

Mariusz Andrzejczuk*, Małgorzata Lewandowska, Tomasz Kosmač, Krzysztof J. Kurzydłowski

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland

e-mail: * mandrzejczuk@inmat.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 21.02.2007

WYTWARZANIE I WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW NA BAZIE CERAMIKI TLENKU CYRKONU DLA ZASTOSOWAŃ STOMATOLOGICZNYCH

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu infiltrowania wybranymi polimerami porowatej ceramiki tlenku cyrkonu na właściwości mechaniczne oraz mikrostrukturę wytworzonych w ten sposób kompozytów. Do wytworzenia porowatej ceramiki użyto dwóch rodzajów proszków o różnej gradacji. Aby otrzymać z nich ceramikę o jednakowej porowatości w przedziale 35÷37%, konieczne było zastosowanie różnych temperatur spiekania (1125°C w przypadku drobnopowidelnego proszku oraz 1225°C dla grubopowidelnego). W celu zbadania właściwości mechanicznych materiału przeprowadzono próbę zginania oraz próbę twardości HV10. Średnia wytrzymałość na zginanie porowatej ceramiki wynosiła około 200 MPa. Wprowadzenie do porów polimeru spowodowało wzrost wytrzymałości na zginanie. Wzrost wytrzymałości był silniejszy w przypadku wprowadzenia żywicy metakrylowej (BisGMA) aniżeli w przypadku infiltrowania żywicą na bazie polisilazanu (KiON). Obserwacje mikrostrukturalne przeprowadzone za pomocą SEM pozwoliły wyjaśnić wpływ parametrów spiekania na właściwości kompozytu. Stwierdzono, że polepszenie właściwości mechanicznych poprzez wprowadzenie mniej wytrzymałej fazy polimerowej następuje w wyniku wzajemnego oddziaływania fazy ceramicznej i polimerowej.

Słowa kluczowe: kompozyty ceramiczno-polimerowe, ceramika ZrO₂, właściwości mechaniczne

FABRICATION OF FULLY DENSE ZIRCONIA BASED COMPOSITES FOR DENTAL APPLICATIONS

The aim of this work was to study the influence of polymer infiltration of yttria stabilized ZrO₂ on the mechanical properties and microstructure of the composites. Two grades of powder (TZ-3YSB-E - Coarse and TZ-3YB-E - Fine) with different crystallite size and surface area were used. A series of porous zirconia ceramics with an open porosity around 35÷37% were produced by biscuit-sintering dry pressed pellets at two different temperatures in an ambient air atmosphere. Thermosetting BisGMA/TEGDMA and polysilazane resins were used during infiltration process. Sample sintered from the fine powder (lower temperature of sintering) reveals fine grained structure with small pores. Ceramic with this type of structure had better mechanical properties. The influence of the polymer infiltration process on the flexural strength and hardness HV10 was determined. It was found that the polymer infiltration leads to an improvement of the mechanical properties of the composites. Flexural strength of composites was 60% higher than that of the porous ceramic. Higher increase in mechanical properties obtained for ceramic infiltrated by BisGMA/TEGDMA resin. The microstructure observation, under high magnification, has shown occurring flaws and inhomogeneities at the interphase boundary. However, they did not influence properties of composite.

Keywords: ceramic-polymer composites, Y-TZP, mechanical properties

WSTĘP

Tetragonalny tlenek cyrkonu stabilizowany itrem (Y-TZP - yttria tetragonal zirconia polycrystals) jest biokompatybilną ceramiką, stosowaną w szczególności w stomatologii. Wykazuje ona liczne zalety, takie jak wysokie walory estetyczne, biokompatybilność, dobre właściwości mechaniczne (wytrzymałość i odporność na kruche pękanie) [1]. Jej wadą jest natomiast skłonność do przemiany fazy tetragonalnej w jednoskośną,

której towarzyszy wzrost objętości o około 4%. Transformacja ta szczególnie łatwo zachodzi w środowisku wodnym i podwyższonej temperaturze, a jej efektem jest utrata właściwości mechanicznych i zniszczenie materiału [2].

