



Marcin Glenc

Zależność struktury wewnętrznej mas odlewniczych od rodzaju materiałów stosowanych do modelowania protez stałych.

ROZPRAWA NA STOPIEŃ DOKTORA NAUK MEDYCZNYCH

Promotor:

Dr hab. med. Barbara Dorocka-Bobkowska

Klinika Chorób Błony Śluzowej Jamy Ustnej Uniwersytetu Medycznego

w Poznaniu

Poznań 2015

*Pragnę serdecznie podziękować mojej Pani Promotor
dr hab. med. Barbarze Dorockiej - Bobkowskiej
za pomoc, cenne wskazówki oraz opiekę naukową
w trakcie pisania niniejszej pracy.*

*Składam podziękowania pracownikom Instytutu Metali Nieżelaznych
w Gliwicach, szczególnie dla doktor Małgorzaty Kamińskiej
oraz doktor Adriany Wrony.*

*Składam podziękowania pracownikom Instytutu Badań i Rozwoju Motoryzacji
BOSMAL w Bielsku Białej,
szczególnie dla Pana Zenona Papli.*

Za wsparcie dziękuję Rodzinie.

Wykaz skrótów stosowanych w pracy

B/GC	pierwowzór wymodelowany woskiem Bredent, masa odlewnicza GC
B/Hera	pierwowzór wymodelowany woskiem Bredent , masa odlewnicza Hera
BSE	elektrony wstecznie rozproszone (backscattered electrons)
cpTi	czysty tytan (commercially pure titanium)
D/GC	pierwowzór wymodelowany woskiem Degussa, masa odlewnicza GC
EBSA	kamera do badania dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (Electron Backscatter Diffraction Analysis)
EDS	metoda dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (Energy Dispersive X-ray Spectrometry)
E/GC	pierwowzór wymodelowany woskiem Erkodent, masa odlewnicza GC
E/Hera	pierwowzór wymodelowany woskiem Erkodent, masa odlewnicza Hera
EPMA	elektronowa mikroanaliza rentgenowska (Electron Probe Micro – Analysis)
F/GC	pierwowzór wymodelowany akrylem Fino, masa odlewnicza GC
F/Hera	pierwowzór wymodelowany akrylem Fino, masa odlewnicza Hera
FP/GC	pierwowzór wymodelowany akrylem Form Plast, masa odlewnicza GC
FP/Hera	pierwowzór wymodelowany akrylem Form Plast, masa odlewnicza Hera
GC/GC	pierwowzór wymodelowany akrylem GC, masa odlewnicza GC
GC/Hera	pierwowzór wymodelowany akrylem GC, masa odlewnicza Hera
O/GC	bez pierwowzoru, masa odlewnicza GC
p	poziom istotności (probability value)
R/GC	pierwowzór wymodelowany woskiem Renfert, masa odlewnicza GC
SD	odchylenie standardowe (Standard Deviation)

SE	elektrony wtórne (Secondary Electron)
SE ₁	elektrony wtórne wyemitowane w wyniku oddziaływania wiązki pierwotnej na próbkę
SE ₂	elektrony wtórne wyemitowane w wyniku oddziaływania z elektronami wstecznie rozproszonymi
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa (Scanning Electron Microscopy)
S/GC	pierwowzór wymodelowany woskiem Schuler, masa odlewnicza GC
WDS	metoda dyspersji długości fali promieniowania rentgenowskiego (Wave Dispersive X- ray Spectrometry)
Y/GC	pierwowzór wymodelowany woskiem Yeti, masa odlewnicza GC

Spis treści

1. Wstęp.....	7
1.1. Procesy odlewnicze.....	8
1.2. Masy odlewnicze	11
1.3. Materiały do modelowania pierwowzorów protez stałych	13
1.4. Badania mikroskopowe preparatów w technice dentystycznej.....	17
2. Założenia i cele pracy.....	21
3. Materiał i metody	23
3.1. Materiał badawczy	23
3.1.1. Masy odlewnicze	24
3.1.2. Woski odlewowe.....	25
3.1.3. Tworzywa akrylowe.....	27
3.2. Metodyka badań	28
3.2.1. Procedury przygotowawcze do wykonania badań	28
3.2.1.1. Sporządzenie modelu dzielonego z gipsu odlewowego GC Fujirock EP	28
3.2.1.2. Przygotowanie woskowych i akrylowych pierwowzorów mostów	32
3.2.1.3. Wykonanie formy z materiału silikonowego	33
3.2.1.4. Wymodelowanie pierwowzoru dwubrzęźnego mostu.....	33
3.2.1.4.1. Metody wykonania pierwowzorów woskowych.....	33
3.2.1.4.2. Metody wykonania pierwowzorów akrylowych	33
3.2.1.5. Wykonanie form odlewniczych.....	34
3.2.1.6. Wygrzewanie i wypalanie form odlewniczych	36
3.2.1.7. Przecięcie form odlewniczych.....	37
3.2.2. Metody	38
3.2.2.1. Badania strukturalne.....	38
3.2.2.1.1. Ocena makroskopowa	38
3.2.2.1.2. Ocena mikroskopowa.....	40

3.2.2.2.	Analiza statystyczna	42
4.	Wyniki badań	44
4.1.	Badania strukturalne	44
4.1.1.	Analiza topografii badanych powierzchni	44
4.1.1.1.	Ocena makroskopowa	44
4.1.1.2.	Ocena mikroskopowa	47
4.1.1.2.1.	Analiza składu chemicznego próbek wykonanych z masy odlewniczej GC Vest G z wzorcami z wosków odlewowych	47
4.1.1.2.2.	Analiza składu chemicznego próbek wykonanych z masy odlewniczej Hera Moldavest Exact z wzorcami z wosków odlewowych	59
4.1.1.2.3.	Analiza składu chemicznego próbek wykonanych z masy odlewniczej GC Vest G z wzorcami z mas akrylowych	64
4.1.1.2.4.	Analiza składu chemicznego próbek wykonanych z masy odlewniczej Hera Moldavest Exact z wzorcami z mas akrylowych.....	70
4.2.	Analiza statystyczna wyników.....	78
4.2.1.	Analiza statystyczna - porównanie zawartości pierwiastków w próbkach Hera Moldavest Exact z woskami odlewowymi oraz masami akrylowymi	78
4.2.2.	Analiza statystyczna - porównanie zawartości pierwiastków w próbkach GC Vest G z woskami odlewowymi oraz masami akrylowymi	80
5.	Dyskusja.....	82
6.	Wnioski	93
7.	Streszczenie.....	94
8.	Summary	97
9.	Piśmiennictwo	100
10.	Wykaz tabel.....	109
11.	Spis rycin.....	111

1. Wstęp

Woski odlewowe oraz tworzywa akrylowe wykorzystywane są do modelowania pierwowzorów protez stałych, które następnie w procesie odlewniczym po wypaleniu formy wykonanej z masy osłaniającej zamieniane zostają na metalowe elementy konstrukcji protez. W technice dentystycznej woski znajdują zastosowanie w wykonawstwie protez ruchomych oraz protez stałych. Używa się ich do wykonywania modeli, które są następnie zastępowane materiałem stosowanym do wytwarzania uzupełnienia protetycznego. Woski dentystyczne różnią się pod względem ich właściwości oraz składu [1,2]. Głównymi składnikami wosków dentystycznych są: parafina, stearyna, wosk pszczeli, ozokeryt, wosk olbrot, wosk karnauba, wosk japoński, kalafonia, terpentyna, glinki oraz barwniki. Komponenty te po dokładnym wymieszaniu uzyskują odpowiednie właściwości plastyczne, twardość, elastyczność, lepkość oraz temperaturę topnienia [1,2,3].

Tworzywa sztuczne stosowane w stomatologii są materiałami, których podstawowym składnikiem są: syntetyczne, naturalne oraz modyfikowane polimery, uzupełniane dodatkami innych substancji pomocniczych, takich jak np. plastyfikatory i stabilizatory.

Własności tworzyw sztucznych, zarówno fizycznych jak i mechanicznych określają przede wszystkim te polimery, z których dane tworzywo uzyskano. [4,5].

Polimetakrylan metylu (PMMA) znalazł szerokie zastosowanie w protetyce stomatologicznej oraz medycynie. Stosuje się go do sporządzania płyt protez ruchomych, używając do tego celu twardych tworzyw, do których można w części protezy przylegającej do błony śluzowej dodać miękkie tworzywa podścielające. Tworzywa akrylowe wykorzystuje się również do wyrobu zębów sztucznych stosowanych w protezach, do licowania mostów

oraz do modelowania wkładów, podbudów koron i mostów, klamer oraz różnych innych elementów, które w procesie odlewniczym zamienione zostaną na metal [5].

Dużym sukcesem w stomatologii odtwórczej było zastosowanie metod odlewniczych z udziałem mas osłaniających, dzięki którym wykonujemy wkłady ze złota, mosty, korony oraz inne uzupełnienia ze stopów metali szlachetnych lub nieszlachetnych.

Masą osłaniającą określa się materiał ceramiczny lub inny, nadający się do sporządzania formy odlewniczej, w której może być odlany metal lub stop. Procedura wykonania formy odlewniczej polega na zatopieniu pierwowzoru woskowego lub akrylowego w masie osłaniającej, a w dalszej kolejności jego wytopieniu. [2,6,7].

1.1. Procesy odlewnicze

Technika odlewania metali metodą traconego wosku jest metodą znaną już od czasów starożytnych, wykorzystana została po raz pierwszy w dziedzinie techniki dentystycznej w roku 1907 przez Taggarta [1,8]. Przygotowując formę odlewniczą należy brać pod uwagę jej wytrzymałość, konieczność umieszczenia pierścienia odlewniczego we wcześniej rozgrzanym piecu w odpowiednim czasie po zalaniu pierwowzoru masą osłaniającą [9]. Gdy masa osłaniająca osiąga maksymalną temperaturę w wyniku zachodzącej reakcji egzotermicznej po wypełnieniu formy z wymodelowanym wzorcem, w tym momencie uzyskuje optymalną wytrzymałość na szok termiczny [10]. Wiele czynników istotnie wpływa na jakość struktury formy odlewniczej przy wyborze metody przyspieszonej oraz standardowej. Są to - sposób mieszania masy osłaniającej, temperatura pieca podczas umieszczenia w nim pierścienia, rodzaj wosku odlewniczego lub tworzywa akrylowego, ziarnistość materiału ogniotrwałego oraz jakość wody zarobowej. Zalecane jest stosowanie fosforanowych mas osłaniających o parametrach zapewniających niski współczynnik rozszerzalności podczas wiązania masy, w której znajduje się pierwowzór, a dużym

współczynnika rozszerzalności termicznej w trakcie wypalania woskowych wzorców [11]. Masy osłaniające wiążące za pomocą siarczanu wapnia w wyniku reakcji egzotermicznej zapewniają niższe temperatury wiązania aniżeli masy fosforanowe, ale masy tego rodzaju mają niską wytrzymałość w temperaturach powyżej 700°C [11]. Siarczan wapnia zawarty w masie w temperaturze wyższej niż 700°C ulega dekompozycji na dwutlenek siarki, trójtlenek siarki i tlenek wapnia, powodując kruchość odlewane go metalu. Obecnie do sporządzenia formy odlewniczej w technice dentystycznej stosuje się fosforanowe masy osłaniające. Są one stosowane do precyzyjnych odlewów, takich jak protezy szkieletowe, struktury metalowe koron i mostów ceramicznych oraz do wykonawstwa prac pełnoceramicznych [12,13]. Fosforanowe masy osłaniające stanowią polikrystaliczno - ceramiczny materiał o charakterze kruchym [14,15]. Badania wielu autorów wykazały, że metoda przygotowania masy osłaniającej wywiera istotny wpływ na stopień porowatości dentystycznych mas odlewniczych, co ma bezpośredni związek z wytrzymałością formy oraz jakością późniejszych uzupełnień [10].

