

# WPLÝW WARSTWY POŚREDNIEJ NA POŁĄCZENIE METAL-CERAMIKA

ZOFIA KULA<sup>1\*</sup>, ŁUKASZ KOŁODZIEJCZYK<sup>2</sup>,  
HIERONIM SZYMANOWSKI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> UNIWERSYTET MEDYCZNY W ŁODZI,  
KATEDRA STOMATOLOGII ODTWÓRCZEJ,  
ZAKŁAD TECHNIK DENTYSTYCZNYCH,  
UL. POMORSKA 251, 92-213 ŁÓDŹ

<sup>2</sup> POLITECHNIKA ŁÓDZKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY,  
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,  
UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ  
\*E-MAIL: ZOFIA.KULA@UMED.LODZ.PL

## Streszczenie

*Protezy stałe wykonane na podbudowie metalowej licowane ceramiką stanowią istotną część metod uzupełnienia braków zębowych, jakie są do dyspozycji w dziedzinie protetyki stomatologicznej. Korzystne wyniki leczenia z zastosowaniem protez stałych, wykonanych ze stopu metalu i/lub ceramiki zależą w dużym stopniu od starannie przeprowadzonej diagnostyki układu stomatognatycznego, a także od właściwego zaplanowania postępowania klinicznego i laboratoryjnego. Najlepsze wyniki można osiągnąć tylko wtedy, gdy wybrany materiał na protezę stałą, a także sposób opracowania zęba będą zgodne również z oczekiwaniami pacjenta. Mimo iż rozwiązania tego typu są znane od bardzo dawna, nadal cieszą się ogromną popularnością wśród pacjentów. Spowodowane jest to bardzo dobrą wytrzymałością oraz odpowiednią estetyką, która jest bardzo ważna dla pacjentów. Wysoką estetykę uzyskuje się poprzez licowanie konstrukcji podbudowy metalowej ceramiką tlenkową, która niemal identycznie odzwierciedla twarde tkanki zęba.*

*W pracy wykorzystano stopy firmy Dentaurum Remanium CSe, na których powierzchni zostały nałożone warstwy opakerów w postaci proszku i pasty. Na powierzchnię stopu nałożono ceramikę firmy Vita Master oraz VM13. Próbkę zostały poddane badaniu chropowatości, porowatości oraz przeprowadzono analizę pierwiastków w danym obszarze ceramiki.*

*Przeprowadzone badania wykazują, że warstwa pośrednia (opakerowa) wpływa na połączenie stopu z ceramiką. Najlepsze rezultaty wykazuje gdy porowatość jest minimalna. Na podstawie wyników nie stwierdzono wpływu rodzaju warstwy pośredniej na wytrzymałość połączenia stopu z ceramiką. Potwierdzono, że parametr chropowatości istotnie wpływa na wytrzymałość połączenia metal-ceramika. Badania morfologiczne wykonane przy użyciu mikroskopu skaningowego SEM wykazały, że po wypaleniu zachodzą zmiany w stężeniu pierwiastków na granicy ceramika-stop.*

**Słowa kluczowe:** ceramika, metal, oksydacja, warstwa pośrednia

[Inżynieria Biomateriałów 152 (2019) 21-28]

# INFLUENCE OF THE INTER-MEDIATE LAYER ON THE METAL-CERAMICS BOND STRENGTH

ZOFIA KULA<sup>1\*</sup>, ŁUKASZ KOŁODZIEJCZYK<sup>2</sup>,  
HIERONIM SZYMANOWSKI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> MEDICAL UNIVERSITY OF LODZ,  
CHAIR OF RESTORATIVE DENTISTRY,  
UL. POMORSKA 251, 92-213 ŁÓDŹ, POLAND

<sup>2</sup> LODZ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,  
INSTITUTE OF MATERIALS ENGINEERING,  
UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ, POLAND  
\*E-MAIL: ZOFIA.KULA@UMED.LODZ.PL

## Abstract

*Fixed alloy and ceramic prostheses constitute an important part of remedies available at the disposal of restorative dentistry. The successful treatment with fixed prostheses made of alloy or ceramics, or a combination of both materials, depends to a large extent on the thorough diagnosis of the masticatory organ, as well as the proper planning of clinical and laboratory procedures. The best results can only be achieved if the material chosen for the permanent prosthesis and the method of developing the tooth is also adjusted to the patient's expectations. Although this type of solution has been known for a very long time, it is still very popular among patients. This is due to very good durability and appropriate aesthetics, which is very important for patients. High aesthetics is achieved by veneering the metal framework construction with oxide ceramics that almost identically reflect the hard tooth tissues.*

*In this work, we used the Remanium CSe alloy with layers of powder and paste applied to the surface. The samples were subjected to the roughness, porosity, as well as elemental analysis in a given area of ceramics.*

*The conducted examinations showed that the intermediate (opaque) layer affects the connection of the alloy with ceramics. The best results were achieved when the porosity was minimal. Based on the results of the study, it was found that the type of intermediate layer did not influence the strength of the alloy with ceramics. It was confirmed that the roughness parameter significantly affected the strength of the metal-ceramic bond. Morphological studies via SEM scanning microscopy showed that after firing, changes occurred in the concentration of elements at the ceramic-alloy border.*

**Keywords:** alloy, ceramics, oxidation, intermediate layer

[Engineering of Biomaterials 152 (2019) 21-28]

Mimo coraz nowocześniejszych technik, urządzeń i materiałów służących do wykonania stałych uzupełnień protetycznych, technika metalowo-ceramiczna wciąż pozostaje niezawodną i popularną metodą wykonania różnego rodzaju prac protetycznych (korony, mosty).