Porowata ceramika Y-TZP charakteryzuje się znacznie wyższą stabilnością fazy tetragonalnej, jednak jej właściwości mechaniczne i użytkowe są niezadowolają-

ce [3]. Wypełnienie takiej ceramiki, mającej zastosowanie stomatologiczne, polimerem pozwala zapewnić odporność materiału na gromadzenie i rozmnażanie się bakterii. Jednocześnie zastosowanie porowatej ceramiki jako osnowy kompozytu pozwala na obniżenie modułu Younga, który w przypadku implantowanego materiału nie powinien znacznie odbiegać od modułu Younga kości (około 20 GPa).

W niniejszej pracy zaproponowano wytworzenie kompozytów na bazie porowatej ceramiki metodą infiltracji polimerem. Wprowadzenie polimeru w porowatą strukturę ceramiki powoduje wzrost wytrzymałości kompozytu. Wzrost ten jest uzależniony od rodzaju użytego polimeru [4]. Możliwość polepszenia właściwości wytrzymałościowych porowatej ceramiki hydroksyapatytu poprzez infiltrację jej polimerem wykazano w pracy Komlewa [5]. Jednak w tym przypadku wzrost wytrzymałości następuje w wyniku wprowadzenia fazy polimerowej, bardziej wytrzymałej niż ceramika hydroksyapatytu. W naszych badaniach wzrost właściwości mechanicznych zamierzono osiągnąć poprzez wprowadzenie polimerów o niższej wytrzymałości niż wytrzymałość porowatej osnowy ceramicznej.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie kompozytu na bazie ceramiki ZrO_2 oraz określenie wpływu infiltracji dwoma rodzajami polimerów na właściwości wytrzymałościowe. Zastosowano dwa rodzaje ceramiki o różnej wielkości wyjściowej ziarna. Przeprowadzona analiza mikrostruktury miała na celu dokładniejsze zrozumienie zależności pomiędzy mikrostrukturą a właściwościami mechanicznymi kompozytu.

METODYKA BADAŃ

Przygotowanie materiału kompozytowego do badań polegało na wytworzeniu porowatych pastylek ceramicznych i następnie infiltrowaniu ich polimerem. W procesie spiekania użyto zgranulowanych proszków tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (Tosoh, Japonia) o różnej gradacji. Ceramiczne pastylki wytworzono z drobno- (fine powder) oraz gruboziarnistego (coarse powder) proszku. Skład chemiczny oraz parametry proszków przedstawiono w tabeli 1. Proszki poddano jednostronnemu prasowaniu w stalowej matrycy o średnicy 20 mm pod ciśnieniem 147 MPa. Spiekanie prowadzone było w temperaturze 1125°C w przypadku drobnoziarnistego proszku oraz w 1225°C w przypadku gruboziarnistego proszku. Zróżnicowanie temperatury spiekania stosowano w celu uzyskania podobnego poziomu porowatości spieków wytwarzanych z proszków o różnej powierzchni właściwej. Czas spiekania był jednakowy dla obydwu rodzajów proszków i wynosił 4 godziny.

W procesie infiltracji użyto dwóch rodzajów żywic polimerowych. Pierwsza z nich to żywica stanowiąca osnowę kompozytów ceramiczno-polimerowych szero-

ko stosowanych na stałe wypełnienia stomatologiczne, o składzie 60% Bis-GMA i 40% TEGDMA wag., oznaczana później w skrócie jako BisGMA. Druga natomiast oparta była na bazie polisilazanu o nazwie handlowej KiON HT1800, oznaczana później jako KiON. W obu przypadkach proces polimeryzacji był aktywowany cieplnie.

