

Debreceni Egyetem, Fogorvostudományi Kar, Bioanyagtan és Fogpótlástani Tanszék*
 Debreceni Egyetem, Műszaki Kar, Gépész- és járműmérnöki Intézet, Gépészmérnöki Tanszék**
 Debreceni Egyetem, Informatikai Kar, Alkalmazott Matematika és Valószínűségi Számítás Tanszék***
 Magyar Tudományos Akadémia, Atommagkutató Intézet****

Magyarországon forgalmazott $ZrO_2 (Y_2O_3)$ kerámiák fontosabb tulajdonságainak összehasonlító vizsgálata

DR. HEGEDŰS CSABA*, BALOGH GÁBOR**, DR. GÁLL JÓZSEF***, DR. CSÍK ATTILA****

A cirkónium alapú kerámiák széles körben kerülnek alkalmazásra a fogpótlások készítésénél. Az ittriummal stabilizált tetragonális polikristályos kerámia (Y-TZP) magasabb hajlítószilárdsággal és törési szívóssággal rendelkezik, ami a fogpótlások anyagában a fázistranszformáció segítségével nagyobb stressztűrő képességet biztosít. Szignifikáns különbséget találtunk mind a hajlítási szilárdság, mind a törési szívósság értékeiben, valamint összefüggést találtunk a fázistranszformáció és a törési szívóssági értékek között a különféle kerámiáknál. A vizsgálatok által szolgáltatott eredmények segítséget nyújthatnak fogpótlások készítésénél a fogtechnikai munkák optimális megtervezéséhez és az anyagválasztáshoz.

Kulcsszavak: Y-TZP, polikristályos kerámia, törési szívósság, fázistranszformáció

Bevezetés

Az ittriummal stabilizált tetragonális cirkónium polikristályos (Y-TZP) kerámiákat széles körben alkalmazzák a fogászatban, elsősorban koronák és hídpótlások készítéséhez. A klasszikus, hagyományos cirkóniumkerámiát magas opacitása miatt földpátkerámiával lehet leplezni, de felvetődik ezen pótlásoknál a ragasztás nehézségein túl a ráégetett kerámia delaminálódása vagy lerededése (chipping) [1, 3, 4]. A Y-TZP másik alkalmazási lehetősége a monolitikus, vagy az irodalomban full-contour (teljes) Y-TZP-nek is nevezett pótlás, melyekhez továbbfejlesztett esztétikai sajátosságokkal rendelkező kerámiákat is javasolnak. Ezeknél a pótlásoknál közvetlenebbek pl. a hő és mechanikai hatások, így hajlamosabbak lehetnek degradabilitásra [5, 6, 14].

A Y-TZP kerámiák törési szívósságát (K_{IC}) fokozza a fázisátalakulás, ami a felületi mikrorepedés körül a metastabil Y-TZP szemcsék tetragonálisból monoklinná transzformálódásával magyarázható. A repedés terjedését a térfogati tágulás akadályozza, mely tetragonális-monoklonális átalakulás miatt következik be. Az átalakulás például megmunkáláskor, vagy akár alacsony hőmérsékletemelkedéskor (LTD-low temperature degradation) spontán is bekövetkezhet, melyet a jelenlévő vízmolekulák is segíthetnek.

Elsősorban a monolitikus rendszerekhez különböző színű, transzparenciájú kerámiákat fejlesztettek ki, me-

lyeknél a színezést különféle fénoxidokkal (Fe_2O_3 , CeO_2 , MnO , NiO) biztosítják. Ezen anyagok befolyásolják a színterelési, mechanikai tulajdonságokat. Az adalékok növelésével növekednek a kristályméretek és csökkennek a keménységi, törési szilárdsági értékek [9, 11, 12, 13].

A Y-TZP kerámiák készítésénél a felhasznált alapanyag meghatározza a készíthető kerámia minőségét. Az alapanyagoknál lényeges elvárás a homogenitás, a tisztaság és a cirkóniumdioxid-kristályok optimális méreteloszlása. Az Y-TZP kerámiáknál csak az ittriumnak a kristályszerkezeten belüli homogén eloszlása esetén jelentkezhetnek az anyag különleges mechanikai tulajdonságai. A szennyezés ront a mechanikai és az optikai tulajdonságokon is, a nem optimális szemcseméret elsősorban az optikai sajátosságokon ront.

A különböző gyártók eltérő alapanyagokat, segédanyagokat, technológiákat alkalmaznak, így sem a fogtechnikai laboratórium, sem a fogorvos részére nem állnak rendelkezésre részletes adatok, amelyek a felhasznált kerámiatömbőről részletes információt biztosítanának. Az ISO 6872:2015 (Dentistry-Ceramic Materials) nemzetközi szabványnak megfelelés esetén is jelentős különbségek lehetnek az egyes termékek között.