Badania Hajdugi i wsp. [16] wykazały, że pomimo przestrzegania wszelkich procedur związanych z przetopem stopów metali, nie da się uniknąć szeregu zmian dotyczących ich budowy strukturalnej po kolejnych przetopach. Materiał metaliczny staje się bardziej kruchy i podatny na wszelkiego rodzaju uszkodzenia. Celem zapewnienia dobrych i prawidłowych właściwości strukturalnych z ograniczoną ilością zanieczyszczeń, należy dążyć do kształtowania struktury drobnoziarnistej. Osiągnąć to można poprzez mechanizm sterowania temperaturą krystalizacji – chłodzenia, tym samym podwyższając własności mechaniczne materiału [16]. Do odlewania konstrukcji uzupełnień protetycznych stosowany jest tytan i jego stopy, ze względu na doskonałe właściwości, takie jak: biokompatybilność, wysoką odporność na korozję, niską gęstość oraz dobre właściwości mechaniczne, podobne do stopów złota klasy IV [17,18,19]. Na właściwości mechaniczne tytanowych odlewów duży

wpływ mają procesy zachodzące w trakcie odlewania [20,21]. Tytan ma bardzo wysoką temperaturę topnienia, w której to mogą zachodzić reakcje pomiędzy poszczególnymi składnikami zawartymi w masie osłaniającej a tytanem [22,23].

Zachodzące reakcje chemiczne pomiędzy roztopionym metalem a poszczególnymi składnikami fosforanowych mas osłaniających oraz mas krzemowych, mogą doprowadzić do powstania zanieczyszczeń zwanych „ α – case”, które spowodowane są interakcją pomiędzy tytanem, krzemem, fosforem oraz tlenem. Strefa zanieczyszczenia α - case ma głębokość do 200 μm i charakteryzuje się niższą siłą połączenia ceramiki dentystycznej z tytanową powierzchnią uzupełnienia protetycznego [24,25]. Jest to zjawisko niekorzystne, ponieważ przyczynia się do powstawania większej porowatości, obniżenia plastyczności oraz większej podatności na korozję [26,27]. Pryliński i wsp. [28] wykazali duże powinowactwo tytanu do azotu, wodoru, tlenu i krzemu, zalecając w odlewnictwie tytanu stosowanie mas odlewniczych z małą zawartością kwarcu, w zamian rekomendując masy z dużą zawartością tlenków magnezu, glinu, itru i cyrkonu czyli pierwiastków, które posiadają małą zdolność do wchodzenia w reakcje chemiczne z tytanem [29,30,31]. Aby ograniczyć powstawanie fazy „ α – case” podczas odlewnictwa tytanu, wprowadzono masy osłaniające nowej generacji zawierające tlenki, które posiadają większe powinowactwo do tlenu niż tytan, są to MgO oraz Al_2O_3 . Mimo zmodyfikowania i unowocześnienia składu mas osłaniających, przeprowadzono badania pod kątem zanieczyszczeń występujących na powierzchni odlewów tytanowych. Obserwacje ujawniły obecność stref kontaminacji w postaci twardych i kruchych powłok o wymiarach 20 - 40 μm [32,33]. Zanieczyszczenia tego rodzaju mogą mieć bezpośredni wpływ na właściwości odlewów [34]. Jakość odlewów uzależniona jest w głównej mierze od technologii wytwarzania, a ta z kolei jest skomplikowana i zależy od wielu czynników, między innymi od temperatury topienia metalu. Wypełnianie formy stopem, którego temperatura odbiega od temperatury wymaganej, prowadzi do powstania wielu wad, co

potwierdziły badania przeprowadzone przez Hajdugę i wsp. [35]. Z punktu widzenia technologii wytwarzania i konstrukcji odlewu, najważniejsze jest zjawisko skurczu odlewniczego, którego następstwa w postaci tworzenia się jam skurczowych, zmniejszenia się wymiarów odlewów i powstających naprężeń własnych muszą być uwzględnione zarówno podczas projektowania konstrukcji odlewów, jak i technologii odlewniczej. W wyniku stygnięcia metal krzepnie, tak aby w stanie stałym zachować kształty nadane mu przez wnękę formy. W procesie ochładzania i krystalizacji stopu ustalają się mechaniczne oraz użytkowe właściwości odlewu.

1.2. Masy odlewnicze

Masy odlewnicze, zwane również osłaniającymi lub ogniotrwałymi znajdują zastosowanie do sporządzania form odlewniczych. W masach tych zatapia się wcześniej wykonane z wosku lub akrylu i umieszczone w pierścieniu na stożku odlewniczym ukształtowane elementy protez, które następnie zamienia się na metal w procesie odlewniczym [1,12].

Masy odlewnicze zawierające fosforany jako czynnik wiążący, są najczęstszymi rodzajami mas stosowanych do odlewania stopów o wysokiej temperaturze topnienia. Składają się z trzech różnych komponentów. Pierwszy składnik zawiera rozpuszczalne w wodzie jony fosforanowe. Składnik drugi to tlenek magnezu, który reaguje z nimi w temperaturze pokojowej, natomiast trzeci to składnik ogniotrwały – odmiana dwutlenku krzemu (kwarc, trydymit, krystobalit).

System łączący w masie odlewniczej wiążącej za pomocą fosforanów podlega reakcji kwasowo - zasadowej pomiędzy kwasem monoamoniowo - fosforanowym ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) a zasadowym tlenkiem magnezowym (MgO). Rozpuszczalny fosforan reaguje w wodzie ze

słabo rozpuszczalną magnezją, w ten sposób tworzy na jej powierzchni wiążące medium z cząsteczkami wypełniacza osadzonymi w matrycy.

Podczas wiązania jak również wypalania sekwencja reakcji chemicznych i termicznych w masie odlewniczej powoduje różne zmiany fazy, gwarantując w ten sposób wytrzymałość w wysokich temperaturach oraz temperaturze pokojowej, w związku z powyższym masa odlewnicza wykazuje odporność na działanie stopów o wysokim punkcie topnienia.

W celu zwiększenia ekspansji stosuje się kombinacje cząsteczek krzemionki o różnych rozmiarach. Masa odlewnicza może być zarabiana wodą destylowaną lub specjalnym płynem, który jest formą zolu krzemionkowego w wodzie dostarczanej przez producenta [1,12].

Aby sporządzić odlew najpierw konieczne jest utworzenie formy, do której zostanie wprowadzony ciekły metal. Ponieważ proces odlewnictwa przebiega w bardzo wysokich temperaturach forma musi być wytrzymała. Badania Jones i wsp. [36-40] wykazały, że forma odlewnicza powinna posiadać wytrzymałość na pękanie podczas jej wygrzewania oraz w trakcie wtlaczania ciekłego metalu. Ponadto forma powinna mieć odpowiednie właściwości przewodnictwa cieplnego, aby zapewnić równomierne rozprowadzenie ciepła oraz umożliwić właściwą krystalizację odlanej konstrukcji. Masa osłaniająca zastosowana do sporządzenia formy odlewniczej również powinna posiadać właściwości umożliwiające przepuszczalność powietrza, które zostaje uwieszone wewnątrz formy w trakcie procesu odlewania.

W skład mas osłaniających wchodzi takie komponenty, jak: krzemionka, glinokrzemiany, tlenek glinu, krzemian cyrkonu lub cyrkon, składniki te w postaci proszku zostają wymieszane w odpowiedniej proporcji z płynem zawierającym koloidalną krzemionkę. Doles i wsp. [41] opracowali w swych badaniach inne rodzaje wypełniaczy do mas osłaniających składających się z krzemionki, aluminy, cyrkonu, kaolinu, mulitu, cyjanitu, haloizytu i azbestu. Masa osłaniająca zawierająca powyższe składniki jest mniej porowata, co

pozwała na uzyskanie dokładniejszych odlewów. Badania przeprowadzone przez Jiang i wsp. [42] oparte były na analizach trójskładnikowych mas osłaniających. Pierwszym składnikiem był proszek cyrkonowy zmieszany z płynem krzemionkowym. Żoł krzemionkowy poprawia jakość powierzchni formy oraz zwiększa jej wytrzymałość. Warstwa ta pokrywała powierzchnię pierwowzoru. Składnikami drugiej zawiesiny był proszek krzemowo - glinowy zmieszany z zolem krzemionkowym w celu poprawy właściwości ogniotrwałych. Warstwę trzecią stanowił proszek krzemowo - glinowy zmieszany z zolem krzemianu sodu. Wykazano, że zastosowane komponenty, tworzące formę w połączeniu z metodą wykonania pierwowzorów oraz odlewania przy niskim ciśnieniu stopów aluminiowych i magnezowych, pozwalają osiągnąć dużą dokładność wykonanych odlewów [42].

W technice dentystycznej do odlewania wysoko szlachetnych stopów na bazie złota najczęściej korzysta się z mas osłaniających wiążących za pomocą siarczanu wapnia. Gipsowe masy osłaniające posiadają prawidłowe właściwości, dzięki którym materiał ten jest odporny na skurcze wywołane podczas odlewania stopów szlachetnych na bazie złota [43, 44]. Materiały ogniotrwałe na bazie fosforanu, w przeciwieństwie do materiałów zawierających siarczany wapnia, są głównie przeznaczone do odlewnictwa podbudów do uzupełnień metalowo – ceramicznych [45,46]. Aby sporządzić formę odlewniczą, masa ogniotrwała musi być wytrzymała, powinna przepuszczać pary gazów oraz dokładnie powielać kształt pierwowzoru. Wiele badań wskazuje na to, że bardzo istotną cechą jest porowatość masy osłaniającej [47-50].

1.3. Materiały do modelowania pierwowzorów protez stałych.

Do wykonywania modeli odlewów metalowych lub ceramicznych protez stałych stosuje się samoutwardzalne tworzywa akrylowe, żywice światło utwardzalne oraz woski odlewowe. Tworzywa akrylowe charakteryzują się niskimi wartościami ciepła polimeryzacji

jak również skurczu, posiadają większą wytrzymałość i mniejszą skłonność do płynięcia niż woski, dobrą stabilnością wymiarów oraz cechują się bezreszkowym spalaniem [12].

W protetyce stomatologicznej PMMA występuje w dwóch wariantach: do polimeryzacji termicznej, gdzie doprowadzamy odpowiednią ilość ciepła, oraz jako tworzywo samo polimeryzujące; gdzie reakcja polimeryzacji następuje po wprowadzeniu odpowiednich katalizatorów. Aby poprawić właściwości mechaniczne, można umocnić PMMA cząstkami TiO_2 , dzięki czemu zwiększa się stabilność termiczną. W badaniach stwierdzono, że twardość PMMA rośnie wraz ze zwiększaniem ilości dodanego TiO_2 [51].

Oceniając biogodność materiałów stomatologicznych Shaw i wsp. [52], podkreślają, że nie ma materiału, który byłby całkowicie odporny na warunki panujące w jamie ustnej, ze względu na działające obciążenia mechaniczne, zmiany wartości pH śliny, temperatury oraz zmiany w składzie biochemicznym śliny.

Zwrócić uwagę należy na zjawisko skurczu odlewu znajdującego się w masie ogniotrwałej. Można wyróżnić trzy typy skurczu: skurcz cieczy, jest to różnica w objętości ciekłego metalu, pomiędzy temperaturą do jakiej został on podgrzany, a temperaturą odlewu. Drugi typ skurczu związany jest z przejściem metalu ze stanu ciekłego w stan stały. Trzeci rodzaj skurczu dotyczy rozszerzalności termicznej pomiędzy temperaturą jego krzepnięcia, a temperaturą pokojową [35,53,54]. Do sporządzenia pierwowzorów najczęściej wybiera się woski, tworzywa sztuczne, polistyren. Badania dotyczące wpływu wosków odlewowych na strukturę warstwy wewnętrznej masy odlewniczej przeprowadził Glenc i wsp. [2]. Autorzy w badaniach mikroskopowych wykazali różnice w koncentracji poszczególnych pierwiastków w zależności, czy był to obszar bezpośredniego kontaktu masy z wypalonym wzorcem, czy strefa oddalona od woskowego pierwowzoru mostu. Wynikiem przeprowadzonej analizy fraktograficznej było zidentyfikowanie na przekroju charakterystycznych przełomów kruchych we wszystkich badanych próbkach; nie

stwierdzono wyraźnych zmian w obszarze przenikania wosku do masy w postaci zanieczyszczeń oraz wad kształtu okolic po wypalonym wosku [2].