TABELA 1. Charakterystyka użytych proszków tlenku cyrkonu
TABLE 1. Characteristic of used zirconia powders

	Y ₂ O ₃ % mol.	Al ₂ O ₃ % wag.	BET m ² /g	Rozmiar krystalitów nm
TZ-3YSB-E Coarse Y-TZP	3	0,25	7	35
TZ-3YB-E Fine Y-TZP	3	0,25	16	25

W celu wyznaczenia właściwości mechanicznych wytworzonych kompozytów wykonano próby zginania metodą dwuosiową (próbka podparta na trzech kulach, obciążona kołkiem) oraz pomiary twardości. Próby zginania przeprowadzono za pomocą urządzenia Q/Test (MTS). Szybkość przesuwu belki wynosiła 1 mm min⁻¹. Przed próbą zginania powierzchnia próbek była szlifowana na papierze ściernym o gradacji 1000. Wytrzymałość na zginanie badanych kompozytów (σ [MPa]) obliczano z równania

$$\sigma = \frac{-0,2387 \cdot P \cdot (X - Y)}{d^2} \quad (1)$$

gdzie:

P - maksymalna siła występująca przy pęknięciu próbki,
 d - grubość próbki,

$$X = (1 + \nu) \cdot \ln \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 + \left[\frac{(1 - \nu)}{2} \right] \cdot \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 \quad (2)$$

$$Y = (1 + \nu) \cdot \left[1 + \ln \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \right] + (1 - \nu) \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \quad (3)$$

gdzie:

r_1 - promień koła podtrzymującego,

r_2 - promień obszaru obciążanego,

r_3 - promień próbki,

$\nu = 0,25$ - współczynnik Poissona.

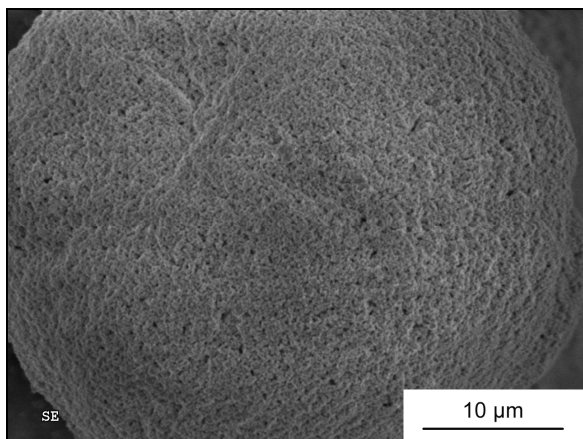
Parametry próby zginania były zgodne z normą ISO 6872:1998 dotyczącą ceramiki dentystycznej [6].

Badania twardości przeprowadzono metodą Vickersa przy obciążeniu 98,1 N i czasie obciążania wynoszącym 10 s. Gęstość oraz porowatość otwartą próbki wyznaczono metodą hydrostatyczną. Obserwacje mikrostruktury proszków oraz kompozytów prowadzono za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi S5500 oraz 2600.

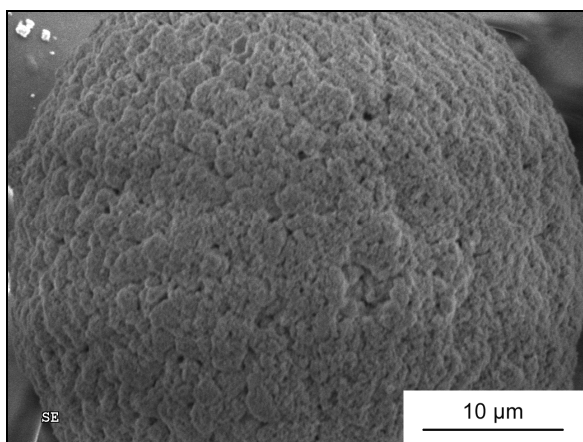
WYNIKI BADAŃ

Jednym z głównych czynników determinujących właściwości mechaniczne materiałów jest ich mikrostruktura. W przypadku ceramiki mikrostruktura zależy między innymi od wielkości cząstek proszku użytego do spiekania. Przykładowe zdjęcia cząstek kulistych proszku o różnej gradacji pokazano na rysunku 1. Można zauważyć, że cząstki proszku drobnoziarnistego są bardziej jednorodne, a występujące pory są mniejsze niż w przypadku proszku gruboziarnistego.

