

wysokie stężenia antybiotyku w surowicy krwi mogą nie zapewnić równie wysokiego stężenia w tkankach otaczających wszczep. Doświadczenia te wskazują więc, że potencjalnie najefektywniejszą ochronę przed kolonizacją drobnoustrojami może stanowić uwalnianie antybiotyku z wszczepionego polimeru oraz podanie go ogólnoustrojowo.

Podziękowania

Praca finansowana w ramach projektu KBN nr 4T09B 10822.

Piśmiennictwo

- [1] Pascual A.: Pathogenesis of catheter-related infections: lessons for new designs. *Clin Microbiol Infect.*, 8 (2002), 256-264.
 [2] Powels J.W., Spencer R.F., Lovering A.M.: Gentamicin release from old cement during revision hip arthroplasty. *J. Bone Joint Surg.*, 80 Br., (1998), 607-610.
 [3] Bielawski J.: Miejscowa aplikacja antybiotyków w chirurgii uszowo-oropedycznej. Materiały konferencji naukowo-szkoleniowej Sosnówka Górna 12-13 kwietnia 1991.

STRUKTURA POŁĄCZEŃ METAL-CERAMIKA W STOPACH DO NAPALANIA PORCELANY

MARIA RICHERT**, RAJMUND ORLICKI**

*AKADEMIA GÓRNICZO - HUTNICZA,
 WYDZIAŁ METALI NIEŻELAZNYCH,
 AL. MICKIEWICZA 30, 30?059 KRAKÓW, EMAIL:
 **ŚLĄSKA AKADEMIA MEDYCZNA, KATEDRA I ZAKŁAD MATERIAŁO-
 ZNAWSTWA STOMATOLOGICZNEGO I BIOMATERIAŁÓW,
 41-900 BYTOM, PLAC AKADEMICKI 17
 WYŻSZA SZKOŁA INŻYNIERII DENTYSTYCZNEJ,
 43-450 USTROŃ, UL. SŁONECZNA 2

Streszczenie

W pracy przedstawiono badania, dotyczące połączenia metali do napalania porcelany z ceramiką. Obserwacje przeprowadzono na trzech stopach, w tym dwóch, o nazwie Viron i Remanium, powszechnie używanych w praktyce protetycznej oraz na nowym stopie o nazwie Rodent, wytworzonym na zlecenie Wyższej Szkoły Inżynierii Dentystycznej w Ustroń. Badania dotyczyły oceny jakości połączeń i porównania przylegania ceramiki na stopie Rodent w odniesieniu do pozostałych stopów. Wykonano pomiary mikrotwardości stopów i napalanych warstw ceramiki oraz przeprowadzono szczegółowe obserwacje mikrostruktury za pomocą technik mikroskopii optycznej, skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, z uwzględnieniem badań składu chemicznego w mikroobszarach.

[*Inżynieria Biomateriałów*, 38-43, (2004), 114-117]

Our results show, that release of antibiotic from impregnated copolymer implant makes possible to obtain high concentrations at the implantation site. However, high concentrations of antibiotic in blood serum could not provide high concentrations of gentamycin into surrounding tissues at the same level. This experiment show that potentially the most effective protection to microorganisms colonization could be achieved by antibiotic released from implanted and impregnated/saturated PED copolymer as well as by antibiotic delivered systemically.

Acknowledgements

This work was financially supported by the project of KBN No. 4T09B 10822.

References

- [4] Prowans P.: Release of Gentamycin from new copolymer - in vitro study, *Inżynieria Biomateriałów*, 34 (2004) 38-41.
 [5] El Fray M., Słonecki J., Broza G.: Krystalizacja fazy stopionej segmentowych aromatyczno-alifatycznych kopolimerów (estrowo-estrowo) na podstawie poli(tereftalanu butylenu) i dimeryzowanego kwasu tłuszczowego, *Polimery*, 42 (1997) 35-39.
 [6] El Fray M., Słonecki J.: Multiblock copolymers consisting of polyester and polyaliphatic blocks, *Angew. Makromol. Chem.*, 234 (1996) 103-117.