Munkánk célja, hogy több, Magyarországon forgalmazott Y-TZP tömbből készített próbatest vizsgálatával összehasonlítsuk ezen kerámiák fontosabb fizikai paramétereit.

Anyag és módszer

Hárompontos hajlítószilárdsági teszt

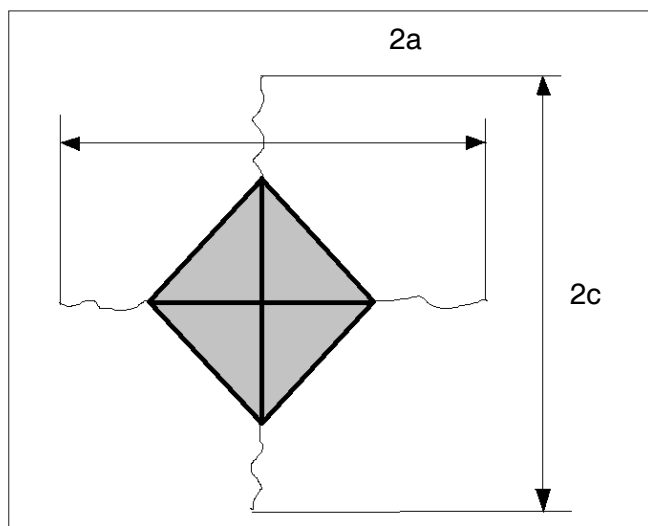
Munkánkhoz gyártmányonként 16 darab $5 \times 3 \times 20$ mm próbatestet készítettünk Zircon Translucent (Zirkonzahn, Bruneck, Olaszország), DD Bio Z (Dental Direct, Németország), ZircoStar HD (Kerox, Magyarország), ZircoStar ET HD (Kerox, Magyarország), Crystal Diamond Zirconia (Digital Dental, USA), Upcera HT (Shenzhen Upcera Co., Ltd., Kína), Sagemax S (Sagemax Bioceramics, Inc., USA) kerámiákból az egyes gyártók utasításainak megfelelő hőmérsékleten és annyi ideig szinterézve. A próbatestek előszinterézett, színezetlen tömbökből lettek kialakítva, a szinterezés után határoztuk meg a pontos méreteket (Absolute Digital Caliper, Mitutoyo corp, Japan). A hárompontos hajlítószilárdsági tesztet Instron (USA) univerzális készülék segítségével végeztük el, az alátámasztás 16 mm, keresztfejsébség 0,5 mm volt.

Törési szívósság (K_{IC})

A különböző gyártótól származó kerámiamintákon Vickers indenterrel létrehozott repedések mérésével, az úgynevezett „half penny” módszer alkalmazásával K_{IC} számítását végeztünk [2, 7, 8, 10]. Esetünkben az általános feltételre a Lankford összefüggést alkalmaztuk az eredmények meghatározására:

$$K_{IC} = 0,0782 * \left(HV * a^2 \right) * \left(\frac{E}{HV} \right)^{\frac{2}{5}} * \left(\frac{c}{a} \right)^{-1,56}$$

ahol HV – Vickers keménység, c, a – repedéshossz és E – energia.



1. ábra: 2a és 2c repedéshosszak a Vickers keménységmérésnél

Röntgendiffrakciós vizsgálat

A röntgendiffrakciós technika eredményes, széles körben használt módszer szilárdtestek roncsolásmentes vizsgálata terén, ami kristálytani és elemösszetéti infor-

mációkat szolgáltat a mintadarabról. A hajlítószilárdsági teszten átesett ZrO minták húzott, nyomott és törött felületein bekövetkezett fázisátalakulások nyomon követésére a röntgendiffrakciós méréseket egy Siemens CuK_{α} röntgensóvel ellátott függőleges theta-2theta Bragg-Brentano elrendezésben mérő goniométerrel végeztük el. A spektrumokat $0,02^\circ$ fokos lépésközt választva széles szögterületben (20° – 90°) mértük. A kiértékelés során a mért spektrumok 26 – 33° fokos tartományában megjelenő, a ZrO monoklin és tetragonális kristályszerkezetéhez tartozó csúcsok alatti területek egymáshoz viszonyított arányának változásait határoztuk meg az alábbi egyenletnek megfelelően:

$$X_m = \frac{(-111)M + (111)M}{(-111)M + (111)M + (101)T}$$

ahol a $(-111)M$ és $(111)M$ változók a monoklin diffrakciós csúcs ($2\theta = 28^\circ$ és $31,2^\circ$), a $(101)T$ pedig a tetragonális csúcs ($2\theta = 30^\circ$) alatti területek értékét jelentik. Valamennyi mintatípuson a hajlítószilárdsági kísérletek előtt is végeztünk röntgendiffrakciós mérést, ezen adatokat a törési felületeken mért eredmények kiértékelése során referencia értéként használtunk fel.