a)



b)



Rys. 1. Struktura cząstek kulistych użytego do spiekania proszku: a) drobnoziarnistego, b) gruboziarnistego

Fig. 1. Structure of the particles of the used powders: a) fine grained powder, b) coarse grained powder

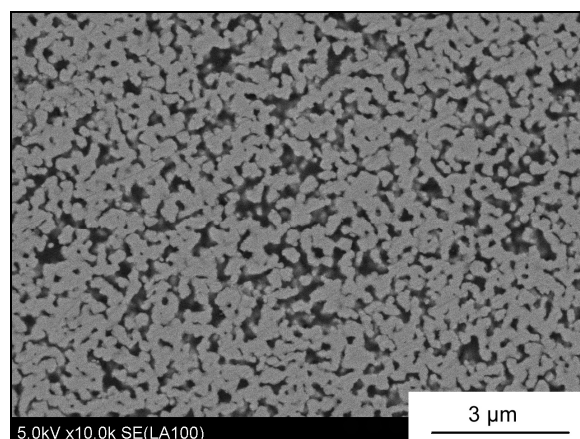
Aby uzyskać ceramikę o jednakowej porowatości z proszków o różnej gradacji ziarna, zastosowano dwie temperatury spiekania, tj. 1125°C dla proszku drobnoziarnistego oraz 1225°C dla proszku gruboziarnistego. Pozwoliło to uzyskać ceramikę o porowatości otwartej na poziomie 35÷37% (tab. 2). Przeprowadzony proces infiltracji zapewnił dokładne wypełnienie porów polimerem. Ze względu na relatywnie niską gęstość polimeru zabieg infiltracji nie spowodował znacznego wzrostu gęstości materiału kompozytowego.

TABELA 2. Wybrane właściwości kompozytów oraz użytej porowatej ceramiki tlenku cyrkonu

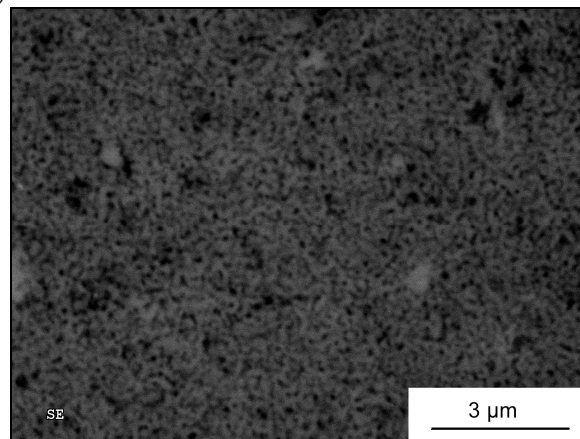
TABLE 2. Selected properties of composites and applied porous ceramic of zirconia

	Gruboziarnista		Drobnoziarnista	
	Porowatość otwarta %	Gęstość pozorna g/cm ³	Porowatość otwarta %	Gęstość pozorna g/cm ³
po spiekaniu	36,85	3,79	34,97	3,87
KiON	0,99	4,11	0,95	4,20
BisGMA	1,02	4,22	0,71	4,25

a)



b)



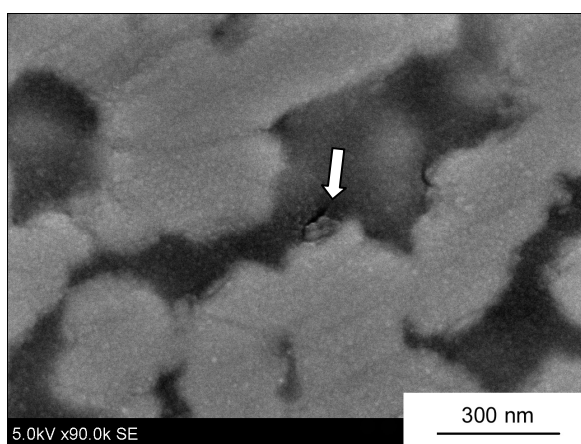
Rys. 2. Mikrostruktura kompozytu ceramiczno-polimerowego (ceramika Y-TZP infiltrowana polimerem BisGMA): a) osnowa ceramiczna wytworzona z gruboziarnistego proszku Y-TZP, b) osnowa ceramiczna wytworzona z drobnoziarnistego proszku Y-TZP

