

WPLYW PROCESU TARCIA NA STRUKTURĘ MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH NA STAŁE WYPEŁNIENIA STOMATOLOGICZNE

JOANNA MYSTKOWSKA*, JAN RYSZARD DĄBROWSKI

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY,
UL. WIEJSKA 45C, 15-351 BIAŁYSTOK,
*E-MAIL: JOASIA@PB.BIALYSTOK.PL

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu procesu tarcia na strukturę materiałów kompozytowych na stałe wypełnienia stomatologiczne. Badane kompozyty zawierały fluorowane szkło oraz różne modyfikatory tarcia. Procesy tarcia przeprowadzono w specjalnie skonstruowanym symulatorze tarcia. Obserwowano wpływ wzajemnego oddziaływania pomiędzy cząstkami napelniaczy a żywicą organiczną na właściwości tribologiczne otrzymanych próbek materiałów. Powierzchnię tarcia z widocznymi cząstkami zużycia analizowano przy wykorzystaniu programu do analizy obrazu.

Słowa kluczowe: tarcie, modyfikatory tarcia, kompozyty stomatologiczne

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 26-29]

Wprowadzenie

Zużycie materiałów stomatologicznych jest jednym z głównych problemów dotyczących niemalże każdego rodzaju wypełnienia [1]. Docelowym zadaniem badań obejmujących nowoczesne materiały stomatologiczne jest otrzymanie takiego materiału, który mógłby być używany do wszystkich rodzajów ubytków i podobnie jak amalgamat, wykazywać optymalną odporność na zużycie. Ostatnio, sporo uwagi poświęca się badaniom nad materiałami zastępującymi amalgamaty. Największe nadzieje związane z otrzymaniem takiego materiału pokładane są w kompozytowych materiałach na stałe wypełnienia stomatologiczne [2]. Prowadzi się więc liczne próby otrzymania kompozytów cechujących się niskim współczynnikiem tarcia i małym zużyciem.

W celu obniżenia zużycia i współczynnika tarcia materiałów stomatologicznych, intensywnie modyfikuje się skład stosowanych napelniaczy. Znaczna poprawa ich właściwości tribologicznych może być uzyskana wskutek zastosowania odpowiedniego napelniacza, zwanego modyfikatorem tarcia. Mówi się, że właściwości kompozytów głównie zależą od typu, rozmiaru, rozmieszczenia i zawartości stosowanego napelniacza [3]. Skład matrycy organicznej również odgrywa ważną funkcję przy formowaniu końcowych właściwości materiału. W przypadku nieorganicznych napelniaczy zużycie jest prawdopodobnie związane z ilością naniesionego na ich powierzchnię silanowego środka wiążącego [4]. Kompozyty z największą zawartością środka wiążącego cechuje największa prędkość zużycia [5].

Celem niniejszej pracy było porównanie właściwości materiałów kompozytowych na stałe wypełnienia stomatologiczne po procesach tarcia z zastosowaniem dwóch organicznych i dwóch nieorganicznych napelniaczy proszkowych.

THE INFLUENCE OF FRICTION PROCESS ON THE STRUCTURE OF COMPOSITE MATERIALS FOR DENTAL FILLINGS

JOANNA MYSTKOWSKA*, JAN RYSZARD DĄBROWSKI

BIALYSTOK TECHNICAL UNIVERSITY,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
45C, WIEJSKA STR., 15-351 BIALYSTOK,
*E-MAIL: JOASIA@PB.BIALYSTOK.PL

Abstract

The paper presents results of research of the influence of friction process on the structure of composite materials for dental fillings. The investigated composites contain a fluoridated filler and different powder fillers. Wear tests were carried out by means of special tribotester. The interaction between the filler particles and organic matrix and its influence on the tribological behavior of prepared specimens were observed. The friction surface with the wear particles was observed by means of SEM and the pictures were analyzed by a computer image editing software.

Keywords: Friction, friction modifiers, dental composites.

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 26-29]

Introduction

The wear of dental materials is one of the major problems concerning almost every kind of dental filling [1]. The ultimate goal of advanced dental material research is to produce a material that can be used in all circumstances as an amalgam replacement material which revealed an optimal wear resistance. In recent years, a lot of effort is focused on the development of amalgam replacement materials. The best way of developing such a material is connecting with composite materials for dental fillings [2]. Thus, a big interest in composite materials for dental fillings, in which low friction and low wear must be provided, is very significant.