Pásztázó Elektronmikroszkópos (PEM) vizsgálat

A minták törési felületeinek morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. A vizsgálatokat egy Hitachi S4300-CFE téremissziós elektronforrással rendelkező mikroszkópon végeztük, a minták felületét a szigetelő jellegük miatt kialakuló töltésfelhalmozódás elkerülése érdekében ~ 15 nm vastag aranyréteggel vontuk be. A mikroszkópos vizsgálatokra minden esetben a röntgendiffrakciós mérések elvégzése után került sor, így az aranyréteggel történő bevonás, mintarögzítés és egyéb körülmények hatása és azok megjelenése a diffrakciós spektrumban kizárható.

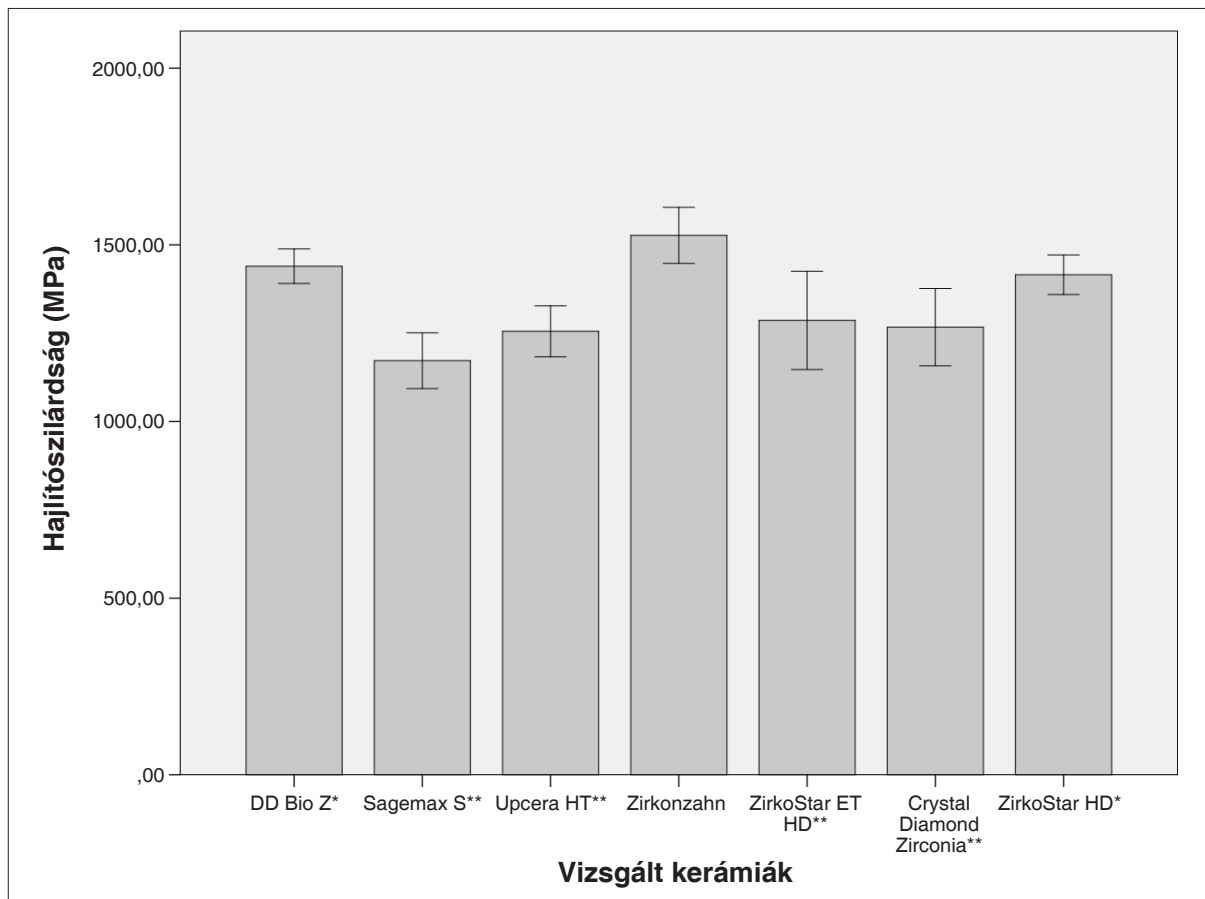
Statisztikai analízis

A statisztikai értékelés során leíró statisztikákat alkalmaztunk, valamint t próbákkal (szükség esetén a Welch t próbával), másrészt egy nem paraméteres alternatív eszközzel, a Mann-Whitney (MW) próbával keresztábra elemzést, chi-négyzet próbát végeztük. Az adatok elemzésére az SPSS 18.0 Windows programcsomagot használtuk.

