POLITECHNIKA LUBELSKA

Barbara SUROWSKA

BIOMATERIAŁY METALOWE ORAZ POŁĄCZENIA METAL – CERAMIKA W ZASTOSOWANIACH STOMATOLOGICZNYCH

WYDAWNICTWA UCZELNIANE
LUBLIN 2009

Recenzenci:
Prof. dr hab. inż. Tadeusz Wierzchoń
Prof. dr hab. inż. Andrzej Weroński

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

Zabrania się reprodukowania w każdej formie
i za pomocą jakichkolwiek środków technicznych
oraz rozpowszechniania całości lub fragmentów niniejszej pracy
bez zgody wydawcy.

©Copyright by Politechnika Lubelska 2009

ISBN 978-83-7497-072-3
ISBN 978-83-61301-47-9

Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej
ul. Bernardyńska 13, 20-109 Lublin

Druk: Wydawnictwo-Drukarnia Liber Duo s.c.
ul. Długa 5, 20-346 Lublin

Spis treści

WPROWADZENIE 7

1. ZASTOSOWANIE BIOMATERIAŁÓW METALOWYCH W PROTETYCE STOMATOLOGICZNEJ 9
2. BIOMATERIAŁY METALOWE STOSOWANE W STOMATOLOGII 15
   - 2.1. Stopy kobaltu 18
   - 2.2. Stopy niklu 23
   - 2.3. Tytan i stopy tytanu 26
   - 2.4. Złoto i jego stopy 33
   - 2.5. Stopy palladu 42
   - 2.6. Amalgamaty 44
   - 2.7. Stopy lutownicze 47
3. WPŁYW OBRÓBKI POWIERZCHNIOWEJ NA WŁAŚCIWOŚCI IMPLANTÓW METALOWYCH 51
   - 3.1. Wpływ implantacji na reakcje tkankowe 51
   - 3.2. Obróbka powierzchni stopów metali do bezpośredniego kontaktu z tkankami 53
   - 3.3. Obróbka powierzchni biomateriałów do połączeń metal-ceramika 55
4. METODY WYTWARZANIA WARSTW CERAMICZNYCH NA BIOMATERIAŁACH METALOWYCH 59
   - 4.1. Metoda zol – żel 60
   - 4.2. Metody chemicznego osadzania z fazy gazowej 64
   - 4.3. Utlenianie anodowe 65
   - 4.4. Metoda osadzania elektroforetycznego 68
   - 4.5. Metody natryskiwania cieplnego 70
   - 4.6. Obróbki jarzeniowe 71
   - 4.7. Metody fizycznego osadzania z fazy gazowej 73
   - 4.8. Implantacja jonowa 74
   - 4.9. Metody biochemiczne 75

5. MATERIAŁY CERAMICZNE STOSOWANE JAKO WARSTWY POWIERZCHNIOWE NA BIOMATERIAŁACH METALOWYCH 77
5.1. Ceramika stomatologiczna 77
5.2. Hydroksyapatyt 82
5.3. Dwutlenek krzemu 87
5.4. Dwutlenek tytanu 89
5.5. Warstwy hybrydowe 90
6. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI POŁĄCZENIA METAL – CERAMIKA 93
7. KIERUNKI I PERSPEKTYWA ROZWOJU MATERIAŁÓW DLA STOMATOLOGII 103
LITERATURA 105

Wprowadzenie

Metale od wieków używane były do ratowania życia lub zdrowia ludzkiego i zawsze ich stosowanie budziło kontrowersje. Wraz z rozwojem nauki i metod diagnostycznych pojawiały się doniesienia o szkodliwym oddziaływaniu metali na organizmy żywe przy równoczesnym stałym poszukiwaniu sposobów obniżania efektów ubocznych.

Stosowanie biomateriałów metalowych przy obecnym stanie technologii i metod operacyjnych w niektórych dziedzinach medycyny jest nadal niezbędne. Dotyczy to głównie ortopedii oraz stomatologii. Tak długo, jak nie zostaną opracowane materiały niemetalowe spełniające wymagane kryteria technologiczne i wytrzymałościowe, zachodzi konieczność implantowania elementów w całości lub części wykonanych ze stopów metali.

W związku z tym wysiłek wielu zespołów badawczych koncentruje się na poszukiwaniu metod zabezpieczania powierzchni metali przed bezpośrednim kontaktem z tkanką. Współczesna inżynieria powierzchni, bazująca na niekonwencjonalnych technologiach i materiałach, stwarza możliwości nie tylko izolacji biomateriału ale i stymulacji wzrostu tkanki.

W ostatnim okresie obserwuje się rosnące zainteresowanie interdyscyplinarną współpracą środowiska medycznego i technicznego w celu uzyskiwania jak najlepszych rezultatów aplikacyjnych. Implementacja osiągnięć inżynierii materiałowej, w tym inżynierii powierzchni oraz biochemii w inżynierii biomedycznej generuje nowe jakościowo rozwiązania techniczne oraz podwyższa niezawodność implantów wytwarzanych z klasycznych biomateriałów.

W oparciu o najnowszą światową literaturę naukową oraz wyniki badań prowadzonych w Politechnice Lubelskiej w ramach projektów finansowanych przez MNiSzW oraz EFS UE, w tym przy współpracy z naukowcami z Akademii Górniczo-Hutniczej, Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego oraz Politechniki Warszawskiej, przedstawiono stan obecny w zakresie warstwy wierzchniej na metalowych implantach stomatologicznych. Opracowanie ograniczono do aspektów materiałowych i technologicznych pozostawiając zagadnienia biomedyczne specjalistom biochemikom i fizjologom.

1. ZASTOSOWANIE BIOMATERIAŁÓW METALOWYCH W PROTETYCE STOMATOLOGICZNEJ

Współczesna protetyka stomatologiczna obejmuje dwie grupy działań: rekonstrukcję i uzupełnienie brakujących zębów oraz korygowanie i utrzymanie funkcji narządu żucia [1,2,3]. W obu tych grupach stosuje się połączenia różnorodnych materiałów w celu zrealizowania założonych funkcji.

W stomatologii odtwórczej stosowane są protezy stałe częściowe lub całkowite, protezy ruchome oraz protezy adhezyjne czyli protezy przyklejane do zębów własnych pacjenta [4,5,6].

Do protez stałych częściowych, w których wykorzystuje się materiały metalowe, należą korony, mosty i implanty. Implanty wykonane całkowicie z materiałów ceramicznych są stosowane od niedawna i, zwłaszcza w Polsce, w bardzo ograniczonym zakresie.

Protezy stałe całkowite osadzane są metodą implantacji z wykorzystaniem zazwyczaj elementów metalowych. Proces rekonstrukcji uzębienia oparty na implantach jest bardzo skuteczny (ok. 85%) i jest powszechnie stosowany za granicą. W Polsce jest on również dostępny, jednak ze względu na wysokie koszty nie jest szeroko stosowany. Dobrze wykonany implant z osadzoną na nim koroną protetyczną charakteryzuje się podobieństwem do naturalnych zębów [1,3], zapewniając komfort estetyczny i funkcyjny.

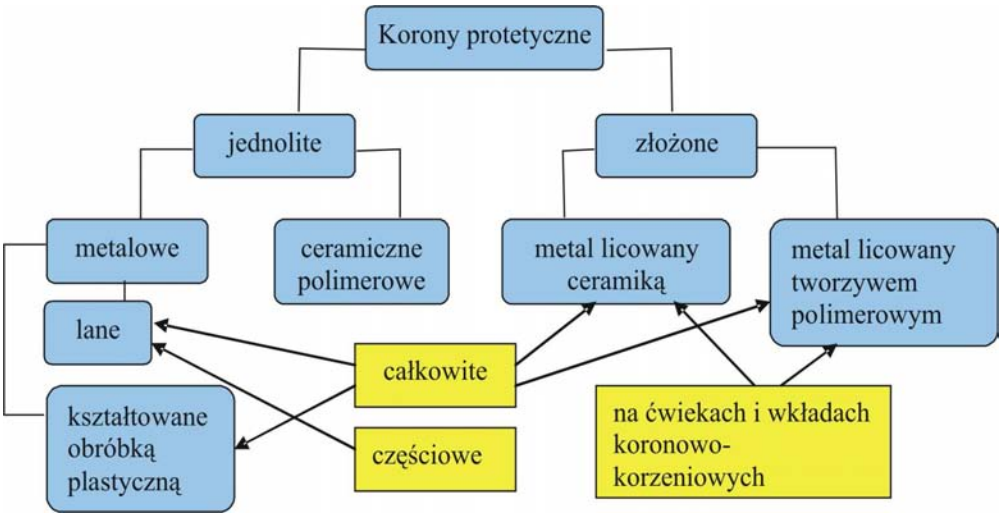
Korony protetyczne są to wypełnienia odbudowujące kształt anatomiczny i funkcje części zęba lub całej jego korony. Ze względu na zakres zadań korony protetyczne dzieli się na [7]:

- ✓ korony zastępcze – uzupełniające utracone tkanki twarde;
- ✓ korony ochronne – czasowo ochraniające zębinę oszlifowanego zęba lub wstępnie obciążające implant;
- ✓ korony podpierające i umocowujące – utrzymujące protezy częściowe.

Ze względu na zastosowane materiały korony wytwarza się jako (rys.1):

- ✓ jednolite – metalowe, ceramiczne, z tworzyw polimerowych;
- ✓ złożone – metalowe licowane całkowicie lub częściowo ceramiką lub tworzywem polimerowym.

Korony metalowe wykonywane są na drodze technologii odlewania (korony lane – rys.2a) lub przeróbki plastycznej. Licowanie korony polega na położeniu ceramiki stomatologicznej na podłoże metalowe i jej wypalenie lub pokrycie metalu tworzywem polimerowym (rys.2b).



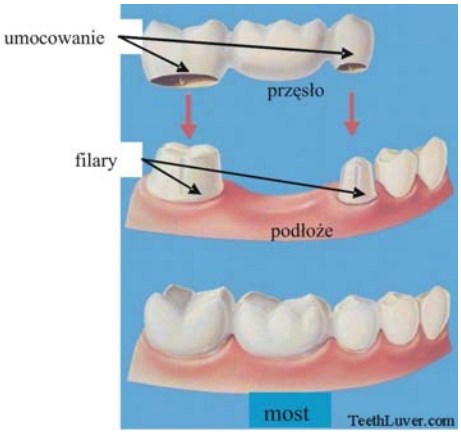
Rys. 1. Podział koron protetycznych ze względu na zastosowane materiały

a)  b) 

Rys. 2. Korony metalowe: (a) odlewana całkowita [www.dentalcon.com], (b) złożona metalowo-ceramiczna [www.ivoclarvivadent.com]

Mosty wykorzystywane są do uzupełniania braku jednego lub kilku zębów. Most składa się z podłoża, filarów, przęseł i umocowania (rys.3). Podłożem miejscowym mostu jest aparat zawieszeniowy a ogólnym szkielet kostny. Podłoże przejmuje wszystkie siły działające na most 1,8].

Filary mostu (zęby filarowe) przenoszą siły z mostu na podłoże. Przęsło to część mostu, która odtwarza brakującą część uzębienia. Ze względu na konstrukcję przęsła mogą być wiszące lub kontaktujące. Elementami umocowującymi w moście są korony protetyczne łączące przęsło z filarami. Korona ponadto osłania i ochrania filar. Wszystkie metalowe elementy mostu noszą nazwę szkieletu mostu.

a) 

b) 

Rys. 3. Most protetyczny jednoprzęsłowy dwubrzeżny, a) schemat, b) konstrukcja rzeczywista [www.primadente.med.pl]

Nowszą i dość kontrowersyjną odmianą mostów stałych są mosty łączone adhezyjnie (tzw. mosty adhezyjne), w których połączenie filarów mostu ze szkliwem zębów filarowych realizowane jest poprzez klejenie cementem [6,8].

Implanty (wszczepy śródkostne) stosowane są coraz szerzej do mocowania protez stałych (rys.4) w następujących przypadkach [1]:

- ✓ uzupełnienia braku jednego zęba (rys.4a,c),
- ✓ łuku zębowego z małą rozpiętością braków międzyzębowych,
- ✓ łuku zębowego z dużą rozpiętością braków międzyzębowych,
- ✓ braków skrzydłowych,
- ✓ uzębienia resztkowego,
- ✓ bezzębia (rys.4d).

W przypadku protezowania zębów pojedynczych wszczep zapewnia ochronę przyzębia, gdyż nie występuje blokowanie zębów sąsiednich. Daje to również istotny korzystny efekt estetyczny. Mosty oparte na wszczepie (rys.4b) również nie wykorzystują do uzupełnienia sąsiednich zębów, umożliwiając zachowanie ich ruchomości własnej. Ponadto część śródkostna implantu zapobiega atrofii i może wpływać pozytywnie na przebudowę kości i architekturę tkanek miękkich.

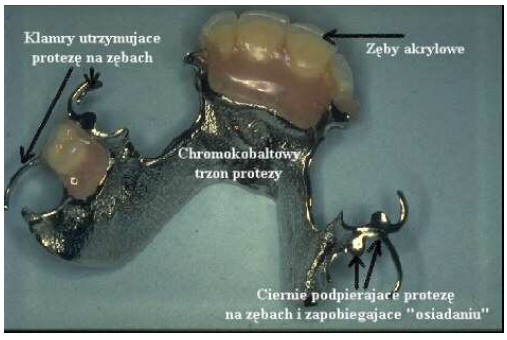
W przypadku bezzębia proteza całkowita stała podparta na implantowanym szkielecie (rys. 4d) jest rozwiązaniem alternatywnym do protezy ruchomej konwencjonalnej (nie zawierającej elementów metalowych) i rzadziej stosowanej protezy ruchomej podpartej na implantach.

a)  b) 

c)  d) 

Rys. 4. Uzupełnienia stałe podparte na implantach: (a) [www.phetchaburi-dental-care.com], (c) [www.drnasedkin.com] – proteza stała pojedynczego zęba, (b) [www.phetchaburi-dental-care.com] most na filarach implantowanych, (d) [www.drnasedkin.com] szkielet implantowany protezy stałej całkowitej

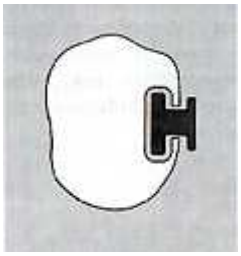
W protezach ruchomych częściowych elementami wykonywanymi z metalu są szkielet i klamry (rys.5a) oraz zasuwy (rys.5b).

a) 

b) 

Rys. 5. Protezy częściowe ruchome: a) proteza mocowana na klamry z cierniami [www.stomatolog.com.pl, 2006], b) proteza mocowana na zasuwy do mostu [www.ortoprofilroma.pl]

Metalowe zaczepy stosuje się także w częściowych protezach ruchomych mocowanych adhezyjnie. Są to zaczepy zewnątrzkoronowe lub wewnątrzkoronowe (rys.6).

a)  b) 

Rys.6. Schemat zaczepów protezy ruchomej częściowej; a) zaczep wewnątrzkoronowy, b) zaczep zewnątrzkoronowy [www.studiose.med.pl, 2006]

Proteza umocowana na zaczepach precyzyjnych (zatrzaskach, zasuwach) charakteryzują się estetycznym wyglądem, ponieważ mocowanie nie jest widoczne tak jak to ma miejsce w przypadku protez mocowanych metalowymi klamrami.

2. BIOMATERIAŁY METALOWE STOSOWANE W STOMATOLOGII

Materiały metalowe stanowią najszerszą grupę biomateriałów stosowanych w protetyce stomatologicznej oraz chirurgii szczękowej.

W protetyce stomatologicznej wykorzystuje się metale szlachetne, nieszlachetne oraz ich stopy. Metale szlachetne, takie jak złoto i platyna stosowano przez wiele lat, jednak ze względu na wysoką cenę ich zastosowanie zostało znacznie ograniczone. Zamiast nich trwałą pozycję w praktyce stomatologicznej znalazły stopy oparte na kobalcie, niklu i tytanie. Obecnie ponownie rozszerza się zastosowanie stopów metali szlachetnych [55,60,231÷233].

Podstawowe właściwości, które muszą być rozpatrywane w kontekście zastosowania materiałów w medycynie do kontaktu z tkanką żywą to:

- ✓ właściwości fizyko-chemiczne – gęstość, przewodnictwo cieplne, rozszerzalność cieplna, podatność magnetyczna, reaktywność chemiczna, prędkość utleniania, podatność do korozji elektrochemicznej;
- ✓ właściwości mechaniczne – moduł sprężystości, wytrzymałość na rozciąganie (lub skręcanie, zginanie), granica plastyczności, twardość;
- ✓ właściwości technologiczne – temperatura topnienia, lejność, podatność do obróbki plastycznej, mechanicznej, cieplnej, spawalność;
- ✓ właściwości biochemiczne – reakcje wzajemne tkanka żywa-biomateriał.

Gęstość zarówno czystych metali jak i ich stopów jest większa od gęstości materiałów niemetalicznych oraz naturalnej tkanki kostnej. Szkielet metalowy protezy jest więc głównym elementem decydującym o jej masie.

Właściwością stopów metali nieszlachetnych jest względnie niskie przewodnictwo cieplne, którego wielkość nie przekracza 10-30% przewodnictwa cieplnego czystego niklu czy kobaltu i jest o rząd wielkości mniejsze niż metali szlachetnych (tab.2.1). Niskie przewodnictwo cieplne spowodowane jest wpływem dodatków stopowych, które powodują umocnienie roztworu, ale jednocześnie obniżają przewodnictwo cieplne. W przypadku stomatologii jest to cecha korzystna, gdyż metalowe elementy protez nie nagrzewają się gwałtownie w zetknięciu z gorącym posiłkiem. Porównując przewodnictwo cieplne materiałów metalicznych z innymi (tab. 2.1 i 2.2) widać, że jest ono o co najmniej dwa rzędy wielkości wyższe niż naturalnych tkanek oraz stomatologicznych materiałów ceramicznych i polimerowych.

Zdecydowanie lepsze dopasowanie do innych biomateriałów wykazują materiały metaliczne pod względem rozszerzalności cieplnej. Właściwość ta jest szczególnie istotna w rekonstrukcjach metalowo-ceramicznych.

Tablica 2.1. Właściwości fizyczne pierwiastków tworzących stopy metali stosowane w stomatologii [9, 10]

Pierwiastek	Typ sieci krystalicznej	Stałe sieciowe [10^{-10} m]	Temp. topnienia [^{0}C]	Gęstość [Mgm^{-3}]	Ciepło topnienia [Jg^{-1}] (kJmol^{-1})	Rozszerzalność cieplna [10^{-6} K^{-1}]	Przewodnictwo cieplne [Wm^{-1} K^{-1}]	Moduł sprężystości [GPa]
Ni	A1	a=3,52	1455	8,91	302 (17,6)	13,3	89	202
Co	A3 A1	a=2,51 c=4,07 a= 3,54	1492	8,89	266 (15,5)	12,5	69	206
Cr	A2	a=2,89	1890	7,14	370 (20,9)	6,5	67	279
W	A2	a=3,16	3410	19,26	196 (35,2)	4,5	162	407
Nb	A2	a=3,29	2467	8,58	246 (29,3)	7,1	54	104
Ta	A2	a=3,30	2996	16,67	137 (24,7)	6,6	55	185
Mo	A2	a=3,14	2615	10,28	288 (35,6)	5,1	142	325
Al	A1	a=4,04	660	2,70	403 (10,47)	23,8	238	72
Ti	A3 A2	a=2,95 c=4,68 a=3,28	1668	4,51	393 (17,5)	9,0	22,4	106
Zr	A3	a=3,23 c=5,15	1859	6,51	211 (19,3)	5,9	23	96
V	A2	a=3,02	1902	6,09	345 (16,74)	8,5	31	127
Mn	A12	a=8,90	1244	7,44	268 (14,7)	22,8	50	198
Au	A1	a=4,079	1064,18	19,28	12,55	14,1	317	78,5
Ag	A1	a=4,085	961,78	10,49	11,3	19,1	429	82,7
Pt	A1	a=3,92	1768	21,09	19,6	9,0	71,6	170
Pd	A1	a=3,89	1554,9	12,03	17,6	11,0	71,8	121

Biomateriały powinny charakteryzować się właściwościami diamagnetycznymi lub co najwyżej paramagnetycznymi. W materiałach metalicznych stosowanych w stomatologii nie jest wymagane sprawdzanie podatności magnetycznej ale ze względu na skład chemiczny możliwe jest występowanie słabych właściwości ferromagnetycznych w stopach kobaltu oraz niklu [12÷15]. Takie właściwości obserwuje się w stopach kobaltu stosowanych w ortopedii, których podatność magnetyczna osiąga wartości $\chi = 1{,}38 \times 10^{-6}$ [13].

Tablica 2.2. Właściwości fizyczne i mechaniczne materiałów naturalnych i stomatologicznych biomateriałów niemetalowych [8,11]

Materiał	Gęstość [Mgm^{-3}]	Rozszerzalność cieplna [$10^{-6}K^{-1}$]	Przewodnictwo cieplne [$Wm^{-1}K^{-1}$]	Moduł sprężystości [GPa]	Granica plastyczności przy ściskaniu $Re_{0,2}$ [MPa]	Wytrzymałość na rozciąganie R_m [MPa]	Twardość HV
Ludzkie szkliwo	2,9	(10-15)	0,92	83	344	10	343
Ludzka zębina	2,1	10-15	0,63	18,6	185	98	68
Ceramika	6-8	13,5	1,0	-	-	40	460
Kompozyty	-	25-68	1,0	5-18	138-172	34-62	20-80

Reaktywność chemiczna i elektrochemiczna materiałów metalicznych wpływa z jednej strony niekorzystnie na materiał poprzez tworzenie produktów korozji i na organizm stwarzając zagrożenie metalozą, z drugiej strony podatność do utleniania wykorzystywana jest jako pozytywna do ochrony przez pasywację lub do tworzenia warstwy pośredniej poprawiającej połączenie metalu z materiałem licującym. Problemy korozji biomateriałów metalowych w kontakcie ze środowiskiem żywego organizmu są szeroko badane i opisywane w literaturze od wielu lat, w tym w monografiach w języku polskim [12,16÷18,230,236].

Właściwości mechaniczne stopów metali stosowanych w stomatologii różnią się zdecydowanie od właściwości tkanki zębowej oraz materiałów niemetalowych – dzięki nim uzyskuje się trwałość mechaniczną rekonstrukcji.

Cechy technologiczne materiałów warunkują możliwości stosowania różnych technologii wytwórczych, często decydują o koszcie wyrobu i jego jakości.

O powodzeniu zastosowania zaopatrzenia protetycznego, zwłaszcza długookresowego, w znacznej mierze decyduje biozgodność zastosowanych materiałów. Biozgodność jest miarą odpowiedzi organizmu na działanie ciała obcego. Dopuszcza się stosowanie materiałów bioobojętnych i bioaktywnych, w zależności od funkcji i miejsca w organiźmie. Metaliczne materiały stomatologiczne są zaliczane do bioobojętnych, chociaż podnoszone są problemy toksyczności i alergii na niektóre związki powstające w procesie korozji metali w warunkach organizmu ludzkiego.

W związku z wysokimi wymaganiami w zakresie składu i właściwości, stopy metali dopuszczone do handlu jako biomateriały dla stomatologii muszą być zaopatrzone w następujące dane:

- ✓ przeznaczenie stopu;
- ✓ skład chemiczny, z podaniem składników o zawartości powyżej 2%;
- ✓ gęstość w g cm^{-3}
- ✓ granica plastyczności R_{e02} w MPa;
- ✓ moduł sprężystości E w GPa
- ✓ wydłużenie względne w %;
- ✓ twardość HV;

- ✓ temperatura likwidus i solidus w ^{0}C;
- ✓ instrukcja stosowania;
- ✓ informacja o zawartości niklu.

Dane te ułatwiają właściwy dobór materiału do zastosowania w praktyce oraz informują o ewentualnych zagrożeniach (np. o obecności niklu).

2.1. Stopy kobaltu

Zastosowanie stopów kobaltu w medycynie zapoczątkowało wytworzenie w USA stopu odlewniczego Co-Cr-Mo wprowadzonego na rynek w 1929 roku pod nazwą Vitallium. Stop ten opracowany został do celów chirurgii stomatologicznej, ale w wyniku wieloletnich badań stał się w latach 70-tych XX wieku podstawowym stopem również w ortopedii [12, 16, 17, 19] oraz zapoczątkował nową grupę nadstopów (*superalloys*) żaroodpornych i żarowytrzymałych [9, 20, 21]. Ze względu na skład chemiczny stopy odlewnicze typu Vitallium stosowane w chirurgii narządów ruchu są stopami Co-Cr-Mo o zawartości węgla do 0.35% (tab.2.3.). Zawartości chromu i molibdenu w tych stopach są tak dobrane, by osnową stopów był roztwór β-Co o strukturze A1 [22]. Chrom przede wszystkim podwyższa odporność na korozję stopów. Molibden wpływa na rozdrobnienie ziarna oraz umocnienie osnowy. Obecność węglikotwórczych dodatków stopowych przy znacznej zawartości węgla powoduje tworzenie się w tych stopach podczas obróbki cieplnej węglików o strukturze złożonej typu $M_{23}C_6$ [23, 24, 25]. Według Taylora i in. [26] powstają ponadto pierwotne węgliki M_7C_3 a wg Clemow'a i in. [22] również M_6C.

Tablica 2.3. Skład chemiczny stopu Vitallium według norm ISO[1, 2]

Norma	Pierwiastek [% mas.]							
Stop Vitallium	C	Mn	Si	Cr	Ni	Fe	Mo	Co
ISO 5832-4:1996	max. 0.35	max. 1.0	max. 1.0	26.5-30.0	max.2.5	max. 1.0	4.0-7.0	r.
ISO 6871-1:1994	nieokreślona	nieokreślona	nieokreślona	min. 25	-	nieokreślona	min.4	(Co+Ni+Cr) min. 85

[1] ISO 5832-4:1996 Implants for surgery - Metallic materials - Part 4: Cobalt-chromium-molybdenum casting alloy
[2] ISO 6871-1:1994 Dental base metal casting alloys - Part 1: Cobalt-based alloys

Stopy Co-Cr-Mo stosowane w stomatologii są stopami niskowęglowymi. W strukturze pojawia się faza sigma CoCr, a w substrukturze znaczna gęstość błędów ułożenia ze względu na niską EBU [27]. Obecnie stosowane stopy Co-Cr-Mo, o różnych nazwach handlowych, są modyfikacjami tego klasycznego stopu. Wybrane gatunki różnych producentów, częściej stosowane w kraju, zestawiono w tab.2.4.

Tablica 2.4. Skład chemiczny wybranych stopów Co-Cr-Mo stosowanych w stomatologii [28, 29, 30]

Stop	Pierwiastek [%mas. średnio]			
	Co	Cr	Mo	Inne
remanium® GM 380 +	64.6	29	4.5	Si, Mn, N, C
remanium® GM 800 +	63.3	30	5	Si 1, Mn, N, C
remanium® GM 900	62	30	5.5	Si 1.2, Ta 1.2, N
Wironium®	63	29,53	5	Si, Mn, Fe, N<2
Wironium®plus	62,5	29,53	5	Si, Mn, Fe, Ta, N razem<2, C max.0,17
Wironit®LA	63,5	29	5	Si, Mn, N, C, Ta<2
Wironit®	64	26,65	5	Si, Mn, C<2
Wironit®extrahart	63	30	5	Si, Mn, C<2
Vera PDN, PDI, PDS	63,5	27	5,5	Fe 2, Ni 0,99, Si<1, Mn<1

Stopy Co-Cr-Mo są szczególnie podatne na umacnianie podczas standardowych metod wytwarzania. Dlatego stosuje się odlewanie precyzyjne metodą traconego wosku. Woskowy model pokrywany jest ceramicznym materiałem ogniotrwałym, najpierw cienką warstwą gęstwy (zawiesina krzemionki w roztworze ortokrzemianu etylowego), aż do uzyskania kompletnej formy. Po wysuszeniu wosk jest wytapiany w piecu przy temp. 100-150^{0}C, następnie forma jest nagrzewana do wysokiej temperatury celem wypalenia resztek wosku i usunięcia gazów, ciekły stop jest odlewany grawitacyjnie lub odśrodkowo. Temperatura formy wynosi około 800-1000^{0}C natomiast temperatura ciekłego stopu około 1350-1400^{0}C. Po ochłodzeniu forma jest rozbrajana. Kontrolowanie temperatury formy wpływa na wielkość ziarna odlewu, przy wyższych temperaturach powstaje struktura bardziej gruboziarnista, co obniża wytrzymałość. Jednakże wysoka temperatura procesu może powodować tworzenie się dużych węglików z większymi odległościami pomiędzy nimi, co skutkuje obniżeniem kruchości materiału. Dodatkowo uzyskuje się dobrą zależność pomiędzy wytrzymałością i ciągliwością [8,31].

Stopy Co-Cr-Mo stosowane są przede wszystkim do odlewania protez szkieletowych, protez klamrowych i protez mocowanych na zasuwy, rygle i zatrzaski. Dzięki obniżonej zawartości węgla nadają się do spawania laserowego. Stopów objętych normą ISO[2] nie stosuje się do rekonstrukcji metalowo-ceramicznych.

Drugą grupą stopów kobaltu o zastosowaniu stomatologicznym są stopy Co-Cr-W-Mo (tab. 2.5). W odróżnieniu od stopów stosowanych w ortopedii stopy stomatologiczne na osnowie kobaltu nie zawierają niklu. Wolfram nie wpływa na lejność stopów Co-Cr-Mo natomiast podwyższa EBU powodując zmniejszenie gęstości błędów ułożenia [27,32,33]. Ponadto stopy zawierające wolfram cechują się, w porównaniu do stopów Co-Cr-Mo, niższą grubością warstwy utlenionej powstającej w procesie wytwarzania elementu, co sprzyja połączeniu z ceramiką. Z tego względu przeznaczone są do wypalania ceramiki bezpośrednio na powierzchni metalu lub do pokrywania akrylem. Wykonuje się z nich konstrukcje szkieletowe, korony i mosty [8].

Stopy Co-Cr-Mo-W nie są objęte normą ale są dopuszczane do stosowania po zatwierdzeniu przez instytucje upoważnione do wydawania stosownych certyfikatów, z koniecznością podawania składu chemicznego z uwzględnieniem wszystkich pierwiastków przekraczających 0,1%.

Różnice w zawartości dodatków stopowych pomiędzy poszczególnymi gatunkami stopów kobaltu wytwarzanych przez różnych producentów są niewielkie i w większości zgodne z zaleceniami ISO[2] W Polsce obowiązuje norma PN-EN ISO 6871-1:2000[3] oraz nie wycofana jeszcze norma PN-93/H-87250[4].

Tablica 2.5. Skład chemiczny wybranych stopów Co-Cr-Mo-W stosowanych w stomatologii [28, 30]

Stop	Pierwiastek [% mas. średnio]					
	Co	Cr	Mo	W	Si	Inne
remanium®star	60,5	28	-	9	1,5	Mn, N, Nb
remanium®secura	58	30	3	5,5	1,5	Ta 1.25, N
remanium®2000 +	61	25	7	5	1,5	Mn, N
Triloy	62	24	8	4	1,5	Mn, N, Ce
remanium®2001	63	23	7,3	4,3	1,6	Mn, N
Wirobond®C	61	26	6	5	-	Si, Fe, Ce<0,02
Wirobond®SG	61,5	26	6	5	-	Si, Fe<2

[3] PN-EN ISO 6871-1:2000 Dentystyczne stopy odlewnicze z metali nieszlachetnych. Stopy kobaltu

[4] PN-93/H-87250 Odlewnicze stopy dentystyczne nie zawierające metali szlachetnych

Tablica 2.6. Właściwości mechaniczne i technologiczne wybranych gatunków stopów kobaltu firmy Dentaurum [30]

	remanium® GM 380 +	remanium® GM 800 +	remanium® GM 900	remanium® star	remanium® secura	remanium® 2000 +	Triloy	remanium® 2001	remanium® LFC
Skład chemiczny % mas. ISO 6871-1	Co 64.6 / Cr 29 /Mo 4.5 reszta: Si, Mn, N, C,	Co 63.3 / Cr 30 /Mo 5 / Si 1 reszta: Mn, N, C	Co 62 / Cr 30 /Mo 5.5 / Si 1.2 / Ta 1.2 reszta: N	Co 60.5 / Cr 28 /W 9 / Si 1.5 reszta: Mn, N, Nb	Co 58 / Cr 30 / Mo 3/W 5.5 / Si 1.5 / Ta 1.25 reszta: N	Co 61 / Cr 25 /Mo 7 / Si 1.5 / W 5 reszta: Mn, N	Co 62 / Cr 24 / Mo 8/W 4 / Si 1.5 reszta: Mn, N, Ce	Co 63 / Cr 23 / Mo 7.3 /W 4.3 / Si 1.6 reszta: Mn, N	Co 33 / Cr 30 / Fe 29/Mo 5 / Mn 1.5 reszta: Si, N, C
Granica plastyczności $Re_{0,2}$ min. MPa	640	720	700	620	760	700	700	660	660
Wytrzymałość na rozciąganie R_m min. MPa	900	960	910	845	940	900	900	850	950
Moduł Younga E GPa	220	230	210	190	211	200	210	195	200
Twardość HV10	360	370	340	280	340	340	340	336	315
Wydłużenie A_5 %	6,5	6,0	5,0	10,2	5,3	7,0	6,0	5,5	11,0
Gęstość Mg/cm^3	8,2	8,2	8,2	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,2
Temp. topnienia ^0C	1300-1370	1240-1410	1360-1410	1320-1420	1329-1385	1325-1415	1325-1415	1325-1415	1280-1350
Współczynnik rozszerzalności cieplnej* (25-500 °C) $K^{-1} \times 10^{-6}$	-	-	-	14,1	14,4	14	14,2	14,2	15,9

* brak wartości współczynnika oznacza, że stop nie jest przeznaczony do łączenia z ceramiką

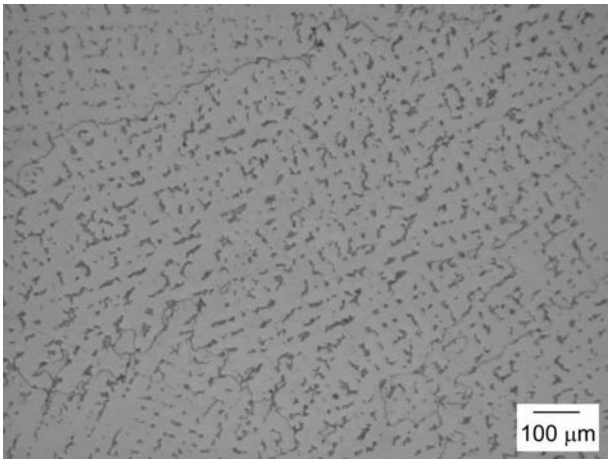
Tablica 2.7. Właściwości mechaniczne i technologiczne wybranych gatunków stopów kobaltu firm Bego oraz Aalba Dent [29]

	Wirobond®C	Wirobond®SG	Wirobond®LFC	Wironium®	Wironium®plus	Wironit®LA	Wironit®	Wironit®extra hart	Vera PDN, PDI, PDS
Skład chemiczny % mas. ISO 6871-1	Co 61/ Cr 26/ Mo 6/ W 5 Reszta: Si, Fe, Ce<0,02	Co 61,5/ Cr 26/ Mo 6/ W 5 Reszta: Si, Fe<2	Co 33/ Cr 30/ Fe 29/ Mo 5 Reszta: Mn, Si, N, C<2	Co 63/ Cr 29,53/ Mo 5 Reszta: Si, Mn, Fe, N<2	Co 62,5/ Cr 29,53/ Mo 5 Reszta: Si, Mn, Fe, Ta, N razem<2, C max.0,17	Co 63,5/ Cr 29/ Mo 5 Reszta: Si, Mn, N, C, Ta<2	Co 64/ Cr 26,65/ Mo 5 Reszta: Si, Mn, C<2	Co 63/ Cr 30/ Mo 5 Reszta: Si, Mn, C<2	Co 63,5/ Cr 27/ Mo 5,5/ Fe 2/ Ni 0,99, Si>1, Mn>1
Granica plastyczności $Re_{0,2}$ min. MPa	480	470	660	650	700	640	600	625	597
Wytrzymałość na rozciąganie R_m min. MPa	680	650	950	940	1000	940	880	910	755
Moduł Younga E GPa	210	200	200	216	220	220	211	225	180
Twardość HV10	310	310	315	330	340	360	350	375	354
Wydłużenie A_5 %	6	8	11	12	10	8	6,2	4,1	7
Gęstość Mg/cm^3	8,5	8,5	8,2	8,4	8,4	8,2	8,2	8,2	8,7
Temp. topnienia ^0C	1370-1420	1370-1420	1280-1350	1320-1340	1310-1345	1300-1340	1320-1350	126-1305	1375-1400
Temp. odlewania ^0C	1500	1480	1450	1440	1440	1450	1460	1420	brak danych
Współczynnik rozszerzalności cieplnej* (25-500 °C) $K^{-1} \times 10^{-6}$	14,2	14,1	15,9	-	-	-	-	-	-

* brak wartości współczynnika oznacza, że stop nie jest przeznaczony do łączenia z ceramiką

Właściwości mechaniczne i technologiczne częściej stosowanych stopów kobaltu zestawiono w tab. 2.6 i 2.7. Według normy[3] wymagane właściwości mechaniczne stopów Co-Cr-Mo to: granica plastyczności R_{e02} – min. 500 MPa, wydłużenie względne A_5 – min. 3%.

Stopy kobaltu cechują się następującymi właściwościami: dobrą biozgodnością, niskim przewodnictwem cieplnym, wysokim modułem sprężystości, wysoką wytrzymałością przy każdej możliwej rozpiętości elementu, krótkim czasem chłodzenia po odlaniu, niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, wysoką odpornością na korozję. W gatunkach stosowanych do łączenia z ceramiką dobre połączenie uzyskuje się dzięki żaroodporności przy temperaturze napalania i lutowania oraz niskiemu współczynnikowi rozszerzalności cieplnej. Typową strukturę otrzymaną w wyniku odlewania stopu kobaltu przedstawia rys. 7.



Rys.7. Mikrostruktura stopu remanium® 2000 (Co-Cr-Mo-W); trawiono wodą królewską (badania własne)

W strukturze stopu kobaltu remanium® 2000 w stanie lanym osnową jest roztwór stały składników stopowych w fazie β-Co. W obrębie krystalitów występują mikrosegregacje dendrytyczne, w przestrzeniach międzydendrytycznych i wzdłuż granic krystalitów rozmieszczone są wydzielania pierwotne o charakterze ciągłym.

2.2. Stopy niklu

Stopy niklu stosowane są alternatywnie do stopów kobaltu. Niestety część populacji, w tym w większym stopniu kobiety niż mężczyźni, jest uczulona na związki niklu [34]. Dlatego stopy niklu, pomimo korzystnych właściwości

mechanicznych i bardzo dobrej odporności na korozję stosowane są rzadziej niż stopy kobaltu.