Rys. 2. SEM microphotographs of the ceramic-polymer composites: a) coarse grained ceramic matrix, b) fine grained ceramic matrix

Na rysunku 2 pokazano mikrostrukturę kompozytów uzyskanych poprzez infiltrację porowatych ceramik otrzymanych z gruboziarnistego proszku tlenku cyrkonu (rys. 2a) oraz drobnoziarnistego proszku tlenku cyrkonu (rys. 2b). Pomimo podobnego poziomu porowatości otwartej w obu wyjściowych ceramikach spiekanie drobnoziarnistego proszku pozwoliło otrzymać ceramikę o dużo drobniejszych porach. Zastosowanie tempera-

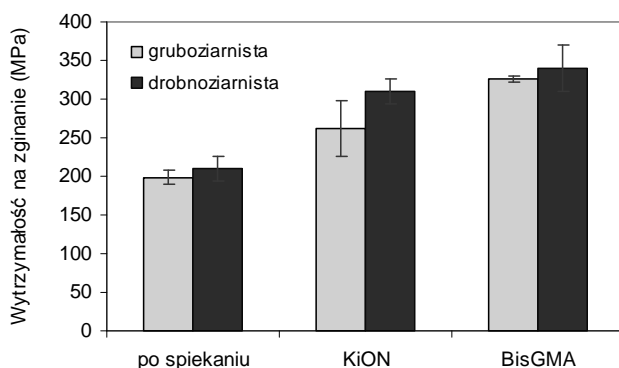
tur spiekania różniących się o 100°C spowodowało, że wytworzona ceramika różniła się nie tylko wielkością porów, ale, jak wynika z poprzednich prac, również wielkością ziarna [3]. Proszek drobnoziarnisty o większej powierzchni właściwej szybciej uległ procesowi spiekania.

Przy zastosowaniu dużych powiększeń obserwuje się występujące lokalnie nieciągłości na granicy ceramika-polimer (rys. 3). Wynikają one mogą ze zbyt dużej lepkości polimeru i, co za tym idzie, niedostatecznej infiltracji porowatej ceramiki. Mogą też być następstwem skurczu polimeru powstałego podczas procesu polimeryzacji. Z wcześniejszych badań wiadomo, że żywica (BisGMA+TEGDMA) charakteryzuje się około 8% skurczem objętościowym [7].



Rys. 3. Mikrostruktura kompozytu z fazą polimerową w postaci żywicy BisGMA, strzałka wskazuje pustkę; SEM

Fig. 3. SEM microphotograph of the composite with polymeric phase BisGMA, arrow shows void



Rys. 4. Wytrzymałość na zginanie porowatej ceramiki oraz ceramiki infiltrowanej polimerem KiON oraz BisGMA

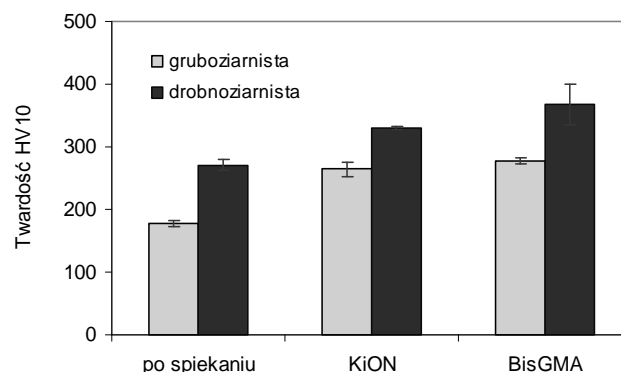
Fig. 4. Strength of as-sintered Y-TZP ceramic and infiltrated by KiON and BisGMA