Eredmények

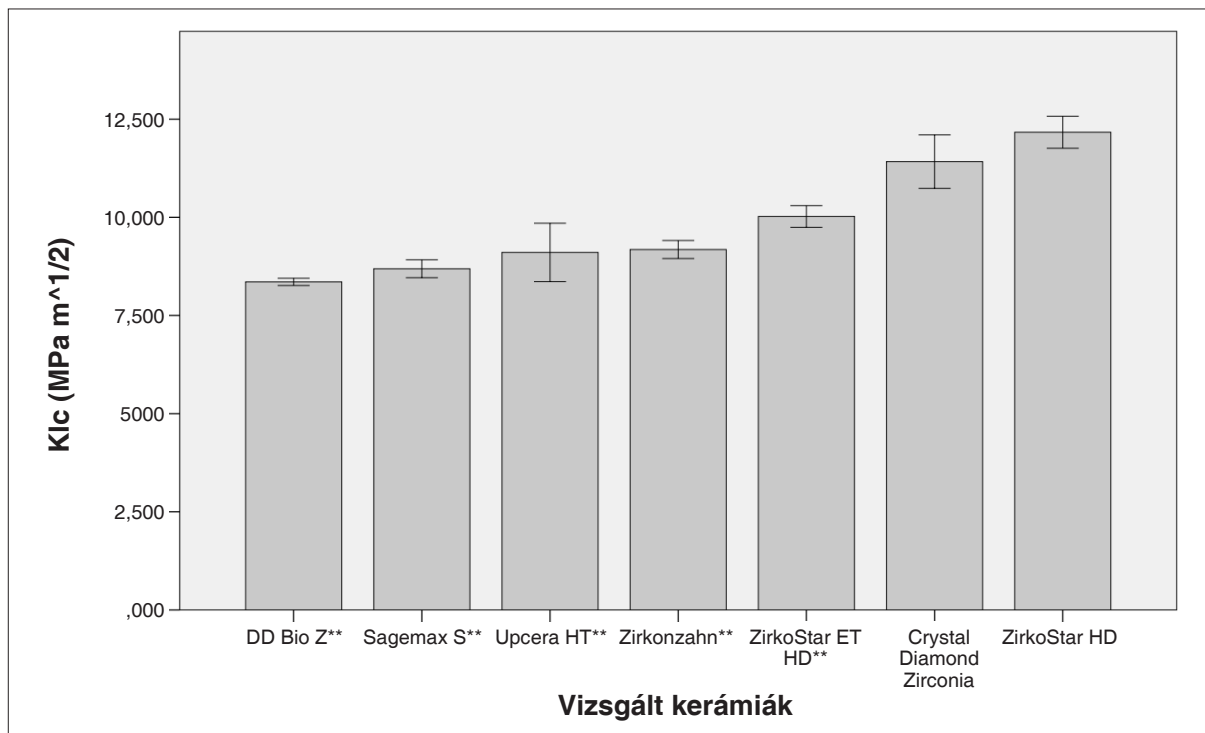
Kerámiák hajlítószilárdsági értékei között a Zirkonzahn (Bruneck, Olaszország) (1526 ± 124 MPa), a DD Bio Z (Dental Direct Németország) (1439 ± 88 MPa), a ZircoStar HD (Kerox, Magyarország) (1415 ± 101 MPa) mutatta a legmagasabb értékeket. (2. ábra)

A vizsgált kerámiák törési szívósság (K_{IC}) értékeinél a ZircoStar ET HD (Kerox, Magyarország) mutatja a legmagasabb értékeket ($12 \pm 0,7$ MPa $m^{1/2}$). (3. ábra)



2. ábra: Átlagos hajlítószilárdság értékei és 95%-os intervallumbecsléseik.

*, ill. ** rendre a Zirkozahn (legmagasabb átlagú) kerámiától való szignifikánsan eltérő eseteket jelöli 5%, ill. 1%-os elsőfajú hiba mellett.



3. ábra: Átlagos K1c értékek és 95%-os intervallumbecsléseik.

** a ZirkoStar HD (legmagasabb átlagú) kerámiától való szignifikánsan eltérő eseteket jelöli 1%-os elsőfajú hiba mellett.