Skład chemiczny odlewniczych stopów niklu do stosowania przy wytwarzaniu dentystycznych rekonstrukcji ruchomych określa norma ISO 6871-2[5]. Zgodnie z zaleceniem tej normy stopy muszą zawierać (masowo):

nikiel – jako składnik główny
chrom – min. 20%
molibden – min. 4%
Ni+Co+Cr – min. 85%

Jeśli w skład stopu wchodzi również beryl, to jego zawartość nie może przekraczać 2% . Właściwości mechaniczne stopów objętych tą normą to: R_{e02}= min. 500 MPa, A_5= min 3%. Norma ta nie obejmuje stopów stosowanych do rekonstrukcji metalowo-ceramicznych. Podobnie jak w przypadku stopów kobaltu, również w odniesieniu do stopów niklu dopuszcza się inne gatunki spełniające ogólne wymagania stawiane biomateriałom. Przykładowe, częściej stosowane stopy różnych producentów podano w tab. 2.8 i 2.9 a ich właściwości w tab. 2.10 i 2.11. Gatunki o najniższej zawartości molibdenu (bez berylu) nie mogą być stosowane do łączenia z ceramiką, mimo że spełniają minimalne kryteria właściwości mechanicznych według normy PN-EN ISO 9693[6] (R_{e02} =min. 250 MPa, A_5 =min. 3%).

Tablica 2.8. Skład chemiczny wybranych stopów niklu dla stomatologii, nie zawierających berylu [28÷30]

Stop	Pierwiastek [%mas. średnio]				
	Ni	Cr	Mo	Si	reszta
remanium®CSe	61	26	11	1,5	Co, Fe, Al, Ce
remanium®CS	61	26	11	1,5	Co, Fe, Ce
remanium®G-soft	66	26,5	5	1,5	Mn, B
Wiron®99	65	22,5	9,5	<2	Nb, Fe, Ce<0,02
Wirocer plus	65,2	22,5	9,5	<2	Nb, Fe, Mn<2
Wiroloy®	63,5	23	3	Fe 9	Si, Mn, C<2
Vera Bond2	77,05	12,5	4,25	0,5	Nb 4, Al 2,25, Ti 0,45
Vera Bond 2V	71,85	12,8	9	0,5	Nb 4, Al 2,5, Ti 0,35

[5] PN-EN ISO 6871-2:2000 Dentystyczne stopy odlewnicze z metali nieszlachetnych. Stopy niklu

[6] PN-EN ISO 9693:2004 Metalowo-ceramiczne dentystyczne systemy do odbudowy

Tablica 2.9. Skład chemiczny wybranych stopów niklu dla stomatologii zawierających beryl [29,41]

Stop	Pierwiastek [% mas. średnio]				
	Ni	Cr	Mo	Be	reszta
Vera Bond	77,95	12,6	5	1,95	Al. 2,9, Co 0,45, Ti 0,35
Vera Bond V	74,8	12,7	9	1,95	Al. 2, Co 0,45, Ti 0,32
Rexillium III	76	14	6	1,99	Al 2,5, Ti, Co

Beryl w stopach niklu poprawia ich lejność obniżając temperaturę topnienia, wpływa na rozdrobnienie ziarna, podwyższa twardość. Tworzy fazę NiBe jako składnik międzydendrytyczny mieszaniny eutektycznej [35,36]. Ułatwia utlenianie, co wpływa korzystnie na adhezję ceramiki [37]. Wady berylu to toksyczność oraz podwyższenie skłonności do korozji szczelinowej i wżerowej [36,38÷40]. Ze względu na toksyczność pyłów i par stopów niklu zawierających beryl, podczas odlewania i obróbki mechanicznej konieczne jest ścisłe przestrzeganie zaleceń BHP.

Tablica 2.10. Właściwości fizyko-mechaniczne stopów niklu nie zawierających berylu

	remanium ®CSe	remanium ®CS	remanium ®G-soft	Wiron®99	Wirocer plus	Wiroloy®	Vera Bond 2	Vera Bond 2V
Granica plastyczności $Re_{0,2}$ min. MPa	340	340	310	330	340	355	465	754
Wytrzymałość na rozciąganie R_m min. MPa	580	580	550	650	620	490	714	1021
Moduł Younga E GPa	170	170	165	205	200	212	brak danych	brak danych
Twardość HV10	195	195	210	180	190	190	321	373
Wydłużenie A_5 %	15	15	8	25	16	5,8	37	18
Gęstość Mg/m^3	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,1	8,3	8,2
Temp. topnienia ^0C	1260-1350	1260-1350	1210-1240	1250-1310	1320-1365	1335-1370	1330-1360	1290-1335
Współczynnik rozszerzalności cieplnej* (25-500 °C) $K^{-1} \times 10^{-6}$	14	14	-	13,8	13,8	-	14,1	13,7

* brak wartości współczynnika oznacza, że stop nie jest przeznaczony do łączenia z ceramiką

Odlewnicze stopy niklu podobnie jak stopy kobaltu cechują się niską przewodnością cieplną co powoduje, że pacjent nie odczuwa w sposób gwałtowny zmiany temperatury pożywienia w przypadku posiadania koron lub mostu. Można

je też stosować na częściowe protezy zębowe w połączeniu z innymi materiałami. Dają komfort użytkowania bez oddziaływania na smak pożywienia. Stopy po polerowaniu uzyskują bardzo dobry połysk, korony i mosty mogą być pokrywane ceramiką lub akrylem. Ich właściwości mechaniczne są porównywalne z właściwościami stopów kobaltu (tab. 2.10 i 2.11).

Tablica 2.11. Właściwości fizyko-mechaniczne stopów niklu zawierających beryl

	Vera Bond	Vera Bond V	Rexillium III
Granica plastyczności $Re_{0,2}$ min. MPa	838	576	800
Wytrzymałość na rozciąganie R_m min. MPa	1352	828	1135
Moduł Younga E GPa	210		218,65
Twardość HV10	235 HB	380	360
Wydłużenie A_5 %	18	10	15
Gęstość Mg/m^3	7,9	8,1	7,75
Temperatura topnienia ^0C	1160-1275	1162-1250	1155-1250
Współczynnik rozszerzalności cieplnej (25-500 °C) $K^{-1} \times 10^{-6}$	14,0	13,8	14,06

2.3. Tytan i stopy tytanu

Krajowa protetyka stomatologiczna, w przeważającym stopniu oparta na stopach metali nieszlachetnych, coraz intensywniej poszukuje wyrobów z tytanu i jego stopów. Korzystne właściwości tytanu były dostrzeżone dawno, lecz barierą dla szerokiego zastosowania w protetyce stomatologicznej były poważne trudności z wykonaniem odlewu. Tytan utlenia się bowiem silnie w wysokiej temperaturze. Podczas odlewania metodą traconego wosku zachodzą reakcje pomiędzy metalem a formą, prowadzące do zanieczyszczenia powierzchni odlewu. Wzrost zawartości tlenu w warstwie wierzchniej powoduje podwyższenie twardości i kruchości stopu, inne zanieczyszczenia powodują wzrost niejednorodności mikrostruktury oraz mikrosegregację podczas krzepnięcia, a w konsekwencji obniżenie odporności na korozję oraz biozgodności. W procesie wytwarzania wymagana więc jest atmosfera ochronna lub próżnia, natomiast przeróbka plastyczna musi być prowadzona przy temperaturze poniżej 925°C [31]. Obecna technologia umożliwia wykonywanie precyzyjnych odlewów tytanowych, lecz proces ten nadal jest trudny i złożony, wymagający specjalnych urządzeń, innych niż dla odlewów z powszechnie używanych w stomatologii stopów. Mimo to zastosowanie tytanu i jego stopów w protetyce stomatologicznej ciągle rośnie. Rozwijają się techniki jego obróbki, np.

cienkościenne precyzyjne odlewy. Trwają intensywne badania nad uzyskaniem jak najlepszego połączenia z ceramiką.

W praktyce stomatologicznej stosowany jest tytan o czystości >99,5% (tab. 2.12) w postaci odlewniczej i przerabiany plastycznie na wyroby konfekcjonowane.

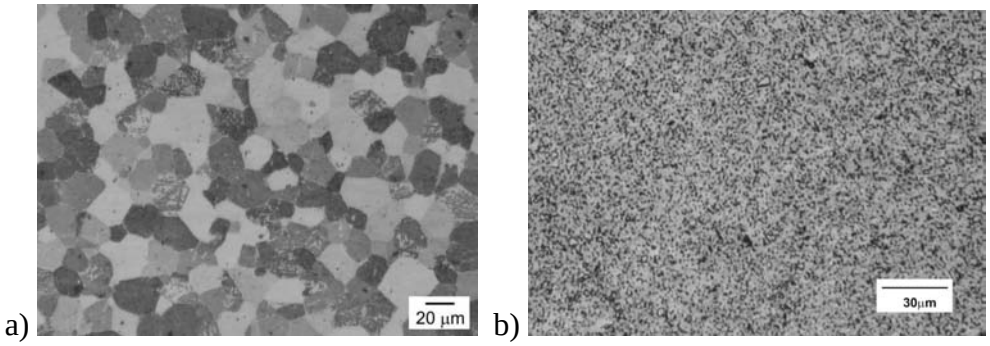
Właściwości tytanu, takie jak: biozgodność, odporność na korozję, niski ciężar właściwy, niskie przewodnictwo cieplne, powszechność występowania i w konsekwencji stosunkowo niska cena (w porównaniu z ceną platyny czy złota) powodują, że metal ten jest coraz szerzej stosowany w medycynie. Korzystnymi właściwościami tytanu są: brak odczynów alergicznych, brak toksyczności będący efektem pasywacji oraz brak doznań smakowych powodowanych obecnością tego metalu w jamie ustnej i srebrzysto-biała barwa [31,42].

Struktura czystego tytanu pod względem morfologii zależy od technologii przeróbki plastycznej i cieplnej (rys.8a). Tytan łatwo umacnia się przez zgniot na zimno ale jego właściwości mechaniczne nie zawsze są wystarczające (tab. 2.13). Podwyższenie właściwości mechanicznych uzyskuje się poprzez przeróbkę plastyczną prowadzącą do uzyskania ultradrobnego ziarna (nanoziarna – poniżej 100 nm), na przykład przez wyciskanie hydrostatyczne lub przeciskanie przez kanał kątowy (ECAP) [43-46]. Technologie takie można uznać za przyszłościowe w zastosowaniu do elementów dla medycyny.

Materiałem na osnowie tytanu o wyższych właściwościach mechanicznych jest szeroko stosowany w technice i medycynie stop Ti6Al4V ELI (tab. 2.12.), spawalny, o podwyższonej czystości metalurgicznej.

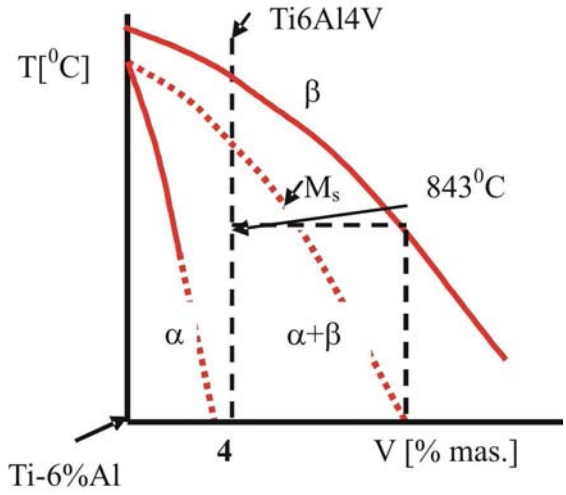
Tablica 2.12. Skład chemiczny tytanu i stopów tytanu

Gatunek	Pierwiastek [% mas.]								
	Fe max	O max	N max	C max	H max	Al	V	inne	Ti
Ti grade 2(ASTM F 67: 2000[1])	0,3	0,25	0,03	0,08	0,0125	—	—	-	reszta
Ti6Al4V ELI grade 5 (ASTM F136: 2002, ISO 5832-3[3])	0,25	0,13	0,05	0,08	0,012	5,5-6,50	3,5-4,5	-	reszta
Ti6Al4V (ASTM F 1108[3])	0,30	0,20	0,05	0,10	0,015	5,50-6,75	3,5-4,5	-	reszta
Ti6Al7Nb (ASTM F1295; ISO 5832-11[4])	0,25	0,20	0,05	0,08	0,009	5,5-6,5	-	Nb 6,5-7,5 Ta max. 0,5	reszta



Rys. 8. Struktura materiałów po przeróbce plastycznej na gorąco i obróbce cieplnej: tytanu cp-Ti po wyżarzaniu 550^{0}C (a) i stopu Ti6Al4V ELI po przesycaniu 880^{0}C i starzeniu 400^{0}C (b); (badania własne)

Stop Ti6Al4V ELI należy do stopów dwufazowych martenzytycznych (rys.8b, 9). Charakteryzuje się dobrymi właściwościami odlewniczymi. Jego właściwości mechaniczne (tab. 2.13) kształtuje się na drodze przeróbki plastycznej na gorąco oraz obróbki cieplnej, najczęściej polegającej na wyżarzaniu zupełnym przy temp. 600-850^{0}C, wyżarzaniu niezupełnym przy temp. 600-650^{0}C lub przesycaniu (880-950^{0}C/woda) ze starzeniem (400-600^{0}C) [47]. Strukturę po przesycaniu ze starzeniem tworzą bardzo drobne wtórne wydzielenia roztworu α w osnowie roztworu β (rys. 8b).



Rys. 9. Pseudopodwójny układ równowagi (Ti-6%Al)–V; M_s – temperatura początku przemiany martenzytycznej [wg 48]

Tablica 2.13. Właściwości fizyko-mechaniczne tytanu i stopów tytanu [49÷52,234]

Stop	Gęstość [Mg/m³]	Moduł Younga E [GPa]	Wytrzymałość na rozciąganie R_m [MPa]	Granica plastyczności $R_{0,2}$ [MPa]	Wydłużenie [%]	Twardość HV0,5	Temp. topnienia [°C]	Współczynnik rozszerzalności cieplnej (25-500 °C) K^{-1} x 10^{-6}
cp-Ti kuty wyżarzony umocniony na zimno	4,54	102,7	min. 345 448-621 758-965	min. 275	min. 20	110-150	1668	8,7- 9,6
Ti6Al4V ELI odlewany	4,42	114	860-965	795-875	5,1	460	1650-1660	8,6 - 11
Ti6Al4V ELI prz. plastycznie	4,42	114	954	729	10-15	346	1650-1660	8,6 - 11
Ti6Al7Nb odlewany	4,52	105	min. 900	min. 800	min. 10	280	1800-1860	8,0-9,8

Ze względu na zastrzeżenia kliniczne do wanadu oraz w mniejszym stopniu aluminium, opracowywane są stopy tytanu o innych składach, dwufazowe lub jednofazowe β, z których do stomatologii wprowadza się dwufazowy stop Ti6Al7Nb (tab. 2.12, 2.13) [51,52]. Niob, podobnie jak wanad, stabilizuje fazę β. W porównaniu do stopu z wanadem cechuje się nieco niższą wytrzymałością, ale wyższym o około 40% wydłużeniem. Lejność tego stopu jest nieco gorsza niż czystego tytanu, ale odlewy charakteryzują się mniejszą porowatością i wyższą odpornością na ścieranie [52]. Lepsza tolerancja niobu w organizmie oraz zaobserwowane wolniejsze uwalnianie jonów tytanu ze stopu przy równoczesnym zachowaniu wysokiej gładkości powierzchni w testach korozyjnych stanowią zalety uzasadniające celowość wprowadzania tego stopu jako biomateriału.

Ponadto do zastosowań medycznych, w tym do leczenia ortodontycznego, dopuszczone są stopy z pamięcią kształtu typu nitinol (NiTi)[7] .

Zjawisko pamięci kształtu zostało odkryte w 1962 r przez Buehler'a w stopie Ni-Ti. Polega ono na tym, że materiał o określonym kształcie pierwotnym, odkształcony plastycznie, powraca do kształtu początkowego po nagrzaniu do temperatury charakterystycznej dla danego materiału. Występowanie efektu pamięci kształtu związane jest ze zjawiskiem odwracalnej przemiany martenzytycznej. Siłą napędową efektu są czynniki termodynamiczne i mechaniczne a przemiany strukturalne mają charakter bezdyfuzyjny [53,54].

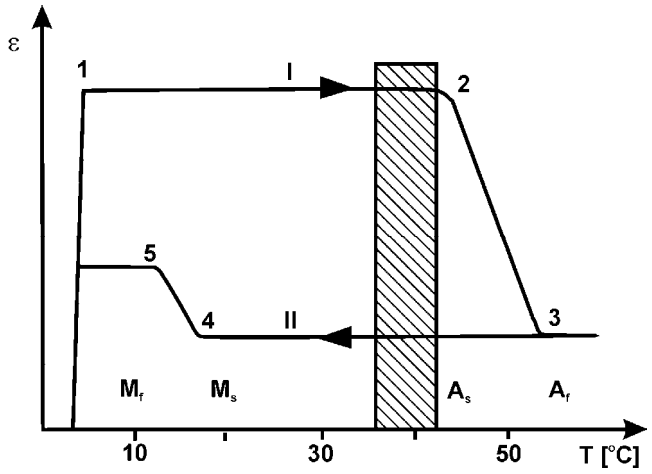
Ze względu na mechanizmy i procesy składające się na zjawisko pamięci kształtu materiały mogą wykazywać:

- ✓ jednokierunkowy efekt pamięci kształtu,
- ✓ efekt pseudosprężystości,
- ✓ dwukierunkowy efekt pamięci kształtu.

Ponieważ w zastosowaniach medycznych wykorzystuje się głównie materiały charakteryzujące się dwukierunkowym efektem pamięci kształtu, ten efekt zostanie omówiony.

[7] ASTM F2063-05 Standard specification for wrought nickel-titanium shape memory alloys for medical devices and surgical implants

Dwukierunkowy efekt pamięci kształtu jest zjawiskiem cyklicznej zmiany kształtu materiału w wyniku zmiany temperatury. Przedmiot odkształcony przy temperaturze otoczenia (p.1 na rys. 10) wprowadzony do organizmu ludzkiego zachowuje swój kształt (obszar I i zakreskowany). Nagrzanie do temperatury A_s, będącej temperaturą początku przemiany odwrotnej, powoduje zapoczątkowanie procesu odzysku kształtu (p.2), trwającego przy dalszym ogrzewaniu aż do osiągnięcia pierwotnego kształtu w temperaturze A_f, będącej temperaturą końca przemiany odwrotnej (p.3). Przerywając dopływ ciepła w zakresie pomiędzy A_s i A_f uzyskuje się częściowy odzysk kształtu. Ochłodzenie implantu do temperatury ciała ludzkiego nie powoduje dalszych zmian kształtu (obszar II). Oziębienie natomiast do temperatury M_s (temperatury początku niskotemperaturowej przemiany martenzytycznej) (p.4) spowoduje częściowe odkształcenie, przebiegające do temperatury M_f (p.5), ułatwiające usunięcie implantu po zakończeniu leczenia.



Rys.10. Dwukierunkowy efekt pamięci kształtu w stopie Ni-Ti

Efekt pamięci kształtu zaobserwowano w kilkudziesięciu stopach, ale praktyczne zastosowanie znalazły do chwili obecnej dwie grupy stopów: Ni-Ti oraz Cu-Zn-Al i Cu-Al(-Ni). W medycynie stosuje się stopy podwójne Ni-Ti znane pod nazwą handlową nitinol.

Stop typu nitinol zawiera 50% at. Ni i 50% at. Ti (czyli około 55% wag. Ni oraz 45% wag. Ti). Skład może różnić się od podanego o ±1,5%, co wpływa na położenie temperatury M_s i M_f. Stop Ni-Ti przy podwyższonej temperaturze (powyżej A_s) ma strukturę typu β o sieci B2 (uporządkowany roztwór stały o sieci regularnej przestrzennie centrowanej). Podczas chłodzenia faza macierzysta ulega przemianie w fazę przejściową R, a następnie w martenzytyczną o jednoskośnej zniekształconej sieci B19. Przemiana odwrotna (przy nagrzewaniu) zachodzi w tym

stopie bez udziału fazy przejściowej. Najważniejsze właściwości stopów typu nitinol zestawiono w tablicy 2.14.

Stopy niklowo – tytanowe z pamięcią kształtu stosowane są jako materiały na implanty ze względu na ich bardzo dobrą biozgodność. Drugą, niezwykle istotną właściwością w zastosowaniach w medycynie, jest temperatura przemiany odwrotnej. Stopy Ni-Ti ulegają przemianie w zakresie temperatury nieco powyżej temperatury ciała ludzkiego, co pozwala na sterowanie procesem odzysku kształtu implantu w czasie operacji poprzez regulowany dopływ ciepła, bez niebezpieczeństwa dla organizmu.

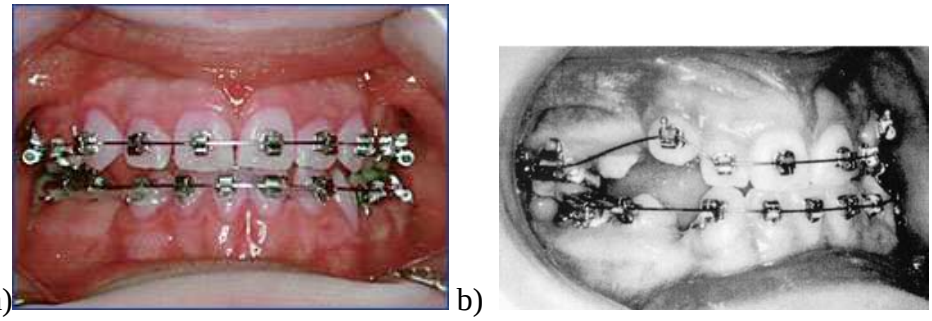
Najszersze zastosowanie znalazły stopy z pamięcią kształtu w ortopedii. Wykonuje się z nich klamry Blounta do leczenia złamań kości, klamry do osteosyntezy operowanych stawów kolanowego, skokowego i łokciowego. Tuleje ze stopu z pamięcią kształtu zastępują gwoździe do zespalania kości, służą również do usztywniania kręgosłupa przy leczeniu dyskopatii. Stopniowe odzyskiwanie kształtu wykorzystywane jest w leczeniu skoliozy kręgosłupa z zastosowaniem prętów Haringtona.

Tablica 2.14. Właściwości stopów Ni – Ti [54]

Właściwość	Wartość
Temperatura przemian	200°C ÷ 100°C
Zakres histerezy	10 ÷ 30 K
Temperatura przegrzania (utrata pamięci)	250°C
Maksymalne odkształcenie: efekt jednokierunkowy efekt dwukierunkowy	 8% 5%
Supersprężystość	max. 8%
Gęstość	6,4 ÷ 6,5 Mg/m^3
Temperatura topnienia	1240 ÷ 1310°C
Współczynnik rozszerzalności	martenzytu 6,6 10^{-6}/K fazy macierzystej 11 10^{-6}/K
Wielkość ziaren	30 ÷ 150 μm
Twardość	180 ÷ 350 HV
Moduł sprężystości E	70 ÷ 100 GPa
Oporność elektryczna właściwa	0,5 ÷ 1 μΩm
Wytrzymałość R_m	800 ÷ 1000 MPa

Chirurgia kardiologiczna wykorzystuje stopy z pamięcią kształtu jako stenty, czyli protezy, które po rozprężeniu stanowią cylindryczne rusztowanie wewnątrznaczyniowe. Cylindryczne rurki utworzone z siatki drucików umieszczane są w naczyniach wieńcowych serca w celu powstrzymania chorobowego przewężania się naczyń (np. odkładania się płytek cholesterolu). Ponadto prowadzone są prace nad zastosowaniem stopów z pamięcią kształtu w konstrukcji protezy mięśnia sercowego i w sztucznej nerce.

W stomatologii stopy z pamięcią kształtu stosowane są przede wszystkim na elementy aparatów ortodontycznych (rys.11) oraz innych elementów do leczenia ortodontycznego (rys. 12).



a) b)

Rys. 11. Aparat ortodontyczny z drutem ze stopu nitinol a) [www.amtbe.com], b) [www.polorto]



a) b)

Rys. 12. Elementy zaopatrzenia ortodontycznego z nitinolu: a) sprężyny retrakcyjne, b) zamki [www.alibaba.com]

2.4. Złoto i jego stopy

Przykłady wykorzystywania złota jako dentystycznych elementów odkryto już u Etrusków, którzy stosowali złoty drut do mocowania zębów. W XVI wieku, w pierwszej opublikowanej w Lepzig książce stomatologicznej *„Artzney Büchlein”*, M. Blum poleca złoto jako doskonały środek do wypełniania ubytków w zębach [235]. Obecnie czyste złoto stosowane jest do uzupełnień protetycznych z zastosowaniem metody galwanicznej (*galvanoforming, electroforming*). Metoda ta została opracowana w Australii i wprowadzona do lecznictwa protetycznego w latach osiemdziesiątych XX w. Umożliwia wykonywanie metalowych części uzupełnień protetycznych z czystego złota (99,95-99,99%), wykorzystując do tego celu proces elektrolizy [1,55]. Osadzona warstwa złota stanowi podbudowę pod ceramikę korony złożonej.

Czyste złoto charakteryzuje się bardzo dobrą odpornością na korozję w jamie ustnej, ale dość niską twardością. Dlatego we współczesnej stomatologii stosowane są stopy, w których złoto jest głównym składnikiem albo jednym z ważniejszych dodatków stopowych, posiadające wyższe właściwości mechaniczne niż czysty metal. Stopy złota wytwarzane są z innymi szlachetnymi metalami: platyną, palladem, srebrem oraz dodatkami nieszlachetnych metali: miedzi, cynku, możliwie małymi ilościami cyny, niklu.

Zgodnie z normami, stopy złota ze względu na skład chemiczny kwalifikuje się jako zawierające co najmniej 65% złota i nie mniej niż 75% złota oraz metali z grupy platynowców łącznie (platyna, pallad, iryd, ruten, rod) (PN-EN ISO 1562:2005[8]) oraz co najmniej 25% masowo ale mniej niż 75% złota i metali z grupy platynowców (PN-EN ISO 8891:2002[9]).

W normie PN-EN ISO 1562 klasyfikacji dokonano według właściwości fizycznych i zalecanego zastosowania, dzieląc stopy na cztery typy:

Typ 1: o małej wytrzymałości – na odlewy podlegające bardzo małym obciążeniom, np. wkłady;

Typ 2: o średniej wytrzymałości – na odlewy podlegające umiarkowanym obciążeniom, np. wkłady i nakłady;

Typ 3: o dużej wytrzymałości – na odlewy podlegające dużym obciążeniom, np. nakłady, cienkościenne odlewane elementy do licowania, przęsła, pełne korony i siodła;

Typ 4: o bardzo dużej wytrzymałości – na odlewy podlegające bardzo dużym obciążeniom i o cienkich przekrojach np. siodła, łuki, klamry, korony, korony teleskopowe, odlewy całkowite i elementy protez częściowych.

Właściwości mechaniczne tej grupy stopów zestawiono w tab. 2.15.

---

[8] PN-EN ISO 1562:2005 Dentystyczne odlewnicze stopy złota

[9] PN-EN ISO 8891:2002 Dentystyczne stopy odlewnicze o zawartości metali szlachetnych co najmniej 25%, ale mniejszej niż 75%

Tablica 2.15. Właściwości mechaniczne stopów złota według normy[8]

Typ	Re_{02} [MPa]			A [%] po rozerwaniu	
	Stan zmiękczony		Stan utwardzony	Stan zmiękczony	Stan utwardzony
	min.	max.	min.	min	min.
1	80	180	-	18	-
2	180	240	-	12	-
3	240	-	-	12	-
4	300	-	450	10	3

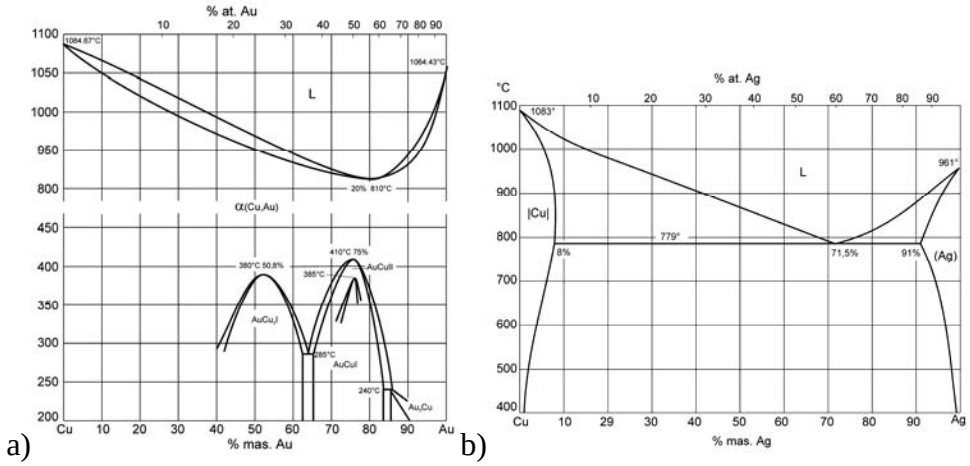
Niektóre stopy handlowe o składzie i właściwościach zgodnych z tą normą zestawiono w tab. 2.16 (skład chemiczny) i tab. 2.17, 2.18 i 2.19 (właściwości) [28,56,57].

Tablica 2.16. Skład chemiczny wybranych gatunków handlowych spełniających wymagania normy PN-EN ISO1562 [41,56,57]

Stop	Pierwiastek [% mas.]							
	Au	Pt	Ag	Pd	In	Rh	Ir	inne
Degunorm	73,8	9,0	9,2	-	-	-	0,1	Zn 2,0
BIOCCLUS 4	85,5	11,0	-	-	1,7	0,7	-	Zn 0,5
Degudent H	84,4	8,0	-	5,0	2,5	-	-	Ta 0,1
Degulor M	70,0	4,4	13,5	2,0	-	-	0,1	-
Wegold BioREVO	86	11	-	-	≤1	-	≤1	Zn≤1 Ta≤1
Wegold U	77	10	≤1	9	1,5	-	≤1	Cu≤1 Sn≤1
Wegold GS	86,8	11,6	-	-	1,5	-	≤1	-
Wegold Bio-EVO	72,9	8,9	14,5	-	1,5	≤1	≤1	Zn 1,5
Wegold M-NF	69	4	17,9	6	-	-	≤1	Zn 3
Wegold M-PF	72	3,3	13,7	-	-	-	≤1	Cu 10,4 Zn≤1
Wegold M	70	4	13,4	2,5	-	-	≤1	Cu 8,5 Zn 1,5
Wegold H	84,4	8	-	5	2,5	-	≤1	-
Wegold HG plus	77	19	1,6	-	-	-	≤1	Zn 1,8
Wegold Bioconcept	72,2	9,7	13,7	-	-	≤1	≤1	Zn 3,4 Ta≤1
Bio PontoStar® XL	86	11,5	-	-	≤1	≤1	-	Zn 1,6 Fe≤1
PlatinLloyd® 100	72,0	3,5	13,7	-	-	-	≤1	Cu 9,8 Zn≤1

Normę tę stosuje się do stopów odlewniczych przeznaczonych do wytwarzania uzupełnień dentystycznych i akcesoriów bez ceramicznej wkładki. Przykładowe

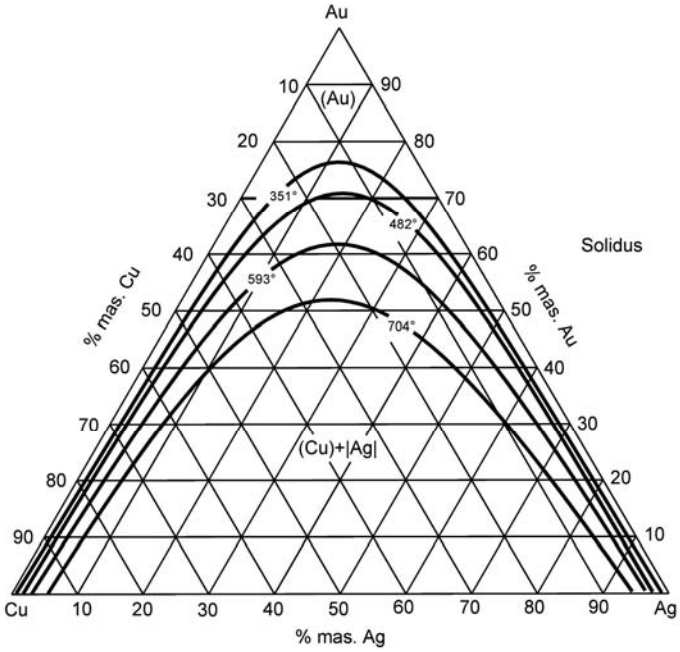
zastosowania to: wkłady i nakłady wielopowierzchniowe, korony i mosty dowolnej rozpiętości, prace frezowane, prace złożone z elementami konstrukcyjnymi, protezy szkieletowe, podbudowy pod implanty.



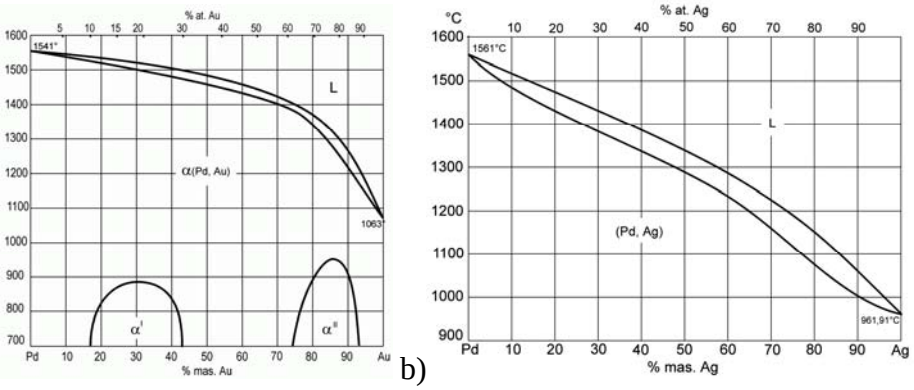
Rys. 13. Układ równowagi: a) złoto-miedź, b) srebro-miedź [10]

W stopach Au-Ag-Cu (rys.14) podczas izotermicznego starzenia zachodzą następujące przemiany: metastabilna uporządkowana faza AuCuII, która może tworzyć się wewnątrz ziaren fazy α_0, ulega transformacji w bogaty w Ag roztwór α_1 i uporządkowaną fazę AuCuI na granicach ziaren. Utwardzenie jest przypisywane tworzeniu się metastabilnej uporządkowanej fazy AuCuII wewnątrz ziaren fazy α_0 podczas wygrzewania przy 450^0C. Przestarzenie ze zmiękczeniem następuje w przypadku tworzenia się na granicach ziaren produktów złożonych z bogatego w Ag roztworu α_1 i uporządkowanej fazy AuCuI [60]. Jeśli do potrójnego układu Au-Ag-Cu doda się platynę i pallad, to uzyskuje się wyższą wytrzymałość i lepszą odporność na korozję. Ponadto pierwiastki te wpływają na wyraźne podwyższenie twardości w procesie utwardzania dyspersyjnego.

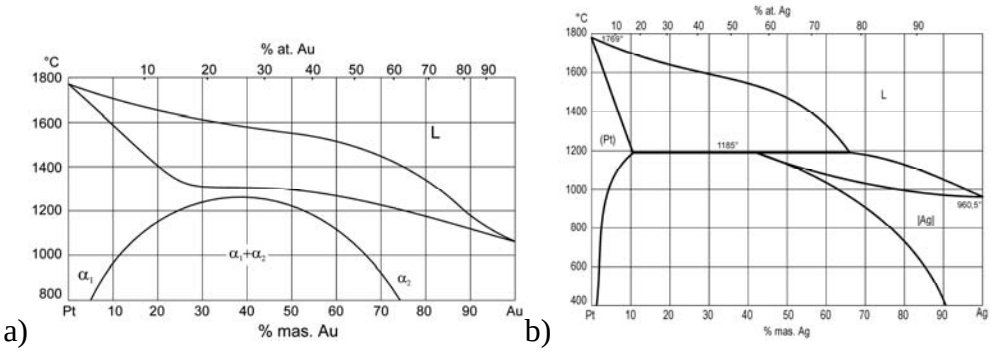
Stopy zawierające kilka do kilkunastu procent miedzi nie nadają się do łączenia z cera-miką. Ponadto stwierdzono cytotoksyczność miedzi. Obecność srebra w stopach z miedzią powoduje zmianę odcienia stopu.



Rys.14. Układ równowagi złoto-srebro-miedź [wg 61]



Rys. 15. Układ równowagi: a) złoto-pallad, b) srebro-pallad [wg 61]



a) b)

Rys. 16. Układ równowagi: a) złoto-platyna, b) srebro-platyna [wg 10]

Tablica 2.17. Właściwości stopów złota firmy Degussa [56]

Stop	Degunorm	BIOCCLUS 4	Degudent H	Degulor M
Skład chemiczny % mas. ISO 1562	Au 73,8/ Pt 9,0/ Ag 9,2/ Ir 0,1/ Zn 2,0	Au 85,5/ Pt 11,0/ Rh 0,7/ Zn 0,5/ In 1,7	Au 84,4/ Pt 8,0/ Pd 5,0/ In 2,5/ Ta 0,1	Au 70,0/ Pt 4,4/ Pd 2,0/ Ag 13,5/ Ir 0,1
Kolor	żółty intensywny	żółty intensywny	jasny żółty	żółty
Granica plastyczności $Re_{0,2}$ min. MPa	340 w, 500 p	360 w, 530 p	480 w, 600 p	400 w, 620 p
Wytrzymałość na rozciąganie R_m min. MPa	560 w, 650 p	510 w, 640 p	560 w, 620 p	520 w, 740 p
Twardość HV5	150 w, 230 p	150 w, 210 p	190 w, 220 p	170 w, 235 p
Wydłużenie A_5 %	14 w, 6 p	12 w, 8 p	10 w, 3 p	30 w, 17 p
Gęstość Mg/m^3	16,7	19	18,1	15,7
Temp. topnienia ^{0}C	900-990	1040-1140	1100-1210	900-970
Temp. odlewania ^{0}C	1050-1200	1300	1350-1400	1050-1200
Współczynnik rozszerzalności cieplnej (25-500 °C) $K^{-1} \times 10^{-6}$	16,7	14,2	14,2	-
Oksydacja przed napalaniem ceramiki	5 min., temp. 780^{0}C, próżnia	10 min., temp. 900^{0}C, bez próżni	10 min., temp. 980^{0}C, bez próżni	stosowany bez ceramiki
Typ ISO 1562	super twardy, do napalania ceramiki	super twardy, do napalania ceramiki	super twardy, do napalania ceramiki	super twardy

Oznaczenia: w – stan miękki (950^{0}C/15 min./woda); p – stan utwardzony (600^{0}C/15 min./powietrze)

W większości nowoczesnych stopów bogatych w złoto ograniczono zawartość miedzi, zwiększając ilość platyny i palladu (tab. 2.16). Złoto z palladem tworzy w stanie stałym roztwory z rozpadem spinoidalnym (rys.15a), srebro tworzy z palladem roztwór stały nieograniczony (rys.15b). Platyna ze złotem tworzy układ równowagi z rozpadem spinoidalnym roztworów stałych (rys.16a) natomiast ze srebrem układ z roztworem uporządkowanym (rys.16b). Stopy złota z platyną i palladem wykazują wyraźną podatność do utwardzania wydzieleniowego oraz wyższą temperaturę topnienia (tab. 2.17-2.19) przy zachowanej dobrej lejności.