Połączenie pomiędzy metalem a ceramiką uzyskuje się na drodze chemicznej, fizycznej i mechanicznej [1]. Połączenie chemiczne w tym przypadku to reakcje zachodzące pomiędzy warstwą tlenków, a masą opakera. Siła występujących wiązań chemicznych nie jest zbyt duża, dlatego należy szczególnie dokładnie przygotować powierzchnię metalu, aby uzyskać trwałe połączenie stopu z ceramiką [2,3].

Aby zwiększyć adhezję ceramiki do podbudowy, należy odpowiednio dopasować współczynnik rozszerzalności cieplnej między podbudową a ceramiką. Dobre połączenie między metalem a ceramiką wymaga doboru materiałów o odpowiednich współczynnikach rozszerzalności cieplnej. Współczynnik rozszerzalności cieplnej ceramiki jest tylko nieznacznie mniejszy niż metalu [4]. W celu uzyskania odpowiedniego połączenia różnica ta powinna wynosić pomiędzy  $0,5-1,5 \times 10^{-6}/K$  w temperaturze 25-500°C. Współczynnik podbudowy metalowej, jak i ceramicznej powinien mieć niższą wartość. Jest to związane ze skurczem ceramiki [5]. W większości przypadków producenci ceramiki podają tabele stopów, na których można napalać daną ceramikę. Trzeba też przyjąć, że jeśli różnica we współczynnikach rozszerzalności cieplnej jest mała, konstrukcję należy studzić szybciej. Postępowanie to jest związane z naprężeniami powstającymi na styku ceramiki i podbudowy. Przy szybkim studzeniu może dojść do powstania pęknięć materiału ceramicznego [4,6-8].

W celu zwiększenia rozwinięcia powierzchni wykorzystuje się piaskowanie, które może przyczynić się do lepszego połączenia stopu z ceramiką. Powierzchnia uzyskuje wtedy większą chropowatość. Istotne też jest użycie rodzaju i wielkości ścierniwa.

Jakość połączenia metalowo-ceramicznego zależy od działania kilku czynników: zwilżalności porcelany, grubości warstwy tlenkowej, połączenia mechanicznego, połączenia związanego z różnicą kurczliwości materiałów, dyfuzji [8]. Dobre zwilżenie powoduje głęboką penetrację ceramiki w strukturę metalu. Proces zwilżenia, który jest bardzo ważny dla dobrego połączenia metal-ceramika może zostać zaburzony przez zanieczyszczenia. Jedną z metod czyszczenia powierzchni metalowych jest używanie pary wodnej. Po tej czynności struktura metalowa nie powinna być dotykana [9].

Grubość warstwy tlenków ma wpływ na adhezję między stopem a ceramiką. Nie może być zbyt gruba ani zbyt cienka [9]. W warstwie tej następuje dyfuzja atomów z powierzchni stopu i ceramiki oraz powstaje między atomami zawartymi w stopie i tlenie – czyli powstania tlenków. Pozostawiona warstwa polepsza ostateczne właściwości mechaniczne [9].

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu warstwy połączenia metal-ceramika. Część badawcza obejmuje badania porowatości, a także określenie zawartości pierwiastków w poszczególnych warstwach przy pomocy mikroskopu skaningowego.

Despite the development of more and more modern techniques, equipment and materials used to manufacture permanent prosthetic restorations, the metal-ceramic method is still a dominant one to perform various types of prosthetic work due to its reliability and predictability.

The connection between metal and ceramics is obtained chemically, physically and mechanically [1]. The chemical bond results from the reaction between the oxide layer and the intermediate layer connecting the alloy to the ceramic. The strength of the occurring chemical bonds is not particularly high, so it is important to prepare the metal surface carefully to obtain the permanent bonding of the ceramic alloy [2,3].

In order to increase the forces that cause adhesion, the thermal expansion coefficients between the support and the ceramics should be appropriately chosen. A good connection between metal and ceramics requires the selection of materials with appropriate thermal expansion coefficients. The thermal expansion coefficient of the ceramics is only slightly lower than the one of metal [4]. To assure adequate adhesion, the difference should be between  $0.5-1.5 \times 10^{-6}/K$  at 25-500°C. Both the metal and the ceramics substructures should be endowed with lower values since after cooling the ceramics is pressed against the metal surface as a result of the difference in the thermal expansion parameters [5]. In most cases, the ceramics manufacturers provide tables of alloys that can be fired on particular ceramics. It is also important to assume that if the difference in thermal expansion coefficients is small, the structure should be cooled faster. This procedure is related to the pressures arising at the contact of the ceramic underlay. During the rapid cooling process, cracks in the ceramic material might occur [4,6-8].

In order to facilitate surface development, the sandblasting technique is used, which can contribute to the better connection between the alloy and ceramics.

The quality of the metal-ceramics joints that occur during permanent prosthetic work is a result of several factors, such as ceramics wetting, oxide layer thickness, mechanical joint, shrinkage difference, diffusion. The efficient wetting causes deep penetration of the ceramics into the irregular metal structure. However, the moisturizing process, which is very important for a good metal-ceramics combination can be inhibited by impurities. One of the methods of cleaning metal surfaces is water vapor. After this process, the metal structure should not be touched [9].

The thickness of the oxide layer affects the adhesion between the alloy and the ceramics. It should not be either too thick or too thin. In this layer two processes take place: the diffusion of atoms from the alloy surface and the ceramics and the formation of the oxide between the alloy atoms and oxygen. The obtained layer improves the final properties of the joint.

The purpose of this work was to determine the effect of the metal-ceramic joint layer. The research part includes porosity tests, as well as determining the content of elements in individual layers, using a scanning microscope.