Az 4. ábrán bemutatott diffrakciós spektrumból látható, hogy a hárompontos hajlítószilárdsági teszten átesett minták húzott és nyomott oldalain nem volt mérhető változás a kristályszerkezetben (a jobb áttekinthetőség érdekében az ábrán példaként csak a Shenzhen Upcera Co., Ltd. mintán mért eredményt ábrázoltuk). A törött felületen viszont a tetragonális fázis mellett a monoklin fázis mennyiségének jelentős növekedése volt kimutatható, azaz a külső feszültség-hatás az eredetileg tetragonális $t\text{-ZrO}_2$ kristályban egy spontán fázisátalakulást idézett elő. Ennek megfelelően a továbbiakban csak a törési felületek vizsgálatának eredményei kerülnek bemutatásra. (4. ábra)

A monoklin fázis relatív arányát (X_m) a hajlítószilárdsági teszten átesett mintákban az 5. ábra mutatja. Az eredményekből látható, hogy a monoklin fázis kisebb vagy nagyobb mértékben már a törési teszt előtt is kimutatható volt az egyes gyártók mintáiban. A hajlítószilárdsági teszt után a törési felületen a fázis mennyiségének növekedését figyeltük meg, ami legnagyobb mértékben a ZircoStar HD (Kerox, Magyarország) mintatípusnál jelentkezett. (5. és 6. ábra)

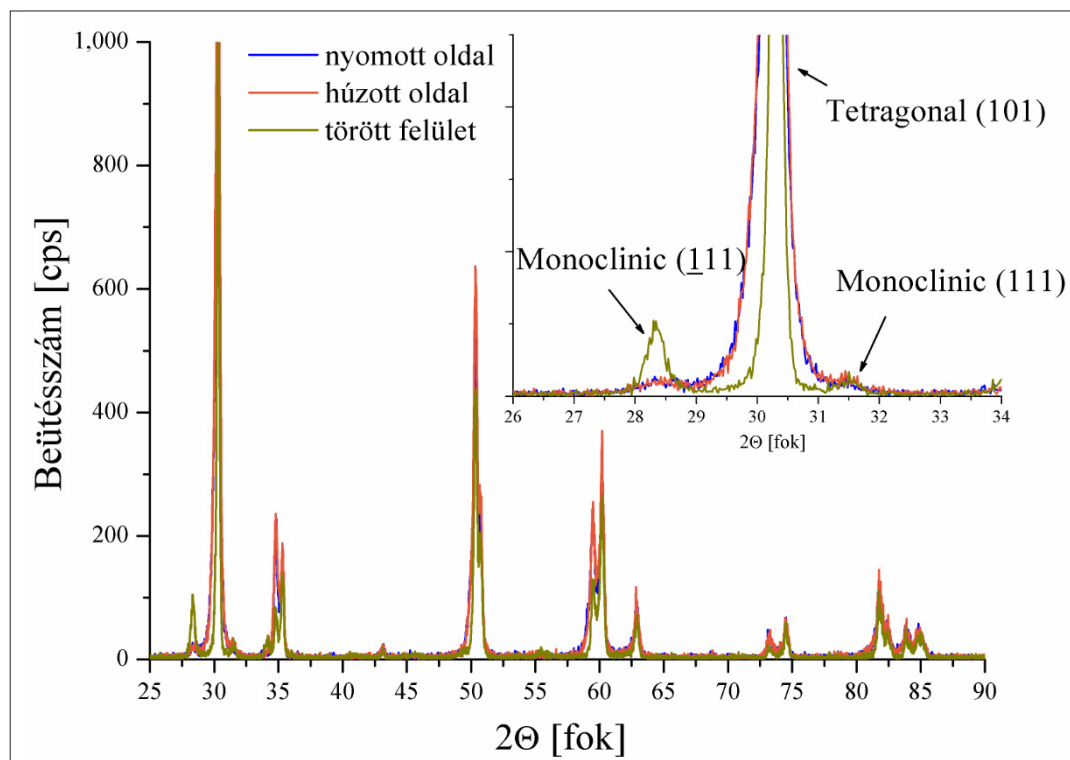
A vizsgált minták törési felületeinek morfológiáját a 7. ábrán látható mikroszkópos felvételeken figyelhetjük meg. A felvételek alapján a minták szerkezetileg hasonlóak, sűrűségükben látszik némi különbség. Különösen a DD Bio Z típusú mintáról készült felvételen látható, hogy a törési felület kevésbé mutat határozott szemcseszerkezetet, egy üvegszerű, tömör, kevesebb üreget tartalmazó szerkezetet láthatunk. Talán ezzel a tömörebb szerkezettel magyarázható, hogy e mintatípusnál

mértük a legkisebb törési szívósság (K_{IC}) értéket – a tömörebb szerkezet jelen esetben kedvezőbb környezet lehet a mikro-repedések terjedésének (egy lazább szemcseszerkezetben a repedés terjedését megakasztják a szemcsék közötti mikro-üregek), ami végső soron a mintadarab töréséhez vezet. (7. ábra)