STRUCTURE OF METAL-CERAMICS JOINS IN PORCELAIN COATING ALLOYS

MARIA RICHERT*, RAJMUND ORLICKI**

*AGH, UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,
 DEPARTMENT OF NON FERROUS METALS,
 AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW,
 **MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA,
 CHAIR AND DEPARTMENT OF STOMATOLOGY AND BIOMATERIALS,
 41-900 BYTOM, PLAC AKADEMICKI 17
 **HIGHER SCHOOL OF DENTISTRY,
 43-450 USTROŃ, UL. SŁONECZNA 2

Abstract

Investigations, concerning the joints of metals with ceramics for porcelain coating alloys, are presented. The observations were carried out on two alloys: Viron and Remanium, commonly used in prosthetics and on a new alloy named Rodent, made to order of the Higher School of Dentistry in Ustroń. The investigations were intended to evaluate the quality of the joints and compare the adhesion of ceramics on the Rodent alloy with reference to the other alloy. The microhardness of the alloys and the heating layers of ceramics were measured. Using the optical, scanning and transmission electron microscopy there were carried out detailed observations of the microstructure with additional investigations of the microstructure with additional investigations of the chemical composition in the microareas.

[*Engineering of Biomaterials*, 38-43, (2004), 114-117]

W protetyce, powszechne zastosowanie na stalowe mosty i inne konstrukcje stalowe znajdują stopy na bazie niklu z chromem, o nazwie handlowej Wiron, Remanium i inne. Są one sprowadzane z zagranicy w postaci gotowych półwyrobów. Wykazują się dobrymi własnościami antykorozyjnymi oraz łatwością napalania ceramiki. Ze względu na obecną tendencję do przenoszenia kosztów leczenia na pacjentów, korzystne byłoby produkowanie tego typu stopów w naszym kraju, co umożliwiłoby zmniejszenie ceny wytwarzanych mostów i uzupełnień protetycznych. Alternatywną możliwością do sprowadzania stopów protetycznych z firm zachodnich jest już opracowana produkcja nowego stopu pod nazwą Rodent. Trwają przygotowania do uruchomienia wytopów w byłych Zakładach Kuźni Ustroń. Nowy stop przechodzi obecnie badania, między innymi badania metaloznawcze, których celem jest porównanie użytkowych walorów stopu Rodent z już używanymi na rynku stopami. Skład chemiczny stopu Rodent jest zbliżony do innych stopów zawierających jako główne składniki nikiel i chrom. W stosunku do stopów Wiron i Remanium stop Rodent zawiera więcej molibdenu i żelaza. Posiada natomiast mniejszą zawartość niklu, który ze względu na działanie uczulające nie jest pierwiastkiem pożądanym przy bezpośrednim styku z płynami ustrojowymi i tkankami ludzkimi [1, 2]. Wstępne badania, prowadzone na stopie Rodent, wykazały łatwość napalania ceramiki na tym stopie [3]. Stwierdzono także porównywalny poziom własności, z już stosowanymi stopami Wiron i Remanium.

W pracy skoncentrowano się na szczegółowych obserwacjach struktury połączeń stopów Wiron Remanium i Rodent z ceramiką, z uwzględnieniem mikroanalizy składu chemicznego w wytworzonych warstwach.

Metodyka badań

Próbki ze stopu Wiron, Remanium i Rodent, o składzie chemicznym przedstawionym w TABELI 1, przygotowano w postaci zgrądów metalograficznych, stosując szlifowanie na papierach ściernych, polerowanie mechaniczne, a następnie próbki trawiono w odczynniku o składzie: 4g CuSO₄, 20 ml HCl, 20 ml C₂H₅OH. Obserwacje struktur wykonano na mikroskopie optycznym Olympus GX 51 z cyfrową rejestracją obrazu. Na wypolerowanych próbkach wykonano także pomiary mikrotwardości, na mikrotwardościomierzu PMT3, stosując obciążenie 100 G.