## Materiały i metody

Zakres pracy obejmuje ocenę połączenia ceramiki ze stopem nikiel-chrom na podstawie wykonanych próbek przy użyciu trzech warstw pośrednich: w formie proszku drobnopiękniastego do stosowania w konwencjonalnym zakresie WRC (próbka A), w postaci proszku do stosowania w zakresie WRC 13,8-15,2 (próbka C) oraz konsystencji pasty (próbka B). W pracy użyto ceramiki tlenkowej firmy Vita. Ceramika ta zawiera SiO<sub>2</sub> 58-63%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20-23%, Na<sub>2</sub>O 6-11%, K<sub>2</sub>O 4-6%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5-2% CaO <1% i TiO<sub>2</sub> <1%. W TABELI 1 przedstawiano poszczególne próbki z różnymi warstwami pośrednimi.

**TABELA 1. Próbkę przeznaczony do badań.**  
**TABLE 1. Description of individual samples.**

Próbka A Sample A	Opaker + ceramika Intermediate layer + final ceramics
Próbka B Sample B	Opaker w formie pasty + ceramika Intermediate layer in the form of paste + final ceramics
Próbka C Sample C	Wash Opaker + opaker + opakdentyna + ceramika 2 <sup>nd</sup> intermediate layer + additional bonding layer + specific ceramics

Próbki przeznaczony do badań zostały wykonane ze stopu Rermanium CSe NiCrMo o średnicy 0,5 mm. W skład tego stopu wchodzi Ni 61%, Cr 26%, Mo 11%, Si 1,5% i Fe 1,2%. Na ich powierzchnię zostały nałożony warstwy opakery w postaci proszku i pasty. Do badań użyto po 3 próbki z każdego rodzaju. Próbkę stopu nikiel-chrom zostały przeskłifowane na papierach o ziarnistości 800 i 1200, aby uzyskać gładką, oczyszczony powierzchnię. Kolejnym etapem było wypiskowanie próbek tlenkiem glinu o rozmiarze ziarna 110 μm pod ciśnieniem 2,5 bara, które miało na celu rozwinięcie powierzchni, a tym samym zwiększenie przyczepności nakładanej ceramiki. Przed przystąpieniem do nakładania opakera każda z próbek została oczyszczona pod ciśnieniem pary wodnej. Procedura nakładania ceramiki na powierzchnię metalu była zgodna z zaleceniem producenta. Pierwszym etapem jest nakładanie opakera, który nadaje koronie podstawowy odcień. Opaker w proszku jest rozrabiany z płynem VITA VM OPAQUE FLUID. Masa powinna mieć wodnistą konsystencją. Za pomocą pędzla nakłada się opaker na suchą i czystą strukturę metalową. Następnie pokrywa się powierzchnię licowaną rozrobionym opakery za pomocą pędzla lub szpatułki i napala się. Analogicznie pokrywa się suchą strukturę metalową opakery w paście. Po nałożeniu dentyny, nakłada się warstwę masy VITAVM.13 ENAMEL. Po nałożeniu każdej z warstw ceramika była napalana w piecu do ceramiki firmy Vita. Temperatura wypalania ceramiki to 890-960°C.

Badania profilometryczne wykonano z wykorzystaniem konfokalnego laserowego mikroskopu skaningowego (CLSM) Nikon MA200. Jest to mikroskop uniwersalny o odwróconej optyce, który wyposażony został w najnowszy system konfokalny C1. System C1 umożliwił obserwację i rejestrację przekrojów optycznych badanych próbek, które posłużyły do analizy topografii powierzchni. Źródłem światła w mikroskopie konfokalnym są lasery, które posiadają wiązkę światła o określonej długości fali i natężeniu. Do skanowania powierzchni próbek wykorzystano laser argonowy o długości fali  $\lambda = 488$  nm. Obrazy rejestrowano przy pomocy programu EZ-C1. Obrazy z mikroskopii optycznej zostały opracowane w programie ImageJ, który został specjalnie dostosowany do mikroskopu w celu uzyskania informacji odnośnie porowatości. Do analizy przekroju warstw ceramiki posłużył mikroskop metalograficzny.

## Materials and Methods

The scope of this work includes evaluating the combinations of nickel-chromium alloy and ceramics. Three types of intermediate layers were used: fine powder in the conventional WRC range (sample A), powder for WRC 13.8-15.2 (sample C) and paste (sample B). Vita oxide ceramics was used in the work. These ceramics contains SiO<sub>2</sub> 58-63%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20-23%, Na<sub>2</sub>O 6-11%, K<sub>2</sub>O 4-6%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5-2% CaO <1% and TiO<sub>2</sub> <1%. TABLE 1 shows individual samples with different intermediate layers.

The test samples were made of 0.5 mm diameter Rermanium CSe NiCrMo alloy. This alloy consists of Ni 61%, Cr 26%, Mo 11%, Si 1.5% and Fe 1.2%. On their surface, opaque layers were applied in the form of powder and paste. The nickel-chromium alloy samples were ground on 800 and 1200 grain papers to obtain a smooth and clean surface. Next, the samples were sandblasted with the aluminum oxide powder of 110 μm in diameter at the 2.5 bar pressure to develop their surface and thus increase the adhesion of the applied ceramics. Before applying the first layer of ceramics (intermediate layer), all samples were cleaned under the steam pressure. The procedure for applying ceramics to the metal surface stayed in accordance with the manufacturer's instructions. The first stage was the application of opaque, which gives the crown a basic shade. The powder opaque was mixed with VITA VM OPAQUE FLUID. The mass should have a watery consistency. The opaque was applied to a dry and clean metal structure with a brush. Then the veneered surface was covered with the crushed opaque with a brush or spatula and fired on. Similarly, the dry metal structure was coated with the opaque paste. After applying dentin, a layer of VITAVM.13 ENAMEL was applied. After applying each layer, the ceramics were fired in a Vita ceramic oven. The ceramic firing temperature was 890-960°C.