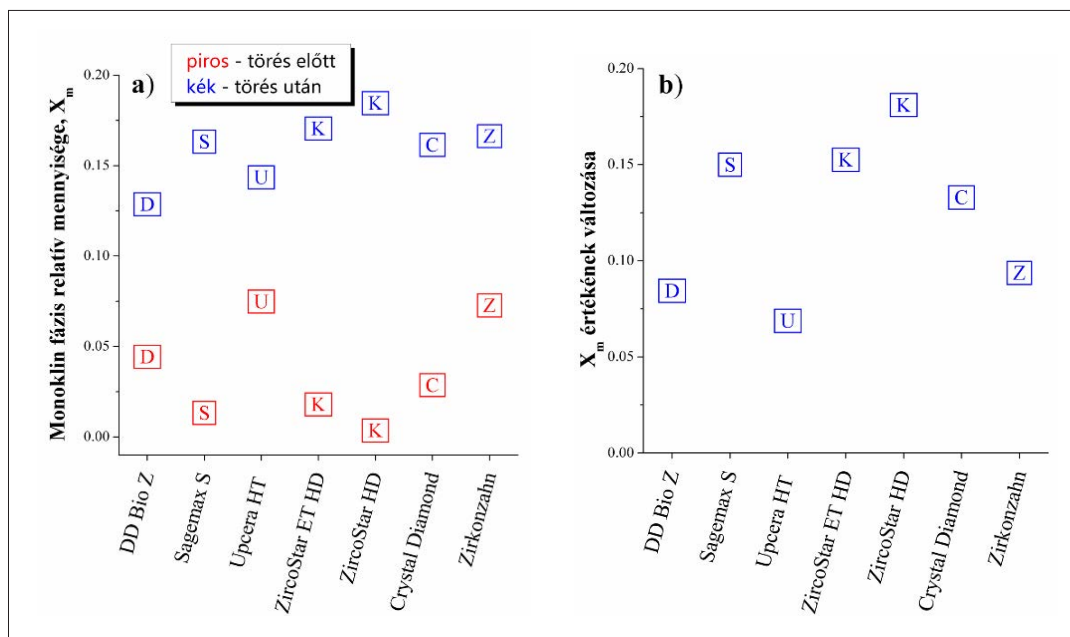
Megbeszélés

A rögzített fogpótlások készítésénél manapság az egyik leggyakrabban alkalmazott anyag a kerámia, ezek közül az Y-TZP, melynek elterjedését a CAD-CAM technológia fejlődése és a fémektől kedvezőbb esztétikai hatások is segítették. A Y-TZP gyártásnál az alapanyag-tól leglényegesebb elvárás a homogenitás, a tisztaság és a kristályok optimális méreteloszlása, szerkezete. Az ittriumnak a kristályszerkezetben belüli homogén eloszlása esetén jelentkezhetnek ezen kerámia különleges mechanikai tulajdonságai. A jelenlévő szennyezés rontja a mechanikai és az optikai tulajdonságokon is. A Y-TZP kerámiák gyártásánál az alapanyagok minőségén túl fontosak a technológiai folyamatok, lépések, melyek hatással lehetnek mind a fizikai, mind az esztétikai eredményekre. Fontosak a tömörítés, sajtolás, hőkezelés munkafázisai, de csak a használati utasítás pontos betartásával lehet a fogtechnikai laboratóriumban az előszinterezett tömbből a legjobb minőségű pótlást készíteni.

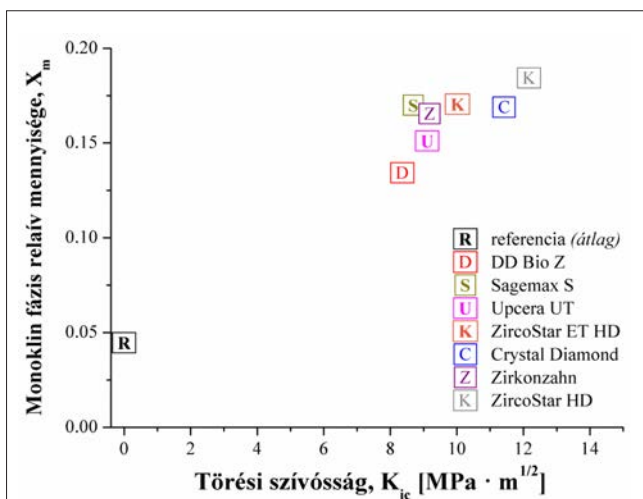
Munkánkban néhány Magyarországon forgalmazott nagyobb opacitású Y-TZP kerámia fontosabb tulajdon-