In order to reduce the wear and coefficient friction of analyzed materials, the composition of applied filler is extremely modified. Evident improvement of the tribological properties of a material can be obtained by using suitable filler, called friction modifier. It is said that the properties of composites are mainly dependent on the type, size, spacing and volume fraction of the utility filler [3]. The constitution of organic matrix also plays an important function in forming the final properties of material. In the case of inorganic fillers the wear of material is probably connected with the amount of damage caused to silane coupling agent [4]. The composites with the highest degree of coupling show the highest wear rate [5].

The aim of this study was to compare the properties of composite materials for dental fillings consisting of two organic fillers with those obtained with an inorganic friction modifier.

Materials and methods

In this work five ceramic-polymer microfilled composites containing friction modifiers were tribologically tested.

Materiały i metody

W niniejszej pracy badaniom tribologicznym poddano pięć kompozytów ceramiczno-polimerowych zawierających modyfikatory tarcia. Składały się one w 40%obj. z osnowy polimerowej oraz w 60%obj. z napełniaczy proszkowych. Napełniacze nieorganiczne stanowiły silanizowane szkło o następującym symbolu i składzie tlenków: J-20 (SiO_2 - P_2O_5 - Al_2O_3 - BaO - SrO - Na_2O - F -) oraz modyfikatory tarcia: azotek krzemu (Si_3N_4), azotek boru (BN), polietylen (PE) i politetrafluoroetylen (PTFE). Jakościowy i ilościowy skład fluorowanego szkła J-20 cechuje dodatkowo różna wielkość cząstek (1-3 μm z nanocząstkami). Cząstki modyfikatorów tarcia również mają różne wielkości. Badane kompozyty oznaczono symbolami A-E, a ich skład przedstawiono w TABELI 1.

Na powierzchnię cząstek wszystkich napełniaczy nieorganicznych naniesiono silanowy środek wiążący. Celem procesu silanizacji przeprowadzanego w wyparce próżniowej jest absorpcja aktywnych grup silanowych na powierzchnię cząstek. Po procesie silanizacji reaktywne grupy silanowe łączą się z cząstkami nieorganicznego napełniacza, które to następnie mogą wiązać się z organiczną matrycą polimerową. Wszystkie organiczne składniki odważono do porcelanowego moździerza i dokładnie mieszano do uzyskania homogenicznego roztworu. Cząstki szkła J-20 (57%obj.) i modyfikatorów tarcia (3%obj.) dodawano do przygotowanej matrycy organicznej. Otrzymane organiczno-nieorganiczne mieszaniny homogenizowano dalej w moździerzu porcelanowym przez 10 minut. Każdą 2-milimetrową warstwę przygotowanych kompozytów polimeryzowano w aluminiowych formach o kształcie cylindrycznym. Następnie odkryto próbkę kompozytu o grubości 2 mm poprzez mechaniczne usunięcie części aluminiowej. Powierzchnię materiału kontaktującą się z przeciwpróbką wylifowano i wypolerowano.

Średnia chropowatość powierzchni próbek kompozytów wynosiła około R_a 0,1 μm . Płytkę ze stali nierdzewnej o twardości 64HRC i powierzchniowej chropowatości około 0,1 μm została użyta jako przeciwpróbka z uwagi na wyższą twardość w porównaniu do analizowanych materiałów. Do badań tarciovych zastosowano obciążenia: 1, 5, 10MPa. Proces tarcia przeprowadzono przy częstotliwości 1,5Hz. Czas tarcia wynosił 3 godziny, a droga tarcia - 2,5mm. Badania tarciove przeprowadzono przy użyciu specjalnie skonstruowanego testera tribologicznego w obecności buforu fosforanowego (o pH naturalnej śliny równym 6,8) jako środka smarującego. Badania chropowatości powierzchni próbek i przeciwpróbki wykonano przed i po procesie tarcia przy wykorzystaniu urządzenia Talysurf 10 firmy Taylor Hobson. W celu dokładnej analizy procesów tarcia, obserwowano powierzchnię zużycia przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi S 3000N z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej. Warstwa zużycia na przeciwpróbce była również analizowana w celu określenia obecności różnych pierwiastków pochodzących z napełniacza proszkowego. Zdjęcia powierzchni zużycia kompozytów wraz z cząstkami zużycia były analizowane przy wykorzystaniu programu do obróbki obrazu. Metoda ta pozwoliła na porównanie widocznych na powierzchni materiałów, rozmiarów cząstek napełniacza przed i po procesie tarcia.

Wyniki

RYS. 1 przedstawia zdjęcia próbek kompozytów po procesach tarcia pokazujące rodzaj zachodzącego tarcia. Zdjęcia pokazują destrukcję struktury i jednocześnie znaczną powierzchniową delaminację wszystkich badanych kompozytów.