The profilometric tests were performed using Nikon MA200 confocal laser scanning microscope (CLSM) with inverted optics equipped with the latest confocal C1 system. The C1 system allowed for the observation and recording of the optical cross-sections of the samples to analyze the surface topography. An argon laser wavelength  $\lambda = 488$  nm was used to scan the surface of the samples. The images were recorded using the EZ-C1 program. The resolution of the recorded images was 512×512 pixels. A detailed analysis of the confocal microscope data was performed using the MountainsMap Premium program. The calculations were performed in east-west direction.



Do oceny powierzchni połączenia wykorzystano dodatkowo elektronowy mikroskop skaningowy JEOL JSM – 6610LV przy pomocy standardowego oprogramowania. Napięcie przyspieszające wynosiło 20 kV. Rozdzielczość rejestrowanych obrazów wynosiła 512×512 pikseli. Szczegółowa analiza danych uzyskanych za pomocą mikroskopu konfokalnego została przeprowadzona przy pomocy programu MountainsMap Premium firmy Digital Surf. Obliczenia dotyczyły odcinka skierowanego w kierunku wschód-zachód. W celu określenia zawartości pierwiastków w poszczególnych obszarach wykonano mikroanalizę rentgenowską (EDS) firmy NORAN z oprogramowaniem VENTAGE oraz wykonano identyfikację faz metodą dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych EBSD firmy NORAN.

Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu optycznego metalograficznego zinterpretowano przy użyciu programu ImageJ w celu określenia porowatości danej próbki. Wymagało to przetworzenia otrzymanych zdjęć na obrazy 8 bitowe w skali szarości oraz zwiększeniu kontrastu w celu zróżnicowania detali.

Następnie wykonano badanie przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego HITACHI S-3000N, wyposażonego w zestaw do mikroanalizy rentgenowskiej (EDS-NORAN). Badania wykonano w celu określenia zawartości pierwiastków w poszczególnych obszarach ceramiki.

## Wyniki i dyskusja

Na RYS. 1 przedstawiono strukturę geometryczną powierzchni badanych próbek po piaskowaniu. Dane te otrzymane zostały za pomocą mikroskopu konfokalnego CLSM.

Na RYS. 2 znajdują się struktury geometryczne powierzchni badanych próbek po wypaleniu.

TABELA 2 zawiera wartości parametrów chropowatości.

Na podstawie wyników widać zmianę chropowatości powierzchni próbek objawiającą się w zwiększeniu wartości Ra, Rz oraz Rq po wypaleniu. Największe różnice wykazują powierzchnie próbki A i B. Największą wartością współczynnika Ra charakteryzowała się próbka C. Parametr chropowatości w przypadku połączenia metalu z ceramiką ma szczególne znaczenie. Im większy jest ten parametr, tym większa jest możliwość uzyskania lepszego połączenia metalu z ceramiką.

RYS. 3 przedstawia morfologię zastosowanych w pracy warstw pośrednich w formie proszku. Oba materiały charakteryzują się bardzo podobną morfologią.

Ocenę porowatości poszczególnych próbek dokonano na podstawie obrazów metalograficznych badanych powierzchni, które zamieszczono w TABELI 3. Badania jednoznacznie wskazują na większą porowatość ceramiki w postaci proszku do stosowania w zakresie WRC 13,8-15,2.

W celu określenia zawartości pierwiastków w poszczególnych obszarach ceramiki wykonano analizę za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego. Obszary analizy ceramiki przedstawiono na RYS. 4. Rysunek został podzielony na 5 obszarów. Obszar od 1 do 3 to obszar ceramiki właściwej, obszar 4 to warstwa pośrednia czyli opakierowa, natomiast obszar 5 to powierzchnia metalu.

The metallographic microscope was used to analyze the cross-sections of the ceramics in order to obtain the porosity values. The images from optical microscopy were processed using ImageJ program, which required transforming them into grayscale 8-bit images and increasing the contrast to differentiate the details.

The HITACHI S-3000N scanning electron microscope, equipped with NORAN's X-ray microarrays (EDS) with VENTAGE software and the NORAN-based EBSD EBSD diffraction kit, were used to determine the content of elements in individual ceramic areas.

## Results and Discussion

FIG. 1 represent the geometric surface structure of the sandblasted samples. The data was obtained by means of the CLSM confocal microscope.

FIG. 2 represent the geometric sample structure after stoving.

The TABLE 2 shows the roughness parameters results.