4. ábra: Y-ZrO kerámia monoklin – tetragonális fázis görbéje a hajlítószilárdsági próbatétel húzott, illetve nyomott felületeiről



5. ábra: A minták törési felületén mért monoklin fázis relatív mennyisége (X_m) a törési teszt előtt/után (a) és annak változása (b) az egyes gyártók mintáiban



6. ábra: A törési szívósságtértekhez tartozó, az egyes mintatípusok törési felületein meghatározott monoklin fázis mennyiségeket ábrázoltuk.

ságait hasonlítottuk össze. Ezen kerámiák összetétele (ZrO_2 , Y_2O_3 , HfO_2 99%, $Y_2O_3 \leq 6\%$, $Al_2O_3 \sim 0,26\%$, egyéb oxidok $\leq 0,15\%$) kis eltérésekkel – a nyilvános gyári ismertetőik alapján – hasonló.

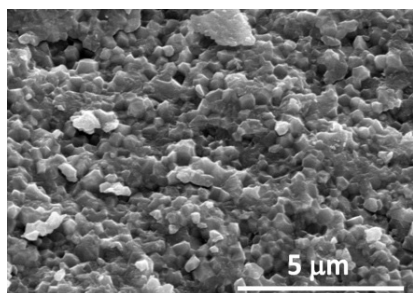
Szignifikáns eltérést figyeltünk meg a hasonló felhasználás területre gyártott kerámiák között. Méréseinkben a K_{IC} és a kerámiakristályok monoklin fázis

mennyisége között összefüggést lehet látni, azonban a vizsgált kerámiák összetételének, technológiájának minimális eltérései is okozhatják ezen értékeket. Hasonló okokkal magyarázható, hogy a két vizsgált paraméter (hajlítószilárdság, törési szívósság) nem minden esetben mutat hasonlóságot az vizsgált anyagoknál. Ezen paraméterek még optimális fogtechnikai munka esetén is eltérő minőségű Y-TZP kerámiavázatok eredményezhetnek, és csak a hosszú távú klinikai vizsgálatok és a gyártási technológiák megbízhatósága, pontos ismerete segítheti ezen anyagok alkalmazhatóságának megítélését.

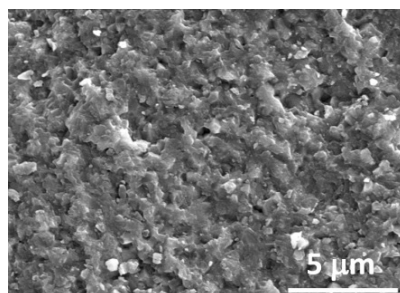
Köszönetnyilvánítás

A publikáció elkészítését a GINOP-2.3.2-15-2016-00011 és a GINOP-2.3.2-15-2016-00022 számú projekt támogatta. A mikroszkópos és röntgendiffrakciós vizsgálatok elkészítését a GINOP-2.3.2-15-2016-00041 számú projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg.

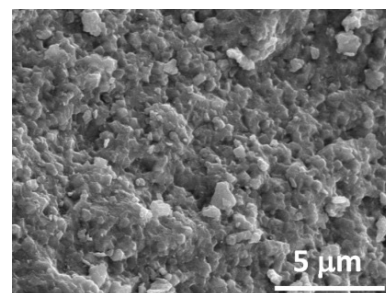
A tanulmány alapjául szolgáló kutatást az Emberi Erőforrások Minisztériuma által meghirdetett Felsőoktatási Intézményi Kiválósági Program támogatta, a Debreceni Egyetem biotechnológia tématerületi programja keretében (20428-3/2018/FEKUTSTRAT).