Tablica 2.18. Właściwości stopów złota firmy Wegold&CM [57]

Stop	Wegold Bio REVO	Wegold U	Wegold GS	Wegold Bio-EVO	Wegold M-NF	Wegold M-PF	Wegold M	Wegold H
Skład chemiczny % mas. ISO 1562 na korony i mosty, ISO 9693 dla metaloceramiki	Au 86/ Pt 11 reszta: Zn, In, Ir, Mn, Ta ≤1 każdy	Au 77/ Pt 10/ Pd 9/ In 1,5 reszta: Ag, Cu, Sn, Ir ≤1 każdy	Au 86,8/ Pt 11,6/ In 1,5/ Ir ≤1	Au 72,9/ Pt 8,9/ Ag 14,5/ Zn 1,5/ In 1,5 reszta: Ir, Rh ≤1 każdy	Au 69/ Pt 4/ Pd 6/ Ag 17,9/ Zn 3/ Ir ≤ 1	Au 72/ Pt 3,3/ Ag 13,7/ Cu 10,4 reszta: Zn, Ir ≤1 każdy	Au 70/ Pt 4/ Pd 2,5/ Ag 13,4/ Cu 8,5/ Zn 1,5/ Ir ≤1	Au 84,4/ Pt 8/ Pd 5/ In 2,5/ Ir ≤1
Kolor	żółty	jasnożółty	żółty	jasnożółty	żółty	żółty	żółty	jasnożółty
Granica plastyczności $Re_{0,2}$ min. MPa	520 w, 580 p	500 w, 680 p	430 w, 490 p	380 w, 500 p	310 w, 550 p	430 w, 630 p	470 w, 680 p	480 w, 600 p
Moduł Younga E GPa	90,4	109	94	98	96	89,5	98	95,4
Twardość HV5	190 w, 220 p	180 w, 220 p	150 w, 190 p	150 w, 200 p	150 w, 230 p	170 w, 250 p	180 w, 260 p	170 w, 230 p
Wydłużenie A_5 %	9 w, 8 p	12 w, 5 p	16 w, 10 p	16 w, 8 p	20 w, 9 p	34 w, 17 p	24 w, 11 p	10 w, 3 p
Gęstość Mg/m^3	18,9	18,0	18,8	16,6	15,6	15,6	15,7	18,1
Temp. topnienia ^0C	1050-1120	1150-1260	1070-1160	1000-1070	960-1050	870-920	910-970	1100-1210
Temp. odlewania ^0C	1310	1400	1300	1200	1200-1250	1050-1100	1100-1150	1360-1400
Współczynnik rozszerzalności cieplnej (25-500 °C) $K^{-1} \times 10^{-6}$	14,5	13,8	14,4	15,9	16,2	-	-	14,2
Oksydacja przed napalaniem ceramiki	5 min., temp. 960°C, próżnia	5 min., temp. 960°C, próżnia	5 min., temp. 960°C, próżnia	10 min., temp. 820°C, próżnia	10 min., temp. 820°C, próżnia	stosowany bez ceramiki	stosowany bez ceramiki	5 min., temp.960°C, próżnia lub 10 min., temp. 820°C próżnia

Oznaczenia: w - zmiękczanie-750°C/10-15 min, chłodzenie w wodzie ; p - hartowanie bezpośrednio z odlewania, chłodzenie na powietrzu

Najszerzej przebadany jest mechanizm umacniania w stopach złoto-srebro-miedź, które początkowo były najczęściej stosowane w stomatologii. Złoto ze srebrem tworzą w stanie stałym roztwór z nieograniczoną rozpuszczalnością wzajemną. Złoto z miedzią tworzą układ równowagi z przemianą nieporządek-porządek (rys. 13a) natomiast srebro z miedzią krzepnie z eutektyką i obustronną zmienną rozpuszczalnością (rys. 13b).

Tablica 2.19. Właściwości stopów złota firmy Wegold&CM oraz Bego [28,57]

Stop	Wegold HG plus	Wegold Bioconcept	Wegold Norm	Bio PontoStar® XL	PlatinLloyd® 100
Skład chemiczny % mas. ISO 1562 na korony i mosty, ISO 9693 dla metaloceramiki	Au 77/ Pt 19/ Ag 1,6/ Zn 1,8 reszta: Ir, Ti ≤1 każdy	Au 72,2/ Pt 9,7/ Ag 13,7/ Zn 3,4 reszta Ir, Rh, Ta ≤1 każdy	Au 69,9/ Pt 9,5/ Ag 13,3/ Cu 2,9/ Zn 1,9/ In 2/ Rh ≤1	Au 86/ Pt 11,5/ Zn 1,6;/reszta: Rh, Fe ≤1	Au 72,0/ Ag 13,7/ Cu 9,8/ Pt 3,5/reszta: Zn, Ir ≤1
Kolor	żółty	żółty intensywny	żółty	żółty	żółty
Granica plastyczności $Re_{0,2}$ min. MPa	500 w, 580 p	400 w, 520 p	340 w, 500 p	330 w, 500 p, 510 u	340 w, 500 p, 510 u
Moduł Younga E GPa	110	100	100	100	95
Twardość HV5	110 w, 230 p	120 w 220 p	150 w, 220 p	85 w 215 p	155 w,220 p, 225 u
Wydłużenie A, %	8 w, 5 p	10 w, 8 p	15 w, 6 p	18 w, 7 p, 6 u	40 w, 15 p, 14 u
Gęstość Mg/m^3	18,6	16,6	16,1	18,8	15,5
Temp. topnienia ^0C	1070-1190	975-1050	920-1000	1045-1100	900-940
Temp. odlewania ^0C	1340	1250	1150	1270	1050
Współczynnik rozszerzalności cieplnej (25-500 °C) $K^{-1} \times 10^{-6}$	14,1	16,0	16,5	14,2	-
Utlenianie przed napalaniem ceramiki	5 min., temp. 960°C, próżnia	10 min., temp. 820°C, próżnia	10 min., temp. 820°C, próżnia	brak informacji	-

Oznaczenia: w - zmiękczanie-750°C/10-15 min, chłodzenie w wodzie ; p - hartowanie bezpośrednio z odlewania, chłodzenie na powietrzu, u –utwardzanie 400°C-15 min, chłodzenie na powietrzu

Niewielkie ilości cynku dodawane są do stopów złota w celu obniżenia temperatury topnienia oraz usunięcia tlenków tworzących się podczas krzepnięcia stopów.
Część gatunków spełnia ponadto wymagania stawiane materiałom na konstrukcje metalowo-ceramiczne [6].

Stopy złota przy chłodzeniu po odlewaniu z małą prędkością (na powietrzu) umacniają się poprzez tworzenie uporządkowanych roztworów stałych. Podobny efekt umocnienia uzyskuje się przez wygrzewanie przy temperaturze około 600^0C z chłodzeniem na powietrzu. Chłodzenie z dużą prędkością (w wodzie) hamuje procesy porządkowania i materiały uzyskują mniejszą twardość (tab. 2.17-2.19) [58,59].

Drugą grupę stopów metali szlachetnych stanowią stopy odlewnicze o mniejszej zawartości złota, spełniające wymagania normy PN-EN ISO 8891:2002[9]. Zgodnie z tą normą wytwarza się stopy dentystyczne zawierające co najmniej 25% masowo, ale mniej niż 75% złota i metali z grupy platynowców (platyna, iryd, ruten, rod). Maksymalna zawartości domieszek w tych stopach to 0,02% berylu i kadmu.

Typy tej grupy stopów sklasyfikowano, podobnie jak w wysoko szlachetnych, według wytrzymałości i zastosowania:

Typ 1: o niskiej wytrzymałości – na odlewy podlegające bardzo małym obciążeniom, np. wkłady;

Typ 2: o średniej wytrzymałości – na odlewy podlegające umiarkowanym obciążeniom, np. wkłady, nakłady i pełne korony;

Typ 3: o wysokiej wytrzymałości – na odlewy podlegające dużym obciążeniom, np. nakłady, cienkościenne odlewane elementy do licowania, przęsła, pełne korony i siodła;

Typ 4: o bardzo wysokiej wytrzymałości – na odlewy podlegające bardzo dużym obciążeniom i o cienkich przekrojach np. siodła, łuki, klamry, korony, korony teleskopowe, odlewy całkowite i elementy protez częściowych.

Stopy te muszą spełniać wymagania co do właściwości mechanicznych przedstawione w tab. 2.20.

Tablica 2.20. Właściwości mechaniczne stopów złota według normy[9]

Typ	Re_{02} [MPa]			A [%] po rozerwaniu	
	Stan zmiękczony		Stan utwardzony	Stan zmiękczony	Stan utwardzony
	min.	max.	min.	min	min.
1	80	180	-	18	-
2	180	240	-	12	-
3	240	-	-	12	-
4	300	-	450	10	3

Częściej stosowane gatunki z tej grupy stopów zestawiono w tab. 2.21 (skład chemiczny) oraz tab. 2.22 (właściwości).

Tablica 2.21. Skład chemiczny wybranych gatunków handlowych spełniających wymagania normy PN-EN ISO 8891[9]

Stop	Pierwiastek [% mas.]						
	Au	Pt	Pd	Ag	In	Zn	inne
Wegold G	59,2	-	4,4	22,9	-	≤1	Cu 13, Ir ≤1
ecogold	32	2	15	42	9	-	-
Wegold NF IV	55	-	10	29	4	1,4	Ir≤1, Sn ≤1
AuroLloyd® KF	55	-	10	29,2	3,5	1,2	Sn 1,0, Ru ≤1

Tablica 2.22. Właściwości stopów złota z tab. 2.21.

	Wegold G	ecogold	Wegold NF IV	AuroLloyd® KF
Skład chemiczny % mas. ISO 9693, ISO 8891	Au 59,2/ Pd 4,4/ Ag 22,9/ Cu 13 reszta: Zn, Ir ≤1 każdy	Au 32/ Pt 2/ Pd 15/ Ag 42/ In 9	Au 55/ Pd 10/ Ag 29/ Zn 1,4/ In 4 reszta: Ir, Sn ≤1 każdy	Au 55/ Pd 10,0/ Ag 29,2/ In 3,5/ Zn 1,2/ Sn 1,0/ Ru ≤1
Kolor	żółty	jasnożółty	jasnożółty	żółty
Granica plastyczności $Re_{0,2}$ min. MPa	350 w, 790 p	345 w, 475 p	350 w, 450 p	315 w, 480 p, 520 u
Moduł Younga E GPa	103	100	100	106
Twardość HV5	180 w, 260 p	215 w, 230 p	160 w, 225 p	150 w, 200 p, 220 u
Wydłużenie A_5 %	48 w, 9 p	10,5 w, 7,5 p	12 w, 8 p	18 w, 7 p, 6 u
Gęstość Mg/m^3	13,9	12,7	13,7	13,9
Temp. topnienia ^0C	890-930	990-1070	960-1040	950 - 1060
Temp. odlewania ^0C	1050-1100	1250-1300	1200	1230
Współczynnik rozszerzalności cieplnej (25-500 °C) $K^{-1} \times 10^{-6}$	-	17,0	16,7	17,1
Utlenianie przed napalaniem ceramiki	stosowany bez ceramiki	brak lub 5 min., temp. 800-820^0C, próżnia	10 min., temp. 820^0C, próżnia	brak informacji

Stopy złota w porównaniu do stopów metali nieszlachetnych charakteryzują się znacznie wyższą gęstością (dwukrotnie wyższą niż stopy kobaltu lub niklu i prawie czterokrotnie wyższą niż stopy tytanu), niższą twardością i wytrzymałością, porównywalnym lub nieco wyższym współczynnikiem rozszerzalności – są to właściwości mniej korzystne. Natomiast zaletami stopów szlachetnych są: niższa temperatura topnienia, dobra przyczepność ceramiki po utlenianiu wysokotempera-

turowym (oksydacji) powierzchni stopu, wysoka biozgodność i bardzo dobra odporność na korozję w środowisku jamy ustnej.

Stopy złota, które stanowią bazę podkładową dla ceramiki, bardzo dokładnie przylegają do tkanek zęba, co w bardzo dużym stopniu zapobiega próchnicy, a także nie powoduje infekcji. Korony i mosty ceramiczne na stopach złota poprawiają kosmetykę zębów przebarwionych, odłupanych, niewłaściwie ukształtowanych, z wieloma wypełnieniami.

2.5. Stopy palladu

Oprócz stopów metali szlachetnych na bazie złota w stomatologii stosowane są stopy na bazie palladu. Głównym dodatkiem stopowym w stopach palladu jest srebro (tab. 2.23). Stopy pallad – miedź, podobnie jak złoto-miedź są obecnie rzadko stosowane.

Stopy palladu charakteryzują się niższą gęstością niż stopy złota i nieco wyższą temperaturą topnienia. Właściwości mechaniczne i technologiczne tych stopów są porównywalne z właściwościami stopów złota (tab. 2.24). Dobre właściwości mechaniczne, odporność na korozję i biozgodność przy niższej cenie sprawia, że stopy te są chętnie stosowane zarówno na konstrukcje metalowe jak i metalowo-ceramiczne.

Tablica 2.23. Skład chemiczny wybranych handlowych stopów pallad-srebro [56,57]

Stop	Pierwiastek [% mas.]						
	Pd	Ag	Au	Sn	In	Zn	inne
Degupal G	77,3	7,2	4,5	4,0	-	-	Ga 6, Ge 0,5
PORS-ON 4	57,8	30	-	6,0	-	2	-
PALLIAG M	27,4	58,5	2,0	-	-	-	Cu 10,5
Wegold N2	52	20	15,2	5,4	6	-	Pt≤ 1, Ru≤ 1, Ge ≤ 1
Wegold Ag	56	32	-	8,8	≤ 1	-	Ga 2, Ru ≤ 1
Wegold PM-NF	39,9	51,9	-	2	2	4	Ru ≤ 1
Wegold Ecotec	39,9	56	-	3	2	4	Ru ≤ 1

Ze względu na to, że normy dotyczące stopów metali szlachetnych dość ogólnie podają zalecenia co do składu chemicznego i właściwości, od producentów wymaga się podawania podstawowych informacji, zestawionych w tab.2.25, na opakowaniu lub na dodatkowych ulotkach.

Tablica 2.24. Właściwości dentystycznych stopów palladu [56,57]

	Degupal G	PORS-ON 4	PALLIAG M	Wegold N2	Wegold Ag	Wegold PM-NF	Wegold Ecotec
Skład chemiczny % mas.	Pd 77,3/ Au 4,5/ Ag 7,2/ Sn 4,0/ Ga 6,0/ Ge 0,5	Pd 57,8/ Ag 30,0/ Sn 6,0/ Zn 2,0	Pd 27,4/ Au 2,0/ Ag 58,5/ Cu 10,5	Pd 52/ Au 15,2/ Ag 20/ Sn 5,4/ In 6 reszta: Pt, Ru, Ge ≤ 1 każdy	Pd 56/ Ag 32/ Sn 8,8/ Ga 2 reszta: In, Ru ≤ 1 każdy	Pd 39,9/ Ag 51,9/ Sn 2/ Zn 4/ In 2/ Ru ≤1	Pd 39,9/ Ag 56/ Sn 3/ Zn 4/ In 2/ Ru ≤1
Kolor	biały	biały	biały	biały	biały	biały	biały
Granica plastyczności $Re_{0,2}$ min. MPa	585 w, 585 p	340 w, 650 p	320 w, 940 p	540 w, 680 p	560 w, 600 p	440 w, 600 p	310 w, 420 p
Wytrzymałość na rozciąganie R_m min. MPa	855 w, 855 p	630 w, 810 p	510 w, 950 p	brak informacji	brak informacji	brak informacji	brak informacji
Moduł Younga E GPa	brak informacji	brak informacji	brak informacji	118	125	101	100
Twardość HV5	225 w, 225 p	160 w, 300 p	140 w, 310 p	240 w, 310 p	250 w, 280 p	180 w, 220 p	160 w, 210 p
Wydłużenie A_5 %	28 w, 28 p	29 w, 8 p	31 w, 3 p	10 w, 5 p	9 w, 6 p	18 w, 6 p	18 w, 13 p
Gęstość Mg/cm^3	11,7	11,4	11,1	12,1	11,3	10,6	10,9
Temp. topnienia ^{0}C	1170-1295	1175-1275	950-1040	1050-1250	1080-1200	1070-1150	1070-1140
Temp. odlewania ^{0}C	1400-1450	1400-1450	1100-1200	1400-1450	1350	1300	1300
Współczynnik rozszerzalności cieplnej (25-500 °C) $K^{-1} \times 10^{-6}$	14,1	14,9	-	14,0	15,0	16,6	16,4
Utlenianie przed napalaniem ceramiki	10 min., temp. 980^{0}C, bez próżni	10 min., temp. 980^{0}C, bez próżni	stosowany bez ceramiki	5 min., temp. 980°C, próżnia	5 min., temp. 980°C, próżnia	10 min., temp. 820°C, próżnia	10 min., temp. 820°C, próżnia

Oznaczenia: dla stopów Degussy: w – stan miękki (950^{0}C/15 min./woda); p – stan utwardzony (600^{0}C/15 min./powietrze)
dla stopów Wegold: w – stan miękki (750^{0}C/15 min./woda); p – stan hartowany (500^{0}C/15 min./powietrze)

Tablica 2.25. Informacje o stopach szlachetnych wymagane od producentów wg norm [8,9]

znak handlowy lub nazwa stopu	Re_{02}
skład chemiczny dla pierwiastków powyżej 1%	twardość
barwa	zalecana temperatura odlewania
typ	zalecana obróbka cieplna dla stanu zmiękczonego
zakres temperatury likwidus i solidus w ^{0}C	zalecana obróbka cieplna utwardzająca (opcjonalnie)
gęstość	zalecenia do lutowania, spawania itp.
nr serii	ostrzeżenie o zawartości niklu
masa	

Biozgodność stopów metali powinna być sprawdzana według norm ISO 10993-1:1997[10] oraz ISO 7405:1997[11], natomiast odporność na korozję i matowienie według PN-EN ISO 10271:2004[12].

2.6. Amalgamaty

Amalgamaty dentystyczne to stopy metali z rtęcią do wypełniania ubytków. Stop na amalgamat dentystyczny ma postać drobnych cząstek, złożonych głównie ze srebra, cyny i miedzi. Skład chemiczny stopów do przygotowania amalgamatów obejmuje norma PN-EN ISO 1559[13] (tab.2.26).

Tablica 2.26. Skład chemiczny stopów na amalgamaty wg normy[13]

Pierwiastek [% mas.]							
Ag min.	Sn max	Cu max	In max	Pd max	Pt max	Zn max	Hg max
40	32	30	5	1	1	2	3

Według tej normy dopuszczone są zmiany składu chemicznego ale zawartość srebra nie może być niższa niż 40%.

Stop i rtęć są kapsułkowane – dostarczane jako kapsułki z dozowanymi przez producenta porcjami stopu i rtęci.

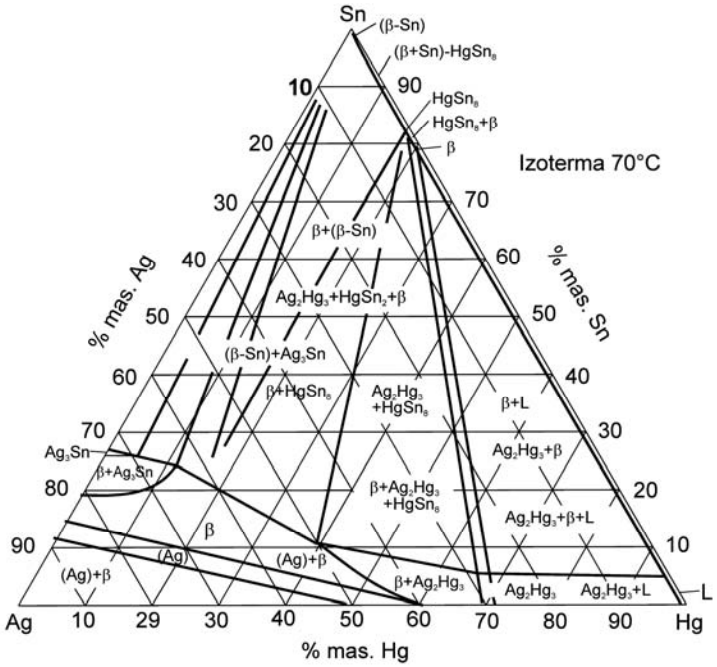
Podczas mieszania, najczęściej wibracyjnego, stopu z rtęcią przy małej zawartości miedzi zachodzi reakcja amalgamacji:

$$\text{stop Ag-Sn} + \text{Hg} \rightarrow \gamma+\gamma_1+\gamma_2 \qquad (1)$$

gdzie: γ – faza srebrowo-cynowa Ag_3Sn, γ_1 – faza srebrowo-rtęciowa Ag_2Hg_3, γ_2 – faza cynowo-rtęciowa $HgSn_7$ [31].

W wyniku tej reakcji następuje twardnienie stopu. Cała rtęć zostaje związana w fazy stałe, nietoksyczne. Zgodnie z układem równowagi Ag-Sn-Hg (rys.17) te trzy fazy współistnieją w równowadze w szerokim zakresie składów.

[10] ISO 10993-1:1997 Biological evaluation of medical devices – Part 1: Guidance on selection of tests
[11] ISO 7405:1997 Biological evaluation of dental materials
[12] PN-EN ISO 10271:2004 Dentystyczne materiały metalowe. Metody badania korozji
[13] PN-EN ISO 1559:2002 Materiały dentystyczne – Stopy na amalgamaty dentystyczne



Rys. 17. Układ równowagi srebro-rtęć-cyna – przekrój izotermiczny przy temp. 70^0C [wg 61]

Faza γ_2 powoduje obniżenie odporności na korozję w jamie ustnej i skłonność do pękania amalgamatu przy brzegach wypełnienia. Z tych powodów obecnie stosuje się stopy na amalgamaty o podwyższonej zawartości miedzi (od kilkunastu do 30%), które w wyniku reakcji (2) z rtęcią dają fazę η (miedzi z cyną Cu_6Sn_5) zamiast fazy γ_2 [8,62]:

$$\text{Ag-Cu-Sn} + \text{Hg} \rightarrow \gamma + \gamma_1 + \eta \qquad (2)$$

Stopy wysoko miedziowe cechują się wyższymi właściwościami mechanicznymi i wyższą odpornością na korozję od amalgamatów o mniejszej zawartości miedzi ze względu na brak fazy γ_2.

Obecnie stosowane amalgamaty stomatologiczne ze względu na skład chemiczny i fazowy dzieli się na dwie podstawowe grupy:

- ✓ amalgamaty klasyczne srebrowo-cynowe zawierające fazę γ_2
- ✓ amalgamaty srebrowo-cynowo-miedziowe, bez fazy γ_2.

Nowocześniejsze amalgamaty nie zawierające fazy γ_2 wytwarzane są w trzech grupach (tab. 2.27):

- ✓ wysoko srebrowe o składzie nominalnym 70% Ag, 18% Sn, 12% Cu
- ✓ nisko srebrowe: poniżej 60% Ag, około 28 % Sn,13-15 % Cu
- ✓ wysoko miedziowe: 40-50% Ag, 27-31% Sn, 29-30% Cu

Właściwości fizyczne amalgamatów to: pełzanie max. 3,0%, zmiany wymiarów od -0,15% do +0,20 %, wytrzymałość na ściskanie po 1h min. 50 MPa, po 24h min. 300 MPa. Zarobiony amalgamat przechodzi w trakcie wiązania i twardnienia fazę zmniejszenia objętości (rozpuszczanie rtęci na powierzchni stopu) i fazę zwiększenia objętości (krystalizacja), ale zmiany te są jednakowe co do wartości bezwzględnej. Natomiast cynk w przypadku zawilgocenia stopu powoduje wzrost jego objętości.

Ponieważ amalgamat nie wiąże się z zębiną i szkliwem, wypełnienie tworzy połączenie mechaniczne z powierzchnią ubytku. Dla zwiększenia trwałości połączenia i zmniejszenia szczeliny brzeżnej pomiędzy amalgamatem a ubytkiem stosuje się wiążące materiały adhezyjne oparte na kompozytach [8].

Pomimo intensywnego rozwoju materiałów niemetalowych do wypełnień, amalgamaty stosowane są nadal w wypełnieniach ubytków. Przykładowe gatunki handlowe z grupy wolnych od fazy γ_2 zestawiono w tab. 2.27.

Amalgamaty stosowane są ze względu na: dużą trwałość, łatwość zakładania do ubytków, trwałość kształtu, długotrwałe działanie bakteriobójcze, względną odporność na wilgoć podczas zakładania wypełnienia oraz krótszy czas potrzebny na założenie w porównaniu z innymi materiałami, niski koszt. Wadą amalgamatów jest nieestetyczny wygląd, dlatego stosowane są obecnie tylko do wypełnień w zębach przedtrzonowych i trzonowych. Do innych wad należy zaliczyć znaczne przewodnictwo cieplne, udział w procesach galwanicznych w jamie ustnej oraz możliwość przebarwiania zębów.

Często podnoszonym zastrzeżeniem odnośnie amalgamatów jest zagrożenie toksyczne rtęcią [62-65]. Przeciętny pacjent absorbuje ze swoich wypełnień amalgamatowych 1 – 2 mg rtęci na dobę. Stanowi to tylko 10% normalnego dziennego pochłaniania tego pierwiastka z powietrza, wody i pożywienia.

Tablica 2.27. Wybrane gatunki amalgamatów nie zawierające fazy γ_2

Nazwa	Producent	Skład chemiczny* [% wag]
Wysoko srebrowe		
Dispresalloy	Dentsply Int. USA	69,3 Ag 17,9 Sn 11,8 Cu 1 Zn
Luxalloy	Degussa Germany	70 Ag 18 Sn 12 Cu
Amalcap Plus	Vivadent Lichtenstein	70 Ag 18 Sn 12 Cu
Nisko srebrowe		
Unison	Dentsply Int. USA	56,7 Ag 28,6 Sn, 14,7 Cu
Permite C	SDI Australia	56 Ag 27,9 Sn 15,4 Cu
Tytin	Kerr Germany	58,5 Ag 28,4 Sn 12,9 Cu
Wysoko miedziowe		
GS-80	SDI Australia	40 Ag 31,3 Sn 28,7 Cu
Futura TOPCAP	AB ARTDENT	40 Ag 31 Sn 29 Cu

* wartości podawane w informacjach handlowych

Mimo to, biorąc pod uwagę skalę zagrożenia rtęcią ze względu na masowość stosowania (według informacji Ministerstwa Zdrowia uzyskanych z Narodowego Funduszu Zdrowia, w I półroczu 2005 wykonano blisko 6,5 mln wypełnień dentystycznych), zastąpienie wypełnień amalgamatowych przez wypełnienia nie zawierające rtęci należy ocenić jako możliwe do realizacji i zalecane. Wyroby medyczne zawierające rtęć winny być systematycznie wycofywane z rynku wyrobów medycznych z okresem przejściowym 4 – 5 lat.

2.7. Stopy lutownicze

Stopy lutownicze służą do trwałego łączenia elementów metalowych na przykład podczas wytwarzania mostów, protez częściowych z klamrami, łuków ortodontycznych itp. W stomatologii stosuje się technologię lutowania twardego, przeprowadzanego przy temperaturze ponad 400^0C. Skład chemiczny lutu (lutowia) zależy od rodzaju lutowanych materiałów. Podstawowe rodzaje lutów stosowanych do celów stomatologicznych to stopy złota i srebra do lutowania stopów z metali szlachetnych oraz stopy kobaltu i niklu do lutowania stopów z metali nieszlachetnych (tab. 2.28). Stosowane są również luty zawierające metale szlachetne do lutowania stopów kobaltu bądź niklu (tab. 2.29).

Właściwości wymagane od materiałów do lutowania to:

- ✓ temperatura likwidus niższa niż solidus materiału lutowanego,
- ✓ dobra zwilżalność i płynność,
- ✓ odporność na korozję.

Technologia lutowania wymaga uprzedniego oczyszczenia powierzchni z zanieczyszczeń i tlenków metodą piaskowania, najczęściej proszkiem tlenku aluminium. Następnie nakłada się topnik i podgrzewa element do temperatury topnienia lutu palnikiem, w piecu lub laserowo (rys.18). Po uzyskaniu właściwej temperatury nakłada się lut. Jako topniki stosuje się głównie boraks do lutowania stopów złota oraz związki boru, fluorki i chlorki do stopów nieszlachetnych.

Tablica 2.28. Wybrane gatunki drutów do lutowania z zastosowaniem nagrzewania laserowego firmy Bego wg katalogu dystrybutora [66]

Gatunek	Skład [% mas.]
Wiroweld (CoCrMo, bez C)	Co 63,5, Cr 29, Mo 5,5, Si 1, Mn
Wiroweld (CoCrMo, bez C)	Co 63,5, Cr 29, Mo 5,5, Si 1, Mn 1
Wiroweld NC (NiCrMo, bez C)	Ni 63,8, Cr 22,1, Mo 9,1, Nb 3, Si 1, Fe 1
Tytan, klasa 2 t	Ti 100
AuroLloyd® KF	Au 55, Ag 29,2, Pd 10, In 3,5, Zn 1,2, Sn 1, Ru
BegoCer® G	Au 51,5, Pd 38,4, In 8,7, Ga 1,3, - Ru
BegoLloyd® LFC	Au 62,8, Ag 25, Pd 5,7, Pt 3, Zn 2,2, In 1,2, - Ru
BegoLloyd® PF	Au 62,5, Ag 22, Cu 9,1, Pt 4,3, Zn 1,9, - Ir
BegoPal® 300	Pd 75,4, In 6,3, Ag 6,2, Ga 6 Ru
Bio PlatinLloyd®	Au 75,1, Ag 14,8, Pt 7,8, Zn 1,8, Rh, Mn, Mg
Bio Pontostar®	Au 87, Pt 10,6, Zn 1,5, IN, Rh, Mn, Ta
Bio Pontostar® XL	Au 86, Pt 11,5, Zn 1,6, Fe, Rh, - In
Bio Semador® H	Au 87, Pt 10,6, Zn 1,5, In, Rh, Mn - Ta
InLloyd® 100	Au 78,1, Ag 15,5, Pt 3,9, Zn 2,4 - Ir
PlatinLloyd® 100	Au 72, Ag 13,7, Cu 9,8, Pt 3,5, Zn - Ir
PlatinLloyd® KF	Au 72,8, Ag 16,1, Pd 5,7, Zn 3, Pt 2, Mn, - Rh
PlatinLloyd® M	Au 70, Ag 11,7, Cu 10, Pt 5, Zn 1,9, Pd - In - Re
PontoLloyd® G	Au 84,1, Pt 8,3, Pd 4,8, In 2, 7 - Ta
PontoLloyd® P	Au 77,5, Pt 9,9, Pd 8,9, In 1,4, Ag 1 Sn, Fe, Cu - Ir
Pontorex® G	Au 70, Ag 13,2, Pt 9,4, Cu 3, Zn 2, In 1,9, Rh - Ir
PontoStar® G	Au 85,6, Pt 11,4, In 2,3, Fe - Rh

Tablica 2.29. Zastosowanie i właściwości niektórych stopów do lutowania twardego [57,66]

Gatunek	Skład chemiczny [% mas.]	Temperatura	Zastosowanie
WG I	Au 65, Pd 15, Ag 8,5, Cu 7, Zn 1,7, In 1,5, Sn 1,3	topienia 985-1005^{0}C pracy 1020^{0}C	do stopów chromowo-kobaltowych i chromowo-niklowych, nie nadaje się do napalania ceramiki
WG II	Au 75, Ni 14, Cu 10, In 1	topienia 890-920^{0}C pracy 930^{0}C	do stopów chromowo-kobaltowych na protezy szkieletowe
WGL	Au 65, Zn 13,9, Ag 13, Ni 6, Cu 2, In	topienia 730-770^{0}C pracy 860^{0}C	do lutowania piecowego stopów chromowo-kobaltowych i stopów chromowo-niklowych po napaleniu na nich ceramiki
Lot Uni 1	Au56, Ag 36 Zn8	topnienia 790-850^{0}C pracy 850^{0}C	do stopów złota i palladu, również do napalania ceramiki
Lot Norm 1	Au76,Pt2,9, Ag10, Cu6, Zn5	topnienia 840-870^{0}C pracy 880^{0}C	do stopów złota i palladu, również do napalania ceramiki
Lot UW	Au72, Pt12,5, Ag4, Cu8,1, Zn2, In1,3	topnienia 1000-1070^{0}C pracy 1050^{0}C	do stopów złota i palladu, również do napalania ceramiki
Kobalt - Chrom – Lot	Co 61, Cr 28,5, Mo 3,5, Si 4, Fe, B, C	topienia 1100-1150^{0}C pracy 1180^{0}C	do wszystkich stopów chromowo-kobaltowych na protezy szkieletowe
Wiron® - Lot	Ni 66, Cr 19, Mo 5,5, Fe 5, Si 3,5, B	topienia 1020-1150^{0}C pracy 1165^{0}C	do wszystkich stopów chromowo-niklowych
Wironbond® - Lot	Co 60,5, Cr 28,5, Si 4,5, Mo 3, Fe, B, C	topienia 1100-1150^{0}C pracy 1180^{0}C	do stopów chromowo-kobaltowych

a)  b) 

Rys. 18. Przyrządy do lutowania: Multiplex mikro - płomieniowy palnik na propan/tlen do lutowania i topienia (a), LaserStar T plus - urządzenie do spawania laserowego (b) firmy Bego [66]

Topniki dobiera się w zależności od rodzaju materiału spajanego, temperatury aktywności topnika i temperatury lutowania. Istotny wpływ na dobór topnika może mieć także skłonność do wywoływania korozji. Topniki nanosi się w postaci pasty, proszku lub cieczy.

Ze względu na wysoką temperaturę topnienia lutów twardych proces jest trudniejszy technologicznie niż lutowanie miękkie, materiały do lutowania są droższe ale otrzymuje się połączenia o znacznie wyższej wytrzymałości.

3. WPŁYW OBRÓBKI POWIERZCHNIOWEJ NA WŁAŚCIWOŚCI IMPLANTÓW METALOWYCH

Sposób przygotowania metalowej powierzchni biomateriału odgrywa bardzo istotną rolę w powodzeniu zabiegu na etapie wgajania i długotrwałego użytkowania. W kontakcie elementu metalowego z tkanką żywą odgrywa rolę oddziaływanie wzajemne tkanki i płynów ustrojowych z powierzchnią biomateriału. Stosując biomateriały metalowe do łączenia z ceramiką istotne jest z kolei wzajemne połączenie tych dwóch materiałów, uwarunkowane między innymi stanem przygotowania powierzchni.

3.1. Wpływ implantacji na reakcje tkankowe

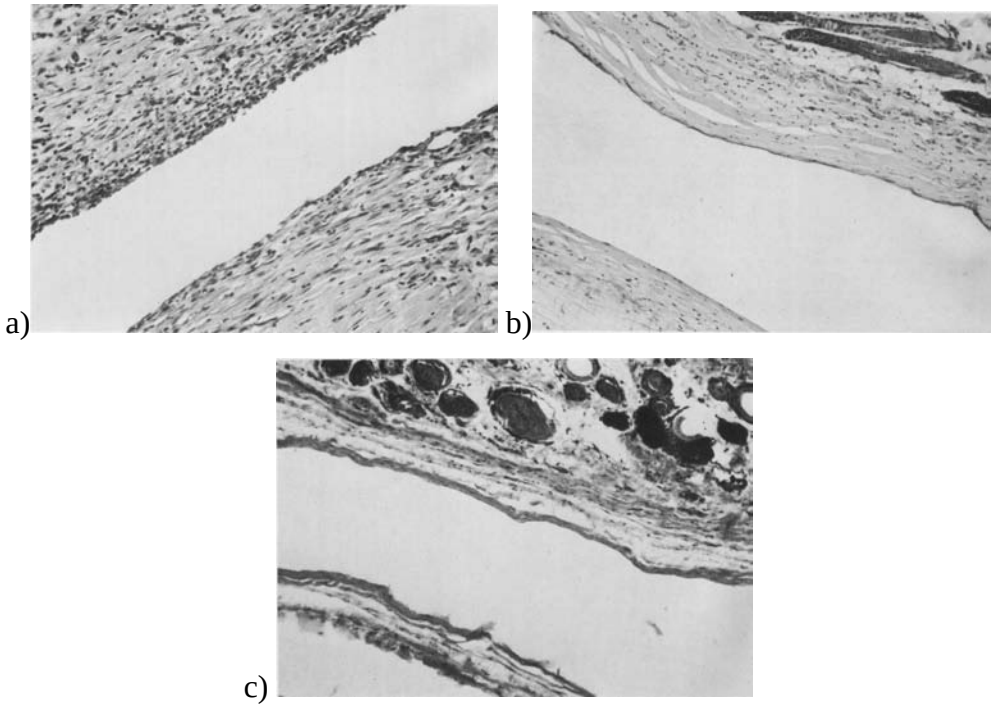
Odpowiedź organizmu na implant zależy w znacznym stopniu od miejsca implantacji. Bez względu na to, czy implantacji dokonano w tkankę miękką, kość, czy w kontakcie z krwią, organizm i dana tkanka reagują na biomateriał jak na ciało obce. Proces gojenia uwarunkowany jest w znacznej mierze charakterystyką materiału, opisywaną jako biozgodność. Z drugiej strony termin osteointegracja opisuje zdolność tkanki macierzystej do tworzenia połączenia z powierzchnią implantu bez interwencji warstwy tkanki łącznej otorbiającej ciało obce [31].

Jeśli implantuje się materiał do tkanki żywej, pojawia się łańcuch reakcji pomiędzy materiałem i tkanką macierzystą, nazywany reakcją zapalną. Zapalenie wywołane jest urazem mechanicznym, termicznym, reakcjami immunologicznymi, działaniem toksycznym i ewentualnie zakażeniem drobnoustrojami [16]. Stan zapalny przebiega w dwóch fazach – fazie ostrej i fazie przewlekłej. Pierwszy krok stanu zapalnego to oddziaływanie białek i płytek krwi z płynu ustrojowego z powierzchnią biomateriału.

Faza pierwsza (ostra) to odpowiedź tkankowa, która pojawia się bezpośrednio w trakcie implantacji. Podczas tej fazy leczenia, początkowe biologiczne przetwarzanie białek i osadzanie się warstwy molekularnej na powierzchni implantu następuje poprzez dołączanie komórek, migrację i różnicowanie. W konsekwencji adsorpcja białka na powierzchni biomateriału jest najważniejszym wskaźnikiem w jego projektowaniu. Poznanie charakterystyki materiału implantowanego jest bardzo ważne ze względu na wpływ na początkowe stadium tworzenia się tkanki macierzystej w kontakcie z implantem. Charakterystyka ta obejmuje wybór materiału oraz właściwości fizyczne i chemiczne powierzchni implantu. Dlatego prowadzona jest bardzo duża ilość badań fizykochemicznych i biochemicznych podstawowych i aplikacyjnych pod kątem adsorpcji białka na powierzchni materiałów [67,68].

Po fazie ostrej (zazwyczaj kilkugodzinnej) następuje wyhamowywanie procesów zapalenia i rozpoczyna się proces regeneracji tkanek lub zastępowania ich tkanką łączną. Jeśli brak bezpośredniego kontaktu implantu z tkanką macierzystą lub wystąpi rozległe zniszczenie zapalne tkanki w okolicy implantu, wytwarza się

tkanka ziarninowa, szybciej przerastająca fibroblastami, co prowadzi do otoczenia implantu torebką tkanki łącznej (rys.19). W konsekwencji następuje „obudowanie" materiału, które oznacza rozwój tkanki łącznej bliznowatej wokół biomateriału, co jest szczególnie niekorzystne w przypadku wszczepów kostnych.



Rys. 19. Zmiany morfologiczne w tkankach zwierzęcych w wyniku implantacji podskórnej stopu kobaltu: nieswoista ziarnina zapalna po 28 dniach od implantacji (a), nieswoista ziarnina zapalna w okresie bliznowacenia po 3 miesiącach: zewnętrzna część torebki tkankowej w stanie szkliwienia, wewnętrzna z komórkami podobnymi do wyścielających torebki stawowe (b), ubogokomórkowa zeszkliwiona torebka łącznotkankowa po 6 miesiącach (c); barwienie hematoksyliną i eozyną [69]

W drugiej fazie, przewlekłej, następuje stopniowa regeneracja tkanek ale równocześnie może dochodzić do degradacji biomateriału pod wpływem środowiska organicznego lub korozji elektrochemicznej materiału metalicznego. Obecność cząstek materiału przechodzących do tkanek wokół wszczepu na skutek ścierania lub korozji prowadzi do uaktywnienia makrofagów i wystąpienia zapalenia przewlekłego. W przypadku implantów kostnych przewlekły proces zapalny prowadzi do resorpcji kości i w konsekwencji do obluzowania implantu. W prawidłowo przebiegającym wgajaniu początkowa odpowiedź tkankowa prowadzi do rozwoju komórek i dojrzewania matrycy pozakomórkowej i ostatecznie do osiągnięcia połączenia kości z materiałem implantowanym. Po zakończeniu początkowej fazy leczenia, zazwyczaj pomiędzy 3-6 miesiącem, połączenie kości

jest remodelowane w wyniku sił okluzji oddziałujących na implant. Całkowita bioodpowiedź, włączając remodelowanie kości podczas fazy użytkowania implantu, silnie zależy od charakterystyki obciążenia i rozkładu naprężeń w strefie połączenia oraz od stopnia pierwotnego oddziaływania wzajemnego powierzchni tkanka-implant. Sposób przygotowania powierzchni implantu ma więc istotne znaczenie w procesie wgajania. Obecność w środowisku żywych tkanek jonów agresywnych w stosunku do metali powoduje powstawanie związków chemicznych i kompleksów metali z białkami. Konieczne jest więc zabezpieczanie powierzchni implantów metalicznych przed korozją, najczęściej tlenkowymi warstwami pasywnymi lub innymi warstwami ceramicznymi, np. diamentopodobnymi. Z drugiej strony korzystne jest uzyskanie powierzchni, do której dobrze przylegają komórki osteoblastów, co można osiągnąć zwiększając obecność białek. Z licznych badań in vitro wynika, że najmniej korzystne jest polerowanie powierzchni metali, co jeszcze w latach osiemdziesiątych było standardową techniką [70], przyjętą głównie ze względu na odporność na korozję.

3.2. Obróbka powierzchni stopów metali do bezpośredniego kontaktu z tkankami

Powierzchnię odlewów metalicznych, szczególnie stopów złota stosowanych w protetyce stomatologicznej, poddaje się trawieniu i polerowaniu. Trawienie ma na celu usunięcie resztek masy osłaniającej, pochodzącej z procesu odlewania oraz warstwy tlenków. Jako roztworu trawiącego do stopów szlachetnych używa się na przykład gorącego 10% roztworu kwasu siarkowego [8,78]. Do polerowania stosuje się korund (Al_2O_3), tarcze gumowe lub, dla stopów nieszlachetnych, pasty polerskie diamentowe.

Przy stosowaniu stopów nieszlachetnych w ciągu ostatnich lat poszukiwane były różne sposoby chemicznej modyfikacji powierzchni poprawiającej biozgodność. We wszystkich dążono do:

- ✓ powstawania prawidłowych komórek i indukowania swoistej odpowiedzi biologicznej na powierzchni metalu,
- ✓ poprawy ilości i stabilności bimolekularnej,
- ✓ otrzymania pożądanej reakcji tkankowej.

Zaobserwowano, że topografia na skalę makroskopową i mikroskopową może wpływać na różnicowanie osteoblastów i mineralizację – na chropowatościach, teksturze, porowatych warstwach wierzchnich. Stan powierzchni nie tylko wpływa na optymalizację oddziaływania tkanki z powierzchnią implantu podczas pierwszej fazy wgajania, ale również wpływa na ogólną odpowiedź tkanki kostnej w fazie drugiej (remodelowania). Dlatego wytwarza się powierzchnie z bruzdami, grzbietami, porowatościami prowadzącymi do wzrostu tkanki kostnej w stopniu wystarczającym do stabilizacji mechanicznej i zapobiegającym szkodliwym mikroruchom.

Przy stosowaniu stopów kobaltu i tytanu dominujące znaczenie ma stan powierzchni pokrywającej się warstewką tlenkową.

Dla stopów Co-Cr-Mo wykazano [71] ponadto, że poziom aktywności biologicznej zależy od metody silanizacji (krzemianowania) powierzchni oraz od rodzaju uzyskanej warstwy (multi- lub monowarstwy).

Wyniki badań na tytanie i stopie tytanu wskazują, że stabilny tlenek tytanu dostarcza właściwej powierzchni do integracji biologicznej [72]. Obserwowane nieznaczne różnice w morfologii warstw przypisywane były raczej różnicom w topografii powierzchni i mikroteksturze niż różnicom chemicznym pomiędzy tlenkami na powierzchniach tytanu i stopu. Tlenek na stopie Ti jest grubszy przy standardowym przygotowaniu powierzchni (polerowanie, mycie i pasywacja chemiczna) niż na czystym tytanie, ale ogólna topografia, skład chemiczny, włączając obecność i stężenie zanieczyszczeń oraz energia powierzchniowa są identyczne dla obu materiałów [31]. Badania in vitro wykazały, że naturalnie czyste tlenki na tych materiałach aktywizują znacząco dołączanie komórek osteoblastów i migrację oraz dostarczają właściwej powierzchni do zachodzenia procesu mineralizacji in vitro [73].

Tlenek tytanu w postaci amorficznego żelu sprzyja bioaktywności poprzez aktywację narastania hydroksyapatytu, gdy powierzchnia jest zanurzona w roztworze fizjologicznym o odpowiednim stężeniu jonów. Powoduje to przyspieszenie połączenia stopu i kości. Najskuteczniejsza pod tym względem jest obróbka roztworem 0,1M HCl z nadtlenkiem wodoru (H_2O_2). Obróbka cieplna takiej warstwy przy temperaturze powyżej 300^0C powoduje przejście ze struktury amorficznej w krystaliczną (do 600^0C tworzy się anataz a powyżej 700^0C rutyl). Zdecydowanie wyższą bioaktywnością cechuje się struktura anatazu. Podobnie, obróbka stopów tytanu w wodnym 5-10 M roztworze NaOH lub KOH i następnie poddanie obróbce cieplnej przy 500-800°C, powoduje uzyskanie cienkiej warstwy TiO_2, która może sprzyjać tworzeniu gęstej, podobnej do apatytu warstwy, jeśli umieści się stop w środowisku fizjologicznym [74]. Prawdopodobnym mechanizmem w obu tych metodach jest to, że tworzenie apatytu jest indukowane przez uwodniony TiO_2, który tworzy się poprzez wymianę jonów zasadowych z warstwy tlenku z jonami hydronowymi z roztworu fizjologicznego [75] według reakcji:

$$TiO_2 + NaOH \rightarrow HTiO_3^- + Na^+ \quad (3)$$

Proces ten można przedstawić poprzez kolejno zachodzące następujące reakcje:

$$Ti + 3OH^- \rightarrow Ti(OH)_3^+ + 4e^- \quad (4)$$

$$Ti(OH)_3^+ + e^- \rightarrow TiO_2 \cdot H_2O + \tfrac{1}{2} H_2\uparrow \quad (5)$$

$$Ti(OH)_3^+ + OH^- \leftrightarrow Ti(OH)_4 \quad (6)$$

$$TiO_2 \cdot H_2O + OH^- \leftrightarrow HTiO_3^- \cdot nH_2O \quad (7)$$

Podobne rezultaty uzyskiwano stosując implantację jonów Ca^{2+} [76]. Połączenie nadtlenku wodoru (H_2O_2) z fosforanem buforowanym solą metalu [77] ułatwia połączenie jonów fosforanowych z tworzącym się apatytem, co zwiększa

osteointegrację tytanu. Właściwe przygotowanie powierzchni metalu stanowi nadal pewien problem w tych i innych metodach aktywowania.

Znaczną uwagę w badaniach skupia się na właściwościach tlenku pokrywającego powierzchnię implantu, zależnych od jej obróbki. Szczególnie ważna jest sterylizacja, która wpływa nie tylko na utlenianie ale także na reakcję biologiczną in vitro i in vivo. Analiza powierzchni międzyfazowej i określenie energii powierzchniowej wyraźnie wykazuje, że para wodna w autoklawie wpływa szczególnie niszcząco na utlenioną powierzchnię tytanu. W zależności od czystości wody w autoklawie obserwuje się zanieczyszczenia tlenku skorelowane ze słabszą odpowiedzią na poziomie komórkowym i tkankowym. Rola wielokrotnej sterylizacji w praktycznym wykorzystaniu implantów jest także szczegółowo badana. Wiele implantów, w szczególności płytki kostne są przepakowywane jeśli zestaw nie jest zużyty. Jednakże stwierdzono, że takie postępowanie jest nieprawidłowe i w zależności od metody sterylizacji może wpływać niekorzystnie na poziom biozgodności powierzchni. Badania in vitro pozwoliły stwierdzić niekorzystny wpływ wielokrotnej sterylizacji parą wodną oraz tlenkiem etylenu na integrację morfologiczną i komórkową. Jednakże wpływ tych obróbek na odległą reakcję biologiczną w sytuacji in vivo wymaga szczegółowego wyjaśnienia [78,79].

Inne częściej obecnie wprowadzane techniki, takie jak czyszczenie plazmą argonową wysokiej częstości, mogą stanowić alternatywne metody oczyszczania powierzchni utlenionych. Liczne badania wykazały, że obróbka plazmowa prowadzi do uzyskania powierzchni wolnej od zanieczyszczeń i o dobrej zwilżalności, ale uzyskana wysoka energia powierzchniowa nie sprzyja przyłączaniu i wzrostowi komórek [78,80]. Efekt biologiczny na granicy kość – implant w badaniach in vivo otrzymywano podobny jak dla sterylizacji gorącą parą wodną. Inne wprowadzane techniki czyszczenia powierzchni implantów to naświetlanie ultrafioletem oraz promieniowaniem gamma. Ostatnia technika szczególnie kwalifikuje się do czyszczenia metalicznych implantów stomatologicznych. Obie te metody sterylizacji powodują powstawanie relatywnie czystej cienkiej warstwy tlenkowej o wysokiej zdolności przyłączania komórek i braku reakcji zapalnych w testach długookresowych in vivo.

3.3. Obróbka powierzchni biomateriałów do połączeń metal-ceramika

Do wytwarzania połączeń metalowo-ceramicznych powierzchnię metalu przygotowuje się tak, by uzyskać pożądaną grubość warstwy tlenkowej w procesie utleniania wysokotemperaturowego lub stosuje się dodatkowe ceramiczne warstwy pośrednie.

W standardowej procedurze dla stopów szlachetnych stosuje się czyszczenie wstępne metodą ultradźwiękową, następnie czyszczenie strumieniowe (piaskowanie korundem) i ewentualne szlifowanie frezami, z wyłączeniem narzędzi diamentowych, w celu uzyskania właściwego kształtu, wymiaru i stanu powierzchni odlewu [7]. Kolejnym etapem jest wytrawianie kwasem fluorowodorowym (przez

około 15 min.) a następnie intensywne płukanie. Po właściwym oczyszczeniu odlew poddaje się utlenianiu przy wysokiej temperaturze (tab. 2.17÷2.19, 2.22, 2.24), często przy obniżonym ciśnieniu (w szczególności stopy złota i palladu). Podczas wyżarzania (oksydacji) na powierzchni powstaje warstwa tlenków o kontrolowanej grubości i jakości. Ponadto zachodzi częściowe odgazowanie metalu. Jeśli warstwa tlenkowa nie jest równomiernie zabarwiona świadczy to o zanieczyszczeniach lub porowatości powierzchni metalu. Konieczne jest wtedy powtórzenie procesu piaskowania odlewu. Jeśli warstwa utleniona jest zbyt ciemna, można zastosować wytrawianie kwasem fluorowodorowym.

Obróbka mechaniczna i chemiczna tytanu do połączenia z ceramiką to czyszczenie strumieniowe (piaskowanie) i trawienie. Do strumieniowego oczyszczania, podobnie jak dla stopów metali szlachetnych, stosuje się korund (Al_2O_3) i strumień powietrza o ciśnieniu rzędu 0,2 – 0,3 MPa [81]. Wielkość ziaren proszku ma wpływ na uzyskaną chropowatość, a więc i na przyczepność ceramiki [82,83]. Już wcześniej zaobserwowano [84], że duże ziarno o średnicy rzędu 250 μm podwyższa adhezję w porównaniu do stosowania ziarna drobnego, rzędu 50 μm. Tłumaczy się to możliwością adsorbowania bardzo drobnych ziaren tlenku aluminium na powierzchni tytanu. Takie zanieczyszczenia osłabiające połączenie tytanu z ceramiką obserwowano po procesie strumieniowego czyszczenia [82], co powodowało konieczność dodatkowego trawienia powierzchni przed wytwarzaniem warstwy ceramicznej.

Trawienie chemiczne ma na celu oczyszczenie powierzchni ale równocześnie powoduje zmianę chropowatości. Wstępne trawienie tytanu i jego stopów przeprowadza się najczęściej w wodnym roztworze mieszaniny 10-30% kwasu azotowego i 1-3% kwasu fluorowodorowego. Kwas HF powoduje szybką reakcję z TiO_2, w której tworzy się rozpuszczalny fluorek tytanu oraz wodór. Ponieważ wodór może powodować kruchość wodorową powierzchni tytanu, dlatego stosuje się roztwór HF z HNO_3 w proporcji 1:10, który powoduje zdecydowane zmniejszenie stężenia wolnego wodoru [78]. Dobre efekty oczyszczania powierzchni tytanu uzyskuje się również trawieniem HCl, który dobrze rozpuszcza sole tytanu bez uszkadzania powierzchni metalu. Trawienie kwasami powoduje, że na powierzchni tytanu obecna jest warstewka tlenkowa z przewagą TiO_2 o grubości poniżej 10 nm.

Stosowanie kwasu chlorowodorowego powoduje wzrost wytrzymałości połączenia głównie poprzez zmianę chropowatości [83]. Badania wpływ kwasu siarkowego i nadtlenku wodoru na wytrzymałość połączenia tytan-ceramika wykazały, że wprawdzie zastosowanie nadtlenku wodoru zwiększyło chropowatość powierzchni ale spowodowało obniżenie wytrzymałości połączenia. Tak więc chropowatość nie jest jedynym parametrem decydującym o trwałości połączenia.

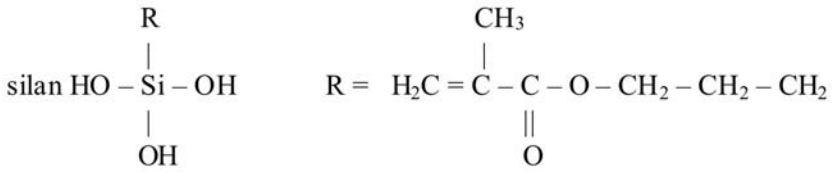
W celu uzyskania właściwej powierzchni ceramiki (do łączenia z metalem poprzez żywicę kompozytową, na przykład przy wytwarzaniu protez częściowych) stosuje się szereg metod jej wstępnego przygotowania. Są to zabiegi mechaniczne, chemiczne, chemiczno-mechaniczne [85]. Zabiegi mechaniczne to: szlifowanie

drobnym ziarnem diamentowym o średnicy ziaren średnio 30 μm, podczas którego uzyskuje się chropowatość około 9,3 μm oraz czyszczenie strumieniowe korundem o ziarnistości maksymalnej 50 μm, uzyskując chropowatość 9,7 μm.

Obróbka mechaniczna z uzyskiwaniem wysokiej chropowatości może powodować inicjację pęknięć i ich propagację w ceramice. Uszkodzeniu ulega wtedy połączenie ceramika-żywica kompozytowa.

Zabiegi chemiczne to trawienie 5% kwasem fluorowodorowym, z uzyskiwaną chropowatością rzędu 4,3 μm oraz silanizacja (Al_2O_3 + SiO_2 30 μm) z uzyskiwaną chropowatością 4,4 μm. Kwas fluorowodorowy (HF) oraz słabo zakwaszony fosforanem fluorek ułatwiają połączenie mikromechaniczne z tym, że zaobserwowano szkodliwe oddziaływanie HF na tkankę miękką. Jednakże w wielu badaniach potwierdzono skuteczność tych związków w podwyższaniu wytrzymałości połączenia.

Silany (wzór 8) są hybrydowymi związkami organiczno-nieorganicznymi inicjującymi adhezję pomiędzy różnymi materiałami, na przykład ceramiką i polimerem. Posiadają one organiczną grupę funkcyjną zdolną do kopolimeryzacji. Mają także trzy grupy alkoksylowe (np. metoksy –OCH_3) zdolne do hydrolizy i reakcji z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi substratu nieorganicznego (np. krzemionki) [237].



(8)

Proces silanizacji stosowany jest do podwyższania adhezji pomiędzy biomateriałami lub pomiędzy powierzchnią biomateriału a tkanką [220,237-240]. Do procesu silanizacji przy wytwarzaniu protez stosuje się najczęściej system Rocatec [86,241], w którym łączy się czyszczenie strumieniowe przy użyciu Al_2O_3 modyfikowanego powierzchniowo SiO_2 z silanizacją związkami krzemoorganicznymi pod ciśnieniem 0,25 MPa. Proces realizowany jest w trzech etapach. Pierwszy etap to wstępne oczyszczanie powierzchni proszkiem Al_2O_3 o wielkości ziarna 110 μm. Drugi etap to ceramizacja, czyli częściowe pokrywanie powierzchni dwutlenkiem krzemu, przez zastosowanie specjalnie zmodyfikowanego materiału piaskującego (ziaren Al_2O_3 o wielkości 30 μm, powleczonych warstwą SiO_2). Podczas uderzenia ziarno tlenku aluminium przenosi swoje pokrycie poprzez reakcję kinetyczno-chemiczną na piaskowaną powierzchnię. W trzecim etapie stosuje się etanolowy roztwór silanu, który tworzy połączenia chemiczne z SiO_2 [86,241].

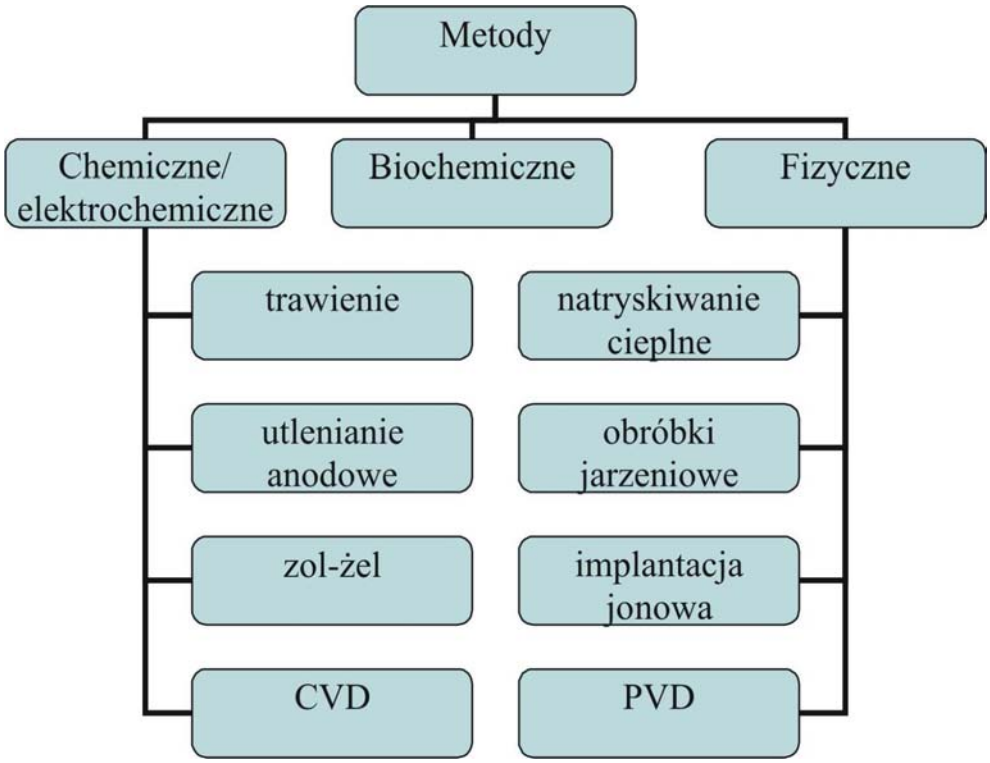
Celem podwyższenia trwałości połączenia metalu z niemetalem stosowane są ponadto różne dodatkowe środki wiążące (lepiszcza), wytwarzane jako dodatki do ceramiki stomatologicznej [80,83,87-93].

Przedstawione zabiegi przygotowują powierzchnie materiałów łączonych lub stykających się bezpośrednio z tkanką żywą, ale nie zawsze dają wystarczająco dobre efekty pod względem trwałości mechanicznej lub oddziaływań biomechanicznych i biochemicznych. Dlatego coraz szerzej bada się i wprowadza do praktyki medycznej różne modyfikacje warstwy wierzchniej w oparciu o nowoczesne osiągnięcia inżynierii powierzchni.

4. METODY WYTWARZANIA WARSTW CERAMICZNYCH NA BIOMATERIAŁACH METALOWYCH

Warstwy ceramiczne stosuje się, jak wcześniej wspomniano, ze względu na zmianę właściwości powierzchni do kontaktu z tkanką żywą oraz ze względu na uzyskanie trwalszego połączenia metalu z ceramiką stomatologiczną. Oczywistym jest więc, że stosowane techniki wykonywania warstw zależą od ich rodzaju i przeznaczenia.

Ogólnie metody wytwarzania można podzielić na chemiczne (lub elektrochemiczne), biochemiczne i fizyczne (rys. 20).



Rys.20. Najczęściej stosowane metody modyfikacji powierzchni biomateriałów metalowych

Do metod chemicznych należą:

- ✓ trawienie chemiczne w roztworach kwasów, w wyniku którego uzyskuje się warstwę tlenkową grubości <10 nm wolną od zanieczyszczeń;
- ✓ obróbka w roztworach alkalicznych, w odniesieniu do tytanu jest to głównie wodorotlenek sodu; otrzymuje się żelową warstwę tytanianu sodu

o grubości rzędu 1μm, która podwyższa bioaktywność i biozgodność w kontakcie z kością;
- ✓ utlenianie nadtlenkiem wodoru, które prowadzi do wytworzenia struktury dwuwarstwowej - wewnętrznej zwartej i zewnętrznej porowatej, o grubościach ~5 nm, o zwiększonej biozgodności i bioaktywności;
- ✓ metoda zol – żel (*sol – gel*);
- ✓ metody chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD – *chemical vapour deposition*);

Metody elektrochemiczne to:
- ✓ utlenianie anodowe (*anodic oxidation*), pozwalające na uzyskanie tlenku o grubości od ~10 nm do ~40 μm o specyficznej topografii powierzchni, bardzo dobrej odporności na korozję, biozgodności i bioaktywności;
- ✓ metoda osadzania elektroforetycznego (EPD – *electrophoretic deposition)*

Metody fizyczne częściej stosowane w technice medycznej to:
- ✓ natryskiwanie cieplne, w tym głównie natryskiwanie plazmowe (PS – *plasma spraying)*;
- ✓ obróbki jarzeniowe (*glow discharge plasma treatment);*
- ✓ metody fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD – *physical vapour deposition)*;
- ✓ implantacja jonowa (*ion implantation*).

4.1. Metoda zol – żel

Metoda zol-żel polega na wytwarzaniu warstwy żelu z zolu. Zol to koloidalna zawiesina małych, rzędu 1-1000 nm cząstek fazy stałej rozproszonej w fazie ciekłej. Żel jest substancją zawierającą ciągły szkielet z fazy stałej, w którym zawarta jest ciągła faza ciekła. Proces tworzenia żelu przebiega w pięciu etapach:

- ✓ hydrolizy i polikondensacji,
- ✓ żelowania,
- ✓ starzenia,
- ✓ suszenia,
- ✓ zagęszczania i krystalizacji.

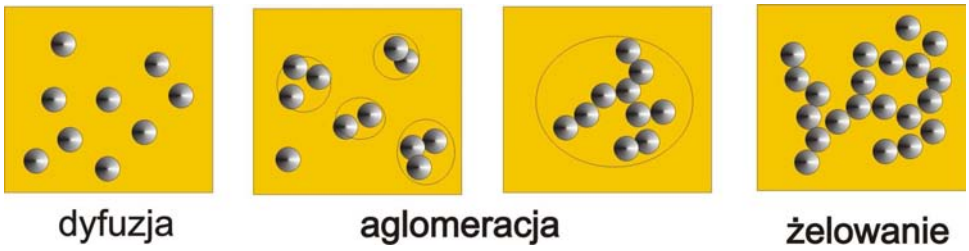
Prekursorami metaloorganicznymi do wytwarzania zoli są najczęściej alkoholany metali lub metaloidów. Zazwyczaj alkoholan jest rozpuszczany w alkoholu i poddawany hydrolizie w obecności wody. W procesie hydrolizy ligandy hydroksylowe podstawiają się w miejsce ligandów alkoholanowych według reakcji:

$$M(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO - M - (OR)_3 + ROH \quad (9)$$

gdzie: M – atom metalu lub metaloidu, R – rodnik alkilowy

Dwie częściowo uwodnione molekuły mogą łączyć się w reakcji kondensacji lub uwodniona molekuła może bezpośrednio reagować z molekułą alkoholanu.

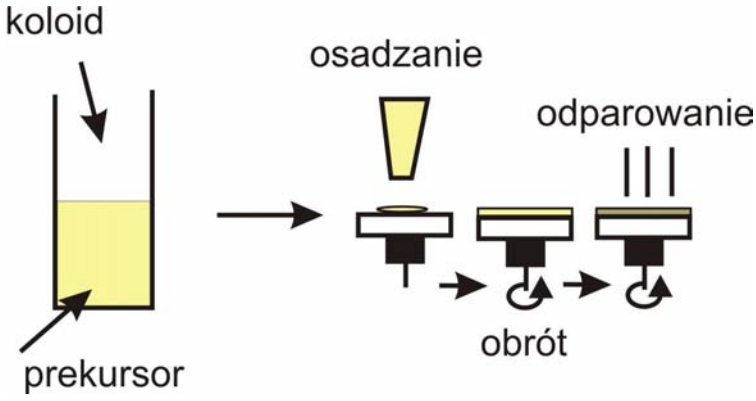
W obu przypadkach uwalniana jest mała molekuła wody lub alkoholu. Jeśli skupi się wystarczająco dużo aglomeratów M – O – M to uzyskuje się cząstki koloidalne (zol) tworzące trójwymiarową sieć. Gdy molekuła osiągnie wymiar makroskopowy rozciągając się w roztworze, to oznacza początek żelowania (rys.21).



Rys. 21. Schemat żelowania

Żelowanie może również następować przy gwałtownym odparowaniu rozpuszczalnika. Struktura i właściwości żelu zmieniają się w procesie starzenia (wygrzewania). Podczas starzenia następuje dalsza polikondensacja z rozpuszczaniem i ponownym wydzielaniem się monomerów lub oligomerów. W tym samym czasie następuje suszenie żelu z efektem skurczu. Z tego względu istotne jest kontrolowanie naprężeń i odkształceń żelu poprzez dobór właściwej prędkości suszenia. Większość żeli ma strukturę amorficzną ale są i takie, które krystalizują w czasie wygrzewania. Jeśli metoda ma na celu wytworzenie ceramiki o małej porowatości, temperatura wygrzewania musi odpowiadać temperaturze spiekania.

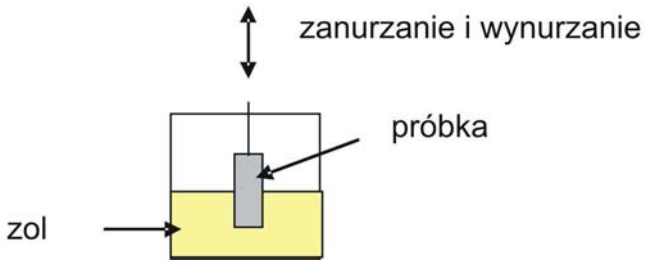
W celu otrzymania cienkiej warstwy żelu stosuje się technikę obracania lub wynurzania. W technice obracania warstwa tworzy się w następujących etapach: osadzanie, obrót w jedną stronę, obrót w stronę przeciwną, odparowanie (rys.22).



Rys. 22. Otrzymywanie warstwy żelu techniką obracania (schemat)

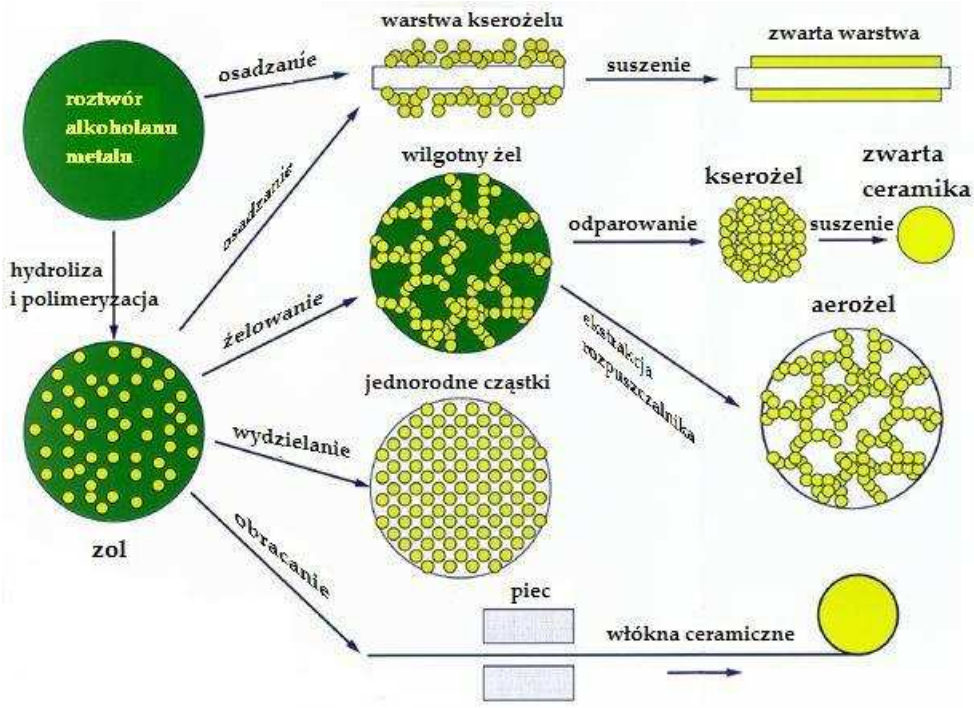
Częściej obecnie stosowana jest technika wynurzania ze stałą prędkością z roztworu zawierającego prekursor. Ściekanie grawitacyjne i odparowywanie rozpusz-

czalnika następujące równocześnie z reakcjami kondensacji powodują osadzanie cienkiej warstwy żelu na powierzchni zanurzanego materiału (rys. 23).



Rys. 23. Otrzymywanie warstwy żelu metodą wynurzania (schemat)

Oprócz cienkich warstw metodą zol-żel otrzymuje się również materiały ceramiczne lub szkliste w postaci nanoproszków, włókien, mikroporowatych membran, aerożeli o bardzo dużej porowatości, a także materiałów monolitycznych (rys. 24). W protetyce stomatologicznej najszerzej badane i wykorzystywane są materiały otrzymywane jako cienkie warstwy.

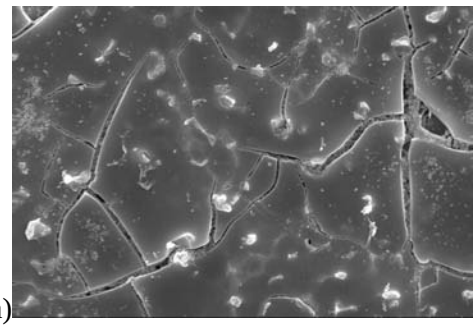
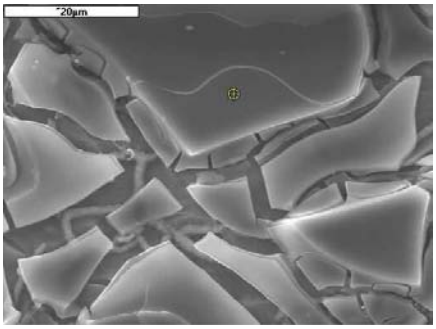


Rys. 24. Technologie i produkty otrzymywane metodą zol-żel [wg www.chemat.com]

Zalety metody zol-żel to:

- ✓ ściśle kontrolowany skład chemiczny warstw,
- ✓ w pełni kontrolowana mikrostruktura,
- ✓ możliwość wytwarzania warstw jedno lub wieloskładnikowych,
- ✓ kontrolowana grubość warstwy,
- ✓ niska temperatura procesu,
- ✓ proste oprzyrządowanie i niski koszt wytwarzania.

Wadami warstw otrzymywanych metodą zol-żel mogą być: porowatość oraz pęknięcia wynikające z kurczliwości żelu w procesie suszenia i wypalania (rys. 25).

a)  b) 

Rys.25. Pęknięcia w warstwie: a) SiO_2, b) SiO_2-TiO_2 ; podłoże tytanowe, metoda wynurzania [103,104]

Porowatość zmniejsza się ze wzrostem temperatury wypalania (spiekanie warstwy ceramicznej) natomiast stopień spękania i głębokość pęknięć kontroluje się parametrami procesu – szybkością wynurzania, ilością wynurzeń (grubością warstwy), temperaturą suszenia.

Badania nad ulepszeniem konwencjonalnej metody zol-żel w celu wyeliminowania niekorzystnych cech typowych dla niej skoncentrowane są na wytwarzaniu kompozytów nieorganiczno – nieorganicznych oraz kompozytów nieorganiczno-organicznych [105-110]. W kompozytach nieorganiczno – nieorganicznych rolę osnowy spełnia polimer nieorganiczny wytworzony z zolu, a dodawany do zolu składnik (lub składniki) w postaci proszku, ma za zadanie zmniejszyć porowatość i kurczliwość powłoki w procesach suszenia i wypalania. Pomiędzy składnikami zolu (żelu), cząsteczkami ceramicznymi oraz podłożem metalowym powstają silne wiązania kowalencyjne, co pozwala uzyskiwać powłoki o dobrej przyczepności, o grubości do 30 μm [111, 112] bez spękań. Ilość spękań można ograniczyć przez wielokrotne nanoszenie powłok i dodatku do żeli proszków ceramicznych o kontrolowanym stopniu aglomeracji. W ten sposób można otrzymać tzw. nanokompozyty, czyli kompozyty o wymiarach cząstek w zakresie 1÷100 nm [111, 113].

Metoda zol-żel znajduje obecnie zastosowanie przede wszystkim w ceramice tlenkowej. W zakresie ceramiki tlenkowej można otrzymywać powłoki wykorzystujące tlenki kilkunastu metali i niemetali. Na powłoki jednoskładnikowe

najczęściej używane są zole SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 i ZrO_2, na bazie których można sporządzić zole wieloskładnikowe [78,113]. Ponadto w zastosowaniach biomedycznych często wytwarza się warstwy zawierające fosforek wapnia (CaP) oraz hydroksyapatyt (HA). Dominującymi podłożami do wytwarzania warstw zolżel są tytan oraz stop Ti6Al4VELI. Częściej stosowane warstwy, w tym badane przez zespół pod kierunkiem autora, opisane zostaną w rozdz. 5.

4.2. Metody chemicznego osadzania z fazy gazowej

Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD – *chemical vapour deposition*) jest procesem wymagającym reakcji chemicznych pomiędzy fazą gazową a powierzchnią materiału, w wyniku których następuje osadzenie na niej nielotnych składników. Proces CVD przebiega w siedmiu kolejnych etapach przedstawionych schematycznie na rys. 26:

- ✓ przemieszczanie drogą konwekcji i dyfuzji składników reaktywnych do strefy reakcji;
- ✓ reakcje chemiczne w fazie gazowej wytwarzające nowe składniki i produkty uboczne;
- ✓ transport składników do powierzchni podłoża;
- ✓ adsorpcja fizyczna i chemiczna oraz dyfuzja składników na powierzchni podłoża;
- ✓ heterogeniczne reakcje katalizowane przez powierzchnię prowadzące do tworzenia warstwy;
- ✓ desorpcja lotnych produktów ubocznych po reakcji na powierzchni;
- ✓ konwekcyjny i dyfuzyjny transport produktów ubocznych reakcji z powrotem do strefy reakcji.

Proces CVD realizowany jest w kilku odmianach, związanych ze sposobem wspomagania, np. przy ciśnieniu atmosferycznym (APCVD), przy obniżonym ciśnieniu (LPCVD), ze wspomaganiem plazmowym (PECVD oraz PACVD), wspomaganiem laserowym (LECVD), z zastosowaniem częstotliwości mikrofalowych (MWCVD) lub częstotliwości radiowych (RFCVD) [115]. W zastosowaniach technicznych wytwarza się najczęściej: węglik i azotek tytanu (TiC, TiN), tlenek glinu (Al_2O_3), azotek krzemu (Si_3N_4), a także warstwy wieloskładnikowe i kompozytowe, np.: Ti(CN), Ti(OCN), TiC + TiN , TiC + Cr_7C_3. W zastosowaniach medycznych metodą CVD nakłada się najczęściej warstwy węglową diamentopodobną (DLC) oraz amorficzny węglik krzemu i węglik tytanu, w stomatologii nie mające dotychczas zastosowania [78,89].



Rys. 26. Schemat wzrostu warstwy w procesie CVD (wg [114])

4.3. Utlenianie anodowe

Utlenianie anodowe jest klasyczną obróbką stosowaną do zabezpieczania powierzchni aluminium przed korozją przez wytworzenie tlenku Al_2O_3.

Biomateriały kobaltowe i tytanowe stosowane w implantacji również ulegają utlenianiu anodowemu, pokrywając się tlenkową warstwą pasywną. Właściwość ta wykorzystywana jest do wytwarzania warstw o podwyższonej odporności na korozję w kontakcie z płynami ustrojowymi oraz warstw poprawiających połączenie metal-ceramika. Szczególnie intensywnie badane jest utlenianie anodowe tytanu i jego stopów.

Reakcje zachodzące w procesie elektrolizy można zapisać następująco:
na granicy Ti/tlenek Ti :

$$Ti \leftrightarrow Ti^{2+} + 2e^- \tag{10}$$

na granicy tlenek Ti/elektrolit:

$$2H_2O \leftrightarrow 2O^{2-} + 4H^+ \tag{11}$$

(jony tlenu reagują z Ti dając tlenek)

$$2H_2O \leftrightarrow O_2\ (gaz) + 4H^+ + 4e^- \tag{12}$$

(gazowy O_2 ulatnia się lub przywiera do powierzchni elektrody)
na obu powierzchniach:

$$Ti^{2+} + 2O^{2-} \leftrightarrow TiO_2 + 2e^- \tag{13}$$

Jony powstające w tych reakcjach przemieszczają się pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego tworząc warstewkę tlenku. Tlenek tytanu wytworzony w reakcji anodowej charakteryzuje się wysoką opornością w stosunku do elektrolitu i metalicznych części obwodu elektrycznego. Warstwa tlenkowa narasta tak długo, jak długo możliwy jest przepływ jonów przez tlenek. Tworzącym się tlenkiem o najwyższej stabilności jest TiO_2 o strukturze anatazu, rutylu lub amorficznej (w zależności od parametrów procesu). Anataz i rutyl to odmiany krystalograficzne tetragonalne dwutlenku tytanu, różniące się parametrami sieci oraz właściwościami fizyko-chemicznymi (tab. 4.1).

Tablica 4.1. Struktura i wybrane właściwości krystalicznego TiO_2 [68]

	Rutyl	Anataz
Sieć krystaliczna	tetragonalna	tetragonalna
Parametry sieci [nm]	a = 0,459 c = 0,296	a = 0,378 c = 0,951
Gęstość [Mg m^{-3}]	4,245	3,893
Stała dielektryczna	110	48

Jako elektrolity stosuje się głównie wodne roztwory kwasu siarkowego oraz kwasu ortofosforowego o różnych stężeniach i przy różnych parametrach procesu utleniania (gęstość prądu, napięcie) oraz wodne roztwory związków organicznych. Stosowane parametry procesu anodowania, głównie względnie wysokie napięcie (powyżej 140 V) powodują, że zachodzi dodatkowo elektroliza roztworu oraz pojawia się wyładowanie elektryczne przy powierzchni metalu. Taki proces utleniania nazywany jest elektrolitycznym utlenianiem plazmowym (PEO - *plasma electrolityc oxidation*), utlenianiem anodowym w warunkach wyładowania iskrowego (*anodic spark oxidation*) lub utlenianiem mikroplazmowym (*micro-arc oxidation)*. Przykładowe parametry utleniania anodowego zestawiono w tab. 4.2, wykorzystując dane literaturowe z kilku ostatnich lat. Wcześniejsze publikacje z tego zakresu badań zostały przedstawione między innymi w poz. [18,68,78].

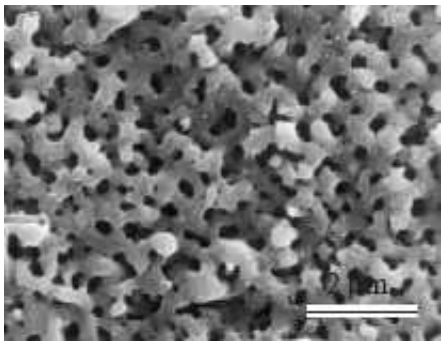
Trwałość warstwy tlenkowej i jej właściwości zależą od struktury, grubości i porowatości. Niskie napięcia tradycyjnego utleniania powodują tworzenie się struktury amorficznej o dobrej zwartości, wzrost napięcia powoduje powstawanie struktury krystalicznej anatazu, przy najwyższych napięciach lub w wyniku obróbki cieplnej przechodzącej w rutyl. W warstwę tlenkową wbudowują się ponadto składniki pochodzące z elektrolitu, na przykład siarka z kwasu siarkowego, fosfor z kwasu ortofosforowego, wapń z roztworów organicznych zawierających ten pierwiastek.

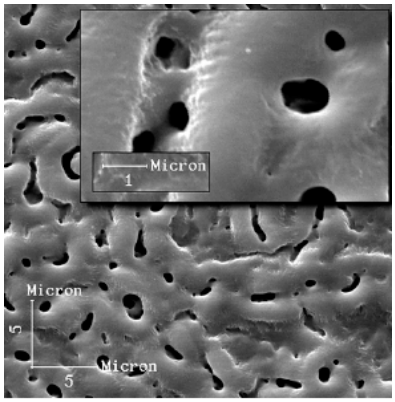
Tablica 4.2. Warunki utleniania anodowego tytanu i stopu Ti6Al4V

Materiał	Elektrolit	Parametry	Struktura	Źródło danych
Ti6Al4V	0,3 M H_3PO_4, 2 pH	10 mA/cm^2	Ti_2O_3	[94]
Ti	0,2 M H_3PO_4, 20^{0}C	7 mA/cm^2, do 350V	TiO_2	[95]
Ti	0,03 M glicerofosfat wapnia + 0,15 M octan wapnia, 20^{0}C	7 mA/cm^2, do 300V	TiO_2	[95]
Ti	1 M H_2SO_4	90-180 V	anataz przy 90 V anataz + rutyl przy 155V rutyl przy 180 V	[96]
Ti	1,4 M H_3PO_4	50-250 V	anataz	[97]
Ti	0,5 M H_2SO_4 1,0 M H_2SO_4	100 V i 150 V, 60 s	anataz + rutyl	[98]
Ti	1.5 M H_2SO_4+ 0.3 M H_3PO_4 + 0.3 M H_2O_2	180 V, 35 mA/cm^2	anataz + rutyl	[99]
Ti	1.5M H_2SO_4+0.3M H_3PO_4 1.5M H_2SO_4+0.6M H_3PO_4 1.5M H_2SO_4+0.9M H_3PO_4	180 V, 30 min.	anataz	[100]
Ti	0,02 M β-glicerofosfat wapnia + octan wapnia	400 V, 50 mA/cm^2, 1 h, o.c. 200^{0}C, 4 h	anataz + rutyl po o.c. anataz + $Ca_2Ti_2O_6$	[101]

Równocześnie zmienia się morfologia warstwy, rośnie porowatość wraz z pojawiającym się zjawiskiem iskrzenia. Proces utleniania z wyładowaniem iskrowym powoduje wytworzenie warstwy o znacznej chropowatości i charakterystycznej topografii z kraterami (rys. 27) [96,97]. Taka powierzchnia sprzyja tworzeniu się hydroksyapatytu w roztworze fizjologicznym [78,102].

Utlenianie anodowe stosowane jest głównie jako obróbka wykańczająca powierzchnię biomateriału do bezpośredniego kontaktu z tkanką.

a) 

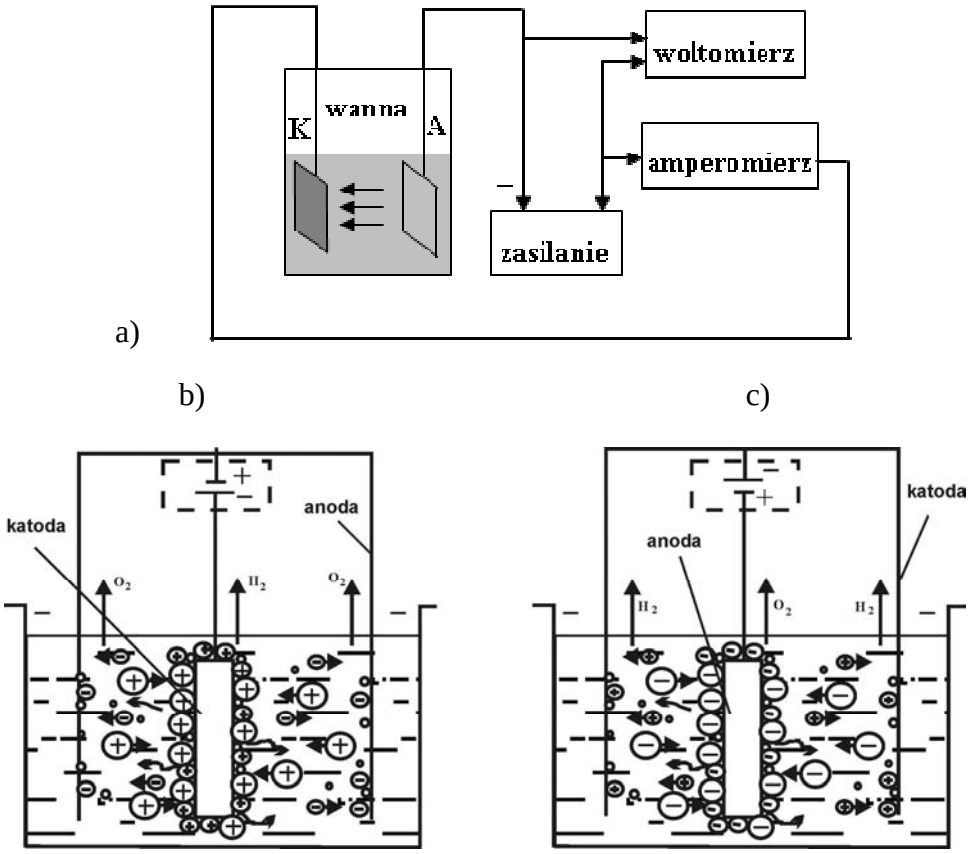
b) 

Rys.27. Mikrostruktura SEM powierzchni tytanu utlenianego anodowo w: a) 1 M H_2SO_4 , U = 155 V, t = 60 s [96], b) 1,4 M H_3PO_4, U = 200 V [97]

4.4. Metoda osadzania elektroforetycznego

Metoda osadzania elektroforetycznego (EPD – *electrophoretic deposition*) stosowana jest do wytwarzania warstw ceramicznych od lat 80-tych XX wieku. Jest procesem elektrochemicznym zachodzącym w środowisku koloidalnym, w którym naładowane cząstki proszku rozproszone lub stanowiące zawiesinę w fazie ciekłej są przyciągane i osadzane na przewodzącym podłożu o przeciwnym znaku w wyniku przyłożonego napięcia prądu stałego (rys. 28a). W zależności od znaku ładunku cząstek i podłoża stosowane są: kataforeza (podłoże jest katodą) (rys.28b) i anaforeza (podłoże jest anodą) (rys.28c). Do wytwarzania warstw ceramicznych stosowana jest kataforeza.

Główną siłą napędową przy osadzaniu elektroforetycznym jest ładunek cząstek i ich ruchliwość elektroforetyczna w rozpuszczalniku pod wpływem pola elektrycznego. Przy otrzymywaniu warstw na biomateriałach jako fazy ciekłej do sporządzania zawiesiny nie stosuje się wody, ponieważ wydzielające się przy elektrolizie wody gazy (wodór i tlen) mogą wpływać niekorzystnie na jakość osadzającej się warstwy.



Rys. 28. Metoda osadzania elektroforetycznego (EPD): schemat (a), kataforeza (b), anaforeza (c); H_2 i O_2 wydzielają się z roztworów wodnych

Proces osadzania zależy od dwóch grup czynników:

- ✓ charakteryzujących zawiesinę np. stopień podobieństwa ładunku cząstek do ładunku w układzie rozpuszczalnik-środek wiążący-środek dyspergujący, który wpływa na możliwość kontrolowania grubości warstwy;
- ✓ tych, które zależą od parametrów fizycznych procesu, np. właściwości elektryczne elektrod, stosunek napięcia do gęstości prądu, czas osadzania i in.

W czasie procesu na natężenie prądu składa się ładunek cząstek oraz ładunek wolnych jonów obecnych w zawiesinie co powoduje, że ilość osadzonych cząstek nie zależy w prosty sposób od natężenia prądu. W przypadku małej liczby wolnych jonów, na przykład ketonów w zawiesinie organicznej, ich wkład w natężenie prądu może być zaniedbany.

W procesie EPD nie zachodzą reakcje pomiędzy osadzanymi cząstkami a elektrodą, cząstki ceramiki nie tracą ładunku podczas osadzania, w związku z tym odwrócenie kierunku przepływu prądu może spowodować usunięcie warstwy [116, 117].

Zaletami procesu EPD są: szybkość otrzymywania warstwy, prostota urządzenia do elektroforezy, niewielkie ograniczenia co do kształtu podłoża, otrzymywanie warstw bezpiecznych dla środowiska, łatwość kontrolowania grubości i morfologii powstającej warstwy poprzez dobór czasu i potencjału procesu. W porównaniu do innych technik jest to metoda uniwersalna, łatwo przystosowywana do specyficznych zastosowań. W inżynierii biomedycznej stosowana jest do otrzymywania warstw SiO_2 oraz HA.

4.5. Metody natryskiwania cieplnego

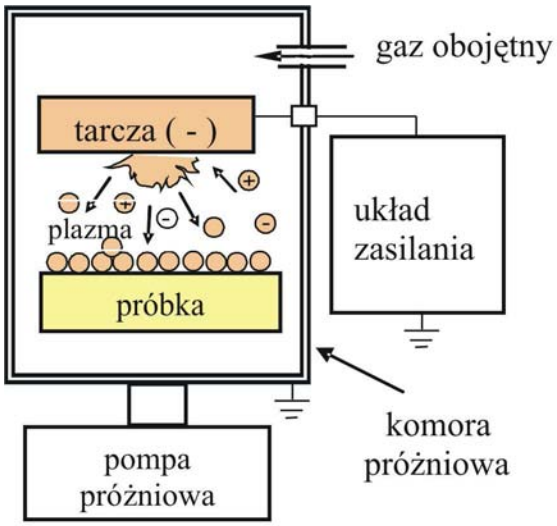
Natryskiwanie cieplne (*thermal spraying)* to proces, w czasie którego stopiony materiał w postaci kropel z dużą energią kinetyczną styka się z powierzchnią podłoża, na której ulega przyklejeniu i kondensacji. Powłoka tworzy się w sposób ciągły poprzez dostarczanie kropel cieczy zestalających się na powierzchni. Proces wymaga znacznej energii cieplnej, uzyskiwanej wysokotemperaturowym płomieniem lub strumieniem plazmy. W celu natryskiwania powłok ceramicznych stosuje się natryskiwanie plazmowe (*plasma spraying),* najczęściej przy obniżonym ciśnieniu (*vacuum plasma spraying)* [115,118].

Podstawowymi parametrami natryskiwania plazmowego są: rodzaj i ciśnienie gazów plazmowych, wydajność podawania proszku, odległość palnika od przedmiotu, prędkość przesuwu palnika. Jako gazy w palniku plazmowym stosowane są argon, hel, wodór i azot.

W metodzie próżniowego natryskiwania plazmowego cały proces przeprowadza się automatycznie w komorach o ciśnieniu obniżonym do kilku hektopaskali (rys. 29). Pozwala to na zmniejszenie strat cieplnych cząstek ceramiki roztopionych w strumieniu plazmy.

Otrzymywane powłoki są porowate i charakteryzują się niską wytrzymałością na zginanie. Połączenie pomiędzy podłożem a powłoką jest połączeniem mechanicznym adhezyjnym, co skutkuje małą wytrzymałością mechaniczną na granicy powłoka – podłoże, w szczególności, gdy podłoże różni się znacznie właściwościami fizykochemicznymi od powłoki natryskiwanej. Metoda ta jest jednak szeroko stosowana ze względu na dobrze opanowaną technologię.

W medycynie metoda natryskiwania plazmowego stosowana jest do wytwarzania porowatej warstwy tytanu na implantach bezcementowych, warstw ceramicznych tlenkowych np. Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2, warstw szkieł bioaktywnych np. CaO-SiO_2 oraz warstwy hydroksyapatytowej (HA).



Rys. 29. Schemat próżniowego natryskiwania plazmowego

Warstwy HA otrzymuje się także inną metodą zaliczaną do natryskiwania cieplnego – metodą wykorzystującą strumień gazów spalinowych o wysokiej prędkości (HVOF – *high velocity oxy-fuel spraying).* Jednym z rozwiązań technicznych prowadzących do osiągnięcia bardzo dużych prędkości natryskiwanego proszku jest zastosowanie wysokociśnieniowej komory spalania i wydłużonej, chłodzonej wodą dyszy. Paliwo (acetylen, propan, wodór itp.) wraz z tlenem spalane jest w komorze, wytworzona zostaje wysoka temperatura i duże ciśnienie. Gorące gazy wraz z proszkiem uchodzą z komory spalania przez dyszę. Proszek może być podawany osiowo pod wysokim ciśnieniem, lub wtryskiwany przez otwór w ścianie dyszy, gdzie ciśnienie jest mniejsze. Do skupienia wiązki natryskiwanego materiału wykorzystuje się sprężone powietrze, które jednocześnie chłodzi dyszę. Metoda jest szczególnie przydatna do wytwarzania warstw ceramicznych z materiałów trudnotopliwych.

4.6. Obróbki jarzeniowe

Obróbki jarzeniowe (*glow discharge plasma treatment)* należą do grupy technik plazmowych, w których wykorzystuje się plazmę nierównowagową, niskotemperaturową i nieizotermiczną, powstającą wskutek ciągłego pobierania energii z pola elektrycznego. W technikach jarzeniowych wykorzystuje się jeden z rodzajów wyładowania elektrycznego w gazie, zwany wyładowaniem jarzeniowym, zachodzący w gazach przy ciśnieniu 10^{-3}-10 hPa. Z uwagi na to, że wydałowaniu jarzeniowemu towarzyszy charakterystyczne świecenie gazu w pobliżu katody, tzw. poświata katodowa, technologie te zyskały nazwę jarzeniowych,

niekiedy zaś nazywane są plazmowymi lub jonowymi.

Proces obróbki w środowisku gazowym z wykorzystaniem zjawiska wydałowania jarzeniowego polega na tym, że przedmioty obrabiane (katoda) umieszcza się w komorze roboczej, przy czym ścianki tej komory, jak też odpowiednio skonstruowane ekrany stanowią anodę. Gaz reaktywny, np. mieszaninę wodoru i azotu w procesie azotowania jarzeniowego, lub mieszaninę par $TiCl_4 + H_2 + N_2$ w procesie wytwarzania warstw azotku tytanu, wprowadza się do komory roboczej przy ciśnieniu l - 13 hPa, w tzw. próżni dynamicznej, tj. przy ciągłym przepływie określonej mieszaniny gazowej przez komorę roboczą. Między katodą i anodą przykłada się różnicę potencjałów rzędu od 400 do 1800 V, w zależności od składu chemicznego mieszaniny gazowej. W tych warunkach utrzymywane jest anormalne wyładowanie jarzeniowe, charakteryzujące się wzrostem natężenia prądu ze wzrostem napięcia oraz występowaniem katodowego spadku potencjału, w którym zachodzą elementarne procesy decydujące o tworzeniu się warstwy powierzchniowej [68,78,115,118].

Zmiana napięcia wyładowania w zakresie do 1800 V wpływa na zmianę natężenia prądu i w efekcie na nagrzewanie obrabianego przedmiotu do żądanej temperatury obróbki. Przedmiot obrabiany ogrzewa się na skutek promieniowania od przykatodowych obszarów wyładowania i od bombardowania jonami gazu. Najważniejszym dla procesów w warunkach wyładowania jarzeniowego przy stałym polu elektrycznym jest obszar przykatodowy, charakteryzujący się największym natężeniem pola elektrycznego i spadkiem potencjału. Istniejące w tej strefie dodatnie jony przyspieszane w katodowym spadku potencjału uderzają w katodę, wybijając z niej elektrony. Te z kolei przyspieszane w polu elektrycznym w przeciwnym kierunku powodują dysocjację cząsteczek gazu i ich jonizację. W wyniku tych procesów zarówno na powierzchni katody jak i w jej otoczeniu w fazie gazowej powstawać mogą aktywne cząstki warunkujące tworzenie się warstwy powierzchniowej.

Rodzaj otrzymanych cząstek aktywnych zależy od składu mieszaniny gazowej, ciśnienia w komorze roboczej, napięcia, a także materiału katody (obrabianego detalu). Środowisko gazowe wpływa na kinetykę tworzenia się warstwy, jej strukturę, skład fazowy i właściwości.

Obróbkę jarzeniową stosuje się zarówno do podwyższania energii powierzchniowej oraz oczyszczania powierzchni biomateriałów jak i do wytwarzania warstw o określonym składzie chemicznym i fazowym. Obróbka jarzeniowa jest jedną z metod azotowania, węgloazotowania i tworzenia warstw hybrydowych, między innymi na tytanie i stopach tytanu. W przypadku obróbek jarzeniowych tytanu i jego stopów wytwarzane są warstwy o charakterze dyfuzyjnym, o strukturze nanokrystalicznej, biozgodne i aktywne biologicznie o jednorodnej grubości nawet na detalach o skomplikowanych kształtach [68,119,120].

4.7. Metody fizycznego osadzania z fazy gazowej

Metody oparte na procesie osadzania fizycznego z fazy gazowej (PVD – *physical vapour deposition*) prowadzą do krystalizacji par osadzanego materiału ze zjonizowanej plazmy na podłożu zimnym lub podgrzanym do temperatury nie wyższej niż 600°C. Wytworzona warstwa jest bardzo cienka i słabo związana (adhezyjnie) z podłożem.

Stosowanych jest szereg odmian metod PVD, różniących się sposobem otrzymywania par (odparowanie, sublimacja w wyładowaniu łukowym, rozpylanie jonowe), miejscem otrzymywania i jonizowania par materiału, sposobem nanoszenia par (naparowanie, napylanie, rozpylanie), istnieniem lub brakiem czynników intensyfikujących proces nanoszenia (gazy reaktywne, procesy aktywowane). W metodzie klasycznej rozpylania jonowego (SS) silnie zjonizowane pary metalu uzyskiwane są przez rozpylanie metalowej elektrody (tarczy) jonami gazu obojętnego. Najczęściej stosuje się ujemne spolaryzowanie tarczy i dodatnie spolaryzowanie pokrywanego przedmiotu.

W metodzie aktywowanego reaktywnego naparowywania (ARE) materiał topiony jest przy wykorzystaniu strumienia elektronów o dużej energii w atmosferze gazu reaktywnego. Powstające w procesie bombardowania topionego materiału elektrony rozproszone i wtórne wykorzystuje się do aktywacji reakcji tworzenia naparowywanego związku. Elektrony te wprowadzane są do strefy reakcji przy pomocy elektrody umieszczonej nad stopionym metalem i spolaryzowanej dodatnim napięciem około 100 V. Przyspieszone w tym obszarze elektrony w zderzeniach niesprężystych przekazują swoją energię cząstkom obojętnym powodując ich jonizację lub wzbudzenie. W powstałej w tych warunkach plazmie występuje duże prawdopodobieństwo zderzeń reaktywnych pomiędzy cząstkami topionego materiału i gazu reaktywnego [115,118].

W metodzie reaktywnego napylania jonowego (RIP) do jonizacji par stosuje się wyładowanie jarzeniowe z żarzoną katodą. Cząstki zjonizowane, powstałe w wyładowaniu jarzeniowym, przyspieszane są w kierunku podłoża przez przyłożenie napięcia 2000÷4000 V.

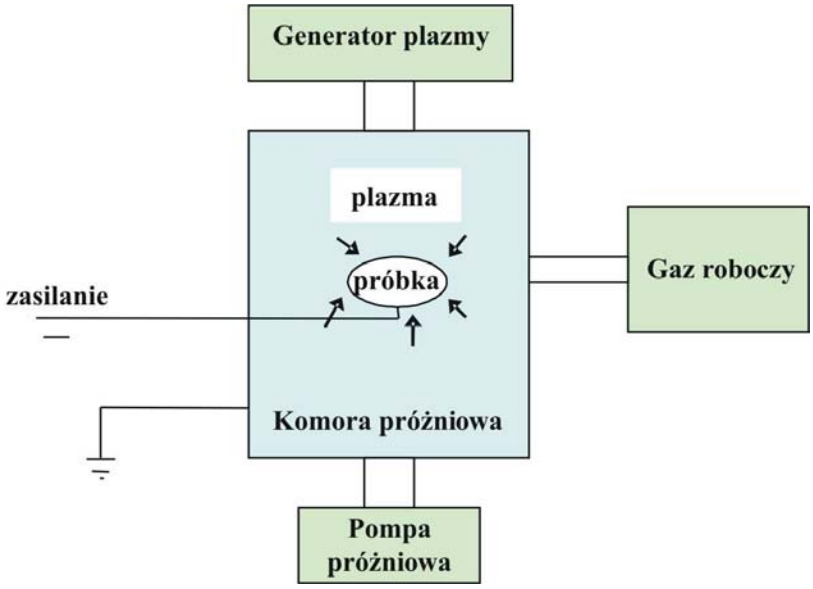
W metodzie naparowywania w wyładowaniu łukowym (RAIP) pary osadzanego materiału otrzymuje się w wyniku sublimacji w wyładowaniu łukowym pod obniżonym ciśnieniem. Zjonizowanie par następuje bezpośrednio w procesie parowania. W celu przyspieszenia zjonizowanych cząstek w kierunku podłoża stosuje się polaryzację podłoża ujemnym napięciem rzędu –150 V. Zamiast wyładowania łukowego można stosować impulsowe działo plazmowe.

Związki tworzące powłoki w procesie PVD są bardzo twarde, dość kruche, trudno topliwe, odporne na korozję i ścieranie. Konstytuowane są jako powłoki proste (np. TiN, TiC) lub złożone (stopowe – np. Ti(C,N), (Ti,W)C, wielofazowe – np. TiN/Ti_2N, kompozytowe – np. TiC/Al_2O_3, wielowarstwowe – np. TiC/Ti(C,N)/TiN, gradientowe – np. TiN/Ti(C,N)/TiC). Najczęściej wytwarzane są powłoki proste oraz złożone wielowarstwowe o 3 lub 4 warstwach.

4.8. Implantacja jonowa

Proces implantacji jonowej polega na wbijaniu jonów o bardzo dużej energii w powierzchnię materiału. W metodzie konwencjonalnej strumień jonów ze źródła jest przyspieszany i kolimowany w wiązkę liniową bombardującą powierzchnię roboczą. Ze względów technicznych metoda ta stosowana jest do niewielkich powierzchni o niezbyt złożonym profilu geometrycznym.

Do implantacji powierzchni elementów o skomplikowanym kształcie stosuje się metodę implantacji jonów ze wspomaganiem plazmą (PIII – *plasma immersion ion implantation)* (rys.30) [78,121].



Rys. 30. Schemat metody implantacji jonowej wspomaganej plazmą (PIII)

W wyniku implantacji jonowej otrzymuje się zmodyfikowaną warstwę wierzchnią lub cienką warstwę o innym składzie fazowym i właściwościach niż podłoże. Cienka warstwa wykazuje słabą adhezję do podłoża oraz wysoki poziom naprężeń, co może prowadzić do delaminacji. Warstwa zmodyfikowana, gradientowa, zawiera zazwyczaj wydzielenia faz międzymetalicznych powstających w wyniku reakcji składników podłoża z wbijanymi jonami. Podstawowym celem stosowania tej metody jest wytwarzanie warstwy wierzchniej o zdecydowanie podwyższonej odporności na ścieranie i na korozję, zarówno na implantach, jak i na narzędziach. W zastosowaniach medycznych istotne znaczenie ma ponadto wzrost biozgodności w stosunku do tkanki kostnej i krwi. Na tytanie i stopach tytanu wytwarza się tą metodą warstwy manometrycznej grubości zawierające TiO_2 w wyniku implantacji tlenem, TiN w wyniku implantacji azotem, $CaTiO_3$ w wyniku

implantacji wapniem [122,123], implantuje się również jony wapnia i fosforu celem zwiększenia aktywności biologicznej [124] oraz węgiel uzyskując TiC lub warstewkę diamentopodobną (DLC). Prowadzone są też próby implantowania sodu oraz fluoru [121,125,126].

4.9. Metody biochemiczne

Metody biochemiczne modyfikacji powierzchni biomateriałów wykorzystują zjawiska powierzchniowe do poprawy oddziaływania z tkanką żywą. Podstawowy cel to uzyskanie ultracienkiej warstewki biomimetycznej, zawierającej molekuły bioaktywne, która unieruchamia białka i peptydy oraz wpływa na czynniki wzrostu komórek. Wykorzystuje się przy jej tworzeniu siły van der Waalsa, siły elektrostatycznego przyciągania, siły hydrofobowe lub wiązania chemiczne.

W celu modyfikacji biomateriałów metalowych, w tym tytanowych, stosuje się szereg technik z grupy biochemicznych, np. silanizację, fotochemię, techniki wiążące białka, techniki samoorganizacji monowarstw i in.[72,78,79,238-243].

Wykorzystanie grup silanoorganicznych okazało się prostą i uniwersalną metodą zmiany takich właściwości powierzchni jak zwilżalność, adhezja i aktywność powierzchniowa. Cienką warstwę siloksanu można zsyntetyzować na powierzchni różnych biomateriałów niemetalowych, metalowych, ceramicznych. Na powierzchniach metali silanizację stosuje się celem podwyższenia adhezji połączenia metal-metal oraz metal-polimer, a także w celu zwiększenia biozgodności poprzez warstewkę biomolekularną [238-240,242,243]. Proces ten od strony technicznej został opisany w rozdz. 3.3.

Sczepienie biomolekuł z powierzchnią metalu, na przykład tytanu, uzyskuje się również w procesach fotochemicznych. Stosowane są dwie metody [78]. Pierwsza to synteza związków łączących grupy bioaktywne i fotoaktywne na powierzchni metalu. Druga to dwustopniowy proces, w którym najpierw poprzez wiązania atomowe dołączane są grupy fotoczułe a następnie na nich adsorbowane są biomolekuły, co aktywizuje niespecyficzne reakcje wiążące przy wykorzystaniu promieniowania UV lub ciepła.

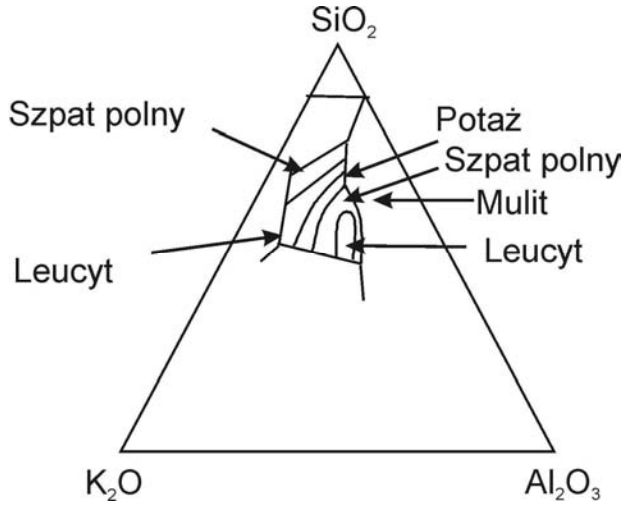
Wykorzystanie techniki samoorganizujących się monowarstw (SAMs – *self-assembled monolayers*) pozwala na uzyskanie powierzchni o bardzo ściśle określonym składzie chemicznym. Z tego względu metodę tę wykorzystuje się do tworzenia powierzchni modelowych w badaniach oddziaływania biologicznego lub chemicznego komórek z materiałem, w tym do badania procesu samorzutnej mineralizacji w kontakcie z płynem ustrojowym. Do modyfikacji powierzchni tytanu badano na przykład tworzenie monowarstw alkanów fosfatowych natomiast na złocie badane są monowarstwy redukujące bioosady, wpływające na adhezję komórek [244, 245].

5. MATERIAŁY CERAMICZNE STOSOWANE JAKO WARSTWY POWIERZCHNIOWE NA BIOMATERIAŁACH METALOWYCH

Stomatologia powszechnie stosuje materiały ceramiczne oraz tworzywa polimerowe do maskowania szkieletu czy podbudowy metalowej koron, mostów i implantów. Układ metal – ceramika ze względu na różne właściwości fizyczne i chemiczne łączonych materiałów stwarza problemy technologiczne podczas wykonywania połączenia. W zastosowaniach stomatologicznych ograniczeniem dodatkowym jest konieczność dostosowania metod wytwarzania elementów protetycznych do warunków pracowni technika dentystycznego wykonującego indywidualne zamówienia. Dlatego poszukiwane są różnorodne metody łączenia oraz różne zestawienia materiałów celem uzyskania najlepszego wyniku zarówno pod względem trwałości jak i estetyki.

5.1. Ceramika stomatologiczna

Ceramika stomatologiczna to przede wszystkim materiały na korony i implanty złożone metalowo-ceramiczne. W skład tej grupy ceramiki wchodzą trzy główne składniki: krzemionka (SiO_2), szpat polny ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) oraz tlenek aluminium (Al_2O_3) (rys. 31).



Rys. 31. Układ równowagi fazowej ceramiki stomatologicznej wg [127]; szpat polny: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, leucyt: $KAlSi_2O_6$, potaż: zanieczyszczony K_2CO_3, mulit: wysokotemperaturowa odmiana kaolinitu, kaolinit: $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$

Klasyczna ceramika stomatologiczna oparta na szpacie polnym, stosowana na podbudowy i licówki nazywana jest często porcelaną, ale nie zawiera kaolinu, więc poprawniejsze jest stosowanie określenia ceramika. Mieszaninę bazową szpatu polnego, kwarcu i kaolinitu pozbawia się mulitu i kwarcu, natomiast wzbogaca tlenkiem sodu i tlenkami wapniowców jako dwuwartościowymi modyfikatorami w celu poprawy przezroczystości. Dodatkowo stosowane są domieszki innych tlenków, na przykład itru i cyrkonu celem uzyskania niższej podatności na pękanie zmęczeniowe oraz tlenki różnych metali pozwalające na uzyskanie wymaganej barwy, np. tlenki żelaza, chromu i cynku dają zabarwienie brązowe, a cyrkonu żółte. Jako topniki stosowane są tlenki lub węglany sodu, potasu, litu, boru, powodujące obniżenie temperatury topnienia składników podstawowych. W celu poprawy plastyczności na etapie formowania stosuje się domieszki organiczne, na przykład krochmal (skrobia ziemniaczana).

Dwutlenek potasu K_2O obniża współczynnik rozszerzalności ceramiki zawierającej krystaliczny leucyt (leucyt to glinokrzemian potasu $KAlSi_2O_6$ o strukturze tetragonalnej). Ceramika oparta na szpacie polnym stosowana do konstrukcji pełnoceramicznych o strukturze szklistej, wytwarzana technologią odlewania, charakteryzuje się niskim współczynnikiem rozszerzalności. Podobnie niski współczynnik posiada ceramika na bazie korundu (Al_2O_3), stosowana jako materiał na podbudowy. Leucyt jest stosowany w celu modyfikacji współczynnika rozszerzalności cieplnej, w szczególności w ceramice do łączenia z podłożem metalicznym. Ceramika do licowania, zawierająca krystaliczny leucyt, charakteryzuje się współczynnikiem rozszerzalności zbliżonym do metalu podłoża (tab. 5.1). Ponadto obecność krystalicznych cząstek leucytu podwyższa wytrzymałość na zginanie ceramiki (np. w ceramice Empress) [246,247].

Tablica 5.1. Rozszerzalność cieplna minerałów wchodzących w skład ceramiki stomatologicznej

Materiał	Współczynnik rozszerzalności cieplnej [K^{-1}]
Krystaliczny leucyt	27×10^{-6}
Szpat polny – ceramika odlewnicza szklista	$5.5 - 7.5 \times 10^{-6}$
Ceramika stomatologiczna z krystalicznym leucytem	$13.5 - 15.5 \times 10^{-6}$
Korund – ceramika na rdzenie i podbudowy	$5.5 - 7.5 \times 10^{-6}$

Ze względu na temperaturę topnienia ceramikę stomatologiczną dzieli się na wysokotopliwą (1288-1371^{0}C), średniotopliwą (1093-1260^{0}C) oraz niskotopliwą

(871-1066^{0}C), najczęściej stosowaną. W procesie krzepnięcia uzyskuje się częściową krystalizację (krystaliczny leucyt), mogą również tworzyć się wydzielenia tlenków ZrO_2 i Y_2O_3 stabilizujące właściwości. Ceramika o takim składzie fazowym jest materiałem nazywanym czasem szkłem ceramicznym. Stosowanych jest szereg gatunków ceramiki, o różnych temperaturach topnienia i różnym stopniu krystalizacji z przeznaczeniem do licowania różnych rodzajów podłoża metalicznego. Niektóre gatunki zestawiono w tab. 5.2 wraz z właściwościami podawanymi w informacjach handlowych [127,128]. W tab. 5.3 zestawiono właściwości mechaniczne różnych grup ceramiki stomatologicznej w porównaniu do właściwości naturalnych tkanek zębów.

Tablica 5.2. Wybrane gatunki handlowe ceramiki stomatologicznej [127,128]

Nazwa	Zastosowanie	Klasyfikacja wg temperatury topnienia	Współczynnik rozszerzalności cieplnej α [K^{-1} x 10^{-6}]	Temperatura wypalania [^{0}C]
Empress 2 Core	podbudowy	Niskotopliwa 920^{0}C	10,6 (100-400^{0}C)	535
Empress 2 Veneer	podbudowy licówki na ceramice	Ultra niskotopliwa 750-800^{0}C	9,7 (100-400^{0}C)	525
Eris	podbudowy licówki	Ultra niskotopliwa 725-755^{0}C	9,75 (100-400^{0}C)	485
Vitadur-Alpha	podbudowy licówki na ceramice o małym α	Niskotopliwa 940-960^{0}C	6,7 (25-500^{0}C)	603
Carrara Vincent	licówki na ceramice o dużym α i stopach złota	Ultra niskotopliwa 835-845^{0}C	13,72 (25-400^{0}C)	457
Duceratin Dentine	licówki na ceramice, tytanie i stopach tytanu	Ultra niskotopliwa 700-750^{0}C	9,6 (25-500^{0}C)	480

Tablica 5.3. Właściwości mechaniczne ceramiki oraz naturalnej tkanki zębów [127]

Materiał		Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Odporność na kruche pękanie [MPa m^{-2}]
Ceramika	szpat polny (*feldspath*)	60-110	1,1
	leucyt (*leucite*)	120-180	1,2
Ceramika szklista	odlew lab./ceramizacja	115-125	1,9
	Premade/HIP	140-220	2,0
Tlenek aluminium	korund/infiltracja	400-600	3,8-5,0
	spinel/infiltracja	325-410	2,4
Struktura zęba	dentyna (*dentine*)	16-20	2,5
	emalia (*enamel*)	65-75	1

Rozwój nowoczesnej ceramiki szklanej datuje się na lata 50-te, kiedy zastosowano jako fazę umacniającą mikę. Gatunkiem tego typu jest Dicor® stosowana na korony wytwarzane techniką odlewania precyzyjnego, metodą traconego wosku. Następnie odlew poddaje się obróbce cieplnej, tak zwanej ceramizacji, podczas której tworzą się kryształy czterokrzemowej fluoromiki (*tetrasilicic fluoromica*), podwyższając wiązkość i wytrzymałość ceramiki. Technologia ta jest stosowana bezpośrednio w pracowniach techników dentystycznych. Nowocześniejszą technologią, stosowaną na skalę „przemysłową", wykorzystując specjalistyczne laboratoria pracujące na zamówienia indywidualne wielu odbiorców, jest wykonywanie koron technologią tłoczenia, z porcelany szklistej ceramizowanej, czyli częściowo krystalicznej, z zastosowaniem metod CAD/CAM, np. ceramika Empress®. Ceramizacja przeprowadzana jest przez producenta, materiał dostarczany jest w postaci prefabrykatów. Wykonawca uzupełnienia protetycznego wykonuje model woskowy w specjalnej masie osłaniającej, a po wytopieniu wosku prefabrykat szklano-ceramiczny wtłaczany jest pod ciśnieniem przy wysokiej temperaturze w formę [248]. Jako wykończenie stosuje się glazurowanie techniką malowania lub licuje się kolejnymi warstwami ceramiki do pożądanej barwy. Materiały szklano-ceramiczne odlewane oraz tłoczone charakteryzują się zbliżonymi właściwościami wytrzymałościowymi.

Ceramika oparta na tlenku aluminium stosowana jest od lat 60-tych XX wieku ze względu na dobre właściwości wytrzymałościowe ale ze względu na estetykę nie może być stosowana w czystej postaci na licówki lub uzupełnienia bezpośrednio widoczne (brak przeświecania, opalescencji). Obecnie materiały Al_2O_3 wytwarzane są jako prefabrykaty technologią wprasowania w metalową formę i spiekania, np. CeraOne® firmy Nobel Biocare na podbudowy pojedynczych implantów oraz technologią Procera® na podbudowy i klasyczne korony.

Kolejną modyfikacją jest system In-Ceram® firmy Vita Zahnfabrik, w którym stosowane jest odlewanie z gęstwy Al_2O_3 o bardzo drobnym ziarnie. Odlany tlenek jest spiekany, a następnie infiltrowany fazą szklistą tlenku lantanu. Materiał ten stanowi podbudowę pokrywaną warstwą ceramiki na bazie szpatu polnego celem uzyskania właściwego efektu estetycznego. In-Ceram® charakteryzuje się najwyższą wytrzymałością na zginanie i odpornością na kruche pękanie ze stosowanych powszechnie materiałów w laboratoriach stomatologicznych, a także jest najbardziej uniwersalny w zastosowaniach protetycznych bez udziału metali.

Ceramiki stomatologiczne o strukturze szklano-krystalicznej, prasowane na gorąco, na podbudowy (*core*) to na przykład: In-Ceram®, Empress®, Dicor®, Optec®, Carmen®, Empress 2 Core, które zawierają objętościowo około 60% tlenku $Li_2Si_2O_5$ jako fazę krystaliczną. Temperatura prasowania (tłoczenia) jest o około 200° C niższa niż przy tradycyjnych materiałach. Materiały te nie wchodzą więc w reakcję z masami osłaniającymi. Uzyskuje się gładką powierzchnię, pozbawioną pęcherzy.

Ceramika na licówki (*veneer)*, na przykład Eris lub starsza Empress 2 Veneer, zawierają poniżej 5% objętościowo fluoroapatytu w postaci krystalicznej, Vitadur-Alpha zawiera około 10% krystalicznego Al_2O_3 w osnowie szpatu polnego, Carrara Vincent zawiera około 37,8% kryształów leucytu $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ w osnowie krzemianowej SiO_2. Ceramiki Duceratin Dentine i Duceratin Enamel są zaprojektowane jako materiały napalane zarówno na ceramikę jak i na podłoże metaliczne tytanowe. Vitadur-Alpha może być napalana na ceramikę o niskim współczynniku rozszerzalności cieplnej, natomiast Carrara Vincent na ceramikę o wysokim współczynniku α oraz na stopy złota.

Połączenie metalu z ceramiką jest rezultatem wspólnego oddziaływania czterech mechanizmów [8,129,130,131]:

- ✓ połączenia mechanicznego poprzez mikrosczepienia;
- ✓ naprężeń ściskających związanych z różną kurczliwością obu typów materiałów;
- ✓ wiązania siłami międzycząsteczkowymi (van der Waalsa);
- ✓ wiązania chemicznego powstającego w czasie wypalania ceramiki.

Połączenie mechaniczne zachodzi poprzez mikrosczepienia ziarna ceramiki z drobnymi nierównościami powstałymi w wyniku piaskowania powierzchni metalu. Podczas procesu wypalania tlenki metali dyfundują do masy ceramicznej i wiążą się z tlenkami krzemu, zachodzi też dyfuzja z ceramiki do warstwy wierzchniej metalu, co w rezultacie daje połączenie chemiczne (dyfuzyjne). Ponadto w czasie chłodzenia następuje skurcz obu materiałów prowadząc do powstawania naprężeń na skutek różnicy we współczynnikach rozszerzalności cieplnej. Korzystne są naprężenia ściskające a więc rozszerzalność cieplna metalu powinna być nieznacznie większa niż ceramiki.

Połączenie ceramiki z metalowym podłożem jest więc w rzeczywistości połączeniem ceramika – warstwa tlenkowa wytwarzająca się na metalu podłoża podczas procesu wypalania.

5.2. Hydroksyapatyt

Jedną z najszerzej badanych warstw ceramicznych jest hydroksyapatyt (HA). Warstwy HA stosowane są głównie w ortopedii i traumatologii. W stomatologii powłoki hydroksyapatytowe są wykorzystywane do pokryć implantów tytanowych [132-135].

Hydroksyapatyt $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ oraz whitlockit TCP β-$Ca_3(PO_4)_2$ (β-*tricalcium phosphate*) są materiałami ceramicznymi opartymi na fosforanach wapnia. Stosowane są również materiały BCT (*biphasic calcium phosphates)* zawierające HA wraz z TCP. Obszerne informacje o właściwościach fizyko-chemicznych fosforanów wapnia przedstawiono między innymi w opracowaniu zbiorowym „Biomateriały" [16].

Hydroksyapatyt jest ortofosforanem wapnia o stosunku molowym Ca/P wynoszącym stechiometrycznie 1,667. Apatyty biologiczne, budujące ludzkie kości i zęby są fazą nieorganiczną – hydroksyapatytem niestechiometrycznym o stosunku Ca/P 1,62÷1,64 dla zębiny i szkliwa zębów oraz około 1,70 dla kości. Faza ta zawierać może znaczne ilości jonów węglanowych CO_3^{2-} zamiast jonów PO_4^{3-}, magnez (~ 0,7% mas.), sód (~0,9% mas.), chlor (~0,13% mas.), potas, fluor, szereg pierwiastków śladowych (stront, ołów, cynk, miedź, żelazo i in.) [16]. Cechuje się niską krystalicznością, znaczną liczbą podstawień izomorficznych i w związku z tym znaczną reaktywnością, co powoduje między innymi resorpcję tkanki kostnej.

HA jako biomateriały otrzymywane syntetycznie oraz wytwarzane w oparciu o naturalny materiał (kości zwierzęce lub szkielety koralowców) są zazwyczaj niestechiometryczne. Zawierają średnio: 55,8% mas. CaO, 42,4% mas. P_2O_5, 1,8% mas. H_2O przy stosunku Ca/P najczęściej z zakresu 1,5÷1,67, krystalizując w układzie jednoskośnym. Podczas obróbki cieplnej z HA usuwane jest ponad 2/3 wody w procesie dehydroksylacji. Ponadto przy temperaturze przekraczającej 600^0C niestechiometryczny HA ulega częściowemu rozkładowi na fazę TCP. Faza TCP zawiera średnio 54,3% mas. CaO i 45,7% mas. P_2O_5 przy stosunku Ca/P 1,5. Posiada dwie odmiany polimorficzne: wysokotemperaturową α-TPC o sieci jednoskośnej i niskotemperaturową β-TCP o sieci heksagonalnej. Temperatura przemiany zależy od stopnia zanieczyszczenia TCP, głównie Mg i Fe, oraz od prędkości nagrzewania i waha się w granicach $1125÷1200^0$C. Przemianie polimorficznej towarzyszy znaczna zmiana objętości, około 7,3%, co powoduje powstawanie pęknięć przy chłodzeniu ceramiki.

Właściwości fizyczne hydroksyapatytu, zestawione w [136] przedstawiono w tab. 5.4.

Tablica 5.4. Właściwości fizyczne hydroksyapatytu wg [136]

Właściwość	Wartość średnia
Gęstość [Mg m^{-3}]	3,15
Moduł Younga [GPa]	85-90
Twardość Knoop'a [MPa]	3450
Wytrzymałość na rozciąganie R_m [MPa]	120
Współczynnik Poissona	0,3
Współczynnik rozszerzalności cieplnej [x $10^{-6}K^{-1}$]	11
Temperatura topnienia [^{0}C]	1660
Ciepło właściwe [cal $g^{-1}K^{-1}$]	0,15
Przewodność cieplna [$Wcm^{-1}K^{-1}$]	0,01

Współczynnik rozszerzalności cieplnej HA wykazuje anizotropię i wynosi $11\div13x10^{-6}$ K^{-1} w kierunku osi c oraz $22x10^{-6}$ K^{-1} w kierunku osi a. Współczynnik rozszerzalności cieplnej β-TCP wynosi $13,1x10^{-6}$ K^{-1} natomiast α-TPC $60x1x10^{-6}$ K^{-1}. Współczynniki te są wyższe niż współczynnik dla tytanu i stopu tytanu (8-10 x $10^{-6}K^{-1}$), co stwarza problemy technologiczne przy stosowaniu powłok HA na tych metalach.

Najczęściej, w zastosowaniach ortopedycznych, HA wytwarzany jest metodą natryskiwania plazmowego. W metodzie tej proszek HA jest nagrzewany do bardzo wysokiej temperatury i nanoszony z bardzo dużą prędkością na powierzchnię metalu. Natryskiwanie plazmowe HA może być realizowane przy ciśnieniu atmosferycznym (APS - *Atmospheric Plasma Spraying*), w osłonie gazu ochronnego, tj. przy zmniejszonym ciśnieniu cząstkowym tlenu (LPPS - *Low Pressure Plasma Spraying*) lub w warunkach próżni (VPS - *Vacuum Plasma Spraying*). Jako gazy plazmotwórcze stosowane są argon, hel lub azot, a jako gaz pomocniczy wodór. Średnia prędkość strugi plazmy przy wypływie z dyszy urządzenia w metodzie APS wynosi 350-450 m/s, a w LPPS i VPS – do 600 m/s. Maksymalna możliwa temperatura procesu natryskiwania wynosi 3000-10 000^{o}C dla APS oraz 30 000^{o}C w przypadku procesów LPPS i VPS [250]. Jakość powłoki, jej skład chemiczny i stopień krystalizacji jest bardzo mało powtarzalny i trudno kontrolowany [137-140]. Ze względu na wysoką temperaturę procesu następuje rozkład HA z tworzeniem fazy amorficznego apatytu, który ulega rozpuszczaniu w płynie fizjologicznym. Ponadto warstwa zawiera zazwyczaj obie fazy TCP, a w przypadku podłoża tytanowego również $CaTiO_3$. Obróbka cieplna powinna spowodować wytworzenie struktury krystalicznej w ilości co najmniej 45% HA, dającej nie tylko wyższe właściwości mechaniczne ale także wysoką odporność

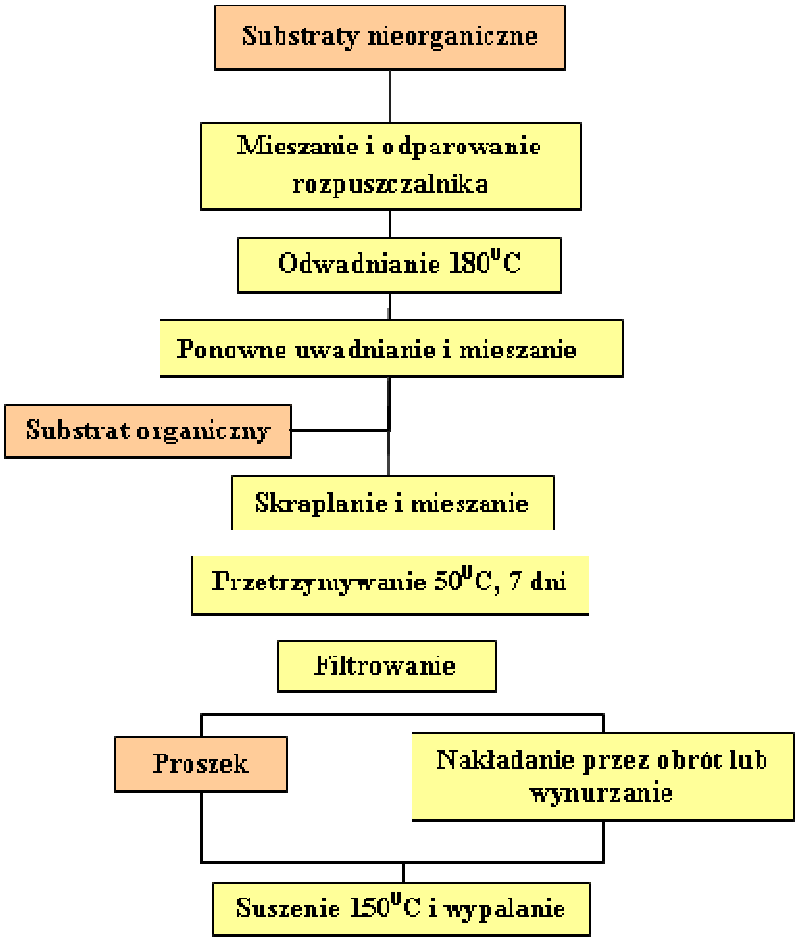
korozyjną, silne i trwałe połączenie z otaczającą tkanką kostną oraz korzystny zespół właściwości elektrycznych i magnetycznych [133,136,141,142]. Warunki, jakie musi spełniać HA reguluje norma ISO 13779 - 2000[14].

Inne metody wytwarzania powłok HA to: z grupy metod fizyko-chemicznych i inżynierii powierzchni rzadko stosowane metody CVD, PVD i rozpylanie jonowe natomiast szeroko badane i wprowadzane do zastosowania to metody zol-żel i elektroforetyczna.

Warstwy HA wytwarzane są metodą zol-żel z zoli organicznych lub nieorganicznych (rys.32). Pod koniec lat 90-tych stosowano głównie prekursory organiczne [143,144,145], w latach późniejszych opracowano również mieszaniny związków organicznych i nieorganicznych. W nowszych doniesieniach zol-żel organiczny wytwarza się na przykład mieszając wodny 0,01 M $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ z etanolowym roztworem $PO(CH_3)_3$, stabilizując glikolem etylenowym i buforując NH_4OH do pH 8. Stosunek molowy Ca/P w tak sporządzonym zolu wynosi 1,66 [146,147]. Jako prekursor nieorganiczny do uzyskania zolu stosowany jest na przykład wodny 2M roztwór $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ z 2 M roztworem $(NH_4)_2 \cdot HPO_4$ z dodatkiem 1% metylocelulozy i zbuforowany NH_4OH do pH 10. Stosunek molowy Ca/P w tym zolu wynosi 1,67 [146,147]. Stosowane są ponadto prekursory zawierające związki fluoru celem wytworzenia roztworu stałego fluoroapatyt/hydroksyapatyt (FHA), na przykład 1M roztwory etanolowe $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ oraz P_2O_5 z 40% wodnym roztworem HPF_6 [148]. Podjęto również próby wytwarzania warstw kompozytowych przez modyfikację zoli krzemianowych i krzemianowo-tytanowych cząstkami HA syntetycznego i HA naturalnego [149], a także z mieszaniny zoli TiO_2 i HA [132,150].

Żele osadzane na podłożu metodą wynurzania lub obracania suszone są przy temperaturze 150^0C a następnie wypalane przy różnej temperaturze w powietrzu lub atmosferze ochronnej argonowej [143-149,151]. Najczęściej stosowana jest temperatura z zakresu $500\text{-}600^0$C ale prowadzone były próby również z niższą ($250\text{-}350^0$C) i wyższą temperaturą ($700\text{-}800^0$C) [151]. Temperatura wypalania wpływa na stopień krystaliczności warstw HA. Jakość warstw zależy ponadto od czasu wygrzewania, od prędkości chłodzenia oraz od chropowatości podłoża [148].

[14] ISO 13779-2000 Implants for surgery. Hydroxyapatite. Part 1 – Ceramic hydroxyapatite; Part 2 – Coatings of hydroxyapatite; Part 3 – Chemical analysis and characterization of crystalinity and phase purity; Part 4 - Determination of coating adhesion strength



Rys. 32. Schemat wytwarzania warstw hydroksyapatytowych metodą zol-żel

Z doniesień literaturowych wynika, że najlepszej jakości warstwy HA uzyskuje się metodą zol-żel jeśli temperatura wypalania wynosi około 600^{0}C, a prędkość nagrzewania jest mała – poniżej 2^{0}C/min. Przy wzroście prędkości nagrzewania następuje zbyt szybkie odparowywanie rozpuszczalnika, co może być przyczyną pękania warstw. Mniejsza chropowatość wg [151] jest korzystniejsza ze względu na jednorodność warstwy oraz mniejszą ilość pęknięć. Z kolei wg [148] wzrost chropowatości sprzyja adhezji warstwy do podłoża.

HA wytworzony metodą zol-żel cechuje się małą grubością, zazwyczaj do 5 μm oraz lepszą zwartością i jednorodnością w porównaniu do warstw wytwarzanych metodą natryskiwania plazmowego. Niestety jego adhezja do podłoża jest niewystarczająca, jeśli osadzany jest bezpośrednio na metalu. Z tego względu

poszukiwane są inne metody wytwarzania warstw apatytowych oraz metody prowadzące do zwiększenia adhezji warstw HA wytwarzanych metodą zol-żel.

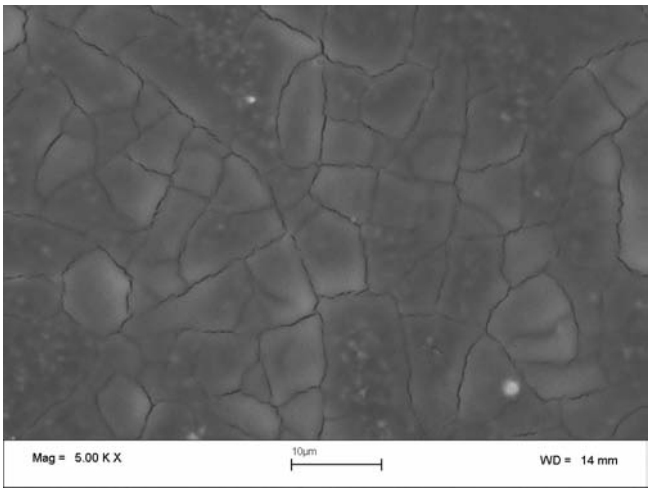
Próby stosowania elektrochemicznej metody elektroforezy (EPD) do wytwarzania HA na podłożu tytanowym lub stopie tytanu doprowadziły do zadowalających rezultatów praktycznych. Metoda EPD stosowana jest przede wszystkim do wytwarzania warstw porowatych, sprzyjających narastaniu tkanki [152,153,154,155,156]. Jednym ze sposobów jest osadzanie równocześnie cząstek HA i polistyrenu. W czasie wygrzewania przy temperaturze 900^0C usuwany jest składnik organiczny (polistyren), a pozostaje wypalony porowaty hydroksyapatyt [152].

Innym interesującym połączeniem jest HA z chitosanem (polisacharydem otrzymywanym z chityny), osadzany jako nanokompozyt z roztworu etanolowo-wodnego zawierającego chitosan i nanocząstki hydroksyapatytu [157].

Do wytwarzania warstw o mniejszej porowatości stosowane są zawiesiny z sub- lub nanocząstkami hydroksyapatytu. Na przykład Mayr i in. [158] stosowali zawiesinę 58% HA o submikronowej ziarnistości w alkoholu etylowym z dodatkiem 2% kwasu cytrynowego. W końcowym etapie warstwy poddawano wypalaniu przy temperaturze 500^0C bez atmosfery ochronnej. Grubość otrzymywanych warstw oszacowano na około 50 μm. Wang i in.[159] stosowali nanocząstki HA w bezwodniku octowym uzyskując warstwę o zadowalającej gęstości i bez pęknięć po spiekaniu przy 850^0C, inne zawiesiny nie pozwalały na uzyskiwanie warstw niepopękanych.

Z kolei Wei i in.[160] otrzymywali warstwy z zawiesiny etanolowej nanocząstek HA. Spiekanie przy temperaturze z zakresu 1000 do 1300^0C powodowało uzyskiwanie warstw z pęknięciami o adhezji rzędu kilkunastu MPa [160,161]. Poprawę przyczepności i zmniejszenie stopnia spękania uzyskiwano wg Xiao i in. [162] przez obniżenie temperatury spiekania do około 850^0C oraz przez stosowanie środków dyspergujących zwiększających stabilność zawiesiny.

Stojanovic i in. [163] zaproponowali wytwarzanie metodą EPD warstw gradientowych szklano-apatytowych stosując nanocząstki apatytu. Otrzymano warstwy o małej porowatości, częściowo spękane. Inną próbą podwyższania jakości i adhezji warstw HA otrzymywanych metodą EPD jest stosowanie tlenkowej warstwy pośredniej wytwarzanej metodą zol-żel [164]. Stwierdzono, że skuteczność takiej techniki zależy od gęstości warstwy pośredniej (wzrost gęstości utrudnia osadzanie warstwy HA) oraz od temperatury wygrzewania (stwierdzono najlepszy efekt przy 750^0C) (rys.33) [164].



Rys. 33. Warstwa HA otrzymana metodą EPD wg Stoch i in. [164]

5.3. Dwutlenek krzemu

Krzemionka (dwutlenek krzemu) jest stosowana jako warstwa na tytanie i stopach tytanu ze względu na zaobserwowany pozytywny wpływ żelu krzemionkowego na wzrost hydroksyapatytu w warunkach in vivo. Natomiast obecność SiO_2 o postaci amorficznej lub krystalicznej typu kwarcu nie stymulują wzrostu fazy apatytowej, co tłumaczy się głównie brakiem grup silanowych Si-OH. Zanikanie grup Si-OH obserwuje się przy wygrzewaniu żelu powyżej 800^0C, dlatego zalecane jest stosowanie niższej temperatury [165].

Warstwy SiO_2 metodą zol-żel otrzymuje się najczęściej z czteroetoksilanu (TEOS), zarówno w badaniach z lat 90-tych XX w jak i obecnie [103,104,166-169].

Zol krzemionkowy otrzymuje się najczęściej przez hydrolizę czteroetoksysilanu (TEOS) przy użyciu kwasu solnego jako katalizatora [103,170]. W niektórych pracach stosowano zamiast HCl kwas azotowy [78]. Hydroliza czteroetoksysilanu przebiega według następującej reakcji:

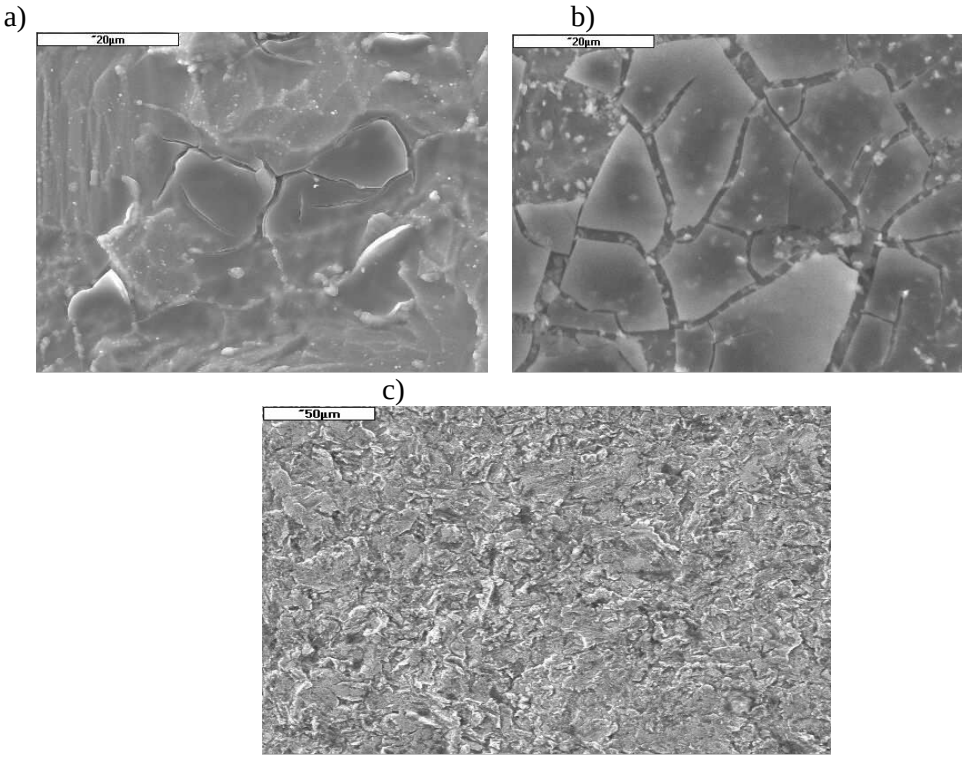
$$(C_2H_5)_4SiO_4 + 4H_2O \rightarrow H_4SiO_4 + 4C_2H_5OH \qquad (14)$$

Odpowiednią odmierzoną ilość TEOS rozcieńcza się alkoholem etylowym i dodaje acetyloaceton oraz wodny roztwór kwasu solnego tak, aby na przykład stosunek molowy TEOS/H_2O wynosił 0,25 i HCl/ TEOS= 0,025 wg Stoch i in. [103,171] lub TEOS/etanol/HCl/ acetyloaceton/woda = 0.0089/1.53/0.0060/0.019/0.056 wg [170]. Podczas rozcieńczania i dodawania katalizatora roztwory są intensywnie mieszane a następnie poddawane prepolikondensacji przy temperaturze 40-50^0C przez okres od 2 godzin do kilku dni. Wytworzony kwas krzemowy ma zdolność do polikondensacji i wytwarzania struktur o trwałych wiązaniach Si - O - Si,

mających formę pierścieni, łańcuchów, warstw lub struktur przestrzennych. Sporządzane zole krzemionkowe zawierają zwykle 3-7% wagowych SiO_2.

Żele nanoszone metodą wynurzania lub obracania (rozdz. 4.2.) w jednym lub kilku etapach w zależności od wymaganej grubości poddawane są wygrzewaniu (wypalaniu), najczęściej w atmosferze ochronnej argonowej. Stosowane jest wygrzewanie około 2 h przy 400^0C [78,168] lub krótsze 0,5-1 h przy wyższej temperaturze 500-750^0C [103,104,167-169].

Warstwy SiO_2 otrzymywane metodą zol-żel wykazują porowatość i duży skurcz [112,166-169]. Porowatość powłok można zmniejszyć poprzez odpowiednią obróbkę cieplną lub poprzez zwiększanie grubości powłok. Nieorganiczne powłoki o grubości większej niż 0,3÷1,0 μm pękają podczas suszenia lub obróbki cieplnej (rys. 34). Większe krytyczne grubości powłok (grubość powłoki, przy której pojawiają się spękania spowodowane poprzez naprężenia) można uzyskać poprzez obniżenie stosunku hydrolitycznego R_h (*hydrolysis ratio*) i obniżenie temperatury obróbki cieplnej [105], a bardziej jednorodne struktury (mniej porowate) z prekursorów zawierających dodatki kwasowe i małe ilości wody [112].



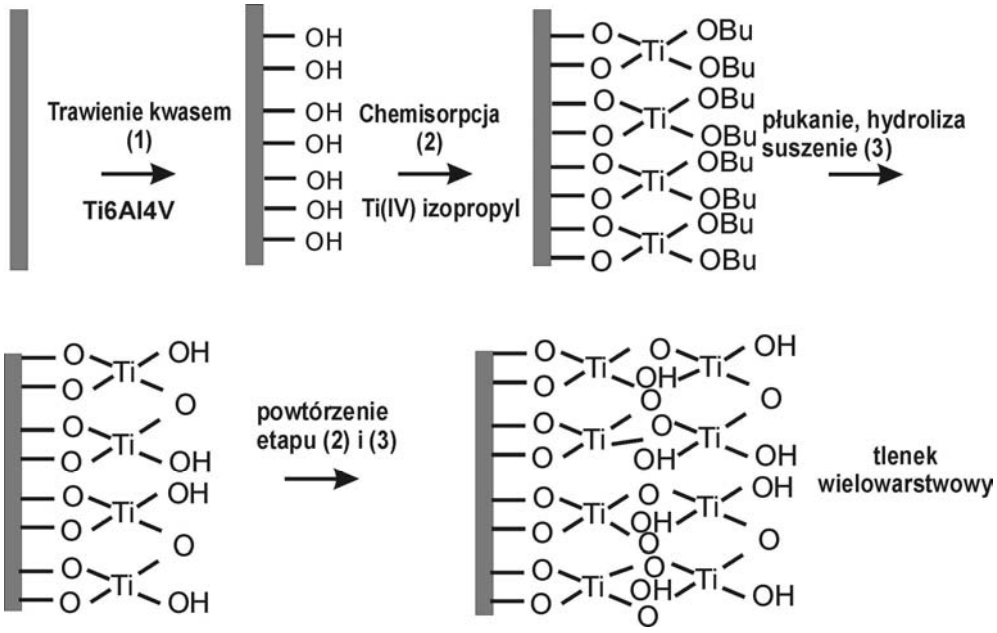
Rys. 34. Warstwa zol-żel SiO_2 na tytanie (a), stopie Ti6Al4V (b), stopie Co-Cr-Mo Remanium 2000
(c); wygrzewanie dwuetapowe w argonie (500 °C, 0.5h i 750 °C, 0.5h), SEM

5.4. Dwutlenek tytanu

Warstwy dwutlenku tytanu wytworzone techniką zol-żel są aktywne biologicznie i dlatego mogą być stosowane jako powłoki na implanty tytanowe [172]. Grupy hydroksylowe Ti-OH na powierzchni powłok zol-żel mogą dostarczyć miejsc do zarodkowania fosforanów wapnia i lepszego wzrostu struktur kostnych na powierzchni materiałów w środowisku żywego organizmu [150]. Ponadto TiO_2 stanowiący warstwę przejściową zwiększa przyczepność warstwy hydroksyapatytowej do biomateriału metalowego [170].

Wytwarzanie warstwy tlenkowej zawierającej grupy wodorotlenowe przeprowadza się w kilku etapach (rys.35). Pierwszy to wytrawienie powierzchni metalu 70% roztworem H_2SO_4 w H_2O_2, w wyniku którego tworzy się dwutlenek tytanu bogaty w grupy OH. Tak przygotowany materiał zanurza się w zawiesinie koloidalnej (zolu) celem otrzymania żelu. Zol TiO_2 przygotowuje się z prekursora złożonego z propoksylowej pochodnej tytanu $Ti(OC_3H_7)_4$ (czteroizopropylu-(orto)tytanianu), glikolu polietylenowego, metyloaminy, etanolu i wody w różnych proporcjach molowych, często z dodatkiem kwasu solnego [170, 173].

W wyniku chemisorpcji na powierzchni tworzy się żel, który poddaje się płukaniu, hydrolizie a następnie suszeniu. Kilkukrotne powtarzanie cyklu chemisorpcja-hydroliza-suszenie prowadzi do uzyskania założonej grubości warstwy TiO_2-OH (rys. 35). Tak otrzymana warstwa jest amorficzna z mikro- i nanoporami rzędu 5-50 nm.



Rys. 35. Schemat wytwarzania dwutlenku tytanu na podłożu tytanowym (lub stopie tytanu) metodą zol-żel (wg [174])

Wygrzewanie żelu przy temperaturze poniżej 300^0C utrzymuje amorficzność struktury. Od temperatury 400^0C zachodzi częściowa krystalizacja. Podczas wygrzewania przy 500^0C obserwuje się mieszaninę faz krystalicznych – anatazu i rutylu, porowatych ale o dobrej adhezji do podłoża [173]. Wyższa temperatura wypalania, rzędu 600-650^0C prowadzi do otrzymywania przede wszystkim rutylu jako dominującego tlenku [175]. Podobny skład fazowy uzyskuje się w wyniku wypalania żelu otrzymanego w procesie utleniania chemicznego [176].

Tak otrzymane warstwy na tytanie i stopie tytanu cechują się oprócz bioaktywności również odpornością na korozję w środowisku płynów ustrojowych [175,176,177]. Dobre właściwości antykorozyjne potwierdzili Pietrzyk i współ. [178] podczas badania powłok TiO_2 nanoszonych metodą zol-żel na stop Co-Cr-Mo, stosowany do produkcji implantów w ortopedii i stomatologii. Wyniki badań w roztworze Ringera wskazywały na znaczący wzrost odporności korozyjnej stopu Co-Cr-Mo z powłoką TiO_2, w porównaniu do materiału bez powłoki. Najlepsze właściwości wykazywały trzywarstwowe powłoki wyżarzane zarówno przy temperaturze 500°C jak i 800°C.

W ostatnich latach pojawiły się doniesienia o pozytywnych wynikach wytwarzania warstw TiO_2 na podłożach tytanowych techniką mikrowyładowania łukowego (MAO, PEO – rozdz. 4.3) [179-183]. Otrzymane tymi metodami warstwy charakteryzują się znaczną porowatością (rys.27), przewagą rutylu jako składnika strukuralnego, ale dzięki temu łatwo wbudowują się w nie pierwiastki lub związki sprzyjające narastaniu hydroksyapatytu, na przykład wapń i fosfor. W rezultacie, w badaniach in vitro otrzymywano dobrą bioaktywność mierzoną grubością i jakością wytwarzających się apatytów.

5.5. Warstwy hybrydowe

Nowe tendencje w projektowaniu warstw bioaktywnych do kontaktu z tkanką kostną oraz warstw pośrednich pod ceramikę to wytwarzanie warstw hybrydowych, o złożonym składzie chemicznym i fazowym lub kompozytowych.

Podstawą do tworzenia takich warstw są głównie tlenki tytanu i krzemu, jako nowe rozwiązania pojawiają się azotki.

Modyfikowanie składu warstwy krzemionkowej fosforanem wapnia w procesie zol-żel badali Andersson i in. [184]. Otrzymywano żele zawierające SiO_2 z fosforanem wapnia o różnych proporcjach tych faz. Podobne kompozyty na bazie SiO_2 z nanocząstkami apatytu wytwarzali Borum i in. [185].

Viswanath i Ramasamy [186] prowadzili badania powłok tytanowo-krzemionkowych o następujących stosunkach molowych TiO_2/SiO_2: 10/90, 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20 przy temperaturze 100, 500, 900 i 1300 °C. Tak połączone powłoki zawierały dwie fazy: krystaliczny TiO_2 - anataz i wiązanie Si-O-Ti fazy szklistej. Rezultaty badań TEM wykazały, że sferycznie ukształtowane cząsteczki TiO_2 są rozproszone w szklistej osnowie zawierającej wiązania Si-O-Ti. Przy temperaturze 1300°C wystąpiła modyfikacja dwóch typów struktur: anatazu

do rutylu i krystalizacja SiO_2. Wielkość kryształów TiO_2 zmieniała się wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania powłok, w granicach 10÷50 nm [186].

Warstwy TiO_2/SiO_2 wytwarzane metodą zol-żel badali Permpoon i in. [187] w celu uzyskania dobrych właściwości hydrofobowych. Viitala i in. [188] eksperymentowali z warstwami zol-żel TiO_2-SiO_2 o składzie 70-30 % molowych, TiO_2–CaO–P_2O_5 o składzie 95–2–3 % mol, TiO_2–CaO o składzie 99.5–0.5 % mol poszukując korzystnych właściwości adhezyjnych dla wybranych molekuł organicznych. Stwierdzono wpływ ujemnego ładunku powierzchniowego oraz ważną rolę adsorpcji wapnia w procesie inicjowania wzrostu fosforanu wapnia w warunkach in vitro. Stwierdzono ponadto, że powstawanie apatytu zależy zarówno od oddziaływania chemicznego jak i od struktury powierzchni w skali nanometrycznej.

Warstwy o właściwościach bioszkła, zbudowane z nanocząstek SiO2–CaO syntetyzowali Pappas i in. [189] metodą zol-żel. Połączenie jonów wapnia z siecią krzemionki wymagało hydrolizy TEOS w celu uzyskania grup silanowych. W czasie prób w syntetycznym płynie ustrojowym o składzie zbliżonym do osocza krwi [251], nazywanym w polskiej literaturze syntetycznym osoczem lub syntetycznym płynem ustrojowym (SBF – *simulated body fluid*), na warstwie tworzyła się częściowo krystaliczna faza złożona, wapniowo-fosforanowa ale nie miała ona struktury apatytowej.

Miyata i in. [190] wytwarzali złożone warstwy CaO-TiO_2-SiO_2 metodą zol-żel uzyskując dobre właściwości wytrzymałościowe oraz zdolność do narastania apatytu w SBF. Jako zastosowanie takich hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych zaproponowano rekonstrukcję kości.

Złożone warstwy gradientowe szklano-ceramiczne TiO_2-P_2O_5-Na_2O-CaO otrzymywali Kasuga i in. [191] na stopie tytanu poprzez wygrzewanie stopu pokrytego proszkiem przy 800^0C, uzyskując silne połączenie z podłożem. Na warstwie takiej obserwowano narastanie HA w środowisku SBF.

Yamada i in. [192] wytwarzali bioaktywne warstwy ceramiczno-szklane zawierające HA oraz fazę szklistą SiO_2-B_2O_3 metodą podobną jak Kasuga [191] z końcowym wytrawianiem powierzchni w celu uzyskania porowatości sprzyjającej wrastaniu tkanki kostnej. Stwierdzono silne połączenie adhezyjne warstwy kompozytowej z podłożem metalowym.

Oprócz warstw tlenkowych na stopach tytanu badane są również warstwy złożone azotkowe. Ceschini i in.[193] porównywali właściwości, przede wszystkim odporność na ścieranie, warstw tlenkowych uzyskanych metodą PEO z warstwami wytworzonymi metodą PVD: azotkiem tytanu (TiN), (Ti,Al)N oraz CrN/NbN o nadstrukturze. Złożone warstwy tlenkowo-azotkowe wytwarzali Sobiecki i in. [194,195] oraz Wierzchoń [196] stosując metodę azotowania jarzeniowego. Warstwy cechują się kontrolowaną chropowatością, wysoką odpornością na ścieranie. Obecnie warstwy dyfuzyjne typuTiN+Ti_2N+αTi(N) badane są pod kątem przydatności jako warstwy pośrednie na implantach (rozdz. 6) [197,198].

6. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI POŁĄCZENIA METAL – CERAMIKA

Trwałość połączenia metalowego podłoża z ceramiczną powłoką często jest czynnikiem decydującym o jego użyteczności. W przypadku implantów rozwarstwienie lub odpryśnięcie licującej ceramiki prowadzi do konieczności wymiany implantu ze względu zarówno na dyskomfort estetyczny, jak i utratę prawidłowego funkcjonowania. Uszkodzenie warstwy wierzchniej w części stanowiącej mocowanie i bezpośrednio stykającej się z tkanką żywą może z kolei prowadzić do metalozy, odczynów zapalnych i w konsekwencji do obluzowania implantu. Z właściwości fizyko-mechanicznych dających informacje o jakości połączenia najistotniejsze są współczynnik rozszerzalności cieplnej materiałów tworzących połączenie oraz wytrzymałość mechaniczna połączenia.

Stwierdzono, że najbardziej korzystna jest sytuacja gdy współczynnik rozszerzalności cieplnej ceramiki stomatologicznej (porcelany) jest nieznacznie niższy w porównaniu do współczynnika metalu. Dopuszczalna różnica we współczynniku powinna wynosić około $0,5 \times 10^{-6}\ K^{-1}$. Gdy różnica będzie znacząco większa, to spowoduje powstawanie szczątkowych naprężeń rozciągających, które mogą być przyczyną rozwoju mikropęknięć na granicy rozdziału faz i w konsekwencji uszkodzenia połączenia metal-ceramika, co zostało potwierdzone przez licznych badaczy [199-209].

Tablica 6.1. Zestawienie współczynników rozszerzalności cieplnej materiałów do rekonstrukcji metalowo-ceramicznych [210-215]

Materiał	Współczynnik rozszerzalności cieplnej α [x $10^{-6}K^{-1}$]
Stopy kobaltu	14 – 15,9
Stopy niklu	13,7 - 14
Tytan i stopy tytanu	8,6 – 11
Stopy złota	14,2 – 17,1
Ceramika stomatologiczna (porcelana)	6,7 – 13,7
Hydroksyapatyt	11 – 13; 22 (anizotropia)
SiO_2: kwarc topiona krzemionka [wg 210] cienka warstwa [wg 211, 212]	12,3 0,4 0,24
TiO_2: anataz [wg 213] rutyl [wg 213]	$\alpha_a = 4,5$ $\alpha_c = 8,4$ $\alpha_a = 7$ $\alpha_c = 9,3$
Warstwa SiO_2-TiO_2 amorficzny [wg 214,215]	max 0,5

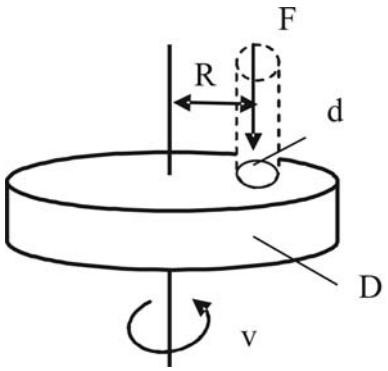
Niestety, mimo szerokiej gamy produkowanej ceramiki przeznaczonej do łączenia ze stopami szlachetnymi i nieszlachetnymi, różnice we współczynniku rozszerzalności liniowej są większe. Ponadto podatność na pękanie rośnie ze wzrostem grubości warstwy napalanej. Dlatego, w celu zmiany stanu naprężeń przy obróbce cieplnej a równocześnie poprawieniu przyczepności poprzez połączenie dyfuzyjne, stosuje się warstwy pośrednie. W najprostszym przypadku są to warstwy powstające w procesie utleniania wysokotemperaturowego (oksydacji).

Wydaje się, że ze względu na trudności pomiarowe na bardzo cienkich warstwach oraz ze względu na zapotrzebowanie środowiska medycznego przede wszystkim na praktyczne wskazania technologiczne prowadzące do wysokiej trwałości połączeń, w zasadzie brak jest potwierdzonych danych o współczynniku rozszerzalności cieplnej nanometrycznych warstw tlenkowych na metalowych biomateriałach stomatologicznych, a dostępne nieliczne doniesienia pochodzą z lat 80-tych XX wieku. Większość badaczy skupia się na zagadnieniu trwałości mechanicznej połączeń.

Badania właściwości mechanicznych prowadzone są w celu określenia stopnia adhezji warstw tlenkowych do powierzchni metalu, wraz z próbą określenia czynników wpływających pozytywnie na przyleganie tlenków, oraz w celu określenia wytrzymałości połączenia metal – ceramika stomatologiczna. Najczęściej stosowane metody badawcze to test ścieralności, próba wytrzymałości na zginanie oraz próba wytrzymałości na ścinanie.

Próby ścieralności dają informacje nie tylko o podatności warstwy wierzchniej na ścieranie ale także o jej przyczepności do podłoża. Najczęściej prowadzone są metodą pin-on-disc (rys. 36). W metodzie tej płaska próbka (*disc*) z badaną warstwą umieszczana jest na obrotowym stoliku i poddawana zużyciu przez tarcie obciążonego stałą siłą trzpienia, najczęściej zakończonego kulką (*pin*) z materiału o znacznie wyższej odporności na ścieranie niż materiał badany. W badaniach cienkich warstw jako przeciwpróbkę stosuje się najczęściej kulkę ze spiekanego materiału ceramicznego, głównie z Al_2O_3 lub ZrO_2. Gatunek materiału przeciw-próbki, jej średnicę oraz siłę nacisku i prędkość obrotu dobiera się stosownie do właściwości badanej powierzchni. Wielkość zużycia ocenia się z profilu chropowatości śladów wytarcia próbki po testach. Miarą zużycia powłok według normy ASTM G 99-04[15] jest objętość wytartego materiału. Stosuje się również ocenę zużycia poprzez pomiar pola powierzchni profilu wytartego śladu powstałego na powierzchni próbki połączonego z jego oceną mikroskopową. Ponadto metoda ta pozwala na pomiar współczynnika tarcia.

[15] ASTM G 99-04 Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus



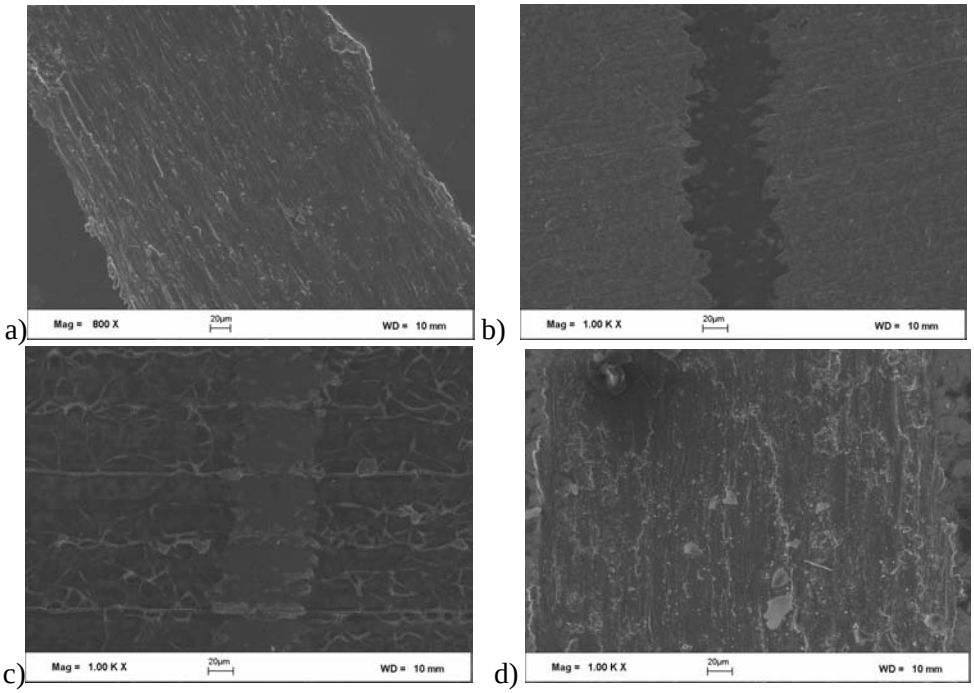
Rys.36. Schemat metody pin-on-disc wg normy ASTM G 99-04[15]; F – siła nacisku na trzpień (*pin*), d – średnica trzpienia lub kulki, D – średnica dysku, R – promień toru zużycia, v – prędkość obrotu dysku

Metoda pin-on-disc jest bardzo dobrą metodą porównawczą. Bezwzględne wyniki prób silnie zależą od zastosowanego układu (poziome lub pionowe ustawienie próbki w stosunku do przeciwpróbki), parametrów (siła obciążająca, prędkość obrotowa, średnica kulki, rodzaj materiału), środowiska.

W badaniach przydatności metali i stopów do protetyki stomatologicznej próba ścierania stosowana jest często do porównania podatności różnych materiałów na zużycie przy założeniu jednakowego stanu powierzchni. Niektóre prezentowane wyniki są dość oczywiste, na przykład z pracy [52], w której porównywano zużycie tytanu i stopów tytanu stosując pary trące z tych samych tworzyw. Bardziej interesujące w aspekcie trwałości układów złożonych są wyniki badań tego samego materiału o różnym stanie warstwy wierzchniej. Stwierdzono między innymi, że stop tytanu utleniany wysokotemperaturowo wykazuje nie tylko różną odporność na korozję w zależności od grubości wytworzonej warstwy tlenkowej i temperatury jej wytwarzania, ale także różną podatność na ścieranie [175]. Obserwowano zmiany profilu zużycia oraz nierównomierność ścierania warstwy TiO_2 wytwarzanej przy temperaturze 600^0C oraz 650^0C o grubości od kilku do kilkunastu µm, uzyskując najlepsze rezultaty dla warstwy tlenkowej otrzymanej przy niższej temperaturze ale przy długim (60h) czasie utleniania. Powstająca w takich warunkach warstwa złożona z anatazu i rutylu jest związana dyfuzyjnie z podłożem, co powoduje jej wysoką adhezję przy równocześnie wysokiej twardości.

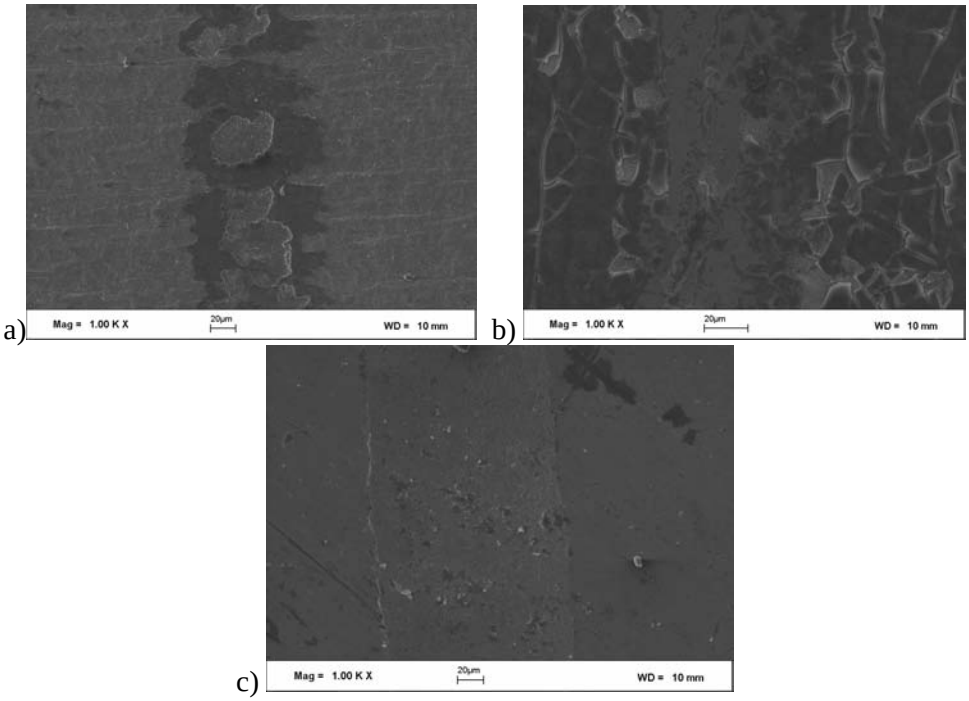
Trwałość ceramicznych warstw związanych dyfuzyjnie, wytworzonych metodą azotowania jarzeniowego [194-198], oraz adhezyjnie, wytworzonych metodą zol-żel [103,168,197,198,216] na tytanie i stopie tytanu badano metodą pin-on-disc i oceniano na podstawie obserwacji mikroskopowych i pomiaru torów zużycia. Stwierdzono, że twarda dyfuzyjna warstwa azotków tytanu o bardzo wysokiej odporności na ścieranie i kontrolowanej chropowatości zastosowana jako

podwarstwa zdecydowanie podwyższa odporność na zużycie układu z tlenkowymi warstwami zol-żel (rys. 37).



Rys.37. Tory zużycia dla: a) stopu Ti6Al4V, b) warstwy TiN+Ti_2N+αTi(N) na stopie Ti6Al4V, c) układu powłoka (SiO_2+TiO_2) + warstwa TiN+Ti_2N+αTi(N) na stopie Ti6Al4V, d) powłoka (SiO_2+TiO_2) na stopie Ti6Al4V; metoda pin-on-disc, powietrze; SEM

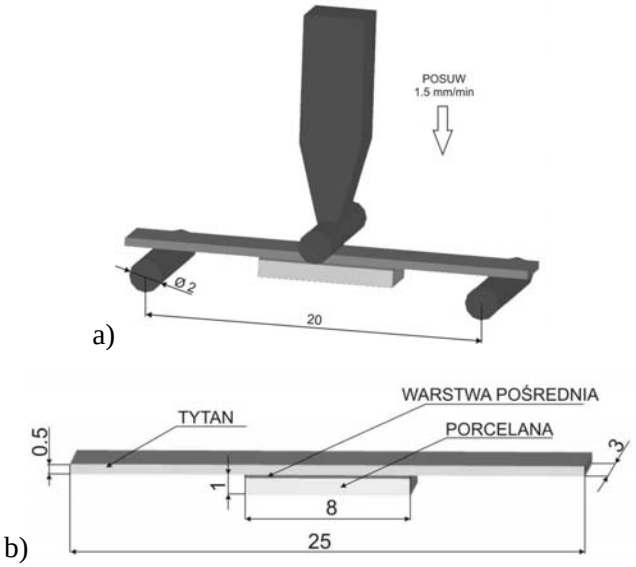
Wielkość zużycia w procesie tarcia zależy ponadto od materiału smarnego, czyli w przypadku badań biomateriałów od środowiska. Najczęściej porównywane jest zużycie w powietrzu i w środowisku sztucznego osocza (SBF) dla zastosowań stomatologicznych oraz w roztworach fizjologicznych, na przykład Ringera lub Tyroda dla zastosowań w ortopedii. Środowisko ciekłe zmniejsza intensywność niszczenia warstw ceramicznych [217], w obszarze poddanym tarciu pozostają fragmenty powłoki silniej przylegające do podłoża (rys. 38).



Rys.38. Tory zużycia dla: a) warstwy TiN+Ti_2N+αTi(N) na stopie Ti6Al4V, b) układu powłoka (SiO_2+TiO_2) + warstwa TiN+Ti_2N+αTi(N) na stopie Ti6Al4V, c) powłoka (SiO_2+TiO_2) na stopie Ti6Al4V; metoda pin-on-disc, SBF; SEM

Do pomiaru wytrzymałości połączenia metalu z ceramiką stosowane są różne metody, które można sklasyfikować jako testy zginania (*flexure tests*), ścinania (*shear tests*), skręcania (*torsion tests*), rozciągania (*tensile tests*) oraz przeciągania (*pull-through tests*) [217]. Obecnie przez ISO zalecany jest test trzypunktowego zginania według normy ISO 9693:1999 (PN-EN ISO 9693:2002)[16]. Według tej normy trzypunktowemu zginaniu (rys.39) poddaje się próbki metalowe z centralnie nałożoną powłoką ceramiki o znormalizowanych wymiarach. Zgodnie z tą normą ceramika dentystyczna powinna posiadać wytrzymałość min. 25 MPa podczas trzypunktowej próby zginania. W badaniach połączenia ceramiki ze stopami metali szlachetnych uzyskuje się wytrzymałość powyżej tej wartości, szczególnie gdy powierzchnia metalu jest poddana uprzednio zabiegowi piaskowana. Przykładem mogą być wyniki Fischera [219], który badając stopy Au-Pd-Pt oraz Au-Ti-Ir uzyskał wytrzymałość odpowiednio 39,4 MPa oraz 40,4 MPa dla połączenia z typową ceramiką VMK 68 do metali szlachetnych.

[16]PN-EN ISO 9693: 2002 Ceramika dentystyczna do napalania na metalowe materiały, ISO 9693:1999. Metal-ceramic dental restorative systems; DIN 13927



Rys.39. Schemat metody trzypunktowego zginania (a) oraz próbki do badań (b) zgodnie z normą ISO[16]

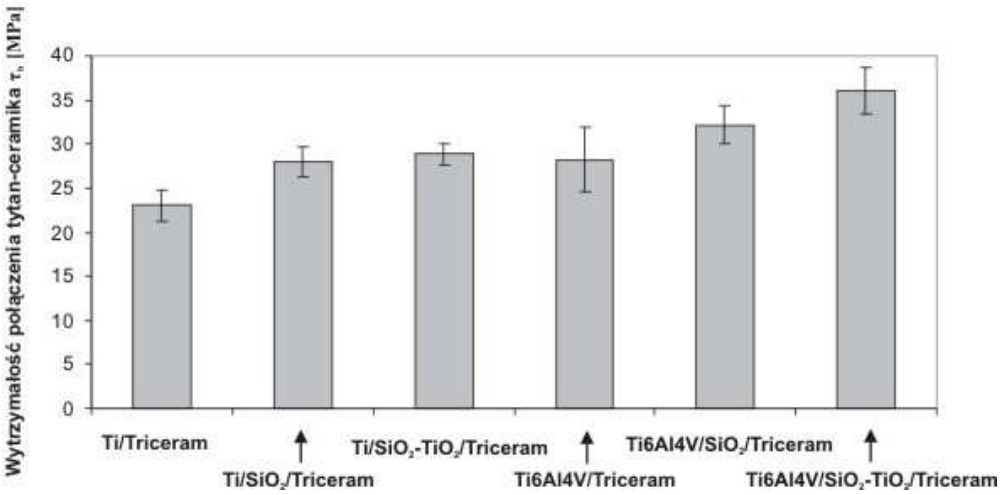
Jednakże w przypadku połączenia tytan-ceramika dane literaturowe [37, 89, 91,220,221,222] wskazują, że nie zawsze daje się uzyskać tą minimalną wartość naprężenia zginającego. W tabeli 6.2 przedstawiono przegląd danych literaturowych w zakresie badań przyczepności ceramiki stomatologicznej łączonej z podłożem tytanowym, publikowane w ostatnim dziesięcioleciu.

Przykładowe wyniki badań wytrzymałości na zginanie połączeń metal-ceramika uzyskane w badaniach własnych metodą trzypunktowego zginania zgodnie z normą PN-EN ISO 9693[16] przedstawiono na rys. 40 [104,216]. Otrzymano wytrzymałość poniżej dopuszczalnej wartości dla połączenia ceramiki stomatologicznej i tytanu (średnio 23 MPa) natomiast dla połączeń poprzez warstwę pośrednią wyniki były pozytywne (od około 28 MPa do ponad 35 MPa w zależności od zastosowanego rodzaju powłok).

Próba trzypunktowego zginania pozwala na określenie siły powodującej zniszczenie połączenia ceramika-metal polegającego na oderwaniu warstwy ceramicznej. W praktycznych zastosowaniach, szczególnie przy wykonywaniu połączenia wielowarstwowego, istotne są precyzyjne obserwacje dotyczące charakteru dekohezji połączenia oraz wpływu czynników technologicznych.

Tablica 6.2. Przegląd danych literaturowych w zakresie badań przyczepności ceramiki napalanej na podłoże tytanowe metodą trzypunktowego zginania

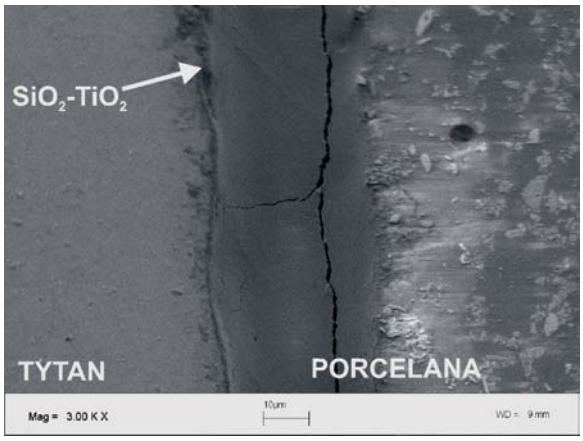
Autorzy	Kombinacja połączenia tytan/ceramika	Wytrzymałość połączenia [MPa]	Odchylenie standardowe	Zgodność badań z normą
White i in. [223]	Ti/Ti-Ceram	26	–	–
Troia Jr. i in. [91]	Ti/Vita Titankeramik	24,99	2,60	DIN 13927
	Ti-6Al-4V/VitaTitankeramik	25,60	3,37	
Garbelini i in. [220]	Ti/Vita Titankeramik	30,8	6,2	DIN 13927
	Ti/Triceram	26,6	3,1	
	Ti/Duceratin	22,7	4,1	
	Ti-6Al-4V/VitaTitankeramik	27,2	3,3	
	Ti-6Al-4V/Triceram	25,53	3,8	
	Ti-6Al-4V/Duceratin	22,9	4,3	
Atsü i in. [89]	Ti/Vita Titankeramik	17,14÷20,34	2,18÷3,69	DIN 13927
	Ti/Ti Bond	16,61÷21,63	4,77÷2,66	
	Ti/Noritake Ti-22	24,95÷31,83	2,38÷3,54	
Yilmaz i in. [88]	Ti/Vita Titankeramik	37,1	2,86	DIN 13927
Carlsson i in. [223]	Ti/Duceratin	28,7	3	ISO 9693
	Ti/Duceratin Plus	29	3	
	Ti/Noritake Ti-22	35	3	
	Ti/Triceram	26,7	3	
Kurtz i in. [222]	Ti/Deck-Gold NF/Duceratin	29,7	2,8	ISO 9693
	Ti/Gold Sputter /Duceratin	20,6	7,3	
	Ti/Duceratin	32,2	4,0	
	Ti/Deck-Gold NF/Vita Titankeramik	33,1	7,6	
	Ti/Gold Sputter/Vita Titankeramik	26,8	2,7	
	Ti/Vita Titankeramik	29,1	2,6	
Özcan i in. [220]	Ti/Duceratin	17,22	2,43	ISO 9693
	Ti/Triceram	23,31	3,18	
	Ti/SiO_2-magnetron sputtering/Duceratin	23,21	3,81	
	Ti/SiO_2-magnetron sputtering/Triceram	24,91	3,70	
Walczak [104]	Ti/Triceram	23,04	1,78	ISO 9693
	Ti/SiO_2 zol-zel/Triceram	27,98	1,68	
Hussaini i in. [81]	Ti/Noritake Super Porcelain (bez obróbki pow. Ti)	14,35	4,01	ISO 9693
	Ti/Noritake Super Porcelain (z obróbką pow. Ti)	24,65÷35,60	6,34÷8,15	



Rys. 40. Porównanie wytrzymałości na zginanie połączeń metal-ceramika (badania własne [104,216])

Adachi i in. [199] wykonując badania wytrzymałościowe dokonali jednocześnie badań przyczepności dwutlenku tytanu oraz ceramiki do czystego technicznie tytanu oraz stopu Ti6Al4V. Podczas próby zginania tytanu i jego stopu zauważono całkowite rozwarstwienie ceramiki od podłoża. Autorzy wykazali, że grubość warstwy tlenkowej na próbkach wygrzewanych przy temperaturze 750 °C wynosiła 32 nm dla czystego tytanu i 11 nm dla stopu tytanu. Natomiast w przypadku wygrzewania przy temperaturze 1000 °C grubość warstwy tlenkowej wynosiła już około 1 μm. Autorzy wywnioskowali, że tytan i stop Ti6Al4V wykazują odpowiednie przyleganie warstwy tlenkowej wytworzonej przy temperaturze 750 °C, ale niedostateczne przyleganie ceramiki. Na połączenie ceramiki z tytanem zdaniem tych autorów mają wpływ następujące czynniki: utlenianie się tytanu podczas wypalania ceramiki, kumulacja naprężeń wewnętrznych podczas przyrostu tlenku, zapobiegająca łuszczeniu się warstwy tlenkowej, naprężenia wewnętrzne rozwijające się na granicy rozdziału faz z powodu niedopasowania współczynników rozszerzalności cieplnej, sprzyjające dekohezji ceramiki.

Szczególne znaczenie w adhezji warstwy ceramicznej ma tworzenie się gradientowej warstwy dyfuzyjnej na bazie tlenków. Do tworzącej się warstewki tlenku, na przykład tlenku tytanu lub tlenków metali szlachetnych dyfundują z ceramiki sód, potas, bar podwyższając wytrzymałość połączenia [207,225]. W rezultacie otrzymuje się dobrą adhezję ceramiki stomatologicznej do tlenkowej warstwy pośredniej, co często skutkuje pękaniem „opakera" (pierwszej warstwy ceramiki) w próbach trzypunktowego zginania (rys. 41). Wskazuje to na uzyskanie dobrego połączenia adhezyjnego metalu i ceramiki.



Rys. 41. Przekrój poprzeczny przez połączenie metal-ceramika-ceramika po próbie zginania, pękanie w warstwie opakera; SEM

Oprócz zalecanej normą próby trzypunktowego zginania alternatywną metodą stosowaną dla omawianych układów jest metoda ścinania. Autorzy pracy [226] uważają, że wadą metody zginania jest niska powtarzalność wyników i słaba korelacja pomiędzy siłą zginania a przyczepnością. Próba ścinania również daje wyniki zależne od parametrów technologicznych. Na przykład Schmage i in. [85] badając wytrzymałość połączenia metalowych zaczepów protezy częściowej i ceramiki stomatologicznej w różnych stanach obróbki powierzchniowej metodą ścinania stwierdzili, że na siłę ścinającą ma wpływ nie tylko chropowatość łączonych powierzchni, ale również sposób osiągnięcia tej chropowatości. Tradycyjne szlifowanie lub piaskowanie dają o rząd wielkości niższą wytrzymałość złącza na ścinanie niż połączenie z zastosowaniem warstwy uzyskanej poprzez silanizację. Najwyższa uzyskana przez tych autorów wytrzymałość na ścinanie wynosiła około 15,5 MPa. W wyniku ścinania uzyskiwano pękanie w strefie kohezyjnej (w obszarze powłoki ceramicznej).

W teście ścinania dla stopów Ni-Cr oraz Co-Cr łączonych z ceramiką stomatologiczną przy różnym stanie powierzchni otrzymywanej tak jak w pracy [85] autorzy pracy [227] otrzymali o wiele wyższe wartości siły zrywającej (54-72 MPa). We wcześniejszych badaniach Anusavice i in., cytowanej w [227] otrzymywano wartości rzędu min. 51 MPa.

Badania trwałości połączenia cementu stomatologicznego (szkła monomerowego) z różnymi metalami badali Hibino i in. [228]. Wykonane przez nich testy ścinania dla stopów Au-Ag-Cu, Ag-Pd, Ni-Cr oraz tytanu wykazały, że wytrzymałość połączenia z cementem jest bardzo niska, rzędu 1 do 5 MPa bez względu na podłoże, a pękanie zachodzi w strefie adhezyjnej, w mniejszym stopniu w kohezyjnej.

Różnice otrzymywane w testach ścinania wynikają z różnic w metodyce badań oraz różnorodności materiałów. Często podnoszony jest problem braku czystego ścinania w stosowanym układzie mechanicznym. Ponadto istotne są naprężenia w warstwie ceramiki wywołane różnicą współczynnika rozszerzalności cieplnej pomiędzy metalowym podłożem i ceramiką oraz grubość pośredniej warstwy tlenkowej która powoduje, że połączenie staje się adhezyjno-dyfuzyjne. Jeśli połączenie jest chemiczne, to dla bardzo cienkich warstw uzyskuje się niezwykle wysokie siły ścinające, np. w pracy [147] otrzymano siłę ponad 500 MPa dla układu stop tytanu-HA grubości ~1µm wytworzony metodą zol-żel. Podobnie wysokie wartości uzyskali Zhang S. i in. [229] badając wytrzymałość na ścinanie warstw HA oraz fluorowanego HA o grubości około 1,5 µm na podłożu ze stopu Ti6Al4V, wytworzonych metodą zol-żel (393-459 MPa dla HA oraz do 572 MPa dla FHA). Dlatego testy ścinania, podobnie jak metoda pin-on-disc stosowane są głównie jako testy porównawcze w danym eksperymencie bez możliwości porównywania ilościowego pomiędzy autorami.

7. KIERUNKI I PERSPEKTYWA ROZWOJU MATERIAŁÓW DLA STOMATOLOGII

Stomatologia jest jednym z działów medycyny, w którym materiały zastępujące tkankę naturalną były stosowane od dawna, zarówno do rekonstrukcji jak i do wypełniania ubytków. Stały postęp w tej dziedzinie związany jest ściśle z rozwojem inżynierii materiałowej.

Wprowadzenie implantacji do codziennej praktyki stomatologicznej było możliwe po znacznym udoskonaleniu biomateriałów. Obserwacje kliniczne z kolei stymulują rozwój technologii materiałowych. Znaczna część zespołów badawczych z obszaru inżynierii powierzchni pracuje obecnie na rzecz medycyny, a w tym stomatologii.

W wielu działach techniki od lat obserwuje się zmniejszenie udziału stopów metali na rzecz tworzyw polimerowych. Biomateriały metalowe również sukcesywnie są zastępowane innymi tworzywami. Przykładem może być rozwój implantów stomatologicznych. Pierwsze z powodzeniem stosowane protezy stałe bazujące na implantacji wykonywane były ze stopów kobaltu. W związku z dość licznymi przypadkami obluzowywania się takich implantów (nie tylko w stomatologii ale przede wszystkim w ortopedii) zaczęto zastępować je elementami ze stopu tytanu. Koniec XX wieku to okres, w którym niemal wszystkie implanty i elementy zespalające zaczęto wytwarzać ze stopu Ti6Al4V. Równolegle trwały intensywne badania nad materiałami ceramicznymi, tlenkowymi oraz węglowymi.

Obecnie równolegle stosowane są implanty tytanowe oraz ceramiczne. Wydaje się, że pomimo modyfikacji obecnie stosowanych biomateriałów metalowych i poszukiwań nowych, o jeszcze lepszej biozgodności, w perspektywie kilku lat zostaną one w znacznej części zastąpione materiałami niemetalowymi. Sprawdzone i chętnie stosowane przez stomatologów implanty tytanowe powinny mieć coraz lepiej wykonane powłoki tak, żeby kontakt z tkanką kostną realizowany był poprzez warstwę bioaktywną. Intensywne prace z zakresu inżynierii warstwy wierzchniej skorelowane z badaniami biochemicznymi oraz badaniami in vivo mają na celu uzyskanie nie tylko wysokiej trwałości implantu w warunkach organizmu ludzkiego ale również szybkiego wgajania. Zewnętrzna warstwa bioaktywna to przy obecnym stanie rozwoju głównie hydroksyapatyt.

Nowe materiały bioaktywne to oprócz bioceramiki także biopolimery oraz biomateriały złożone. Ze względu na właściwości mechaniczne w warstwach wierzchnich na metalach dominować będzie raczej ceramika o strukturze krystaliczno-szklistej. Udział fazy szklistej zmniejsza kruchość tych materiałów. Porowatość ceramiki, uzyskiwana na przykład w metodzie PEO, umożliwia wzrost hydroksyapatytu ale być może uda się ją wykorzystać do wprowadzania leków stopniowo przyswajanych przez organizm. Duże możliwości projektowania kompleksowych właściwości stwarzają warstwy hybrydowe, niekoniecznie w pełni ceramiczne.

W implantach pełno-ceramicznych (*all-ceramic implants)*, w których mocujące elementy metalowe zastąpione są ceramicznymi, problemem jest również stan warstwy wierzchniej i biozgodność. Obecnie stosowana jest na te elementy bioobojętna ceramika korundowa. Wdrażana jest natomiast ceramika oparta na dwutlenku cyrkonu, również według obecnego stanu wiedzy bioobojętna. Poprawę aktywności tych materiałów można realizować podobnie jak dla podłoży metalowych, stosując złożone powłoki ze składnikiem bioaktywnymi.

W nieco dalszej perspektywie powinny pojawić się implanty kompozytowe, prawdopodobnie polimerowo-ceramiczne zbrojone włóknami, ze składnikami bioaktywnymi wbudowanymi w osnowę polimeru. Inną przyszłościową grupą materiałów mogą okazać się ceramiczne materiały o strukturze szkieletowej infiltrowane tworzywem polimerowym.

Osobną grupę stanowią biomateriały na wypełnienia stomatologiczne. Amalgamaty ze względu na zawartość rtęci zostaną prawdopodobnie całkowicie wycofane ze stomatologii. Zastępować je będą coraz lepsze pod względem właściwości fizyko-chemicznych i mechanicznych kompozyty polimerowo-ceramiczne.

Wszelkie zmiany, które dokonują się w dziedzinie biomateriałów są ściśle kontrolowane i oceniane przez zespoły biochemików, fizjologów i lekarzy. Taka interdyscyplinarna współpraca przynosi wiele innowacyjnych implementacji. Ponadto źródłem nowatorskich rozwiązań w inżynierii biomedycznej jest postęp w inżynierii materiałowej ukierunkowany na zastosowania techniczne nie związane bezpośrednio z medycyną.

LITERATURA

1. Korony i mosty, red. Koeck B., wyd. I polskie pod red. Maślanka T., Wyd. Medyczne Urban & Partner, Wrocław 2000
2. Majewski S., Charakterystyka wszczepów zębowych stosowanych we współczesnej stomatologii, Protetyka Stomatologiczna, Vol. 45, Nr 2, 1995, s. 65-69.
3. Majewski S., Podstawy protetyki w praktyce lekarskiej i technice dentystycznej, Wyd. Stomatologiczne SZS-W w Krakowie, Kraków 2000.
4. Gala A., Matraszek H.,Kuras-Trąbka A., Mosty adhezyjne w leczeniu protetycznym pacjentów z częściowymi brakami uzębienia, Magazyn Stomatologiczny, 3, 2001, s. 48-52
5. Matraszek H., Loster B.W., Rekonstrukcja zniszczonych zębów poniżej girlandy dziąsłowej, Magazyn Stomatologiczny, Nr 11, 2001, s. 22-25.
6. Protetyka adhezyjna, red. Kerschbaum, wyd. I polskie pod red. Płonka B., Wyd. Medyczne Urban & Partner, Wrocław 1999
7. Hohmann A., Hielscher W., Korony, Wyd. Kwintesencja, Warszawa 1998
8. Craig R.G., Powers J.M., Wataha J.C., Materiały stomatologiczne, Wyd. Medyczne Urban & Partner, Wrocław 2000
9. Mikułowski B., Stopy żaroodporne i żarowytrzymałe – nadstopy, Wyd. AGH, Kraków 1997
10. Smithells Metals Reference Book, ed. Brandes E.A., Brook G.B., Butterworth-Heinemann Linacere House, Jordan Hill, Oxford, 7 ed. 1992
11. Wong K., Boyde A., Howell P.G.T, A model of temperature transients in dental implants, Biomaterials, 22, 2001, pp. 2795-2797
12. Marciniak J., Biomateriały, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002
13. Błaszczak M., Badania wpływu obróbki cieplnej na właściwości magnetyczne stopu Co-Cr-Ni , Rozprawa doktorska, Lublin 2005
14. Surowska B., Błaszczak M.: Badania właściwości magnetycznych odlewniczego stopu kobaltu/Magnetic properties of cobalt cast alloy, Inżynieria Biomateriałów, 38-42, 2004, pp.27-29
15. Surowska B., Błaszczak M.: Wpływ parametrów wyżarzania na podatność magnetyczną stopu kobaltu/The influence of annealing parameters of magnetic susceptibility of cobalt alloy, Inżynieria Biomateriałów, 46, 2005, pp.15-17

16. Błażewicz S., Stoch L., Biomateriały, Tom 4, Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, Warszawa 2003.

17. Surowska B., Kształtowanie składu chemicznego i struktury stopów Co-Cr-Ni-Mo jako biomateriałów, Wyd. Ucz. PL, Lublin 1997

18. Krasicka-Cydzik E., Formowanie cienkich warstw anodowych na tytanie i jego implantowych stopach w środowisku kwasu fosforowego, Wyd. Uniw. Zielonogórskiego, Zielona Góra 2003

19. Dąbrowski J.R., Spiekane biomateriały na bazie stopu Co-Cr-Mo, Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004

20. Hernas A., Maciejny A., Żarowytrzymałe stopy metali, Wyd. Ossolineum Wrocław 1989

21. Hernas A., Żarowytrzymałość stali i stopów, cz.I, Wyd. PŚ Gliwice 2000

22. Clemow A.J.T., Daniell B.L., Solution treatment behavior of Co-Cr-Mo alloy, J. Biomed. Mater. Res., 13 (2), 1979, pp. 265-279

23. Marti A., Cobalt-base alloys used in bone surgery, Injury, 31, supl. 4, 2000, pp. D18-D21

24. Bojar Z., Przetakiewicz W., Kształtowanie mikrostruktury odlewniczego stopu kobaltu typu Vitalium przeznaczonego na wszczepy chirurgiczne, Mechanik, 9, 1989, s. 419-422

25. Bojar Z.: Analiza wpływu struktury na odporność na korozję i mechanizm pękania stopów kobaltu typu Vitalium, WAT Warszawa 1992

26. Taylor R.N.J., Waterhouse R.B., A study of the ageing behaviour of a cobalt based implant alloy, J. Mater. Sci., 18 (11), 1983, pp. 3265-3280

27. Karaali A., Mirouh K., Hamamda S., Guiraldenq P.: Microstructural study of tungsten influence on Co–Cr alloys, Materials Science and Engineering A, 390, 2005, pp. 255–259

28. www.bego.com, 2009

29. www.dordent.pl, 2006

30. www.dentaurum.de , 2006

31. The Biomedical Engineering HandBook, Second Edition., Ed. Joseph D. Bronzino, Boca Raton: CRC Press LLC, 2000

32. Karaali A., Mirouh K., Hamamda S., Guiraldenq P., Effect of tungsten 0–8 wt.% on the oxidation of Co–Cr alloys, Computational Materials Science, 33, 2005, pp. 37–43

33. Carreiro A. F., Evaluation of the castability of a Co-Cr-Mo-W alloy varying the investing technique, Brazilian Dental Journal, 16 (1), 2005, pp. 50-55

34. Kohn D. H: Metals in medical applications Current Opinion in Solid State & Materials Science, 3, 1998, pp. 309-316

35. Hero H., Sorbroden E., Gjonnes J., The structure of a cast dental Ni-Cr-Be alloy, J Mater. Sci., 22 (7), 1987, pp. 2542-2548

36. Pan J., Geisgerstorfer J., Thierry D., Leygraf C., Electrochemical studies of the influence of beryllium on the corrosion resistance of Ni-25Cr-10Mo cast alloys for dental applications, J Electrochemical Society, 142 (5), 1995, pp. 1454-1458

37. Mackert Jr. J.R., Parry E.E., Fairhurst C.W., Oxide morphology and adherence on dental alloys designed for porcelain bonding, Oxidation of Metals, 25 (5-6), 1986, pp. 319-333

38. Hugot-Le Goff A., Joiret S., Abourazzouk D., Raman investigation of crevice corrosion in nickel-chromium dental alloys containing beryllium, Electrochimica Acta, 43 (1-2), 1997, pp. 53-62

39. Eftekhari A., Fractal study of Ni–Cr–Mo alloy for dental applications: effect of beryllium, Applied Surface Science, 220, 2003, pp. 343–348

40. Kretchik J. T., Beryllium, Chemical Health and Safety, 7 (3), 2000, p. 40

41. www.trycare.co.uk, 2006

42. Lauterschlager E. P., Monaghan P., Titanium and titanium alloys as dental materials, Int. Dental of Journals, 43, 1993, p. 245.

43. Atwood R.C., Lee P.D., Curtis R.V., Modeling the surface contamination of dental titanium investment castings, Dental Materials, 21, 2005, pp. 178–186

44. Bonarski B., Mikułowski B., Anizotropia struktury i własności tytanu po procesie ECAP, Materiały VIII Ogólnopolskiej Konferencji Tytan i jego stopy, Warszawa-Serock 2005, pp. 27-30

45. Kuśnierz J., Dutkiewicz J., Bieda M., Kurzydłowski J.K., Struktura i właściwości nanokrystalicznego tytanu wytworzonego metodą ECAP, Materiały VIII Ogólnopolskiej Konferencji Tytan i jego stopy, Warszawa-Serock 2005, pp.173-180

46. Garbacz H., Pachla W., Kurzydłowski J.K., Mikrostruktura i właściwości mechaniczne tytanu po wyciskaniu hydrostatycznym, Materiały VIII Ogólnopolskiej Konferencji Tytan i jego stopy, Warszawa-Serock 2005, pp. 67-72

47. Kubiak K., Sieniawski J., Kinetyka rekrystalizacji dynamicznej dwufazowych stopów tytanu, Materiały VIII Ogólnopolskiej Konferencji Tytan i jego stopy, Warszawa-Serock 2005, pp. 165-172

48. Smith W.F., Structure and Properties of Engineering Alloys, Mc Grew-Hill Publ. Co, 1981

49. Brooks C. R., in Heat treatment, Structures and Properties of Nonferrous Alloys, American Society of Metals, Metals Park, Ohio, 1982, p. 361

50. Boivineau M., Cagran C., Doytier D., Eyraud V., Nadal M.-H., Wilthan B., Pottlacher G., Thermophysical properties of solid and liquid Ti-6Al-4V (TAl6V) Alloy, International Journal of Thermophysics, 27 (2), 2006, pp. 507-529

51. Niinomi M., Mechanical properties of biomedical titanium alloys, Material Sc. And Engineering, A243,1998, pp. 231-236

52. IijimaD., Yoneyama T., Doi H., Hamanaka H., Kurosaki N., Wear properties of Ti and Ti-6Al-7Nb castings for dental prostheses, Biomaterials, 24, 2003, pp. 1519-1524

53. Ciszewski B., Przetakiewicz W., Nowoczesne materiały w technice, Wyd. Bellona, Warszawa 1993

54. Romankiewicz F., Skocovsky P., Grockiewicz R., Niekonwencjonalne materiały konstrukcyjne, Wyd. Politechniki Zielonogórskiej, Zielona Góra 1996

55. Dąbrowa T., Panek H., Galwanoforming w protetyce stomatologicznej, Dent. Med. Probl., 41 (3), 2004, pp. 527–530

56. www.holtrade.com.pl/degussa (2007)

57. www.wegold.pl (2007)

58. Watanabe I., Watanabe E., Cai Z., Okabe T., Atsuta M., Effect of heat treatment on mechanical properties of age-hardenable gold alloy at intraoral temperature, Dental Materials, 17, 2001, pp. 388-393

59. Lee H.-K., Moon H.-M., Seol H.-J., Lee J.-E., Kim H.-I., Age hardening by dendrite growth in a low-gold dental casting alloy, Biomaterials, 25, 2004, pp. 3869–3875

60. Hyung-I Kim,Young-Keun Kim, Myoung-Ik Jang, Kunihiro Hisatsune, Amal Abd El Samad Sakrana, Age-hardening reactions in a type III dental gold alloy, Biomaterials, 22, 2001, pp. 1433-1438

61. www.icm.re.kr (2007)

62. Talik E., Babiarz-Zdyb R., Dziedzic A., Chemical characterization of selected high copper dental amalgams using XPS and XRD techniques, Journal of Alloys and Compounds, 398 (1-2), 2005, pp. 276-282

63. Ekstrand J., Bjorkman L., Edlund C., Sandborgh-Englung G., Toxicological aspects on the release and systemic uptake of mercury from dental amalgam, Eur J Oral Sci., 106, 1998, pp. 678-686

64. Colon P., Pradelle-Plasse N., Galland J., Evaluation of the long-term corrosion behavior of dental amalgams: influence of palladium addition and particle morphology, Dental Materials, 19, 2003, pp. 232-239

65. Lian K., Meletis E.I., Corrosion of amalgams under sliding wear, Dent. Mater., 12, 1996, pp. 146-153

66. www.dental.pl

67. Tirrell M., Kokkoli E., Biesalski M., The role of surface science in bioengineered materials, Surface Science, 500 , 2002, pp. 61–83

68. Wierzchoń T., Czarnowska E., Krupa D., Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych, Oficyna Wyd. PW, Warszawa 2004

69. Chibowski D, Kleinrok Z., Weroński A., Woźniak F., Pawłowska-Wakowicz B., Górna E., Radwańska-Konarzewska U., Karpińska T., Surowska B., Ossowska G., Ocena morfologiczna i toksykologiczna wpływu podskórnych przykostnych wszczepów Medpol-1 i Medpol-2 na organizm szczura, Annales UMCS, XLV, 28, sec. D, 1990, pp.187-194

70. Surowska B., Weroński A., Struktura i właściwości biomateriałów, Wyd. Ucz. PL, Lublin 1990

71. Puleo DA, Biochemical surface modification of Co-Cr-Mo, Biomaterials, 17, 1996, pp. 217-222

72. Keller JC, Stanford CM, Wightman JP, et al., Characterization of titanium implant surfaces. J Biomed Mater Res., 28 (8), 1994, pp. 939-946

73. Orr RD, de Bruijn JD, Davies JE. Scanning electron microscopy of the bone interface with titanium, titanium alloy and hydroxyapatite, Cells Mater , 2 (3), 1992, pp. 241-251

74. Lee B.H., Kim Y.D., Shin J.H. Lee K.H., J., Surface modification by alkali and heat treatments in titanium alloys, Biomed. Mater. Res Part A, 61 (3), 2002, pp. 466-473

75. Kim H-M, Miyaji F, Kokubo T, Nakamura T., Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment, J Biomed Mater Res., 32, 1996, pp. 409-417

76. Hanawa T, Kamiura Y, Yamamoto S, Kohgo T, Anemiya A, Ukai H, Murakami K, Asaoka K., Early bone formation around calcium-ionimplanted titanium inserted into rat tibia, J Biomed Mater Res., 32, 1997, pp.131-l36.

77. Ohtsuki C, Iida H, Hayakawa S., Osaka A., Bioactivity of titanium treated with hydrogen peroxide solutions containing metal chlorides. J Biomed Mater Res., 35, 1997, pp. 39-47.

78. Liu X., Chu P.K., Ding C., Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, Mater. Sci. Eng., R 47, 2004, pp. 49-121

79. Jones F.H., Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials, Surface Sci. Reports, R 42, 2001, pp. 75-205

80. Miyakawa O., Watanabe K., Okawa S., Kanatani M., Nakano S., Kobayashi M., Surface contamination of titanium by abrading treatment, Dent Mater J, 5,1996, pp. 11-21

81. Hussaini I.A., Wazzan K.A., Effect of surface treatment on bond strength of low-fusing porcelain to commercially pure titanium, The Journal of Prosthetic Dentistry, 94 (4), 2005, pp. 350-356

82. Gilbert JL, Covey DA, Lautenschlager EP., Bond characteristics of porcelain fused to milled titanium, Dent Mater, 10, 1994, pp.134-140.

83. Reyes MJ, Oshida Y, Andres CJ, Barco T, Hovijitra S, Brown D. Titanium-porcelain system. Part III: effects of surface modification on bond strengths, Biomed. Mater. Eng., 11, 2001, pp.117-136

84. Derand T, Hero H., Bond strength of porcelain on cast vs. wrought titanium, Scand J Dent Res., 100, 1992, pp.184-188.

85. Schmage P., Nergiz I., Herrmann W., Özcan M., Influence of various surface-conditioning methods on the bond strength of metal brackets to ceramic surfaces, American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics, 123 (5), 2003, pp. 540-546

86. www.renfert.de (styczeń 2007)

87. Pang IC, Gilbert JL, Chai J, Lautenschlager EP. Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium-copper alloy, J Prosthet Dent, 73, 1995, pp. 17-25

88. Yilmaz H, Dincer C. Comparison of the bond compatibility of titanium and an NiCr alloy to dental porcelain, J Dent., 27, 1999, pp. 215-222

89. Atsü S., Berksun S., Bond strength of three porcelains to two forms of titanium using two firing atmospheres, The Journal of Prosthetic Dentistry, 84, (5), 2000, pp. 567-574.

90. Probster L., Maiwald U., Weber H., Three-point bending strength of ceramics fused to cast titanium, Eur J Oral Sci., 104, 1996, pp. 313-319

91. Troia M.G. Jr, Henriques G.E., Nobilo M.A., Mesquita M.F., The effect of thermal cycling on the bond strength of low-fusing porcelain to commercially pure titanium and titanium-aluminum-vanadium alloy, Dent Mater., 19, 2003, pp. 790-796

92. Wang R.R., Fung K.K., Oxidation behavior of surface-modified titanium for titanium-ceramic restorations, J Prosthet Dent, 77, 1997, pp. 423-434

93. Hofstede T.M., Ercoli C., Graser G.N., Tallents R.H., Moss M.E., Zero D.T., Influence of metal surface finishing on porcelain porosity and beam failure loads at the metal-ceramic interface, J Prosthet Dent, 84, 2000, pp. 309-317

94. Narayanan R., Seshadri S.K., Phosphoric acid anodization of Ti–6Al–4V – Structural and corrosion aspects, Corrosion Science, 49, 2007, pp. 542–558

95. Zhua X., Chen J., Scheideler L., Reichl R., Geis-Gerstorfer J., Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses, Biomaterials, 25, 2004, pp. 4087–4103

96. Yang B., Uchida M., Kim H-M., Zhang X., Kokubo T., Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment, Biomaterials, 25, 2004, pp. 1003–1010

97. Kuromoto N.K., Simão R.A., Soares G.A., Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages, Materials Characterization, 58, 2007, pp. 114–121

98. Santos Jr.E., Kuromoto N.K., Soares G.A., Mechanical properties of titania films used as biomaterials, Materials Chemistry and Physics, 102, 2007, pp. 92–97

99. Oh H-J., Lee J-H., Jeong Y., Kim Y-J., Chi C-S., Microstructural characterization of biomedical titanium oxide film fabricated by electrochemical method, Surface & Coatings Technology, 198, 2005, pp. 247– 252

100. Lee J-H., Kim S-E., Kim Y-J., Chi C-S., Oh H-J., Effects of microstructure of anodic titania on the formation of bioactive compounds, Materials Chemistry and Physics, 98, 2006, pp. 39–43

101. Baszkiewicz J., Krupa D., Mizera J., Sobczak J.W., Biliński A., Corrosion resistance of the surface layers formed on titanium by plasma electrolytic oxidation and hydrothermal treatment, Vacuum, 78, 2005, pp. 143–147

102. Pelaez-Abellan E., Rocha-Sousa L., Müller W.-D., Guastaldi A.C., Electrochemical stability of anodic titanium oxide films grown at potentials higher than 3 V in a simulated physiological solution, Corrosion Science, 49, 2007, pp. 1645–1655

103. Surowska B., Bieniaś J., Walczak M., Sangwal K., Stoch A., Microstructure and mechanical properties of ceramic coatings on Ti and Ti –based alloy, Applied Surface Science, 238, 2004, pp. 288-294.

104. Walczak M., Badanie układu wielowarstwowego metal-ceramika-ceramika dla zastosowań w protetyce stomatologicznej, rozprawa doktorska, Lublin 2006

105. Francis L.F., Sol-gel methods for oxide coatings, Materials and Manufacturing Processes, 6, 1997, pp. 963-1015

106. Gallardo J., Galliano P., Duran A., Thermal evolution of hybrid sol-gel silica coating: a structural analysis, Journal of Sol Gel Science and Technology, 49, 2000, pp. 393-397

107. Perk O.H., Eo Y.J., Choi Y.K., Bae B.S., Preparation and optical properties of silica poly (ethylene oxide) hybrid materials, Journal of Sol Gel Science and Technology, 16, 1999, pp. 235-241

108. Lans M., Camerani M., Lelli M., Sparmacci K., Sandrnini F., Francescangeli O., Hybrid nanocomposites based on polystyrene and a reactive organophilic clay, Journal of Materials Science, 33 (11), 1998, pp. 2883-2888

109. Barrow B., Sol-gel method yields thicker ceramic coatings, Advanced Materials and Processes, 153 (4), 1998, pp. 35-39

110. Michalik R., Łaskawiec J., Klisch M., Powłoki ochronne wytwarzane metodą zol-żel na implantach, Inżynieria Materiałowa, 5, 2002, s.372-375

111. Jurczyk M., Nanomateriały, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2001.

112. Chęcmanowski J.G., Głuszek J., Masalski J., Krysztafkiewicz A., Rola nanokrzemionki w preparatyce powłok SiO_2 otrzymywanych metodą zol-żel, Inżynieria Materiałowa, 5, 2002, s. 359-363.

113. Głuszek J., Perspektywy zastosowań metody zol-żel w zakresie wytwarzania powłok ochronnych, Inżynieria Materiałowa, 5, 2002, s. 351-354.

114. Ohring M. (ed.), Materials Sciences of Thin Film: Deposition and Structure, Ac. Press Ltd., USA, 1992, p. 277

115. Burakowski T., Wierzchoń T., Surface engineering of metals principle, equipment, technology, CRS Press, Boca Raton, New York, London, 1999

116. Besra L., Liu M., A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), Progress in Materials Science, 52, 2007, pp. 1–61

117. Boccaccini A.R., Zhitomirsky I., Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 6, 2002, pp. 251–260

118. Powłoki ochronne, opr. zb. pod red. Tkaczyk S., Wyd. PŚ Gliwice 1997, wyd.II

119. Czarnowska E., Wierzchoń T., Maranda A., Improvement of titanium alloy for biomedical applications by nitriding and carbonitriding processes under glow discharge conditions, Journal of Met. Sci. Med. Mad., 11, 2000, pp. 73-79

120. Czarnowska E., Sowińska A., et al., Response for human osteoblast-like cells and fibroblasts to titanium alloy nitided under glow discharge conditions, Materials Science Forum, 475-479, 2005, pp. 2415-2420

121. Chu P.K., Chen J.Y., Wang L.P., Huang N., Plasma-surface modification of biomaterials, Materials Science and Engineering, R 36, 2002, pp. 143–206

122. Krupa D., Baszkiewicz J., Kozubowski J.A., Barcz A., Sobczak J.W., Biliński A., Lewandowska-Szumieł M., Rajchel B., E!ect of calcium-ion implantation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium, Biomaterials, 22, 2001, pp. 2139-2151

123. Hanawa T, Kon M,Doi H,Ukai H, Murakami K,Hamanaka H, Asaoka K. Amount of hydroxyl radical on calcium-ion implanted titanium and point of zero charge of constituent oxide of the surface-modified layer. J Mater Sci Mater Med, 9,1998, pp. 89–92.

124. Krupa D., Baszkiewicz J., Kozubowski J.A., Barcz A., Sobczak J.W., Biliński A., Lewandowska-Szumieł M., Rajchel B., Effect of dual ion implantation of calcium and phosphorus on the properties of titanium, Biomaterials, 26, 2005, pp. 2847–2856

125. Maitz M.F., Pham M.T., Matz W., Reuther H., Steiner G., Promoted calcium-phosphate precipitation from solution on titanium for improved biocompatibility by ion implantation, Surf. Coat Technol., 158-159, 2002, pp. 151-156

126. Yoshinari M., Oda Y., Kato T., Okuda K., Influence of surface modifications to titanium on antibacterial activity in vitro, Biomaterials, 22, 2001, pp. 2043-2048

127. Ironside J.G, Swain M.V., Ceramics in Dental Restorations – A Review and Critical Issues, Journal of the Australasian Ceramic Society, 34 (2), 1998, pp. 78-91.

128. Vasant M , Popat S., Porcelains - new trick for an old game**,** CPD Dentistry, 4(2), 2003, pp. 27-34

129. Kupper, Czysty tytan jako alternatywny materiał w protetyce stomatologicznej, Quintessence, 7, 1994, s. 489.

130. Long Marc, Rack H.J., Friction and surface behavior of selected titanium alloys during reciprocating-sliding motion, Wear, 249, 2001, pp. 158-169.

131. Król S., Zalisz Z., Hepner M., Comparison of the friction and wear properties of titanium and oxidised titanium in dry sliding against sintered high sped steel HS 18-0-1 and against C45 carbon steel, Journal of Materials Processing Technology, 164-165, 2005, pp. 868-876.

132. Milella E., Cosentino F., Licciulli A., Massaro C., Preparation and characterization of titania/hydroxyapatite composite coatings obtained by sol-gel process, Biomaterials, 22, 2001, pp. 1425-1431.

133. Łaskawiec J., Michalik R., Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.

134. Ramires P.A., Wennerberg A., Johansson C.B., Cosentino F., Tundo S., Milella E., Biological behavior of sol-gel coated dental implants, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 14 (6), 2003, pp. 539-545

135. Kačiulis S., Mattogno G., Napoli A., Bemporad E., Ferrari F., Montenero A., Gnappi G., Surface analysis of biocompatible coating on titanium, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 95, 1998, pp. 61-69

136. Koch C.F., Johnson S., Kumar D., Jelinek M., Chrisey D.B., Doraiswamy A., Jin C., Narayan R.J., Mihailescu I.N., Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films, Materials Science and Engineering, C 27, 2007, pp. 484–494

137. de Groot K, Geesink RGT, Klein CPAT, Serekian P. Plasma sprayed coatings of hydroxyapatite, J. Biomed Mater Res, 21, 1987, pp. 1375–1387

138. Klein CPAT, Patka P, van der Lubbe HBM, Wolke JGC, de Groot K. Plasma-sprayed coatings of tetracalciumphosphate, hydroxylapatite, and alpha-TCP on titanium alloy: an interface study, J. Biomed Mater Res, 25, 1991, pp. 53–65.

139. Duchyene P, van Raemdonck W, Heughbaert JC, Heughbaert M. Structural analysis of hydroxyapatite coatings on titanium, Biomaterials, 7, 1986, pp. 97–103.

140. Thomas KA, Kay JF, Cook SD, Jarcho M. The effect of surface macrotexture and hydroxyapatite coating on the mechanical strengths and histologic profiles of titanium implant materials, J. Biomed Mater Res, 21, 1987, pp. 1395–1406.

141. Michalik R., Wpływ fizykochemicznego stanu powierzchni na mechanizm i kinetykę korozji nowych stopów tytanu dla medycyny, rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, Katowice 2000.

142. Johnson S., Haluska M., Narayan R.J., Snyder R.L., In situ annealing of hydroxyapatite thin films, Materials Science and Engineering, C 26, 2006, pp. 1312 – 1316

143. Weng W., Baptista J.L., Alkoxide route for preparating hydroxyapatite and its coatings, Biomaterials, 19, 1998, pp. 125-131

144. Gross K.A., Chai C.S., Kannangara G.S.K., Ben-Nissan B., Thin hydroxyapatite coatings via sol-gel synthesis, J. Mater. Sci. Mater. Med., 9, 1998, pp. 839-843

145. Mavis B., Tus A.C., Dip coating of calcium HA on Ti6Al4V substrates, J.Am.Ceram.Soc., 83, 2000, pp. 989-991

146. Guo L., Li H., Fabrication and characterization of thin nano-hydroxyapatite coatings on titanium, Surface & Coatings Technology, 185, 2004, pp. 268–274

147. Gan L., Wang J., Pilliar R.M., Evaluating interface strength of calcium phosphate sol–gel-derived thin films to Ti6Al4V substrate, Biomaterials, 26, 2005, pp. 189–196

148. Weng W., Zhang S., Cheng K., Qu H., Du P., Shen G., Yuan J., Han G., Sol–gel preparation of bioactive apatite films, Surface and Coatings Technology, 167, 2003, pp. 292–296

149. Rokita M., Stoch A., Adamczyk A., Długoń E., Brożek A., Apatite layers on Ti6Al4V base - techniques of covering, Engineering of Biomaterials, 58-60, 2006, pp. 187-190

150. Kim H-W., Koh Y-H., Li L-H., Lee S., Kim H-E., Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method, Biomaterials, 25, 2004, pp. 2533-2538

151. You C., Oh S., Kim S., Influences of heating condition and substrate-surface roughness on the characteristics of sol-gel-derived hydroxyapatite coatings, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 21, 2001, pp. 49–54

152. Hamagami J., Ato Y., Kanamura K., Fabrication of highly ordered macroporous apatite coating onto titanium by electrophoretic deposition method, Solid State Ionics, 172, 2004, pp. 331–334

153. Ma J., Liang C.H., Kong L.B., Wang C., Colloidal characterization and electrophoretic deposition of hydroxyapatite on titanium substrate, J. Mater. Sci.: Mater. in Medicine, 14, 2003, pp. 797-801

154. Ma J., Wang C., Peng K.W., Electrophoretic deposition of porous hydroxyapatite scaffold, Biomaterials, 24, 2003, pp. 3505–3510

155. Manso M, Jimenez C, Morant C, Herrero P, Martınez-Duart JM., Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions, Biomaterials, 21, 2000, pp. 1755–61

156. Yousefpour M., Afshar A., Chen J., Zhang X., Electrophoretic deposition of porous hydroxyapatite coatings using polytetrafluoroethylene particles as templates, Materials Science and Engineering, C 27, 2007, pp.1482–1486

157. Pang X., Zhitomirsky I., Electrophoretic deposition of composite hydroxyapatite-chitosan coatings, Materials Characterization, 58, 2007, pp. 339–348

158. Mayr H., Ordung M., Ziegle G., Development of thin electrophoretically deposited hydroxyapatite layers on TiAl6V4 hip prosthesis, J. Mater Sci., 41, 2006, pp. 8138–8143

159. Wang Z. C., Chen F., Huang L. M., Lin C. J., Electrophoretic deposition and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles, Journal of Materials Science Letters, 59, 2005, pp. 4955-4957

160. Wei M., Ruys A. J., Milthorpe B. K., Sorrell C. C., Precipitation of hydroxyapatite nanoparticles: Effects of precipitation method on electrophoretic deposition, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 16, 2005, pp. 319– 324

161. Wei M., Ruys A.J., Milthorpe B.K., Sorrell C.C., Evans J.H., Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings on metal substrates: A nanoparticulate dual-coating approach, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 21, 2001, pp. 39–48

162. Xiao X.F., Liu R.F., Effect of suspension stability on electrophoretic deposition of hydroxyapatite coating, Materials Letters, 60, 2006, pp. 2627–2632

163. Stojanovic D., Jokic B., Veljovic Dj., Petrovic R., Uskokovic P.S., Janackovic Dj., Bioactive glass–apatite composite coating for titanium implant synthesized by electrophoretic deposition, Journal of the European Ceramic Society, 27, 2007, pp. 1595–1599

164. Stoch A., Brożek A., Kmita G., Stoch J., Jastrzębski W., Rakowska A., Electrophoretic coating of hydroxyapatite on titanium implants, J Molecular Structure, 596, 2001, pp. 191-200

165. Cho S.B., Nakanishi K., Kokubo T., Soga N., Ohtsuki Ch., Nakamura T., Kitsugi T., Yamamuro T., Dependence of apatite formation on silica gel on its structure: effect of heat treatment, J. Am. Ceram. Soc. , 78, 1995, pp. 1769-1774

166. Głuszek J., Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998.

167. Walczak M., Bieniaś J., Struktura powłok SiO_2 oraz SiO_2-TiO_2 wytwarzanych metodą zol-żel, Eksploatacja i Niezawodność, 22 (2), 2004, s. 64-68

168. Surowska B., Walczak M., Bieniaś J., The ceramic SiO_2 and SiO_2-TiO_2 coatings on biomedical Ti6Al4VELI tianium alloy, Inżynieria Materiałowa, 3 (140), 2004, pp. 273-276

169. Surowska B., Walczak M., Bieniaś J., Application of the sol-gel coatings in dental prosthetics, 12th International Scientific Conference, Achievements in Mechanical & Materials Engineering – AMME'2003, Gliwice – Zakopane, 7 – 10 December 2003, pp. 871-874.

170. Zhang W., Wang Ch., Liu W., Characterization and tribological investigation of sol–gel ceramic films on Ti–6Al–4V, Wear, 260, 2006, pp. 379–386

171. Matraszek H., Stoch A., Brożek A., Długoń E., Paluszkiewicz C., Wykorzystanie w technice dentystycznej metody zol-żel do wzmocnienia wiązania metal-ceramika; XII Wielospecjalistyczne Sympozjum Lekarzy Stomatologów, 24-27 wrzesień Zakopane 2003.

172. Keshmiri M., Troczyński T., Apatite formation on TiO_2 anatase microspheres, Journal of Non-Crystalline Solids, 324, 2003, pp. 289-294.

173. Zainal Z., Lee Ch. Y., Properties and Photoelectrocatalytic Behaviour of Sol-Gel Derived TiO_2 Thin Films, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 37, 2006, pp.19–25

174. Advincula M.C., Rahemtulla F.G., Advincula R.C., Ada E.T., Lemons J.E., Bellis S.L., Osteoblast adhesion and matrix mineralization on sol–gel-derived titanium oxide, Biomaterials, 27, 2006, pp. 2201–2212

175. Guleryuz H., Cimenoglu H., Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion–wear behaviour of a Ti–6Al–4V alloy, Biomaterials 25, 2004, pp. 3325–3333

176. Wang X.X., Hayakawa S., Tsuru K., Osaka A., Bioactive titania gel layers formed by chemical treatment of Ti substrate with a H_2O_2/HCl solution, Biomaterials, 23, 2002, pp. 1353–1357

177. Tsyganov I., Maitz M.F., Wieser E., Richter E., Reuther H., Correlation between blood compatibility and physical surface properties of titanium-based coatings, Surface & Coatings Technology, 200, 2005, pp. 1041-1044

178. Pietrzyk B., Miszczak S., Gawroński Z., Chęcmanowski J., The influence of deposition conditions of TiO_2 sol-gel coatings on properties of Co-Cr-Mo alloy, Inżynieria Materiałowa, 3 (140), 2004, pp. 284-286.

179. Wu H., Lu X., Long B., Wang X., Wang J., Jin Z., The effects of cathodic and anodic voltages on the characteristics of porous nanocrystalline titania coatings fabricated by microarc oxidation, Materials Letters, 59, 2005, pp. 370– 375

180. Wei D., Zhou Y., Jia D., Wang Y., Characteristic and in vitro bioactivity of a microarc-oxidized TiO_2-based coating after chemical treatment, Acta Biomaterialia, 3, 2007, pp. 817–827

181. Wei D., Zhou Y., Wang Y., Jia D., Characteristic of microarc oxidized coatings on titanium alloy formed in electrolytes containing chelate complex and nano-HA, Applied Surface Science, 253, 2007, pp. 5045–5050

182. Wei D., Zhou Y., Jia D., Wang Y., Effect of heat treatment on the structure and in vitro bioactivity of microarc-oxidized (MAO) titania coatings containing Ca and P ions, Surface & Coatings Technology, 201, 2007, pp. 8723–8729

183. Wei D., Zhou Y., Jia D., Wang Y., Chemical treatment of TiO_2-based coatings formed by plasma electrolytic oxidation in electrolyte containing nano-HA, calcium salts and phosphates for biomedical applications, Applied Surface Science, 254, 2008, pp.1775–1782

184. Andersson J., Areva S., Spliethoff B., Linden M., Sol–gel synthesis of a multifunctional, hierarchically porous silica/apatite composite, Biomaterials, 26, 2005, pp. 6827–6835

185. Borum L., Wilson Jr O.C., Surface modification of hydroxyapatite. Part II. Silica, Biomaterials, 24, 2003, pp. 3681–3688

186. Viswanath R.N., Ramasamy S., Study of TiO_2 nanocrystallites in TiO_2-SiO_2 composites, Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 133, 1998, pp. 49-56.

187. Permpoon S., Houmard M., Riassetto D., Rapenne L., Berthomé G., Baroux B., Joud J.C., Langlet M., Natural and persistent superhydrophilicity of SiO_2/TiO_2 and TiO_2/SiO_2 bi-layer films, Thin Solid Films, 516, 2008, pp. 957–966

188. Viitala R., Jokinen M., Peltola T., Gunnelius K., Rosenholm J.B., Surface properties of in vitro bioactive and non-bioactive sol–gel derived materials, Biomaterials, 23, 2002, pp. 3073–3086

189. Pappas G.S., Liatsi P., Kartsonakis I.A., Danilidis I., Kordas G., Synthesis and characterization of new SiO_2–CaO hollow nanospheres by sol–gel method: Bioactivity of the new system, Journal of Non-Crystalline Solids, 354, 2008, pp. 755–760

190. Miyata N., Fuke K., Chen Q., Kawashita M., Kokubo T., Nakamura T., Apatite-forming ability and mechanical properties of PTMO modified CaO–SiO_2–TiO_2 hybrids derived from sol–gel processing, Biomaterials, 25, 2004, pp. 1–7

191. Kasuga T., Mizuno T., Watanabe M., Nogami M., Niinomi M., Calcium phosphate invert glass-ceramic coatings joined by self-development of compositionally gradient layers on a titanium alloy, Biomaterials, 22, 2001, pp. 577-582

192. Yamada K., Imamura K., Itoh H., Iwata H., Maruno S., Bone bonding behavior of the hydroxyapatite containing glass-titanium composite prepared by the Cullet method, Biomaterials, 22, 2001, pp. 2207-2214

193. Ceschini L., Lanzoni E., Martini C., Prandstraller D., Sambogna G., Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating, Wear, 264, 2008, pp. 86–95

194. Sobiecki J. R., Wierzchoń T., Glow discharge assisted oxynitriding of the binary Ti6Al2Cr2Mo titanium alloy, Vacuum, 79, 2005, pp. 203-208

195. Sobiecki J.R., Mankowski P., Wierzchoń, T., Increased wear and corrosion resistance of Ti(NCO) layers by annealing in a nitrogen plasma atmosphere, Vacuum, 68, 2002, pp. 105-111

196. Wierzchoń T., Structure and properties of multicomponent and composite layers produced by combined surface engineering methods, Surface and Coatings Technology, 180-181, 2004, pp. 458-464

197. Surowska B., Wierzchoń T., Bieniaś J., Ossowski M., Rokita M., The multilayered TiN+Ti_2N+aTi(N)/SiO_2-TiO_2 /hydroxyapatite system on Ti6Al4V ELI alloy, Advances in Materials Science, 7, 3(13), 2007, pp. 111÷116

198. Surowska B., Bieniaś J., Wierzchoń T., Ossowski M., Rokita M., Bioceramiczne warstwy kompozytowe wytwarzane metodą hybrydową na stopie Ti6Al4V/ Bio-ceramic composite layers on Ti6Al4V alloy produced by hybrid method, Inżynieria Biomateriałów, 73, 2008, str.15-17

199. Adachi M., Mackert J.R., Parry E.E., Fairhurst C.W., Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti–6Al–4V alloy, J Dent. Res, 69, 1990, pp.1230–1235

200. Pang I.-Ch., Gilbert J.L., Chai J., Lautenschlager E.P., Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium-copper alloy, Journal of Prosthetic Dentistry, 73 (1), 1995, pp.17-25.

201. Craig R.G. ed., Restorative dental materials, 9th ed. St. Louis: Mosby-Year Book, 1993, p. 492.

202. Coeffy J., Anusavice K.J., DeHoff P.H., Lee R.B, Hojjatie B., Influence of contraction mismatch and cooling on flexural failure of PFM system, Journal of Dental Research, 67, 1988, pp. 61-65.

203. Fairhurst C.W., Anusavice K.J., Ringle R.D., Twiggs S.W., Porcelain-metal thermal compatibility, Journal of Dental Research, 60 (4), 1981, pp. 815-819.

204. Dehoff P.H., Anusavice K.J., Viscoelastic stress analysis of thermally compatible and incompatible metal-ceramic system, Dental Materials, Vol. 14, 1998, pp. 237-245.

205. Isgro G., Kleverlaan C. J., Wang H., Feilzer A. J., Thermal dimensional behavior of dental ceramics, Biomaterials, 25, 2004, pp. 2447–2453

206. Combe E.C., Wstęp do materiałoznawstwa stomatologicznego, Wydawnictwo Medyczne Sanmedica, Warszawa 1997

207. Hanawa T, Kon M, Ohkawa S, Asaoka K. Diffusion of elements in porcelain into titanium oxide, Dent Mater J, 13, 1994, pp. 164–173

208. Hautaniemi J.A., Her H., Juhanoja J.T., On the bonding of porcelain on titanium, J Mater Sci, 3, 1992, pp. 186–191

209. Bagby M., Marshall S.J., Marshall G.W.., Metal ceramic compatibility: a review of the literature, J Prosthet. Dent, 63, 1990, pp. 21–25

210. www.ceram.com (2008)

211. Tsou C., Huang Y.S., Chang H.C., On the determination of thermal expansion coefficient of thermal oxide, Proc. 2005 NSTI Nanotechnology Conf. & Trade Show, California USA, 1-3, 2005, (CDROM)

212. Tsou C., Huang Y.S., Li H.C., Lai T.H., Determination of thermal expansion coefficient of thermal oxide, Sens. Mater., 17 (8), 2005, pp. 441-451

213. Humer D.R., Heaney P.J., Post J.E., Thermal expansion of anatase and rutile between 300 and 575 K using synchrotron powder X-ray diffraction, Powder Diffr., 22 (4), 2007, pp. 352-357

214. www.freepatentsonline.com, Patent EP 1184350 - Process of production of SiO_2-TiO_2 glasses with a low thermal expansion

215. www.patentstorm.us, US Patent 6796143 - Process for producing SiO_2-TiO_2 glasses having a low coefficient of thermal expansion

216. Walczak M., Surowska B., Bieniaś J.; Badanie tribologicznych właściwości powłok ceramicznych SiO_2 i SiO_2 -TiO_2 na stopie Ti6Al4V ELI; Przegląd Mechaniczny; 5, 2007, s. 152÷155

217. Surowska B., Bieniaś J., Wierzchoń T., Pszczoła K., Nanowarstwy ceramiczne jako warstwy pośrednie na stopie tytanu dla medycyny, Inżynieria Materiałowa, 5, 2008, pp. 661-663

218. Manso M., Ogueta S., Garca P., Perez-Rigueiro J., Jimenez C., Martınez-Duart J.M., Langlet M., Mechanical and in vitro testing of aerosol–gel deposited titania coatings for biocompatible applications, Biomaterials, 23, 2002, pp. 349–356

219. Fischer J., Ceramic bonding to a dental gold-titanium alloy, Biomaterials, 23 (5), 2002, pp. 1303-1311

220. Ozcan I, Uysal H., Effects of silicon coating on bond strength of two different titanium ceramic to titanium, Dental Materials, 21, 2005, pp.773–779

221. Garbelini W.J., Henriques G.E.P., Tróia Jr. M.G., Dezan C.C., Evaluation of low-fusing ceramic system combined with titanium grades II and V by bending test and scanning electron microscopy, Journal of Applied Oral Science, 11 (4), 2003, pp. 354-360.

222. Kurtz K.S., Watanabe I., Nguyen K., Benson A., Cai Z., Tanaka Y., Okabe T., Three point bond strength of porcelain to gold-coated titanium, The IADR/AADR/CADR 82nd General Session, Honolulu, March 10-13, 2004.

223. White S.N., Ho L., Caputo A.A., Goo E., Strength of porcelain fused to titanium beams. The Journal of Prosthetic Dentistry, 75 (6), 1996, pp. 640-648.

224. Carlsson R., Fondell B., Herrero A., Sierraalta M., Razzoog M.E., Bond strength of porcelain to grade II titanium, The 32nd Annual Meeting and Exhibition of the AADR, San Antonio, March 12-15, 2003

225. Paluszkiewicz Cz., Stoch A., FTIR microscopic imaging of metal ceramic joints, Vibrational Spectroscopy, 35, 2004, pp. 183-187.

226. Papazoglou E., Brantley W.A., Porcelain adherence vs force to failure for palladium-gallium alloys: A critique of metal-ceramic bond testing, Dental Mater., 14, 1998, pp. 112-119

227. de Melo R. M., Travassos A. C., Neisser M. P., Shear bond strengths of a ceramic system to alternative metal alloys, The Journal of Prosthetic Dentistry, 93 (1), 2005, pp. 64-69

228. Hibino Y, Kuramochi K., Hoshino T., Moriyana A., Watanabe Y., Nakajino H., Relationship between the strength of glass ionomers and their adhesive strength to metals, Dental Materials, 18, 2002, pp. 552-557

229. Zhang S., Wang Y.S., Zeng X.T., Cheng K., Qian M., Sun D.E., Weng W.J., Chi W.Y., Evaluation of interfacial shear strength and residual stress of sol–gel derived fluoridated hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V substrates, Engineering Fracture Mechanics, 74, 2007, pp. 1884–1893

230. Marciniak J., Kaczmarek M., Ziębowicz A., Biomateriały w stomatologii, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2008

231. Deman E.T.K., Stein P.S., Haubenreich J.E., Gold as an Implant in Medicine and Dentistry, Journal of Long-Term Effects of Medical Implants, 15 (6), 2005, pp. 687-698

232. Christensen G.J., Cast gold restorations: Has the esthetic dentistry pendulum swung too far?, J Am Dent Assoc, 132 (6), 2001, pp. 809-811

233. Uy J.N., Lian J.N.C., Nicholls J.J., Tan K.B.T., Load-fatigue performance of gold crowns luted with resin cements, J Prosthet. Dental, 95 (4), 2006, pp. 315-322

234. www.azom.com (2009)

235. Donaldson J.A., The use of gold in dentistry, Gold Bulletin, 13 (3), 1980, pp. 117-124

236. Upadhyay D., Panchal M.A., Dubey R.S., Srivastava V.K., Corrosion of alloys used in dentistry: A review, Materials Science and Engineering, A 432, 2006, pp.1–11

237. Szafran M., Rokicki G., Bobryk E., Szczęsna B., Wpływ modyfikacji powierzchni proszku ceramicznego na właściwości kompozytów ceramiczno-polimerowych o zastosowaniu stomatologicznym, Kompozyty (Composites), 6, 2006, pp. 78-82

238. Matinlinna J.P., Lassila L.V.J., Özcan M., Yli-Urpo A., Vallittu P.K., An introduction to silanes and their clinical applications in dentistry, The International Journal of Prosthodontics, 17 (3), 2004, pp. 155-164

239. Brentel A.S., Ozcan M., Valandro L.F., Alarca L.G., Amaral R., Bottino M.A., Microtensile bond strength of a resin cement to feldpathic ceramic after different etching and silanization regimens in dry and aged conditions, Dental Materials, 23, 2007, pp. 1323–1331

240. Schmage P., Sohn J., Ozcan M., Nergiz I., Effect of surface treatment of titanium posts on the tensile bond strength, Dental Materials, 22, 2006, pp. 189–194

241. Roacatec Bonding, Scientific Product Profile, Scientific Affairs, 12, 2001, pp. 1-27

242. Han Y., Mayer D., Offenhausser A., Ingebrandt S., Surface activation of thin silicon oxides by wet cleaning and silanization, Thin Solid Films, 510, 2006, pp. 175-180

243. Schwartz J., Avaltroni M.J., Danahy M.P., Silverman B.M., Hanson E.L., Schwarzbauer J.E., Midwood K.S., Gawalt E.S., Cell attachment and spreading on metal implant materialsMaterials, Science and Engineering, C 23, 2003, pp. 395–400

244. Kato K., Self-assembled monolayers in: Wnek G.E., Bowlin G.L., Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering, Informa Health Care, 2004, pp. 1331-1339

245. Curry J.E., Kim S., Adhesion Between Surfaces Coated with Self-Assembled Monolayers: Effect of Humidity, in Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, ed. Schwarz J.A., Contescu C.I., Putyera K., 2004

246. Novotna M., Satava V., Kostka P., Lezal D., Maixner J., Klouzkova A., Synthesis of leucite for application in dentistry, Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A, 45 (2), 2004, pp. 105-107

247. Zhang Y., Xu D., Rao P., Lü M., Wu J., Friction behavior of dental porcelain with different leucite particle sizes, Journal of the American Ceramic Society, 91(5), 2008, pp. 1678 – 1681

248. Bogucki Z.A., Bohater P., Nowakowska D., Zgierska E., Wykonanie korony pełnoceramicznej metodą tłoczenia, Dent. Med. Probl., 42 (2), 2005, pp. 357–361

249. Gu Y.W., Khor K.A., Cheang P., In vitro studies of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings in simulated body fluid (SBF), Biomaterials, 24, 2003, pp. 1603–1611

250. Pawlikowski M., Skalski K., Mikoś M.: Properties and technology of spraying bioceramic coatings on prostheses, 13th Conference of the ESB, Wrocław, 1-4 sept. 2002, pp. 692-693.

251. Oyane A., Kim H.-M., Furuya T., Kokubo T., Miyazaki T., Nakamura T., Preparation and assessment of revised simulated body fluid, J. Biomed. Mater. Res., 65A, 2003, pp. 188-195