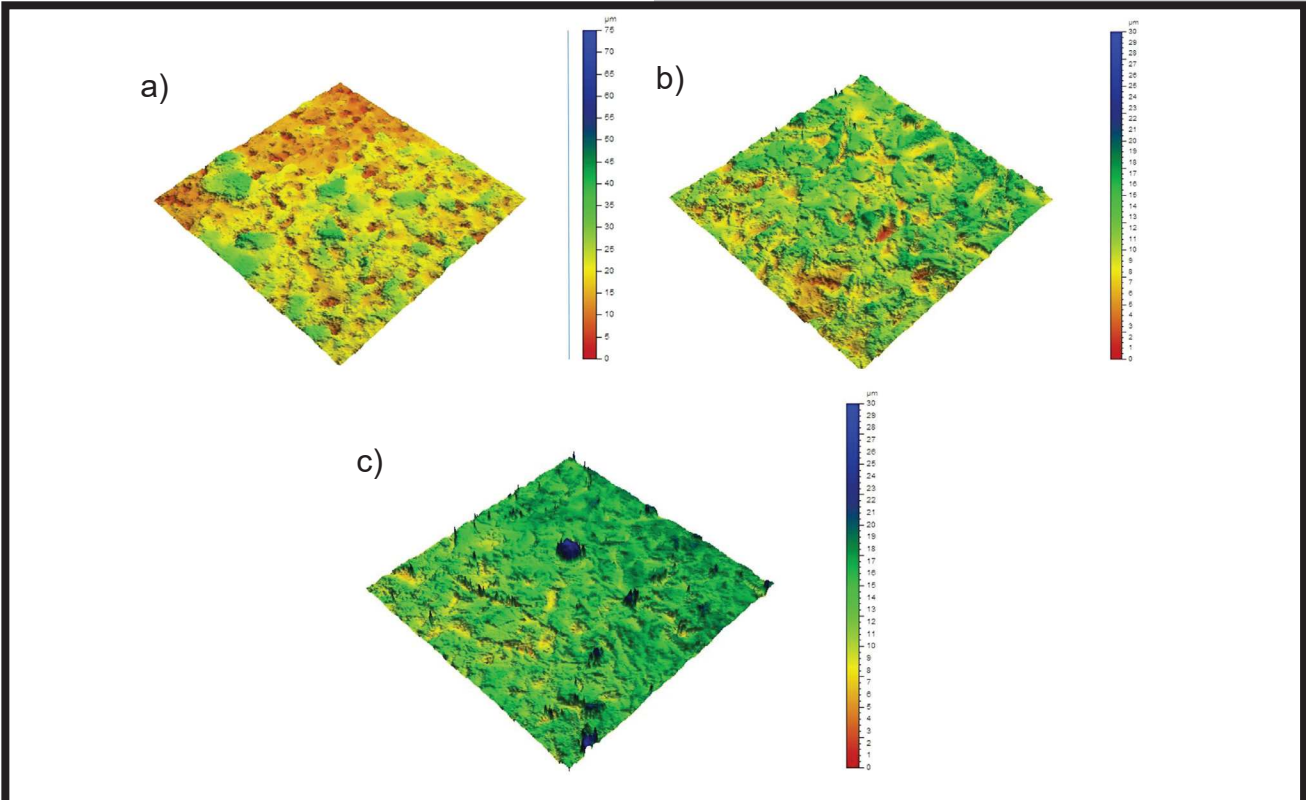
Based on the results, it can be observed that the surface roughness parameters Ra, Rz, and Rq values increased after stoving. The biggest differences were noticed for the samples A and B. The sample C was characterized by the highest Ra value.

The morphologies of the powder intermediate layers are depicted in FIG. 3. The image shows that both powders have very similar morphologies.

The porosity evaluation of individual samples was conducted on the basis of metallographic images of the examined surfaces. The TABLE 3 represents the results showing that the sample C is characterized by the largest porosity.

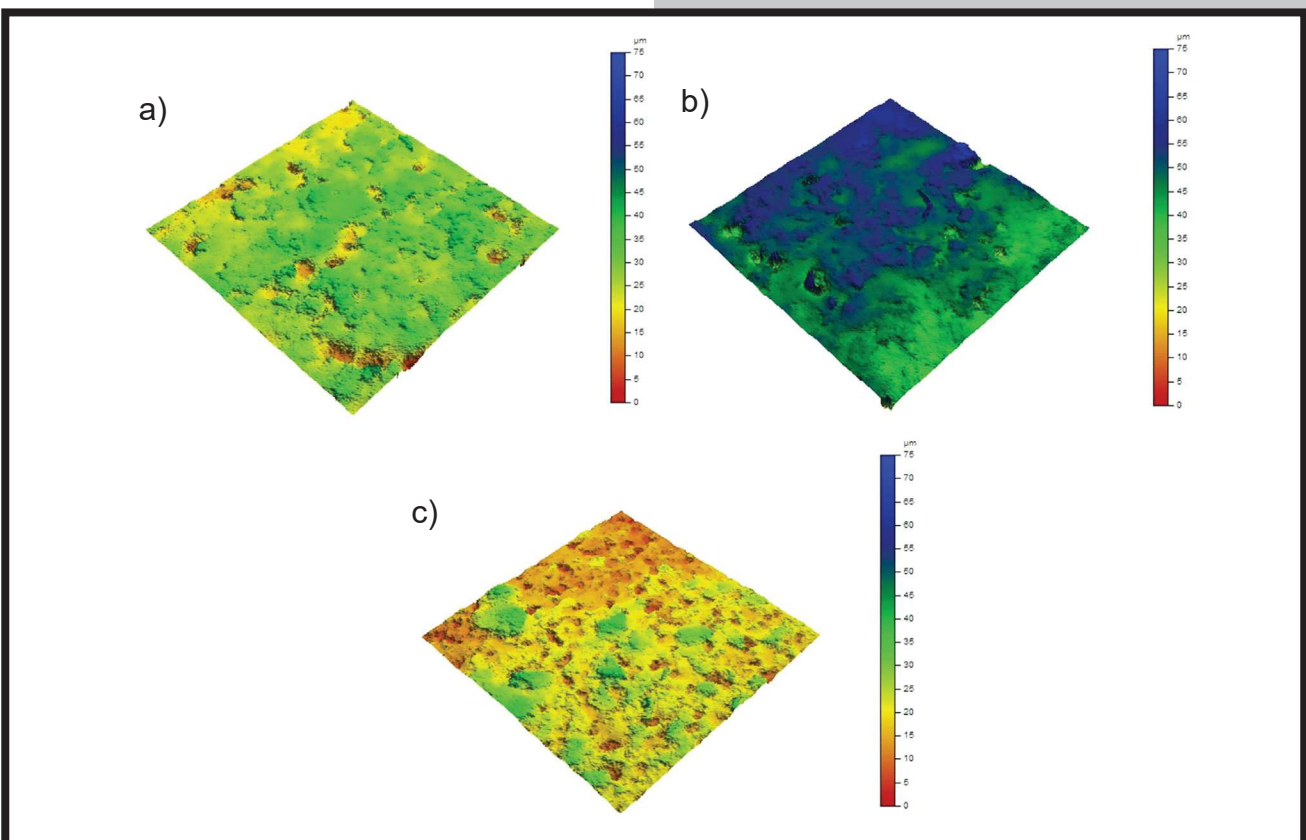
The tests clearly indicated the higher porosity of the powder ceramics used in the WRC 13.8-15.2 range. In order to determine the content of elements in particular areas of the ceramics, the SEM analysis was performed. The areas of ceramics analysis are shown in FIG. 4.