Wosk, służący do sporządzenia pierwowzoru, powinien mieć jak najniższy współczynnik ekspansji termicznej oraz zachowywać nadany mu kształt w temperaturze pokojowej. Wszystkie komponenty wosku powinny ulegać całkowitemu spaleniu, aby pozostałości w postaci popiołu nie zanieczyściły formy odlewniczej [1]. Na rynku dostępna jest szeroka gama tworzyw stosowanych w procesach odlewniczych, takich jak: Palavit G resin (Heraeus Kulzer GmbH, Wehrheim, Germany), Pattern resin (GC Dental Products Corp., Tokyo, Japan). Są one coraz częściej stosowane w laboratoriach dentystycznych, jako alternatywa dla wosków odlewowych.

Obecnie najczęściej stosuje się technologię traconego wosku w odlewnictwie metali i stopów. Badania Prylińskiego [55] wykazały, że w technice traconego wosku czas wykonania podbudowy wyniósł od pięciu godzin i pięciu minut do pięciu godzin i dwudziestu minut, natomiast w technologii CAD/CAM był o ponad połowę krótszy i wyniósł dwie godziny i dziesięć minut.

Woski dentystyczne są materiałami, które posiadają najwyższy współczynnik rozszerzalności termicznej spośród wszystkich materiałów dentystycznych, często przyczyniając się do braku dokładności wykonanych protez. Diwan i wsp. [56] wykazali istotne różnice w dokładności dopasowania odlanych protez szkieletowych w zależności od czasu przechowywania woskowych pierwowzorów na modelu ogniotrwałym. Dokładność dopasowania odlanych konstrukcji zmniejszyła się wraz z czasem przechowywania pierwowzorów w pracowni, czego powodem były odkształcenia powstające w strukturze wosku.

W gabinetach stomatologicznych jak i laboratoriach dentystycznych często korzysta się z materiałów „ pattern resins ”. W ostatnich latach coraz większe ich zastosowanie

w implantologii doprowadziło do rozwinięcia tych materiałów w dziedzinie odlewnictwa. Niestety skurcz żywicy występujący podczas polimeryzacji wpływa niekorzystnie, a opracowywanie frezem wytwarza nadmiar ciepła, co może wpłynąć na zniekształcenie wyrobu [57].

Materiały termoplastyczne przeznaczone do sporządzania pierwowzorów są zalecane przy wykonywaniu takich prac, jak: mosty Maryland, korony teleskopowe, wkłady oraz implanty [58]. Dokładność odlewów ma istotne znaczenie przy dopasowaniu uzupełnień protetycznych, pierwowzory najczęściej zostają wykonane z wosku, dzięki niskim kosztom materiału [59,60]. Wosk odlewniczy posiada jednak dwie główne wady, są nimi wysoki współczynnik rozszerzalności termicznej oraz możliwość samoistnego odkształcenia wymodelowanych pierwowzorów [60]. Badania przeprowadzone przez Rajagopal i wsp. [61] miały na celu analizę porównawczą pierwowzorów wykonanych tworzywem samo polimeryzującym, tworzywem światło - polimeryzującym oraz woskiem. Do badań autor wykorzystał tworzywo Palavit GLC (Heraeus Kulzer GmbH, Germany) światło – utwardzalne, tworzywo samo polimeryzujące (Pattern Resin, GC Corporation, Japan) oraz wosk firmy (GC Corporation, Japan). Spośród wszystkich materiałów zbadanych przez autora, najlepszy wynik pod względem jakości dopasowania miało tworzywo światło utwardzalne, tworzywo samo polimeryzujące wykazało mniejszą dokładność niż to uzyskane przy użyciu wosku. Autorzy stwierdzili, że materiały oparte na tworzywach polimeryzujących są mniej podatne na odkształcenia spowodowane długotrwałym przechowywaniem pierwowzoru przed odlaniem. W sytuacjach, gdy proces zatopienia pierwowzoru woskowego w masie osłaniającej jest opóźniony, wówczas zaleca się stosowanie tworzyw sztucznych [61].

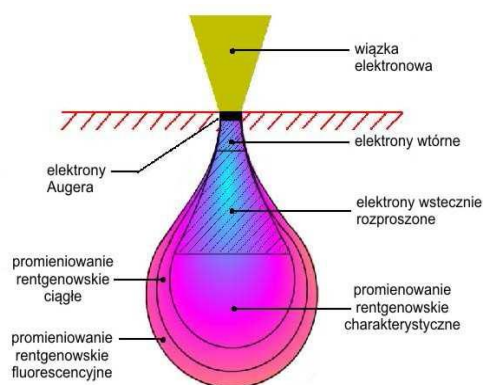
1.4. Badania mikroskopowe preparatów w technice dentystycznej.

Mikroskopy elektronowe oraz badania prowadzone przy ich pomocy, od ponad siedemdziesięciu lat są podstawowym narzędziem poznawania materii na poziomie nano oraz subnanorozmiarów. Zaletą analizy w mikroskopie elektronowym SEM (Scanning Electron Microscopy) jest możliwość analizy powierzchni bez preparowania, lecz kosztem niższej rozdzielczości, wynoszącej około 1nm [62].

W 1931 roku Knoll i Ruska wykonali pierwszy mikroskop elektronowy, urządzenie to przypominało w działaniu mikroskop świetlny. Cztery lata później zaproponowali koncepcję SEM i skonstruowali prototyp pierwszego skaningowego mikroskopu elektronowego [63,64,65].

W 1965 roku gdy Everhart i Thornley wynaleźli detektor scyntylacyjny zbudowano pierwszy komercyjny tego typu aparat. Mikroskop elektronowy stał się wówczas nieodzownym i powszechnie stosowanym urządzeniem badawczym [62].

Sygnaly w skaningowej mikroskopii elektronowej pochodzą z różnej głębokości badanej próbki, gdyż rozpędzone elektrony bombardują powierzchnię a wnikając w głąb, ulegają rozpraszaniu sprężystemu oraz niesprężystemu [66-68]. Zjawiska fizyczne towarzyszące rozpraszaniu elektronów mogą stać się źródłem potencjalnego sygnału. Do najważniejszych sygnałów służących gromadzeniu informacji o badanym preparacie uważa się: elektrony wtórne SE (secondary electron), elektrony wstecznie rozproszone BSE (backscattered electrons), elektrony Augera, charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie oraz rentgenowskie promieniowanie ciągłe i fluorescencyjne. Sygnaly odebrane przez detektory pochodzą z różnych głębokości próbki, co przedstawiono na rycinie 1 oraz niosą różne informacje dotyczące badanego preparatu [62,68].



Rycina 1. Schemat obszarów emisji elektronów i promieniowania elektromagnetycznego z próbki w wyniku oddziaływania wiązki elektronowej [62].

Emisja elektronów wtórnych SE jest efektem niesprężystego rozproszenia wiązki na elektronach, natomiast intensywność emisji niskoenergetycznych elektronów wtórnych zależy od kąta padania wiązki skanującej. Dzięki nim uzyskać można bardzo dobre, przestrzenne obrazy morfologii powierzchni o dużej głębi ostrości. Elektrony niskoenergetyczne, które wychodzą na zewnątrz materiału (energia kinetyczna do 50 eV), zwane są elektronami wtórnymi [68]. Głównie są to elektrony pochodzące z pasma walencyjnego oraz z pasma przewodnictwa materiału, lecz niewielka ich część to albo elektrony Augera, albo fotoelektrony lub rozproszone niesprężyste elektrony wiązki pierwotnej. Możliwa jest także analiza ich widma energii i wtedy otrzymujemy informację o składzie chemicznym materiału (elektrony Augera) lub o jego strukturze energetycznej (elektrony pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego). Elektrony wtórne mogą zostać wybite przez elektrony wiązki pierwotnej, są to elektrony wtórne pierwszego rodzaju SE₁, lub poprzez wstecznie rozproszone elektrony tej wiązki powracające do powierzchni próbki - są to elektrony wtórne drugiego rodzaju SE₂ [62,66,68].

Elektronowa mikroanaliza rentgenowska EPMA (Electron Probe Micro – Analysis) pozwala na określenie morfologii oraz składu badanego materiału, wykorzystuje oddziaływanie wysokoenergetycznych elektronów z atomami próbki, gdzie wiązki

elektronowe, są ogniskowane do średnicy około 0,1 μ m, a energie elektronów zwykle mieszczą się w przedziale 5 - 25 keV. [68].

Preparatyka w mikroanalizie rentgenowskiej jest specyficzna dla każdego badanego materiału. Najważniejszym wymogiem jest możliwość odprowadzenia ładunku oraz ciepła gromadzącego się w materiale w trakcie naświetlania jego powierzchni wiązką elektronów [66]. Jeśli materiał jest przewodnikiem, nie jest wymagane podejmowanie specjalnych zabiegów, które trzeba by podjąć w przypadku dielektryków, nanosząc na powierzchnię próbki warstwę pierwiastka przewodzącego np. C, Si, Al, Cr, Ti, Cu, Au [66]. Metody nanoszenia warstw przewodzących to rozpylanie katodowe lub parowanie próżniowe, którym to posłużono się w badaniach Glenca i wsp. [2]. Podczas wyboru pierwiastka, który jest naparowywany na powierzchnię próbki należy uwzględnić możliwość nakładania się linii spektralnych tego pierwiastka na linie spektralne pierwiastków, które wchodzi w skład badanego materiału [66].

Badania fraktograficzne, czyli analiza przełomów jest jedynym źródłem informacji o przebiegu procesu pęknięcia. Pęknięcie materiałów jest procesem szczególnie niekorzystnym dla konstrukcji, ponieważ prowadzi do jej unicestwienia [69]. Procesy pęknięcia w szczególności kruche, zachodzą z wielką prędkością do 50% prędkości fali Rayleigha i dlatego trudno je badać. Najbardziej krytyczne miejsca, które dają impuls lawinowemu rozwojowi pęknięcia znajdują się zazwyczaj wewnątrz materiału, a nie na jego powierzchni. Uwzględniając potrzeby opisu procesu pęknięcia wprowadzono podział na przełomy plastyczne i kruche, gdzie przełom kruchy to taki, przy którym nie obserwuje się oznak odkształcania materiału w skali makroskopowej (w ten sposób pęka szkło albo lód, a także wiele narzędzi: wiertła, noże, pilniki) [69,70]. Natomiast przełom plastyczny to taki, podczas którego obserwuje się trwałe odkształcenie materiału w pobliżu powierzchni pęknięcia.

Z punktu widzenia struktury materiału pękanie może mieć charakter ciągły - towarzyszy mu intensywne odkształcenie plastyczne, lub łupliwy - bez zauważalnych śladów odkształcenia plastycznego [68,71]. Pękanie łupliwe ma miejsce wzdłuż pewnych płaszczyzn kryształu tworzących strukturę, tzw. płaszczyzn łupliwości, a to najczęściej prowadzi do powstania przełomu kruchego. Obszary pękania łupliwego można również zaobserwować w przełomach plastycznych. Płaszczyzny łupliwości przebiegają różnie w ziarnach, które sąsiadują ze sobą. Zachowanie jednej płaszczyzny przełomu w skali makro jest możliwe tylko poprzez tworzenie się na powierzchniach niekorzystnie zorientowanych drobnych uskoków, a to prowadzi do powstania na obrazie powierzchni przełomu charakterystycznego układu uskoków, zwanego wzorem dorzeczy [68,69,70].

2. Założenia i cele pracy

Woski, tworzywa sztuczne oraz masy odlewnicze są materiałami szeroko stosowanymi we współczesnej technice dentystycznej podczas wykonawstwa ruchomych i stałych uzupełnień protetycznych. Właściwy dobór materiałów służących do modelowania pierwowzorów protez stałych wraz z masami odlewniczymi, z których wykonane są formy odlewnicze oraz przeprowadzony proces wygrzewania i wypalania mają istotny wpływ na jakość uzupełnienia protetycznego. W celu ustalenia składu chemicznego próbek masy odlewniczej, lokalizacji poszczególnych pierwiastków oraz stopnia ich koncentracji w zależności od analizowanych obszarów i zastosowanych materiałów stosuje się metody mikroanalizy rentgenowskiej za pomocą spektrometru energo - dyspersyjnego. Ocena stanu przełomów próbek oraz kontrola stanu powierzchni możliwa jest dzięki mikroskopowej analizie fraktograficznej.

W niniejszej pracy przeprowadzono badania dwóch powszechnie używanych mas odlewniczych - Hera Moldavest Exact (Heraeus Germany) i GC Vest G (GC Belgium) oraz wybranych wosków i tworzyw akrylowych służących do modelowania pierwowzorów protez.

W badaniach wpływu wosków odlewowych oraz tworzyw sztucznych stosowanych do modelowania koron, mostów i wkładów na właściwości formy wykonanej z masy odlewniczej stworzono warunki podobne do tych panujących w trakcie procedur wytwarzania protez zębowych ruchomych oraz uzupełnień stałych. Wybrano do tego celu sześć rodzajów wosków odlewowych, trzy tworzywa akrylowe oraz dwa rodzaje mas odlewniczych. Przeprowadzenie badań makroskopowych i mikroskopowych obszaru kontaktu mas odlewniczych z materiałami do modelowania pierwowzorów w kontekście analizy

strukturalnej daje możliwość oceny właściwości mas odlewniczych w procesie wygrzewania form.

Biorąc pod uwagę powyższe przesłanki przeprowadzono badania, których celem było:

- określenie wpływu wybranych materiałów stosowanych do modelowania protez stałych na strukturę wewnętrzną wybranych mas odlewniczych;
- analiza jakościowa oraz ilościowa zawartości pierwiastków w próbkach wykonanych z mas odlewniczych oraz dokonanie porównania obszarów powierzchni masy mających bezpośredni kontakt z wypalonymi pierwowzorami z obszarami, które tego kontaktu nie miały;
- ocena stanu przełomów próbek badanych mas odlewniczych w celu poszukiwania uszkodzeń struktury próbek, mogących pojawić się w trakcie wypalania pierwowzorów protez;
- ocena zanieczyszczeń struktury próbek masy odlewniczej powstałych jako pozostałości po wypaleniu akrylowych i woskowych wzorców protez.

3. Materiał i metody

3.1. Materiał badawczy

Przeprowadzono badania mas odlewniczych, wosków odlewowych oraz tworzyw akrylowych używanych do modelowania pierwowzorów stosowanych w procesach odlewniczych.

Do badań zastosowano dwa rodzaje mas odlewniczych:

- Hera Moldavest Exact (Heraeus Germany),
- GC Vest G (GC Belgium).

Sporządzono z nich piętnaście próbek (10 z GC Vest G oraz 5 z Hera Moldavest Exact), które w późniejszym etapie poddano analizie makroskopowej i mikroskopowej. Ponadto do badań wybrano sześć wosków odlewowych:

- Bredent KBI Hart (Bredent Germany),
- Erkodent ZTM Thiel (Erkodent Germany),
- Schuler S - U Modellier Wachs (Schuler Dental Germany),
- Renfert - Geo (Renfert Germany),
- Yeti Thowax (Yeti - Dental Germany),
- Degussa - Plastodent (Dentsply Degudent Germany).

Analizie poddano również trzy rodzaje tworzyw akrylowych samo polimeryzujących:

- GC Pattern Resin LS (GC Belgium),
- Fino Resin PR (Fino Germany),
- Zhermack Form Plast (Zhermapol Poland).

Pełne zestawienie materiałów poddanych badaniom przedstawia tabela I.

Tabela I Zestawienie materiałów modelowych oraz mas odlewniczych wybranych do badań oraz ilość wykonanych z nich próbek.

Materiały modelowe		Masy odlewnicze	
		Hera Moldavest Exact	GC Vest G
Bez pierwowzoru	-	-	1
Woski	Bredent KBI Hart	1	1
	Erkodent ZTM Thiel	1	1
	Schuler S-U	-	1
	Renfert Geo	-	1
	Yeti Thowax	-	1
	Degussa Plastodent	-	1
Akryle	GC Pattern Resin LS	1	1
	Fino Resin PR	1	1
	Zhermack Formplast	1	1

3.1.1. Masy odlewnicze

Materiał badawczy stanowiły próbki o wymiarach 15×15×15 mm, wykonane z mas odlewniczych

– Hera Moldavest Exact

Hera Moldavest Exact jest masą odlewniczą pozbawioną grafitu o fosforanowym sposobie wiązania, nadającą się do szybkiego oraz powolnego wygrzewania sporządzonych z niej form koron i mostów protetycznych, szczególnie dla stopów metali nieszlachetnych.

– GC Vest G

GC Vest G to masa odlewnicza z dodatkiem grafitu o fosforanowym sposobie wiązania, nadająca się do wykonywania z niej form koron i mostów protetycznych, wszystkich stopów dentystycznych z wyjątkiem stopów na bazie palladu. Komponentem płynu GC Vest G jest koloidalna krzemionka 25 - 35%, temperatura zapłonu 370°C. W skład proszku wchodzi wodorooortofosforan diamonu 5 - 10%, kwarc 60 - 80%, punkt wrzenia 2230°C.

3.1.2. Woski odlewowe

Z wosków odlewowych wymodelowano osiem mostów dwubrzeżnych w odcinku przednim 12 - 21. Pierwowzory te posiadały jednakową grubość, zatopione zostały po uprzednim zafiksowaniu modeli gipsowych w artykulatorze Sivuch w dwóch różnych masach odlewniczych. Producenci zastrzegają sobie informacje na temat składów chemicznych wosków.

– **Bredent KBI Hart**

Wosk Bredent KBI Hart, przeznaczony do modelowania koron, mostów oraz wkładów, nadaje się do modelowania techniką płomieniową lub elektryczną. Zawiera: parafinę, wosk mikrokrystaliczny, żywicę, polimery oraz barwniki. Żywice naturalne – dammar, kauri zwiększają twardość wosków naturalnych; podobnie żywice syntetyczne – polietylenowe i winylowe zwiększają twardość i zmieniają zakres temperatury topnienia. Oleje węglowodorowe zmiękczej mieszanki wosków.

– **Erkodent ZTM Thiel**

Wosk Erkodent ZTM Thiel, zawiera $\text{TiO}_2 < 0,1\%$, temperatura topnienia 55 - 65°C, stosowany w metodzie płomieniowej i elektrycznej do modelowania koron i mostów, skurcz $< 0,6\%$, pozostałości po spalaniu $< 0,1\%$. Woski candelilla składają się z parafinowych węglowodorów (40 do 60%) – zawierających 29 - 33 atomów węgla oraz wolnych alkoholi, estrów, kwasów i laktonów. Candelilla utwardzają wosk parafinowy, lecz nie podnoszą tak temperatury topnienia, jak wosk karnauba i ouricury.

– **Renfert Geo**

Wosk Renfert Geo przeznaczony jest do modelowania koron i mostów. Zawiera: parafinę, wosk mikrokrystaliczny, wosk węglowodorowy oraz barwniki. Nadaje się do modelowania techniką płomieniową lub elektryczną. Woski mikrokrystaliczne są otrzymywane z cięższych frakcji oleju i dlatego mają wyższe punkty topnienia niż woski parafinowe;

woski węglowodorowe posiadają małe zmiany wolumetryczne, dodatek wosku mikrokrystalicznego zwiększa twardość i zakres topnienia a zmniejsza płynność wosku parafinowego. Temperatura topnienia 74 - 77°C.

– **Schuler S - U Modeller Wachs**

Wosk Schuler S - U Modeller Wachs przeznaczony jest do modelowania koron, mostów oraz - w technice press ceramiki - nadaje się do modelowania techniką płomieniową lub elektryczną. Jest woskiem organicznym, w swoim składzie zawiera parafinę, wosk mikrokrystaliczny, żywice, tworzywa sztuczne. Woski parafinowe otrzymywane są głównie z frakcji ropy naftowej o wysokim punkcie wrzenia. Stosowane w stomatologii są woskami rafinowanymi zawierającymi mniej niż 0,5% oleju. Żywice naturalne - dammar, kopal, mastyks; żywice syntetyczne - polietylen, polistyren. Temperatura topnienia 64°C.

– **Yeti Thowax**

Wosk Yeti Thowax przeznaczony jest do modelowania koron, mostów i wkładów w metodzie płomieniowej i elektrycznej. Oparty jest na bazie wosków naturalnych pozbawionych tworzyw sztucznych; Woski zwierzęce i roślinne zawierają znaczne stężenia estrów oraz kwasy, alkohole, węglowodory i żywice. W wosku pszczelim podstawowym estrem jest palmitynian mirycylu; wosk ten jest złożoną mieszaniną estrów, nasyconych i nienasyconych węglowodorów i kwasów organicznych o dużym ciężarze cząsteczkowym. Temperatura topnienia 63°C.

– **Degussa Plastodont**

Wosk Degussa Plastodont Dentsply Degu Dent przeznaczony jest do modelowania koron, mostów i wkładów oraz techniki wax - up. Dwie podstawowe grupy składników organicznych znajdujących się w woskach to węglowodory i estry, również mogą być też kwasy oraz wolne alkohole. W większości wosków mineralnych głównym składnikiem są węglowodory o łańcuchach zawierających od 17 do przeszło 44 atomów węgla.

3.1.3. Tworzywa akrylowe

Z materiałów akrylowych wymodelowano sześć mostów dwubrzoźnych, po dwa z każdego tworzywa. Mosty modelowano w artykulatorze Sivuch, wszystkie pierwowzory posiadały jednakową grubość. Tak przygotowane wzorce zatapiano w pierścieniach odlewniczych, stosując do tego celu dwa rodzaje mas ogniotrwałych. Skład chemiczny opisanych poniżej tworzyw akrylowych to informacje podane przez producentów.

– GC Patteru Resin LS

Tworzywo to jest stosowane do modelowania koron, mostów, wkładów, koron stożkowych i teleskopowych podniebiennych i językowych łuków, łączników i klamer, mostów typu Maryland oraz do tymczasowego unieruchamiania łączonych elementów podczas lutowania, do modelowania w ustach pacjenta wkładów koronowo - korzeniowych, także w pracach na implantach do modelowania konstrukcji suprastruktury.

Pod względem chemicznym to mieszanina substancji aktywnych:

- metakrylanu metylu 65,0%
- metakrylanu etylu 10,0%
- N, N – dimetylo-p-toluidyny 2,0%
- glikolu etylowego dimetakrylanu 1,0%
- dibutylohydroksytoluenu 1,0 %

– Fino Resin PR

Materiał Fino Resin PR służy do modelowania koron, mostów oraz wkładów, koron stożkowych i teleskopowych oraz do unieruchamiania łączonych elementów podczas procesu lutowania.

Pod względem chemicznym to mieszanina substancji aktywnych metylometakrylanu, stabilizowanego dimetakrylanu butanodiolu, oleju parafinowego oraz dietylo-p-toluidyny:

- metakrylan metylu, ester metylowy kwasu metakrylowego w ilości 50 - 100%
- tetrahydrofurfurylmetyloakrylan 10 - 25%

- dioldi butan metakrylanu 2 - 10%
- N, N – dimetylo-p-toluidyna < 1,5%

– **Zhermack Form Plast**

Jest to tworzywo akrylowe do modelowania wtórnych części koron teleskopowych, wkładów (inlay, onlay), łuków językowych i podniebiennych, klamer i innych elementów protez szkieletowych, modelowania mostów typu Maryland, wkładów koronowo - korzeniowych, modelowania konstrukcji w protezowaniach poimplantacyjnych, wykonywania czasowych połączeń przy lutowaniu.

Pod względem chemicznym to mieszanina substancji aktywnych:

- metakrylanu metylu

3.2. Metodyka badań

3.2.1. Procedury przygotowawcze do wykonania badań

Procedury przygotowawcze przeprowadzono w Laboratorium Protetyki Stomatologicznej mgr inż. Marcina Glenca w Rybniku.

3.2.1.1. Sporządzanie modelu dzielonego z gipsu odlewowego GC Fujirock EP

Wyciski zostały oczyszczone z wszelkich zanieczyszczeń pod bieżącą wodą dodatkowo posługiwano się pędzlem. Wyciski zostały umieszczone na okres dziesięciu minut w kąpeli dezynfekującej w roztworze Masterin (Zhermapol Poland). Za pomocą ostrego skalpela w wycisku żuchwy zredukowano okolice podjęzykowe i partie przedsionkowe, w wycisku szczęki zredukowano części przedsionkowe i podniebienne. Wyciski przed odlaniem spryskane zostały środkiem zmniejszającym napięcie powierzchniowe silikonu Fino Spann - EX (Fino Germany). Kolejnym etapem było odmierzenie dokładnej, zalecanej przez producenta ilości wody destylowanej, którą w celach kontrolnych odważono na wadze.

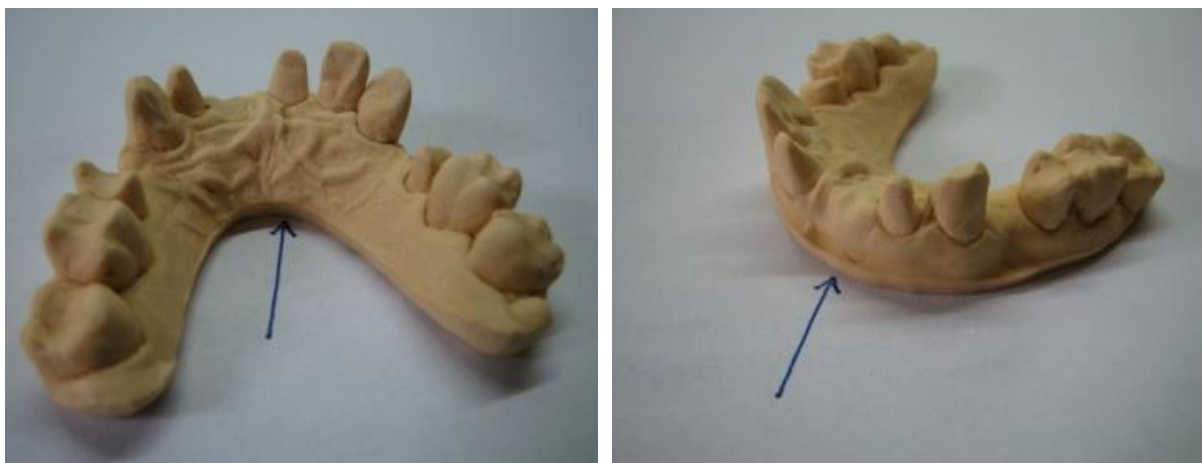
Następnie wagę wytarowano do zera i odważono gips, który został wsypany luźno do pojemnika mieszadła próżniowego i pozostawiony do nasączenia około 15 sekund. Zamieszano ręcznie, a w dalszym etapie naczynie z gipsem podłączono do mieszadła próżniowego. W procesie odlewania modeli zastosowano gips GC Fujirock EP, gips klasy 4 przeznaczony do wykonywania modeli dzielonych, mikromodeli pod korony i mosty na podbudowie metalowej, którego cechuje doskonałe odwzorowanie detali oraz gładkość powierzchni wykonywanych modeli.

Wyciski położono na krawędzi stolika wibracyjnego, który pracował na najniższym poziomie wibrowania i ostrożnie zalano zęby, w celu dokładnego wypełnienia najdrobniejszych detali wycisków (Rycina 2). Następnie łopatką do gipsu wypełniono resztę wycisku



Rycina 2. Wypełnianie wycisku gipsem na stoliku wibracyjnym Renfert Vibrax.

Po związaniu gipsu oswobodzono modele z wycisków, obcięto, rozpoczynając od strony dystalnej, a następnie zredukowano grubość modeli od strony podstawy tak, aby uzyskać właściwą wysokość nie mniejszą niż 8 – 10 mm w okolicach przestrzeni międzyzębowych przęseł mostów. Następnie obcięto zewnętrzny oraz wewnętrzny zarys modelu pod odpowiednim kątem (Rycina 3).

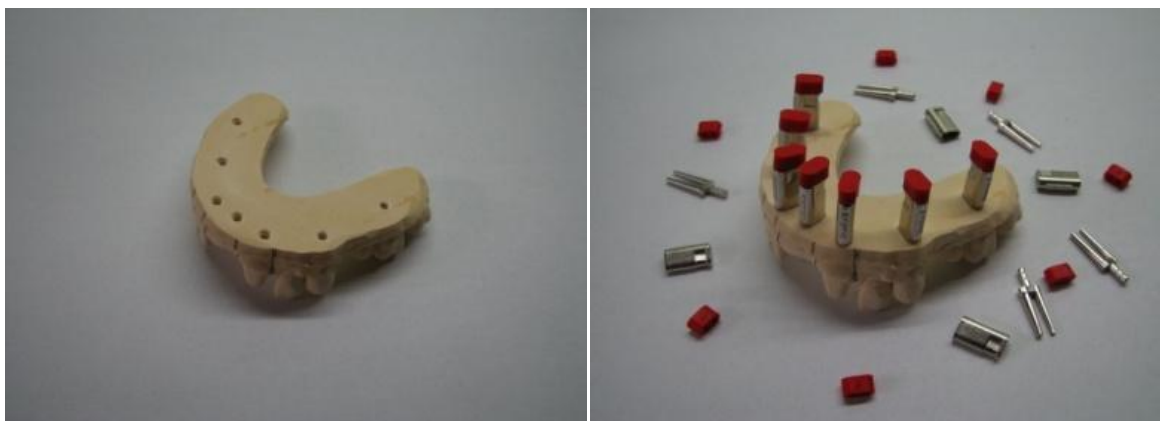


Rycina 3. Obcięty model z oznaczonym strzałką kątem nachylenia.

Następnie wyznaczono elementy łuku zębowego, w których umieszczono piny, zaznaczając współosiowe położenie otworów a także planowane miejsca przecięcia segmentów modeli. Gipsowy model ustawiono na stoliku pinarki i pozycjonowano punkt lasera w zaznaczonych miejscach. Otwory na piny wiercono dokładnie prostopadle do powierzchni podstawy (Rycina 4).



Rycina 4. Proces wiercenia otworów w modelu gipsowym za pomocą pinarki Renfert Top Spin
Piny wklejono ściśle w otwory w łuku zębowym (Rycina 5).



Rycina 5. Model z wywierconymi otworami oraz wklejonymi pinami B-V-Pin.

Łuk zębowy spryskano izolatorem do gipsu, następnie gips na podstawy Octa Flow wlewano do gumowej formy, którą wcześniej dopasowano do wysokości pinów. W formie tej zanurzono łuk zębowy (Rycina 6).



Rycina 6. Wykonanie podstawy modelu z gipsu Octa Flow.

Po związaniu gipsu wykonano płytkę artykulacyjną a następnie wyjęto model z gumowej formy i wycinano mikromodele.

W dalszej kolejności frezem uwolniono granicę preparacji, sprężonym powietrzem usunięto pył gipsowy i pokryto lakierem dystansyjnym z zachowaniem około 1mm odstępu od granicy preparacji korony (Rycina 7).



Rycina 7. Proces opracowania granicy preparacji mikromodelu frezem.

W kolejnym etapie umieszczono gipsowe modele w artykulatorze Sivuch.

3.2.1.2. Przygotowanie pierwowzorów woskowych i akrylowych mostów

W pierwszym etapie wykonano czternaście mostów (sześć z tworzywa sztucznego i osiem woskowych) o jednakowej grubości. Z każdego pierwowzoru sporządzono formę odlewniczą poprzez przyklejenie kanałów odlewniczych do wymodelowanego mostu oraz przymocowanie tej konstrukcji do stożka odlewniczego. Następnie całość zatopiono w pierścieniu odlewniczym wypełniając ów pierścień masą ogniotrwałą zarobioną zgodnie z zaleceniami producenta tworząc w ten sposób formę odlewniczą (Rycina 8).



Rycina 8. Konstrukcja mostu z układem kanałów wlewowych w pierścieniu.

3.2.1.3. Wykonanie formy z materiału silikonowego

Formę wykonano z materiału Zhermack elite double, który jest siloksanem poliwinylowym o addycyjnym sposobie wiązania. Forma ta sporządzona została w celu wykonania pręseł, belek i kanałów wlewowych z różnych materiałów o jednakowych grubościach.

3.2.1.4. Wymodelowanie pierwowzoru dwubrzęznego mostu

3.2.1.4.1. Metody wykonania pierwowzorów woskowych

Z każdego z wybranych do badań wosków wymodelowano woskowy pierwowzór mostu. Modelowanie przeprowadzono metodą kropli wosku, której podstawowym założeniem jest dążenie do prawidłowego odtworzenia powierzchni zwarciovych zębów podczas artykulacji. Przed przystąpieniem do modelowania powierzchnie mikromodeli, zęby sąsiadujące i przeciwstawne pokryto izolatorem Renfert Picosep. Kierowano się uzyskaniem pełnego kontaktu czynnościowego zębów przeciwstawnych, dostosowując powierzchnie zwarciove do zębów antagonistycznych, tak aby umożliwić jak najbardziej osiowe przekazywanie siły żucia na przyzębie. Kierowano się również właściwą wypukłością anatomiczną powierzchni, odtworzeniem kształtów stycznych, zapewniając w ten sposób podparcia wewnątrz łuku zębowego jak również ochronę brodawek międzyzębowych.

3.2.1.4.2. Metody wykonania pierwowzorów akrylowych

W przypadku modelowania za pomocą wybranych tworzyw akrylowych mikromodele zaizolowano preparatem niepozostawiającym na powierzchni błony GC Multi Sep. Przygotowano dwa silikonowe pojemniki na proszek i płyn oraz pędzelek do nakładania tworzywa na model. Końcową powierzchnię pędzelka nasączono w płynie, a następnie w niewielkiej ilości proszku. Tak uformowaną porcję tworzywa umieszczono na

mikromodelu, tworząc w ten sposób strukturę korony zęba. Materiały akrylowe przeznaczone do tego celu charakteryzują się szybkim procesem żelowania, który sprawia, że tworzywo nie spływa z powierzchni. Kolejne warstwy materiału rozprowadzono przy pomocy pędzelka (Rycina 9).



Rycina 9. Modelowanie mostu tworzywem akrylowym przy pomocy pędzelka.

Procedurę tą powtarzano do uzyskania odpowiedniego kształtu i właściwej grubości modelowanych koron, natomiast przęsło mostu uformowano, posługując się wcześniej sporządzoną formą silikonową. Wszystkie elementy połączono, tworząc most. Utwardzenie tworzywa następuje samoistnie w zależności od temperatury panującej w pomieszczeniu (23°C – 3 do 6 min.).

3.2.1.5. Wykonanie form odlewniczych

Pierścień odlewniczy utworzono z taśmy wyścielającej Omnident. Taśma, tworząc buforową przestrzeń dla ekspansji masy osłaniającej, umożliwiła formie odlewniczej uzyskanie powiększonego wymiaru. Wyścielacze wykonane są z włókien ceramicznych na bazie krzemianów glinu. Po przyklejeniu wzorca mostu wraz z układem wlewowym do stożka odlewniczego zestawiono go z pierścieniem odlewniczym. Masy osłaniające charakteryzują się właściwościami słabego zwilżania powierzchni, co może spowodować utworzenie

pęcherzy powietrza wewnątrz koron w trakcie zatapiania. Aby tego uniknąć stosuje się surfaktanty w celu zmniejszenia napięcia powierzchniowego. Jednakże dla potrzeb przeprowadzanych badań nie zastosowano żadnego surfaktantu, aby w jakikolwiek sposób nie wpłynąć na późniejsze analizy ilościowe i jakościowe. Zgodnie z zaleceniami producenta posłużono się masą Hera Moldavest Exact w proporcji proszku do płynu 160g/35ml na jedną formę, a w przypadku masy GC Vest G odpowiednio 160g/38,4ml na jedną formę. Aby doszło do pełnej reakcji chemicznej pomiędzy proszkiem i płynem składniki zmieszane zostały na jednorodną konsystencję, wstępnie ręcznie wymieszano proszek i płyn łopatką przez 15 sekund. Po uzyskaniu jednolitej mieszaniny, pojemnik z masą podłączono do mieszalnika pompy i mieszano przez 60 sekund w próżni (350obr/min). Masę wlewano małym strumieniem przy niskiej wibracji do wnętrza pierścienia odlewniczego dodatkowo pomagając sobie małym pędzelkiem przy wprowadzaniu masy odlewniczej do wnętrza zębów filarowych (Rycina 10).



Rycina 10. Wypełnianie pierścienia płynną masą odlewniczą.

Po związaniu masy osłaniającej we wszystkich formach zmatowiono ją ostrym nożem, aby uzyskać delikatnie szorstką, porowatą powierzchnię. Pozwala to na łatwiejsze ujście gazów zarówno podczas procedury wypalania jak również odlewu, co zabezpieczało formę przed pęknięciem (Rycina 11).



Rycina 11. Matowienie powierzchni formy skalpelem.

3.2.1.6. Wygrzewanie i wypalanie form odlewniczych

Proces ten przeprowadzono metodą standardową czyli stopniowego wygrzewania form. Procedurę tę wykonano oddzielnie dla obydwu mas odlewniczych jak również materiałów zastosowanych do wykonania wzorców. Formy z mas odlewniczych pozostawiono do związania na 20 minut, a następnie w temperaturze pokojowej (23°C) umieszczono w piecu do wypalania, gdzie były stopniowo wygrzewane do temperatury końcowej i utrzymywane w tej temperaturze, zgodnie z dołączoną instrukcją stosowania. (Rycina 12).



Rycina 12. Formy po wypaleniu w piecu Kerr Furnace 666.

Wypalanie rozpoczęto bezpośrednio po upływie 20 minut czasu wiązania, jest to korzystne ponieważ wilgoć, która jest zatrzymana w masie osłaniającej stymuluje wytwarzanie pary, a to z kolei powoduje równomierne wygrzewanie formy i wspomaga skuteczną eliminację resztek wosku. Z tego względu zdecydowano się na rozpoczęcie procesu wypalania na tym etapie, natomiast wybór metody standardowej stopniowego wygrzewania był podyktowany zastosowaniem dużej ilości żywicy modelowej potrzebnej do wykonania mostów oraz układu kanałów wlewowych. Metoda ta zapewniła w sposób wystarczający wypalenie żywicy (materiały z tworzywa sztucznego spalają się zwykle w temperaturze 220 - 270°C). Prawidłowe parametry procesu wygrzewania form przedstawia tabela II.

Tabela II Parametry procesu wygrzewania form z masy odlewniczej Hera Moldavest Exact oraz GC Vest G.

	Hera Moldevest Exact	GC Vest G
I etap wygrzewanie	23°C-270°C	23°C-250°C
Przyrost temperatury	8°C/min	4°C/min
Przetrzymywanie	30 min	60 min
II etap wygrzewanie	270°C-580°C	250°C-850°C
Przyrost temperatury	8°C/min	8°C/min
Przetrzymywanie	30 min	60 min
III etap wygrzewanie	580°C-950°C	-
Przyrost temperatury	8°C/min	-
Przetrzymywanie	30 min	-

Aby zapobiec zbyt gwałtownej utracie ciepła zastosowano powolne chłodzenie form pozostawiając je w piecu aż do osiągnięcia temperatury pokojowej.

3.2.1.7. Przecięcie form odlewniczych

Bezpośrednio po wyciągnięciu wystudzonych form z pieca przystąpiono do spreparowania i ich przecięcia w celu otrzymania sześciątów 15×15×15 mm (Rycina 13).

Posłużono się piłą firmy Schuler Dental, która służy do wycinania mikromodeli w modelach dzielonych koron i mostów. Próbki zostały tak spreparowane aby uwidocznić miejsca kontaktu pierwowzorów z masą. Pozwala to na przeprowadzenie badań strukturalnych w skali makroskopowej, jak również analiz jakościowych i ilościowych za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego.



Rycina 13. Spreparowane próbki do badań.

3.2.2. Metody

3.2.2.1. Badania strukturalne

Badania strukturalne dotyczyły określenia charakteru powierzchni przełamów, obserwacji topografii powierzchni i mikrostruktur materiałów, mikroanalizy jakościowej i ilościowej, składu chemicznego (EDS), badania rozkładu pierwiastków chemicznych oraz morfologii powierzchni próbek.

3.2.2.1.1. Ocena makroskopowa

Mikroskopową analizę fraktograficzną dostarczonych próbek wykonano w Instytucie Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL w Bielsku - Białej.

Badania makroskopowe miały za zadanie analizę struktury materiału próbek okiem nieuzbrojonym lub przy małym powiększeniu (badanie fraktograficzne: 7,5x; 20x; 40x) Spreparowane próbki wykonane z mas odlewniczych Hera Moldavest Exact oraz GC Vest G poddano oględzinom zewnętrznym za pomocą mikroskopu stereoskopowego SMZ – 168 HAHN + KOLB (Rycina 14).



Rycina 14. Mikroskop stereoskopowy SMZ – 168 Hahn + Kolb.

W badaniach dokonano :

- oceny stanu przelomów próbek w kierunku poszukiwań wad kształtu miejsc po wypaleniu pierwowzorów,
- kontroli stanu powierzchni próbek,
- identyfikacji osadzania się zanieczyszczeń w postaci popiołów pochodzących z tworzyw akrylowych i wosków.

Mikroskopem stereoskopowym SMZ – 168 HAHN + KLOB (powiększenie 7,5x; 20x; 40x;) wykonano badania próbek sporządzonych z mas ogniotrwałych, które oznaczono symbolami:

- O/GC – bez pierwowzoru, masa odlewnicza GC
- E/GC – pierwowzór wymodelowany woskiem Erkodent, masa odlewnicza GC
- B/GC – pierwowzór wymodelowany woskiem Bredent, masa odlewnicza GC
- S/GC – pierwowzór wymodelowany woskiem Schuler, masa odlewnicza GC

- R/GC – pierwowzór wymodelowany woskiem Renfert, masa odlewnicza GC
- Y/GC – pierwowzór wymodelowany woskiem Yeti, masa odlewnicza GC
- D/GC – pierwowzór wymodelowany woskiem Degussa, masa odlewnicza GC
- E/Hera – pierwowzór wymodelowany woskiem Erkodent, masa odlewnicza Hera
- B/Hera – pierwowzór wymodelowany woskiem Bredent, masa odlewnicza Hera
- GC/GC – pierwowzór wymodelowany akrylem GC, masa odlewnicza GC
- F/GC – pierwowzór wymodelowany akrylem Fino, masa odlewnicza GC
- FP/GC – pierwowzór wymodelowany akrylem Form Plast, masa odlewnicza GC
- GC/Hera – pierwowzór wymodelowany akrylem GC, masa odlewnicza Hera
- F/Hera – pierwowzór wymodelowany akrylem Fino, masa odlewnicza Hera
- FP/Hera – pierwowzór wymodelowany akrylem Form Plast, masa odlewnicza Hera

3.2.2.1.2. Ocena mikroskopowa

Mikroanalizę rentgenowską dostarczonych próbek wykonano w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Po obserwacji makroskopowej próbek wykonanych z mas odlewniczych Hera Moldavest Exact oraz GC Vest G poddano je obserwacji mikroskopowej. Obserwację a także rejestrację struktur powierzchni przeprowadzono mikroskopem skaningowym Jeol JXA - 8230 przy powiększeniu 100 - 2000 razy.

Mikroanaliza rentgenowska umożliwiła dokładną analizę powierzchni struktury i obejmowała rozkład oraz identyfikację poszczególnych pierwiastków pomiędzy obszarami kontaktu miejsc po wypalonym tworzywie akrylowym, służącym do modelowania wzorców oraz wosku odlewowym z masą odlewniczą.

Badania przeprowadzono metodą mikroanalizy rentgenowskiej na mikrosondzie rentgenowskiej JXA - 8230 firmy JEOL (Rycina 15).



Rycina 15. Mikroskop skaningowy Jeol JXA – 8230.

Urządzenie to wyposażone jest w trzy spektrometry – falowo - dyspersyjny (WDS), spektrometr energo - dyspersyjny (EDS) oraz kamerę do badania dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD). Próbki napyłono warstwą złota przy pomocy urządzenia SPI Supplies (Rycina 16).



Rycina 16. Urządzenie SPI Supplies służące do napyłania warstw przewodzących.

Na widmach energetycznych występowały linie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego złota, przy czym najsilniejsza z nich widoczna jest dla energii 2,12keV. Badane preparaty posiadały bardzo rozwiniętą powierzchnię. Analizy punktowe ze względu na silne rozproszenie wiązki elektronów na elementach struktury byłyby obciążone dużym

błędem. Pomiary wykonano wiązką skanującą obszar około $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$. Ten sposób analizowania pozwolił również na uzyskanie informacji o średnim składzie w jednym pomiarze. Analizy przeprowadzono przy napięciu przyspieszającym 15kV i prądzie wiązki elektronowej 5nA. Strukturę materiału ujawniono na obrazach elektronowych, które wykonano w świetle elektronów wtórnych (SEI). Badano obszary kanału wlewowego oraz obszary poza kanałem wlewowym przy powiększeniu 2000x. Skład jakościowy i ilościowy określono metodą z dyspersją energii. Analizę ilościową przeprowadzono w oparciu o pomiary własne atestowanych wzorców. Analizowano po trzy obszary o wymiarach około $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ przedstawione na zdjęciach elektronowych wykonanych przy powiększeniu 100x z kanału i poza kanałem.

Wyniki analiz jakościowych to widma energetyczne (do raportu dołączono analizy jakościowe z jednego obszaru w kanale – P1 oraz z jednego obszaru poza kanałem – P4). Wyniki analiz ilościowych podano w procentach wagowych. Powierzchnie P1, P2, P3 oznaczają kanał, natomiast P4, P5, P6 obszar poza kanałem. Wyniki analiz ilościowych z powierzchni P1, P2, P3 oraz P4, P5, P6 uśredniono, przedstawione są w rozdziale 4.1.1.2 Ocena mikroskopowa - w tabelach V, VII, IX, XI.

Zdjęcia mikrostruktur powierzchni próbek sporządzonych z mas ogniotrwałych wykonano mikroskopem skaningowym JEOL JXA – 8230 (powiększenie od 100x do 2000x), próbki oznaczone zostały takimi samymi symbolami jak w przypadku oceny makroskopowej w rozdziale 3.2.2.1.1.

3.2.2.2. Analiza statystyczna

Analiza statystyczna została wykonana w Zakładzie Bioinformatyki i Biologii Obliczeniowej Katedry Patomorfologii Klinicznej Uniwersytetu Medycznego im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu.

Analiza statystyczna została przeprowadzona w programie Statistica v. 10 firmy StatSoft.

Do porównań średnich wartości dla pierwiastków w próbkach wykonanych z mas odlewniczych i tworzyw sztucznych, z średnimi wartościami dla pierwiastków w próbkach wykonanych z mas odlewniczych i wosków użyto testów różnic między dwoma wskaźnikami struktury. Różnice te sprawdzono dla: Hera Moldavest Exact oraz GC Vest G.

Wszystkie wyniki badanych próbek sporządzonych z pierwowzorami wykonanymi z tworzyw sztucznych uśredniono do jednej wartości w obszarze kanału wlewowego oraz poza kanałem wlewowym, otrzymując w ten sposób dwie wartości dla tworzyw akrylowych w masie odlewniczej Hera Moldavest Exact dla jednego pierwiastka. Analogicznie postępowano w przypadku badanych wosków odlewowych oraz masy odlewniczej GC Vest G. Wyniki uznano za istotne statystycznie przy wartości $p < 0,05$.

4. Wyniki badań

4.1. Badania strukturalne

Każda badana próbka z masy odlewniczej została oznaczona po uprzednim wypaleniu wzorców wykonanych z materiałów modelowych. Otrzymane wyniki badań, uzyskano na podstawie przeprowadzonej mikroskopowej analizy fraktograficznej mikroskopem stereoskopowym SMZ 168 Hahn + Kolb oraz metodą mikroanalizy rentgenowskiej, mikroskopem skaningowym JEOL JXA - 8230, który wyposażony był w spektrometr energo-dyspersyjny EDS. Rejestracja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego emitowanego przez wzbudzone atomy dostarczyła informacji na temat składu pierwiastkowego, natomiast elektrony wtórne pozwoliły na obrazowanie powierzchni badanego materiału. Dokonując analizy wyników uwzględniono takie parametry jak:

- zastosowany materiał modelowy,
- rodzaje mas odlewniczych,
- analizowane obszary powierzchni próbek.

4.1.1. Analiza topografii badanych powierzchni

4.1.1.1. Ocena makroskopowa

Obserwacja próbek wykonanych z mas ogniotrwałych przy użyciu mikroskopu stereoskopowego pozwoliła na ocenę struktury, stanu przełomów oraz identyfikację drobin w postaci popiołu pochodzącego z pozostałości po spaleniu woskowych i akrylowych pierwowzorów. W tabeli III przedstawiono dane dotyczące wielkości zanieczyszczeń w próbkach wykonanych z mas odlewniczych i materiałów modelowych.

Tabela III Parametry zanieczyszczeń wyrażone w mikrometrach w próbkach wykonanych z mas odlewniczych i materiałów modelowych.

Próbka	Średnia	Min	Max	SD
F/Hera	18	6,1	34	7,1
FP/Hera	17	8	28	8,3
GC/Hera	38	6	82	16
E/Hera	28	6	75	11
B/Hera	12	4	24	5,2
F/GC	13	4,4	24	7,4
FP/GC	19	10	32	8
GC/GC	22	6	49	11
B/GC	31	18	52	13
E/GC	14	4	23	6,9
Y/GC	21	9,9	34	9,5
R/GC	38	4	130	14
S/GC	18	8,2	35	9,4
D/GC	17	4	35	7,8
O/GC	-	-	-	-

W grupie próbek z pierwowzorami woskowymi najwyższą wartość zanieczyszczeń obserwowano dla próbki R/GC; wartość średnia wynosiła 38; SD±14.

Najniższą wartość obserwowano dla próbki B/Hera; wartość średnia wynosiła 12; SD ± 5,2.

W grupie próbek z pierwowzorami akryłowymi najwyższą wartość zanieczyszczeń obserwowano dla próbki GC/Hera; wartość średnia wynosiła 38; SD ± 16.

Najniższą wartość obserwowano dla próbki F/GC; wartość średnia wynosiła 13; SD ± 7,4.

W tabeli IV przedstawiono dane dotyczące mikroporowatości w próbkach wykonanych z mas odlewniczych i materiałów modelowych.

Tabela IV Parametry mikroporowatości wyrażone w mikrometrach w próbkach wykonanych z mas odlewniczych i materiałów modelowych.

Próbka	Średnia	Min	Max	SD
F/Hera	62	27	120	31
FP/Hera	37	20	65	15
GC/Hera	49	28	75	17
E/Hera	26	16	32	6,5
B/Hera	39	18	60	16
F/GC	39	20	68	16
FP/GC	37	22	56	13
GC/GC	44	30	57	9,9
B/GC	68	14	180	33
E/GC	40	19	62	16
Y/GC	82	28	170	40
R/GC	50	24	87	24
S/GC	44	24	72	16
D/GC	35	18	63	17
O/GC	47	30	84	20

W grupie próbek z pierwowzorami woskowymi najwyższą wartość mikroporowatości obserwowano dla próbki Y/GC; wartość średnia wynosiła 82; SD±40

Najniższą wartość obserwowano dla próbki E/Hera; wartość średnia wynosiła 26; SD ± 6,5.

W grupie próbek z pierwowzorami akrylowymi najwyższą wartość mikroporowatości obserwowano dla próbki F/Hera; wartość średnia wynosiła 62; SD ± 31.

Najniższą wartość obserwowano dla próbki FP/Hera; wartość średnia wynosiła 37; SD ± 15.

W ocenie mikroskopem stereoskopowym SMZ 168 Hahn + Kolb obserwowano miejsca intensywnego wypalenia, które miały charakter wysepkowy w postaci czarnych drobin występujących w śladowych ilościach w obszarach kontaktu wzorców z masą. Zaobserwowano również, że badane materiały ceramiczne charakteryzowały się znaczną mikroporowatością struktury. Pomiary zanieczyszczeń oraz mikroporowatości przeprowadzone zostały przy powiększeniach 40x.

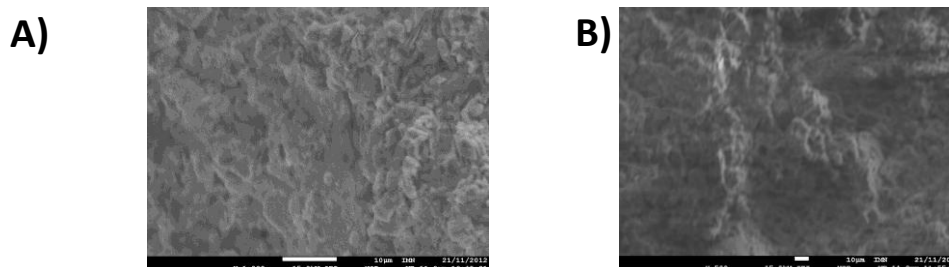
4.1.1.2. Ocena mikroskopowa

Zawartości poszczególnych pierwiastków w badanych próbkach były zróżnicowane w zależności od analizowanych obszarów bezpośredniego kontaktu powierzchni mas odlewniczych po wypalonych pierwowzorach umownie nazwanych „kanałem wlewowym” w porównaniu do obszarów nie mających bezpośredniego kontaktu zwanych „poza kanałem wlewowym”.

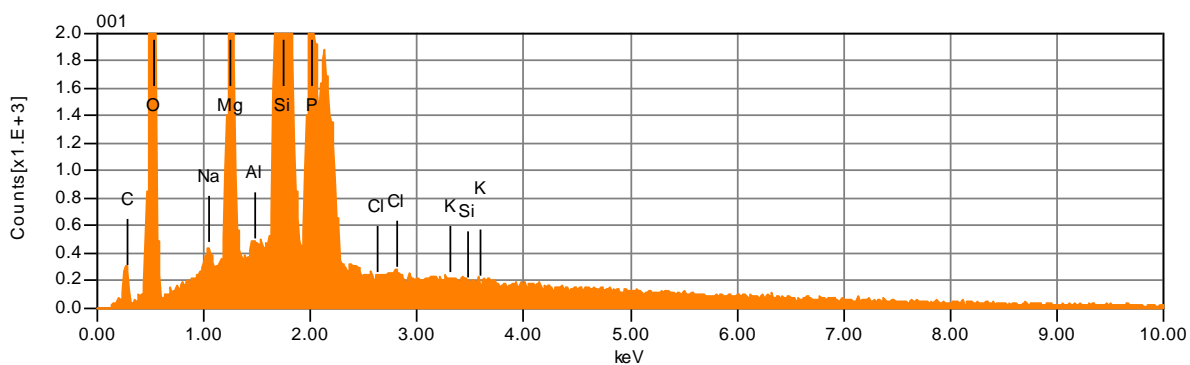
4.1.1.2.1. Analiza składu chemicznego próbek wykonanych z masy odlewniczej GC Vest G z wzorcami z wosków odlewowych.

Mikrostruktury kanału, obszaru poza kanałem oraz analizy jakościowe w postaci rentgenowskich widm energetycznych przedstawiono na rycinach 17 – 36. Wyniki analiz ilościowych zamieszczono w tabeli V.

Próbka O/GC

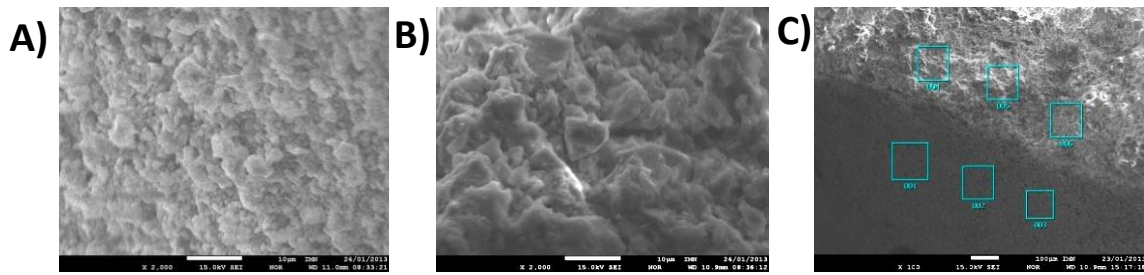


Rycina 17. Próbka O/GC: powiększenie 1900x (A), 500x (B) - typowa mikrostruktura powierzchni, obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI).

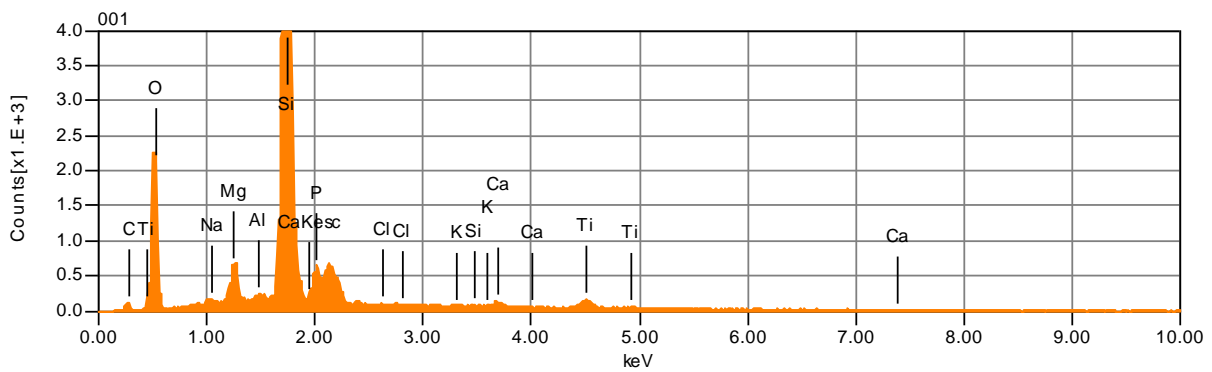


Rycina 18. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru o powierzchni 230×160μm próbki O/GC.

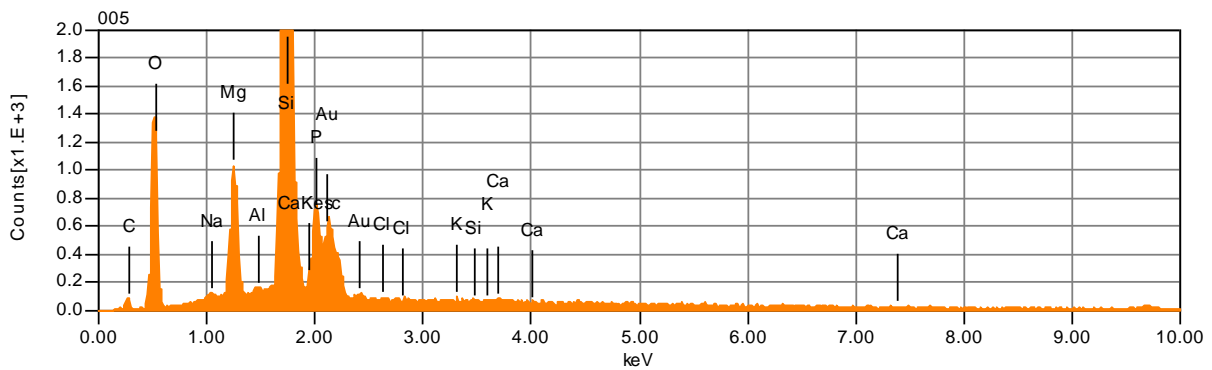
Próbka E/GC



Rycina 19. Mikrostruktura powierzchni próbki E/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B) obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x, (C) - mikrostruktura powierzchni próbki E/GC z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.

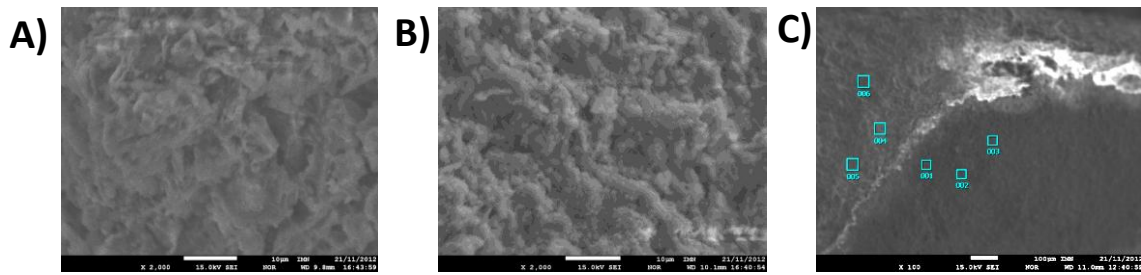


Rycina 20. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki E/GC .

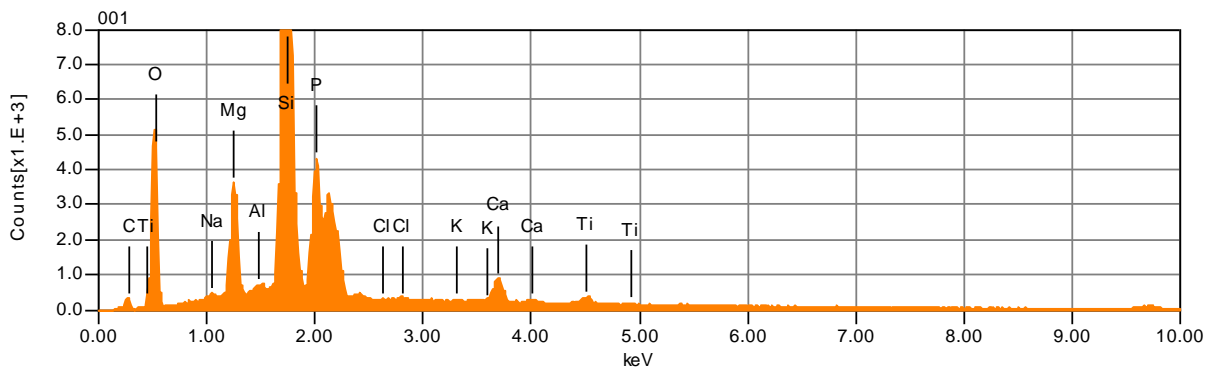


Rycina 21. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki E/GC

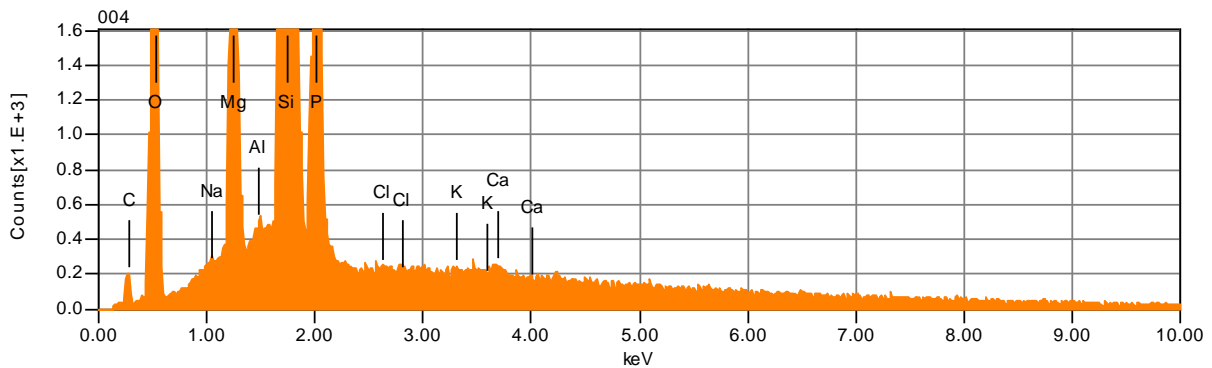
Próbka B/GC



Rycina 22. Mikrostruktura powierzchni próbki B/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B) obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x. (C) - mikrostruktura powierzchni próbki B/GC z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.

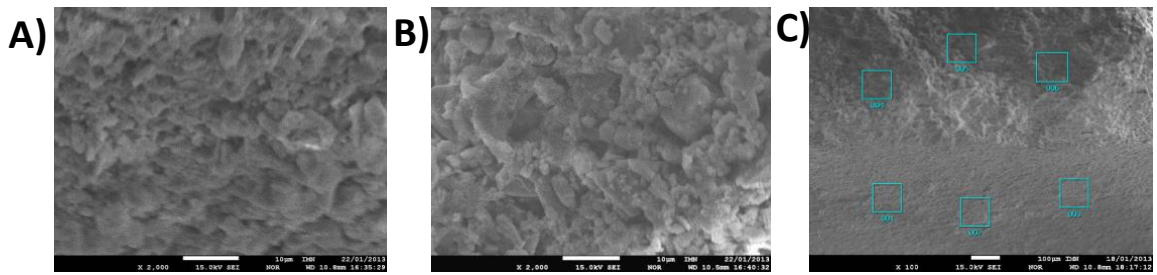


Rycina 23. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki B/GC

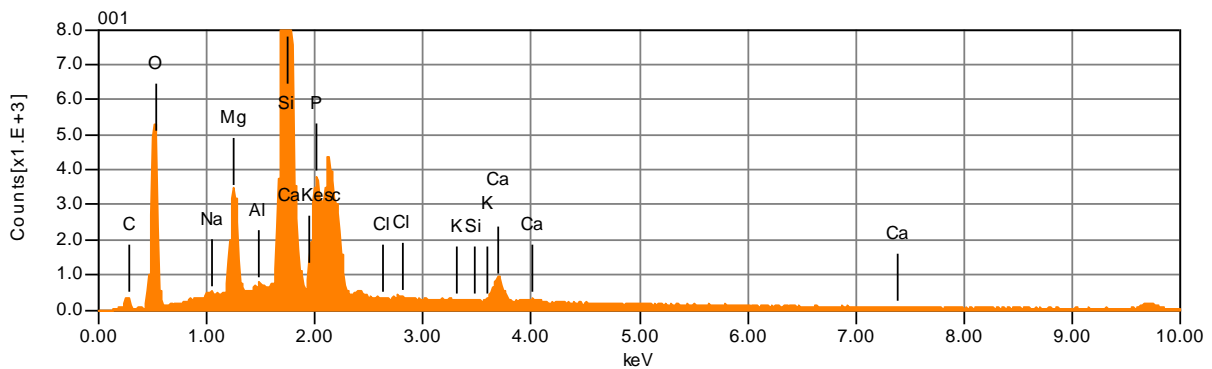


Rycina 24. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki B/GC

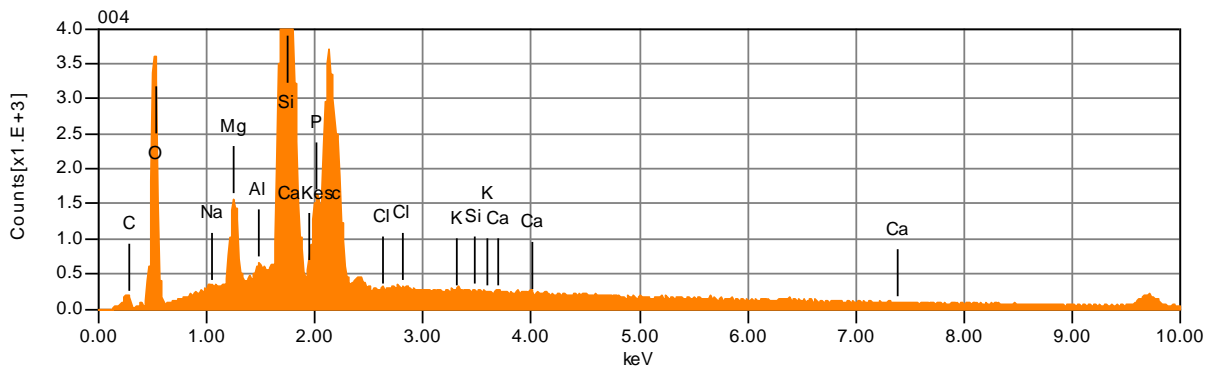
Próbka S/GC



Rycina 25. Mikrostruktura powierzchni próbki S/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x. (C) - mikrostruktura powierzchni próbki S/GC z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.

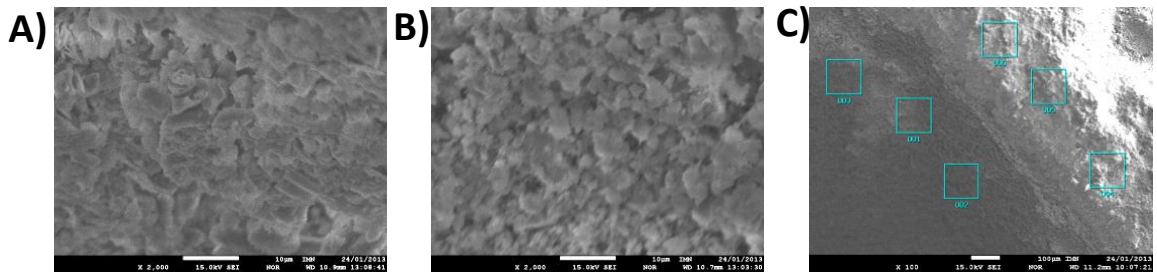


Rycina 26. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki S/GC

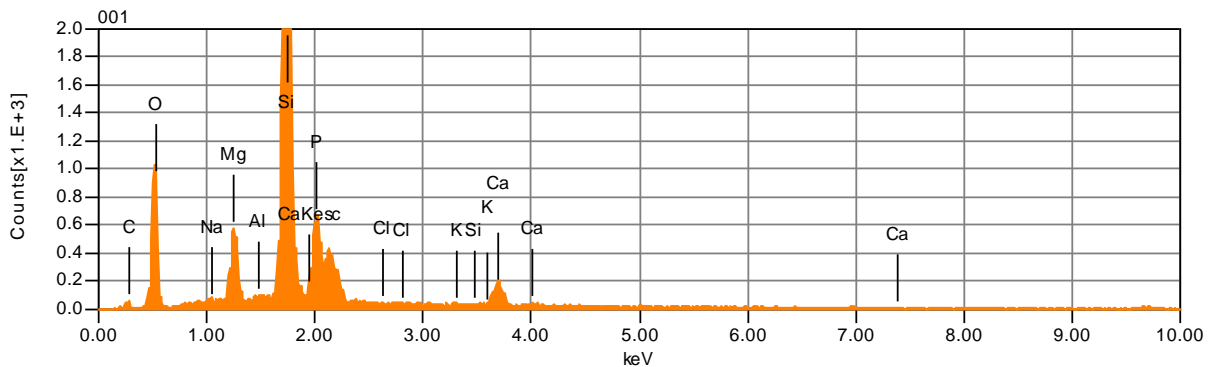


Rycina 27. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki S/GC

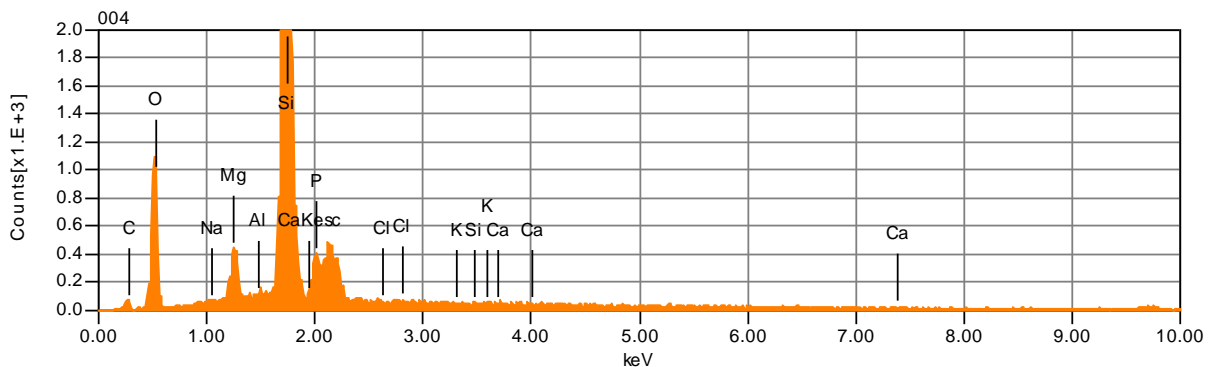
Próbka R/GC



Rycina 28. