each case, a Cr_2O_3 layer consisting of small crystals (10–20 nm) was noticed with a series of underlying bubble-like amorphous inclusions. The exact three dimensional (3D) location of these structures and their relation to the glass-phase of the ceramic, as well as its role in the nanomechanical anchoring of the ceramic are still to be clarified. The values of debonding stress were 41.67 ± 5.01 MPa, 52.89 ± 8.06 MPa and 56.58 ± 10.21 MPa for Carat, VITA VMK68 ceramic and Vision, respectively. These parameters do not present significant difference at $p \geq 0.05$ among the three types of ceramics. Based on our measurements it is highly likely that the micromorphology of interface is basically determined by the composition of the alloy while in the chemical composition of the newly developed phases the ceramic and the parameters of firing (temperature, magnitude of vacuum and firing time) play an important role. Values of cracking and morphological resemblance suggest that the superficial micromorphological and nanomorphological structures, acting as mechanical anchoring elements, play an important role in fixing the ceramic.

Key words: metal–ceramic interface, transmission electron microscope (TEM), 3-point bending test