Symbol materiału Materials' symbol	Szkło ceramiczne [J-20, %obj.] Glass ceramic [J-20, vol.%]	Modyfikator tarcia [%obj.] Friction modifier [vol.%]
A	60	-
B	57	3% PE
C	57	3% PTFE
D	57	3% Si_3N_4
E	57	3% BN

TABELA 1. Skład kompozytów.
TABLE 1. Composites' constitution.

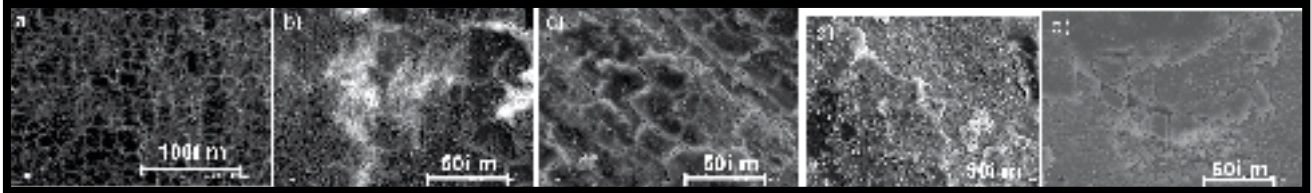
The composite materials used in these tests were prepared from the organic matrix and powder fillers glass form. 60vol.% of composite contains filler, which is a fluoridated glass (SiO_2 - P_2O_5 - Al_2O_3 - BaO - SrO - Na_2O - F -) and friction modifiers, as silicon nitride (Si_3N_4), boron nitride (BN), polyethylene (PE), polytetrafluoroethylene (PTFE). Qualitative and quantitative oxides built-up of J-20 glass ceramic is characterized by various particle sizes (1-3 μm with nanoparticles). Friction modifiers also have irregular particle dimensions.

The surface treatment of all inorganic fillers was treated with functional silane. The aim of silanization process is to absorb the active silane groups on powder surface at vacuum evaporator. After silanisation process reactive silane is combined with inorganic filler and can copolymerize with the polymer network. Composites were prepared as shown in TABLE 1. All organic constituents were weighed to porcelain mortar and precisely mixed until uniform polymer paste was obtained. J-20 glass particles (57vol.%) and friction modifiers (3 vol.%) were added to an organic matrix, which was prepared in advance. These organic-inorganic mixtures were then homogenized in a porcelain mortar for 10 minutes. The paste was placed into cylindrical aluminium molds. In order to uncover the analyzed material, the 2-millimetre of aluminium envelope was removed. The restored surface was finished by wet-grinding.

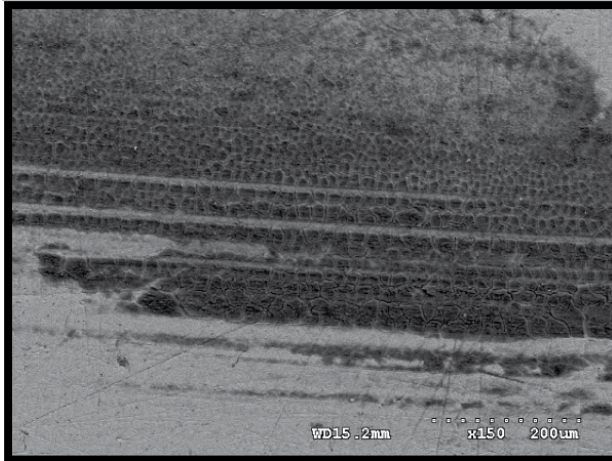
The samples had an average surface roughness R_a of about 0,1 μm . Hardening stainless-steel plate with a hardness of 64 HRC and surface roughness about 0,1 μm was used as the counterface material due to its relatively high hardness as compared with the analyzed materials. The normal loads were: 1, 5, 10 MPa. That wear cycle was estimated at a frequency 1,5 Hz. The wear time was 3 hours with sliding wear track - 2,5mm. Wear tests were conducted by means of special tribotester in the presence of phosphate buffer (pH of natural saliva-6,8) as a lubricant.

The surface roughness researches of specimens and counterfaces before and after testing were directly measured with a profilometry device Talysurf 10 appliance, manufactured by Taylor Hobson. In order to obtain a fundamental basis for the contact wear processes, studies of worn surfaces were performed using a scanning electron microscope Hitachi S 3000N with an attachment for X-ray microanalysis. The wear layer on the counterface was examined in the SEM in the back-scattered image mode to assess a possible presence of various chemicals from filler particles.

The pictures of friction surfaces with the wear particles were analyzed by an image editing software. That method was carried out to compare the dimensions and quantities of filler particles present on surfaces before and after friction process.