The TABLE 4 shows the content of elements in each area of ceramics after stoving.



RYS. 1. Struktura geometryczna powierzchni: a) próbka A po piaskowaniu, b) próbka B po piaskowaniu, c) próbka C po piaskowaniu.

FIG. 1. Geometric surface structure: a) sample A after sandblasting, b) sample B after sandblasting, c) sample C after sandblasting.

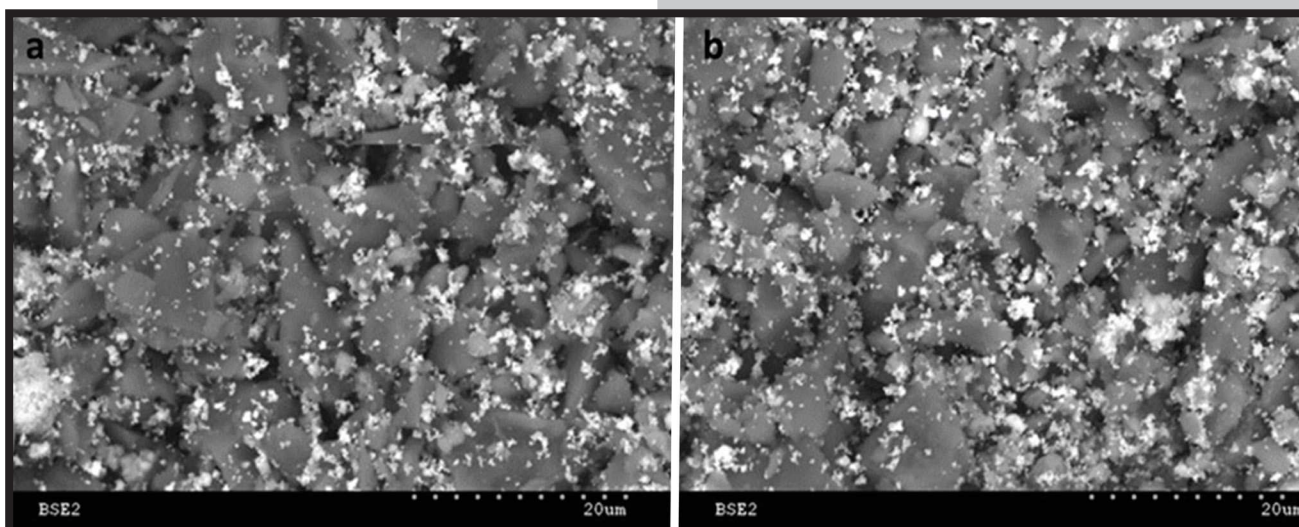


RYS. 2. Struktura geometryczna powierzchni: a) próbka A po wypaleniu, b) próbka B po wypaleniu, c) próbka C po wypaleniu.

FIG. 2. Geometric surface structure: a) sample A after firing, b) sample B after firing, c) sample C after firing.

TABELA 2. Zestawienie wyników parametrów chropowatości.  
TABLE 2. List of roughness parameters results.

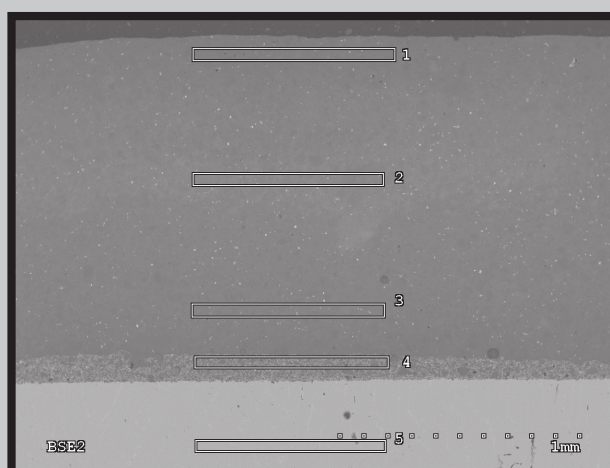
Próbki Samples	Ra po wypaleniu Ra after stoving [ $\mu\text{m}$ ]	Ra po piaskowaniu Ra after sandblasting [ $\mu\text{m}$ ]	Rz po piaskowaniu Rz after sandblasting [ $\mu\text{m}$ ]	Rz po wypaleniu Rz after stoving [ $\mu\text{m}$ ]	Rq po piaskowaniu Rq after sandblasting [ $\mu\text{m}$ ]	Rq po wypaleniu Rq after stoving [ $\mu\text{m}$ ]
Próbka A Sample A	1.82	1.23	8.54	12.5	1.65	2.45
Próbka B Sample B	1.65	1.19	8.23	13.5	1.59	2.39
Próbka C Sample C	1.9	1.13	9.88	8.5	1.63	1.74



RYS. 3. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego z obserwacją elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) przedstawiające morfologie opakerów: a) próbka A, b) próbka C.  
FIG. 3. SEM images (BSE mode) of the powders used as intermediate layers: a) sample A, b) sample C.

TABELA 3. Wyniki porowatości poszczególnych próbek.  
TABLE 3. Porosity values of individual samples.

Powiększenie Magnification	Próbka A Sample A	Próbka B Sample B	Próbka C Sample C
Powiększenie Magnification 100x	2.43%	1.62%	8.25%
Powiększenie Magnification 200x	2.23%	0.55%	10.6%
Powiększenie Magnification 300x	0.82%	0.58%	8.3%



RYS. 4. Analiza obszarów ceramiki.  
FIG. 4. Analysis of ceramic areas.