Badania wytrzymałości pokazują, że wytworzona w pracy porowata ceramika Y-TZP wykazuje wytrzymałość na zginanie na poziomie około 200 MPa (rys. 4). Wypełnienie porów ceramiki polimerem spowodowało podniesienie wytrzymałości materiału o około 25÷60% w przypadku infiltracji polimerem KiON oraz około

60÷70% w przypadku infiltracji polimerem BisGMA. Większy wzrost wytrzymałości w przypadku wprowadzenia do ceramiki polimeru BisGMA jest prawdopodobnie spowodowany lepszymi właściwościami mechanicznymi tego polimeru.

Różnice pomiędzy wartościami wytrzymałości kompozytów wytworzonych na bazie porowatej ceramiki drobno- i gruboziarnistej są niewielkie i wynoszą około 10%. Wyższą wytrzymałość wskazują próbki otrzymane z drobnoziarnistej ceramiki (fine) ze względu na mniejszą wielkość ziaren ceramiki po procesie spiekania w niższej temperaturze.

Badania twardości potwierdziły wzrost właściwości wytrzymałościowych po procesie infiltracji (rys. 5). Wzrost był większy w przypadku kompozytu infiltrowanego polimerem BisGMA. Badania twardości wskazują jednak, że wpływ wielkości ziarna proszku na właściwości mechaniczne może być większy niż można by się tego spodziewać po wynikach wytrzymałości na zginanie.



Rys. 5. Twardość HV10 porowatej ceramiki oraz ceramiki infiltrowanej polimerem KiON oraz BisGMA

Fig. 5. Hardness HV10 of as-sintered Y-TZP ceramic and infiltrated by KiON and BisGMA

WNIOSKI

1. Proces infiltracji pozwala na otrzymanie lekkiego kompozytu na bazie tlenku cyrkonu.
2. Proces infiltracji polimerem zwiększa wytrzymałość materiału o około 60%.
3. Wyższe właściwości mechaniczne zapewnił proces infiltrowania polimerem BisGMA aniżeli polimerem KiON.
4. Użycie drobnoziarnistego proszku Y-TZP pozwoliło otrzymać kompozyt o wyższych parametrach wytrzymałościowych.

Podziękowania

Praca przygotowana była w ramach programu Marie-Curie Training Site CERAMOS (No. HPMT-CT-2001-00372).

LITERATURA

- [1] Chevalier J., What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials* 2006, 27, 535-543.
- [2] Kobayashi K., Kuwajima H., Masaki T., Phase change and mechanical properties of $ZrO_2Y_2O_3$ solid electrolyte after ageing, *Solid State Ionics* 1981, 3/4, 489-493.
- [3] Kosmac T., Andrzejczuk M., Kurzydłowski K.J., The mechanical properties and hydrothermal stability of porous partially (biscuit-) sintered Y-TZP ceramics, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Cocoa Beach, Vol. 27, Issue 2.
- [4] Inspired by Abalone Shell: Strengthening of Porous Ceramics with Polymers, A.A. Abdala, D.L. Milius, D.H. Adamson, I.A. Aksay, R.K. Prud'homme, *Polymeric Materials: Science & Engineering* 2004, 90, 384.
- [5] Komlev, Barinov V.S., Rustichelli S.M., Strength enhancement of porous hydroxyapatite ceramics by polymer impregnation, *F. J. Mater. Sci. Lett.* 2003, 22, 1215-1217.
- [6] ISO-6872:1995; Dental ceramic.
- [7] Lewandowska M., Andrzejczuk M., Sikorski K., Kurzydłowski K.J., Properties of the ceramic-polymer composites used for permanent fillings, *Engineering of Biomaterials* 2004, 38-42, 73-76.