RYS.1. Zdjęcia SEM badanych kompozytów w następującej kolejności: A (a), B (b), C (c), D (d), E(e).
FIG.1. SEM pictures of investigated composites in next order: A (a), B (b), C (c), D (d), E(e).



Radical	W[%]	A[%]
C	14,31	31,31
O	19,72	32,39
F	2,00	2,17
Na	0,43	0,49
Al	7,26	7,07
Si	0,58	0,54
P	1,50	1,27
Cl	0,38	0,28
K	0,20	0,13
Ca	0,34	0,23
Cr	7,84	3,79
Mn	0,36	0,17
Fe	45,09	20,16
Sum	100,00	100,00

RYS.2. Zdjęcie SEM warstewki na przeciwpróbcie z drogą tarcia w kontakcie z kompozytem C (a) i skład tej warstewki (b).

FIG.2. SEM picture of layer on counterface with wear track of composite C (a) and its constituent (b).

Zdjęcie (a) pokazuje jednolitą delaminację powierzchni kompozytu A. Wskazuje jednocześnie na typowe zużycie zmęczeniowe z licznymi mikropęknięciami i postępującą delaminacją powierzchni materiału. Kompozyt B (zdjęcie b) i kompozyt C (zdjęcie c) posiadają podobną strukturę powierzchni. Widoczne liczne mikropęknięcia w strukturze wynikają z połączenia pomiędzy cząstkami napelnacza a matrycą organiczną. W przypadku kompozytów zawierających jedynie nieorganiczne napelnicze, widać postępującą delaminację materiału z elementami zużycia ściernego. Większa destrukcja materiału występuje w przypadku materiałów D i E. Drogi tarcia tych kompozytów pokryte są cienką warstwą produktów zużycia. W niektórych miejscach materiał został usunięty, powodując powstanie powierzchniowych ubytków w strukturze kompozytu. Może to być wynikiem niedostatecznej adhezji organicznej matrycy do nieorganicznych cząstek napelniczy

Chropowatość powierzchni próbek wszystkich kompozytów przed badaniem tarcia wynosiła około 0,1µm. Po

Results

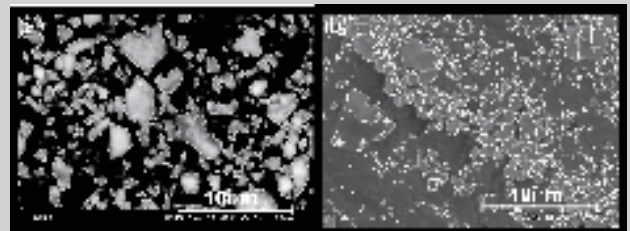
Scanning microscopic observations (FIG.1) of samples after the friction process were used for determining the kind of material wear. The pictures show a destructive structure of all investigated composites and at the same time they present a lot of surface delaminations.

The picture (a) shows the surface of composite A with uniform delamination on it. It is evident that typical fatigue wear with numerous microcracks and progressive delamination of the material's surface occurred. Composite B (picture b) and composite C (picture c) have similar surface structure. Numerous microcracks are seen in the surface, which are associated with the interfaces between the filler particles and the resin matrix. For composites containing only inorganic fillers, progressive delamination of the material's surface with elements of attrition is visible. For materials D and E higher material's destruction was observed. The wear tracks of that composites are covered with thin layer of substance. In some locations, materials have been removed, forming shallow pits. It could be the result of insufficient adhesion of organic matrix to inorganic powder fillers.

Surface roughness values were about 0,1µm for each kind of composite before friction process. After that process this parameter was higher for composites with inorganic fillers (0,35µm) in comparison to composites with organic fillers (0,2µm). There were no evident relationship between the value of used load and a roughness value.

SEM picture of counterface presented on FIG. 2 (a) show that alongside of abrasive wear there is also adhesive wear. The wear track of composite C is covered with a thin film-like substance. The wear layer on the counterface was examined in the SEM in back-scattered electrons for the purpose of analyzing the presence of chemicals absorbed from the investigated composites. X-ray microanalysis of composite C shows the presence of organic (C,O) and inorganic particles (F, Na, Al, Si) from investigated composite.

In order to estimate the grit size change of fillers after friction by using a load of 10MPa, the picture analysis with the use of a computer program was carried out. At the first stage pictures of the surface before friction were taken, and then after that process by means of a scanning microscope. In the next stage the obtained pictures were analyzed in a special program APHELION. The results are shown on FIG.3.



RYS.3. Zdjęcia SEM badanego kompozytu C: przed tarcie (a), po tarcie (b).
FIG.3. SEM pictures of investigate composite C: (a) before friction, (b) after friction.

procesie parametr ten przyjmował wyższe wartości dla kompozytów z nieorganicznymi napełniaczami (0,35 μ m) w porównaniu do kompozytów z organicznymi napełniaczami (0,2 μ m). Nie obserwowano zależności pomiędzy wartością zastosowanego obciążenia na próbkę a wartością chropowatości materiału po procesie tarcia.

Zdjęcie SEM przeciwpółki widoczne na RYS.2a wskazuje na występowanie obok zużycia ściernego, również zużycia adhezyjnego. Droga zużycia kompozytu C pokryta jest cienkim filmem produktów zużycia. Badano tą warstwę w celu analizy obecności cząstek pochodzących z badanych materiałów. Mikroanaliza rentgenowska kompozytu C (RYS.2b) wskazuje na obecność cząstek organicznych (C,O) i nieorganicznych (F, Na, Al, Si) pochodzących z badanego kompozytu.

W celu określenia zmian wielkości ziaren napełniaczy po tarcu przy użyciu obciążenia równego 10 MPa, wykonano analizę obrazu powierzchni materiału. Zdjęcia SEM wykonano przed i po procesie tarcia. Następnie otrzymane zdjęcia były analizowane w programie APHELION. Wyniki przedstawiono na RYS.3.

Otrzymane wyniki analizy zdjęcia C (TABELA 2) wskazują na redukcję rozmiarów cząstek napełniacza zachodzącą podczas procesu tarcia. Przed tarcem na powierzchni materiału C widać było 77,7% cząstek o średnicy 0,1 μ m. Po procesie tarcia ilość ta wzrosła do 93,9%.

Podsumowanie

1. Typowe zużycie ściernie i zmęczeniowe z licznymi mikropęknięciami i postępującą delaminacją powierzchni materiału zachodzi podczas tarcia kompozytu.

2. Chropowatość powierzchni jest wyższa w przypadku kompozytów z nieorganicznymi cząstkami napełniacza.

3. Proces tarcia powoduje na redukcję rozmiarów cząstek we wszystkich analizowanych kompozytach.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2008 jako projekt badawczy. Autorzy dziękują Instytutowi Ceramiki i Szkła w Warszawie za przygotowanie szkła J-20 do zaprezentowanych badań.

Średnica cząstek Particle dimensions [μ m]	Rodzaj cząstek Particles quantity	
	Przed tarcem Before friction [%]	Po tarcu After friction [%]
0-1	77,4	93,9
1-2	13,9	5
2-3	3,8	0,4
3-4	1,0	0,2
4-5	1,4	-
5-6	1,0	0,2
Others	1,5	0,3

TABELA 2. Rozmiar i ilość cząstek obserwowanych na powierzchni kompozytu C, p=10MPa.
TABLE 2. Particles quantity observed on composite C surface, p=10MPa.

Obtained results of composite C picture analysis (TABLE 2) show the evident size reduction of the filler particles during the friction process. Before friction there were about 77,7% of particles with dimension 0,1 μ m. After this process that amount increase to 93,9%.

Summary

1. During the friction process, a typical fatigue wear with numerous microcracks and progressive delamination of the materials' surface with visible elements of attrition is observed.

2. The composite surface roughness value is higher for materials with inorganic filler particles.

3. In the friction process, there is an evident size reduction of filler particles in all analyzed composites.

Acknowledgements

This work was supported by the Polish Ministry of Sciences as a research project. The authors are grateful to the Glass and Ceramic Institute (Warsaw, POLAND) for the preparation of the J-20 glass for presented research.

Piśmiennictwo

- Nagarajan V., Jahanmir S., Thompson V.: In vitro contact wear of dental composites, *Dental Materials*, 20, 2004, p. 63-71
- Vale Antunes P., Ramalho A.: Study of abrasive resistance of composites for dental restoration by ball-cratering, *Wear*, 255, 2003, p. 990-998
- Lim B-S, Ferracane J.L., Condon J.R., Adey J.D.: Effect of filler fraction and filler surface treatment on wear of microfilled composites, *Dental Materials*, 18, 2002, 1-11

References

- Wilson K.S., Zhang K., Antonucci J.M.: Systematic variation of interfacial phase reactivity in dental nanocomposites, *Biomaterials*, 26, 2005, 5095-5103
- Luo J., Seghi R., Lanutti J.: Effect of silane coupling agents on the wear resistance of polymer-nanoporous silica gel dental composites, *Mat. Sc. and Eng. C*, 5, 1997, 15-22