Badania struktury wraz z mikroanalizą składu chemicznego przeprowadzono na mikroskopie skaningowym Philips XL30 z przystawką EDAX. Cienkie folie, do obserwacji elektronomikroskopowych, przygotowano klasyczną techniką Struersa. Obserwacje struktur przeprowadzono za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEM 2010 ARP, wyposażonego w systemem EDS do analizy składu chemicznego w mikroobszarach, współpracujący z programem ISIS.

Wyniki badań i ich dyskusja

Stwierdzono, że mikrotwardość, w obszarze złącz wykazuje monotoniczny wzrost wartości, wskazujący na płynne przejście struktury w połączeniach metal - opaker - ceramika (RYS. 1). Najwyższą mikrotwardość osiągnięto dla napalanej ceramiki, około 900 MPa. Stwierdzono ustalenie się mikrotwardości w obszarze opakera, czyli pośredniej warstwy wiążącej metal z ceramiką.

Badania za pomocą technik mikroskopii skaningowej wy-

Alloys based on nickel with chromium, known under the trade names Wiron, Remanium, as well as others, are widely applied in prosthetics for steel bridges and other steel prosthetics constructions. They are imported from abroad as intermediate products. They show good anticorrosive properties and facility in covering by ceramic veneers. Considering the present tendency to make the patients participate in the costs of their medical treatment, it appears reasonable to produce alloys of this type in our country, which should allow reducing the price of the bridges and other prosthetic supplementary elements. An alternative, to the import of prosthetic alloys, is the already elaborated production of a new alloy called Rodent. The melting (now in preparation) will be started at the former forging factory Ustroń.

The new alloy is now subjected to metallurgical examinations the aim which, is comparison of the functional properties of the Rodent alloy, with alloys available on the market. The chemical composition of the Rodent alloy is similar to that of other alloys containing nickel and chromium as the main components. In comparison with the Wiron and Remanium alloys, the Rodent alloy contains more molybdenum and iron, but a smaller content of nickel, which an account of its allergenic effect is not a desired element for a direct contact with the body fluid and human tissue [1, 2]. Preliminary investigations of the Rodent alloy have shown facility in coating ceramics on the alloy [3]. The level of the other properties is comparable with that of the already used Wiron and Remanium alloys.

The investigations were concentrated on detailed observations of the structure of joints of Wiron, Remanium and Rodent alloys with ceramics, including the microanalysis of the chemical composition of the newly formed layers.

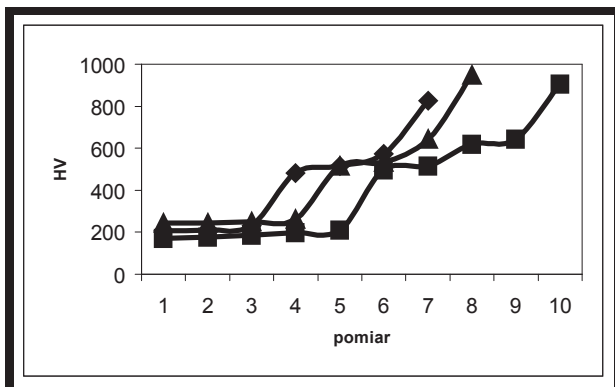
Investigation method

Samples of Wiron, Remanium and Rodent alloys of the chemical composition presented in TABLE 1, were prepared in the form of metallographic specimens, applying grinding on abrasive paper and mechanical polishing, then etching in a reagent containing: 4g of CuSO₄, 20 ml of HCl, 20 ml of C₂H₅OH. The structures were observed in the optical microscope Olympus GX51 with digital recording of the image. Microhardness measurements were made on polished samples on the microhardness tester PMT3, applying the load of 100 G.

Investigations of the structure including the microanalysis of the chemical composition were carried out on scanning microscope Philips XL 30 with EDAX attachment. Thin foils for electron microscopic observations were prepared by standard Struers method. Observations of the structures were realized by means of a transmission electron microscope JEM 2010 ARP, equipment with EDS system for the

Stop Alloy	Ni	Cr	Mo	Fe	Si	Co	Al	B	Mn
Rodent	54,6	23,6	10,3	3,1	0,48	0,08	0,15	0,16	0,06
Remanium CS	60,8	24,5	1,3	1,3	0,51	0,17	0,05	0,01	-
Wiron 99	64,6	22,9	0,1	0,1	0,15	0,05	0,03	-	0,29

TABELA 1. Skład chemiczny badanych stopów do napalania porcelany.
TABLE 1. Chemical composition of the examined coating porcelain alloys.



RYS. 1. Mikrotwardość złączy stopów

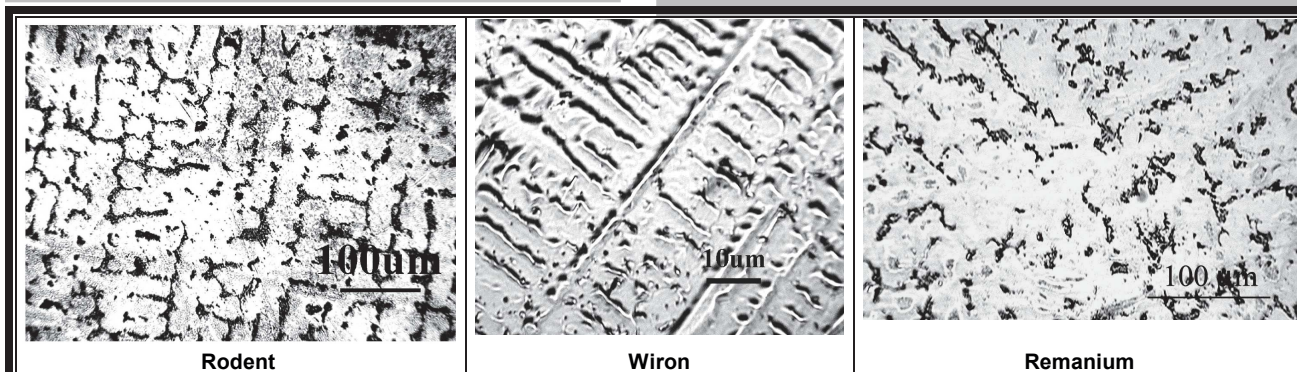
◆ - Wiron, ▲ - Remanium i ■ - Rodent, z ceramiką.
 FIG.1. Microhardness of the alloy joints with ceramics: ◆ - Wiron, ▲ - Remanium, ■ - Rodent.

analyse of the chemical composition in microareas, cooperating with ISIS program.

The investigation results and discussion

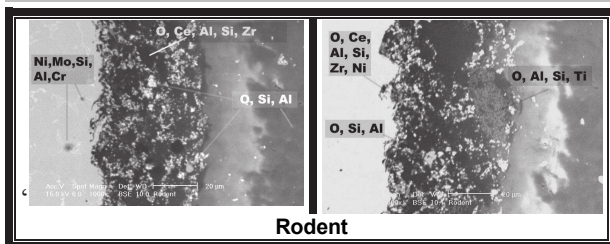
It has been found, that the microhardness in the area of the joints demonstrates a monotonic increase in the value, indicating easy transition of the structure in the combinations: metal-opaker- ceramics (FIG. 1). The highest microhardness of coated ceramics was attained at about 900 MPa. It has been found that the microhardness becomes established in the area of the opaker, i.e. the intermediate layer join the metal with ceramics.

Investigations by means of scanning microscopy techniques have shown good join between the metal and ceramics, without pores and discontinuities. Coating of Vita Omega porcelain, used in the investigations, was performed at high temperatures, at about 900°C [4, 5]. The observations have



RYS. 2. Struktura dendrytyczna odlanych stopów Rodent, Wiron i Remanium.

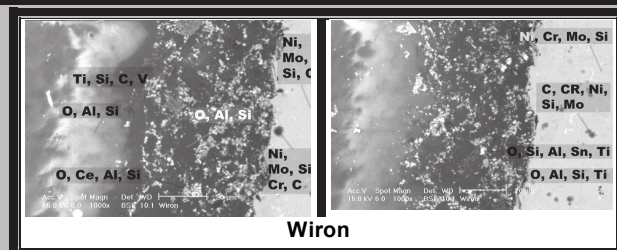
FIG. 2. Dendrite structure of cast Rodent, Wiron and Remanium alloys.



Rodent

RYS. 3. Struktura warstw ceramiki napalanej na stop Rodent oraz wyniki badania składu chemicznego, (mikroskop skaningowy).

FIG. 3. Structure of the layers of ceramics coated the Rodent alloy and the results of the investigations of the chemical compositions (scanning microscope).



Wiron

RYS. 4. Struktura warstw ceramiki napalanej na stop Wiron oraz wyniki badania składu chemicznego, (mikroskop skaningowy).

FIG. 4. Structure of the coated layers of ceramics on Wiron alloy and the results of investigations of the chemical composition (scanning microscope).

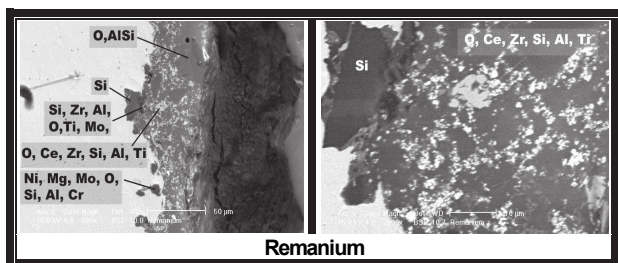
shown, that high temperature favours the penetrations of the metal ions into ceramics as well as certain ceramics atoms into the metal. Analysis of the chemical composition in the microareas was intended to confirm this thesis.

The structure of the examined alloys was typical for cast objects with the characteristic dendrites of γ phase (FIG. 2) [3, 6]. Any essential differences in the structure and properties of the examined alloys during microscopic observations and microhardness tests were not observed. The orientation of the dendrites was connected with the cylindrical shape of the samples.

In the case of examined alloys, the Ni ions were observed in the intermediate layer, were Al and Si ions were also found (FIGS. 3, 4, 5). What is characteristic, the Ti ions have been revealed in the area of ceramics, at the considerable distance from the metal of the base.

każały dobre połączenie pomiędzy metalem i ceramiką, bez por i nieciągłości. Napalanie porcelany Vita Omega, zastosowanej do badań jest przeprowadzane w wysokich temperaturach, około 900°C [4, 5]. Przeprowadzone obserwacje wykazały, że wysoka temperatura sprzyja wnikaniu jonów metalu do ceramiki jak również niektórych atomów ceramiki do metalu. Analiza składu chemicznego w mikroszarach miała na celu potwierdzenie tej tezy.

Struktura badanych stopów była typowo odlewnicza z cha-



RYS. 5. Struktura warstw ceramiki napalanej na stop Remanium wraz z wynikami badania składu chemicznego, zbadanego za pomocą mikroskopu skaningowego.

FIG. 5. Structure of the coated layers of ceramics on Remanium alloy and the results of investigations of the chemical composition (scanning microscope).

rakterystycznymi dendrytami fazy σ (RYS. 2) [3, 6]. Nie stwierdzono istotnych różnic w strukturze i własnościach badanych stopów podczas obserwacji mikroskopowych oraz badań mikrotwardości. Ukierunkowanie dendrytów było związane z walcowym kształtem próbek.

W przypadku wszystkich badanych stopów, jony Ni stwierdzono w warstwie pośredniej. Znalaziono tam także jony Al oraz Si (RYS. 3, 4, 5). Co charakterystyczne, jony Ti zostały ujawnione w obszarze ceramiki, w znacznym oddaleniu od metalu podłoża.

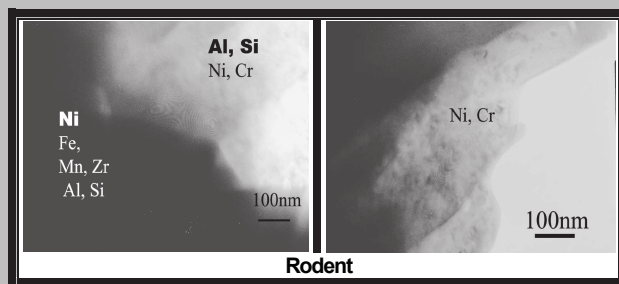
Obecność pierwiastków ziem rzadkich w badanych warstwach (Ce) potwierdza ich korzystny wpływ na powstanie warstwy tlenkowej ułatwiającej zespolenie ceramiki z metalem [5]. Przed napalaniem porcelany prowadzi się utlenianie powierzchni metalu, w celu wytworzenia tlenku, który sprzyja lepszemu połączeniu ceramiki z metalem [4, 5]. Dane, dotyczące tego zjawiska wskazują, że obecność metali ziem rzadkich bardzo korzystnie wpływa na postać i rozłożenie tlenku na powierzchni metalu [7].

Wnioski

1. Przeprowadzone badania wykazały, że stop Rodent wykazuje właściwości porównywalne z właściwościami innych stopów dentystycznych, stosowanych do napalania porcelany.
2. Stwierdzono, że w obszarze złącz badanych stopów Wiron, Remanium i Rodent występuje przemieszczenie jonów metalu z ceramiki do metalu oraz z metalu do ceramiki, co sugeruje połączenie dyfuzyjne napalanych warstw.
3. Obecność pierwiastków ziem rzadkich, w badanych warstwach, sugeruje występowanie mechanizmu kotwiczenia tlenków, ułatwiających połączenie porcelany z podłożem.

Podziękowanie

Badania zostały dofinansowane przez Akademię Górniczo-Hutniczą (Prace Własne nr 10.10.180.276) oraz Śląską Akademię Medyczną (Badania Statutowe nr NN-1-308/03).



RYS. 6. Struktura stopu Rodent, badana za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

FIG. 6. Structure of the Rodent alloy examined by means of transmission electron microscope.

The presence of the rare earth elements in the examined layers (Ce) confirm their beneficial influence on the formation of the oxide layer, facilitating the joint of ceramics with the metal [5]. Before coating the porcelain, the metal surface is oxidized in order to form oxide which contributes to a better joint of ceramics with the metal [4, 5]. Data, concerning this phenomenon, indicate that the presence of the rare earth metals has an advantageous influence on the form and distribution of oxide on the metal surface [7].

Conclusions

1. The performed investigations have shown that the properties of the Rodent alloy are comparable with the properties of other, coated ceramics alloys, used in dentistry.
2. It has been found that in the area of joints of the examined Wiron, Remanium and Rodent alloys there takes place a displacement of the metal ions from ceramics to the metal and from the metal to ceramics, which suggests a diffusive joint of the coated layers.
3. The presence of the rare earth elements in the examined layers suggests the occurrence of the mechanism of anchoring the oxides, facilitating the joint of porcelain with the metal.

Acknowledgement

The investigations were financially supported by AGH-University of Science and Technology (Authors own studies No 10.10.180.276) and the Medical University of Silesia (statute investigations No. NN-1-308/03).

Piśmiennictwo

References

- [1] E. Spiechowicz.: "Allergy to chromium and nickel", Protetyka Stomatologiczna, 31 (1981) 1-6 (in Polish).
- [2] P. Grochowski.: "Pathogenic role of nickel in human organism", protetyka Stomatologiczna, 40 (1990) 57-63 (in Polish).
- [3] R. Orlicki, B. Kłaptocz, M. Richert.: "Metallic alloy rodent in the preparation of stable prosthetics structures with fired porcelain", "Inżynieria Biomateriałów", 23-25 (2002) 38 (in Polish).
- [4] M. Yamamoto.: "Basic technique of forming porcelain layers on metal", Wyd. Kw., 1993 (in Polish).
- [5] Instructions for the treatment of ceramics", VITA (in Polish).
- [6] B. Mikułowski.: "Heat resistant and heat tolerant alloys-superalloys", Wyd. AGH, 1997 (in Polish).
- [7] St. Mrowec.: "Kinetics and mechanics of metals oxidation", Wyd. Śląsk, 1982 (in Polish).