**TABELA 4. Zawartość pierwiastków w poszczególnych obszarach po wypaleniu ceramiki.**  
**TABLE 4. The content of elements in particular areas of ceramics after firing.**

Pierwiastki Elements	Obszar 1 Area 1 [%] at.	Obszar 2 Area 2 [%] at.	Obszar 3 Area 3 [%] at.	Obszar 4 Area 4 [%] at.	Obszar 5 Area 5 [%] at.
O	49.52	51.45	48.41	41.73	-
Na	4.73	5.31	5.08	3.78	-
Al	7.90	7.90	7.86	7.17	0.22
Si	27.45	27.08	28.23	21.27	3.16
Zr	1.01	0.85	0.97	3.94	-
K	6.21	5.56	6.67	6.19	-
Ca	0.84	0.64	1.04	0.85	-
Ti	1.14	0.69	0.99	5.26	-
Ce	1.19	0.53	0.74	9.82	-
Mo	-	-	-	-	3.27
Cr	-	-	-	-	22.60
Mn	-	-	-	-	1.44
Fe	-	-	-	-	42.38
Ni	-	-	-	-	26.93

W TABELI 4 przedstawiono zawartość pierwiastków w poszczególnych obszarach po wypaleniu ceramiki.

Badania te dowodzą, że po wypaleniu zachodzą zmiany w stężeniu pierwiastków na granicy ceramika-stop. Zawartość Zr, Ti i Ce zwiększa się, natomiast Si, O i Na zmniejsza się. Świadczy to o wystąpieniu dyfuzji w badanych obszarach.

Niewielka ilość Al i Si uległa dyfuzji do obszaru stopowego. Stwierdzono tam następujące zawartości: 0,22% at. dla Al i 3,16% at. dla Si. Zachodzi także utlenianie stopu. Procesy te prowadzą do powstania warstwy przejściowej, która w istotny sposób wpływa na wytrzymałość i szczelność złącza. W wyniku obróbki cieplnej, a w szczególności niezgodności współczynników rozszerzalności cieplnej ceramiki i warstwy metalicznej, powstają w układzie naprężenia wpływające na wytrzymałość połączenia.

Parametry chropowatości Ra, Rz i Rq zwiększyły się po wypaleniu w przypadku wszystkich badanych próbek. Z otrzymanych danych wynika, że wash opaker Vita VM13 ma największą chropowatość po wypaleniu, a najmniejszą opaker Vita VMK. Może to być spowodowane intensywnymi procesami utleniania warstwy wierzchniej badanych próbek w wysokich temperaturach ich wypalania (890-960°C). Wraz ze wzrostem chropowatości rośnie rozwinięcie powierzchni, co może skutkować wzrostem wytrzymałości połączenia.

Dzięki analizie obrazów EDS można stwierdzić, że warstwy pośrednie nie różnią się znacznie między sobą pod względem wielkości ziaren i składu chemicznego – analiza EDS. Producent ceramiki Vita twierdzi, że ziarna Vit-y VM13 są okrągłe i mają 18 µm. Natomiast w przypadku ceramiki Vita VMK Master ziarna wynoszą ok. 19 µm. Jednak z wykonanych badań wynika, iż obie ceramiki mają budowę ziaren płatkową. Mniejsze ziarna umożliwiają lepsze połączenie się ceramiki, a to mogło minimalnie polepszyć połączenie w przypadku Vita VM13 mimo, że różnica w wielkości między tymi ceramikami jest niewielka.

Dodatkowo badania morfologiczne wykonane przy użyciu mikroskopu skaningowego SEM wykazały, że po wypaleniu zachodzą zmiany w stężeniu pierwiastków na granicy ceramika-stop. Zawartość Zr, Ti i Ce zmniejsza się w kierunku poszczególnych warstw ceramiki. Świadczy to o wystąpieniu zjawiska dyfuzji w badanych obszarach w wyniku procesów dyfuzyjnych. Prawdopodobnie pierwiastek Si dyfundował do obszaru stopu, gdyż jego zawartość się zwiększyła porównując go ze składem przed wypaleniem.

These studies showed that the concentration of elements on the ceramics-alloy border-line changed after stoving. The content of Zr, Ti and Ce increased while the Si, O and Na amount was reduced. This proves the appearance of diffusion in the studied areas.

A small amount of Al and Si was diffused into the alloy area the contents were as follows: 0.22% at. for Al and 3.16% at. for Si. It also oxidized the alloy. These processes led to the formation of a transition layer which significantly affects the strength and tightness of the joint. As a result of the heat treatment, and in particular the incompatibility of the thermal expansion coefficients of the ceramics and the metallic layer, tensions build up in the system which affect the bond toughness.

The roughness parameters Ra, Rz, and Rq increased for all tested samples after firing. The obtained data showed that the wash opaque Vita VM13 had the highest roughness after firing, and the smallest opaque - Vita VMK. This phenomenon may result from the intensive oxidation of the surface layer at high firing temperatures (890-960°C). The surface development increases as the roughness increases, which can result in the increased bond strength.

Thanks to the analysis of EDS images, it can be concluded that the intermediate layers do not differ significantly in terms of the grain size and chemical composition. The ceramics manufacturer Vita claims that Vit-y VM13 grains are round and measure 18 µm. In the case of Vita VMK Master ceramics, the grains are about 19 µm. However, the research showed that both kinds of ceramics have a flake grain structure. Smaller grains allow a better combination of ceramics, and this could slightly improve the connection in the case of the Vita VM13, although the difference in size between these two types of ceramics is insignificant.

In addition, the SEM morphological studies showed that after firing, the changes occurred in the concentration of elements at the ceramics-alloy border. The content of Zr, Ti and Ce decreased in individual ceramic layers. This proves the occurrence of diffusion in the studied areas as a result of diffusion processes. Probably the Si element diffused into the alloy area because its content increased, as compared to the composition before firing. As for Al, its quantity decreased. These processes led to the formation of an oxide layer, which significantly affects the strength and tightness of the joint.

Jeśli chodzi o Al to jego ilość się zmniejszyła. Procesy te prowadzą do powstania warstwy tlenkowej, która w istotny sposób wpływa pozytywnie na wytrzymałość i szczelność złącza.

Z aktualnych doniesień literaturowych wynika, że zastosowanie jonów na powierzchnię metalu oraz oksydacja powodują minimalny wzrost chropowatości. Występowanie metali nieszlachetnych prowadzi do znacznie niższych sił wiązania i nie wpływa pozytywnie na połączenie. Zauważa się korelację między chropowatością powierzchni, a siłą wiązania. Konieczne jest wykonanie mechanicznej obróbki strumieniowo-ścierniej poprzez zastosowanie  $Al_2O_3$ . Dowodzą tego również autorzy Susanne Enghardt, Gert Richter, Edgar Richter, Bernd Reitemeier, Michael H. Walter, publikacji pt. „Experimental Investigations on the Influence of Adhesive Oxides on the Metal-Ceramic Bond”. Autor innej publikacji również potwierdza, że wypiskowana powierzchnia wpływa na tworzenie się drobnych nieregularności, które polepszają połączenie poprzez wytworzenie tzw. mechanicznych „mikrozaczepów” [6-8].

## Wnioski

Warstwa opakerowa wpływa na połączenie stopu z ceramiką. Najlepsze rezultaty wykazuje gdy porowatość jest minimalna, a ziarna są małe. Warstwa ta nie może różnić się znacznie twardością od pozostałych warstw, gdyż będzie bardziej podatna na kruche pękanie. Duża różnica w module sprężystości pomiędzy stopem, a materiałem ceramicznym jest niewskazana.




Na podstawie wyników badań nie stwierdzono wpływu rodzaju opakera na wytrzymałość połączenia stopu z ceramiką.

Mniejsze ziarna proszku ceramicznego umożliwiają lepsze połączenie się ceramiki, a to mogło minimalnie polepszyć połączenie w przypadku próbki A, mimo że różnica w wielkości między tymi ceramikami jest niewielka.

## Podziękowania

*Autorzy pragną podziękować mgr inż. Krzysztofowi Jakubowskiemu, który umożliwił przeprowadzenie badań. Praca powstała dzięki działalności statutowej.*

## ORCID iDs

Z. Kula:  <https://orcid.org/0000-0002-6899-9098>  
 Ł. Kołodziejczyk:  <https://orcid.org/0000-0002-4704-4188>  
 H. Szymanowski:  <https://orcid.org/0000-0002-4243-6342>

## References

- [1] Ciaputa T.: Podstawy wykonawstwa prac protetycznych, Elamed, Katowice 2009.
- [2] Rao S.: Comparison of Fracture Toughness of All-Ceramic and Metal-Ceramic Cement Retained Implant Crowns: An In Vitro Study. *J Indian Prosthodont Soc* 14(4) (2014) 408-414.
- [3] Henriques B.: Microstructure, hardness, corrosion, resistance and porcelain shear bond strength comparison between cast and hot Pressed CoCrMo alloy for metal-ceramic dental restorations. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 12 (2012) 83-92.
- [4] Craig R.G.: Materiały stomatologiczne, Urban & Partner, Wrocław 2008.
- [5] Enghardt S.: Experimental Investigations on the Influence of Adhesive Oxides on the Metal-Ceramic Bond. *Metals* 5 (2015) 119-130.

Current literature reports show that the use of ions on the metal surface and oxidation cause a minimal increase in roughness. The occurrence of base metals leads to significantly lower bonding forces and does not affect the connection positively. There is a correlation between the surface roughness and the bond strength. It is necessary to perform mechanical abrasive blasting by using  $Al_2O_3$ . This is also proved by the authors Susanne Enghardt, Gert Richter, Edgar Richter, Bernd Reitemeier, Michael H. Walter, in the publication entitled “Experimental Investigations on the Influence of Adhesive Oxides on the Metal-Ceramic Bond”. The author of another publication also confirms that the sandblasted surface affects the formation of small irregularities that improve the connection by creating so-called mechanical “micro-fasteners” [6-8].

## Conclusions

The opaque layer affects bonding of the alloy with the ceramics. The best results can be noticed when porosity is minimal and grains are small. However, in terms of hardness, this layer cannot differ much from the other ones, as it will be more prone to fracture. A large difference in the elastic moduli between the alloy and the ceramic material is not advisable.

Based on the study results, it was found that the type of the opaque had no effect on the strength of the ceramics-alloy connection.

Smaller grains of the ceramic powder allow better combination of ceramics, and this could improve the connection in the case of sample A even though the difference in plurality between these ceramics is small.

## Acknowledgements

*The authors would like to thank mgr inż. Krzysztof Jakubowski who made it possible to conduct research. The work was created thanks to the statutory activity.*

- [6] Hajduga M.: Charakter połączenia strukturalnego ceramika-metal cz. 1: Nowoczesny Technik Dentystyczny 3 (2009) 32-34.
- [7] Hajduga M.: Charakter połączenia strukturalnego ceramika-metal cz. 2: Nowoczesny Technik Dentystyczny 4 (2009) 40-42.
- [8] Hajduga M.: Charakter połączenia strukturalnego ceramika-metal cz. 3: Nowoczesny Technik Dentystyczny 5 (2009) 26-27.
- [9] Dejak B.: Materiały ceramiczne dla protetyki: Protetyka stomatologiczna 6 (2006) 95-123.
- [10] Fahrenholtz W.G. G E Hilmas: Oxidation of ultra-high temperature transition metal diboride ceramics: *International Materials Reviews* 57(1) (2012) 61-72.
- [11] Mackiewicz S.: Dyfraktometria rentgenowska w badaniach nieniszczących, Popów 2005..