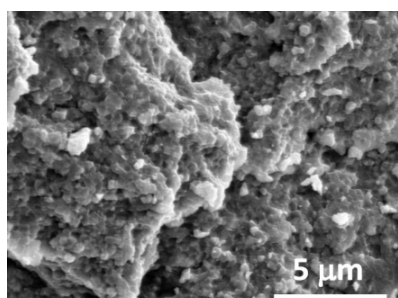
Crystal Diamond



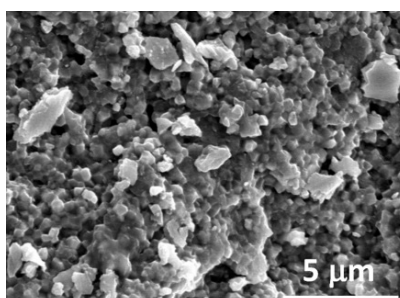
DD Bio Z



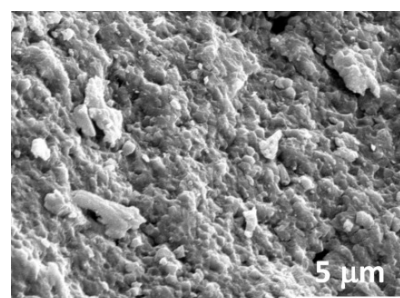
Sagemax S



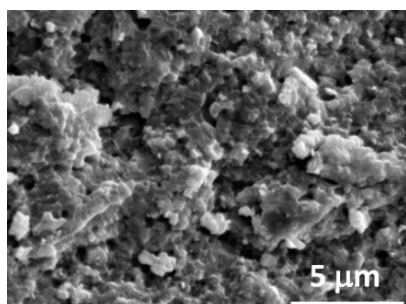
ZircoStar ET HD



Zirkozahn



Upcera HT



ZircoStar HD

7. ábra: A vizsgált minták törési felületének pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

Irodalom

1. ABOUSELIB MN, GHONIEM M, MIRMOHAMMADI H, SALAMEH Z: General principles for achieving adequate bond to all-ceramic restorations. *J Dent Oral Hyg* 2009; 36–41.
2. DANSTIS GR, CHANTIKUL P, LAWN BR, MARSHALL DP: A critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements. *J Am Ceram Soc* 1981; 533–538. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x>
3. DENRY IL, KELLY R: State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mat* 2008; 299–307. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.007>
4. HEINTZE SD, ROUSSON V: Survival of zirconia- and metal-supported fixed dental prostheses: a systematic review. *Int J Prosthodont* 2010; 493–502.
5. IOKU K, YOSHIMURA M, SOMIYA S: Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite ceramics with zirconia dispersion prepared by post-sintering. *Biomaterials* 1990; 57–61. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(90\)90053-S](https://doi.org/10.1016/0142-9612(90)90053-S)
6. KOSMAC TO, OBLAK P, JEVIKAR N, FUNDUK L, MARION L: The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dent Mat* 1999; 426–433. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(99\)00070-6](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(99)00070-6)
7. NASTIC A, MERATI A, BIELAWSKI M, BOLDUC M, FAKOLUJO O, NGANBE M: Instrumented and Vickers Indentation for the Characterization of Stiffness, Hardness and Toughness of Zirconia Toughened Al₂O₃ and SiC Armor. *J Mater Sci Technol* 2015; 773–783. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.06.005>
8. NIIHARA K, MORENA R, HASSELMAN DPH: Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *J Mat Sci Letters* 1982; 13–16. <https://doi.org/10.1007/BF00724706>
9. PICONI C, MACCAURO G: Zirconia as a biomaterial. *Biomaterials* 1999; 20 (1): 1–25. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00010-6)
10. ŞAKAR-DELIORMANLI A, GÜDEN M: Microhardness and fracture toughness of dental materials by indentation method. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2006; 76: 257–264. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30371>
11. SPYROPOULOU PE, GIROUX EC, RAZZOOG ME, DUFF RE: Translucency of shaded zirconia core material. *J Prosthet Dent* 2011; 304–307. [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(11\)60056-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(11)60056-5)
12. STERZENBACH G, ROSENTRITT M, MEYER-LUECKEL H, BITTER K, NAUMANN M: Failure loads of all-ceramic cantilever fixed dental prostheses on post-restored abutment teeth: influence of the post presence and post position. *Eur J Oral Sci* 2018; 526–532. <https://doi.org/10.1111/eos.12573>
13. ZHANG F, VANMEENSEL K, BATUK M, HADERMANN J, INOKOSHI M, VAN MEERBEEK B, NAERT I, VLEUGELS J: Highly-translucent, strong and aging-resistant 3Y-TZP ceramics for dental restoration by grain boundary segregation. *Acta Biomater* 2015; 742–7061. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.01.037>
14. ZHANG Y, LAWN BR, REKOW ED, THOMPSON VP: Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics. *Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2004; 381–386. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30097>

Cs HEGEDŰS, G BALOGH, J GÁLL, A CSIK

Comparative study of important parameters of different ZrO₂ (Y₂O₃) ceramics

Zirconia-based ceramics have been widely applied in the field of prosthodontics. Yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystal (Y-TZP) can further enhance the bending strength and fracture toughness of prosthesis remarkably by neutralizing the external strain through phase transformation. In this study seven frequently used Y-TZM ceramics were evaluated. Significant differences were found both in the three point bending test and in the fracture toughness results. Also, coherence was found between the monocline-tetragonal phase transformation and fracture toughness results of the different ceramics. These parameters are important factors in the final quality of the Y-TZP prosthesis.

Keywords: Y-TZP, polycrystal ceramic, fracture toughness, phase transformation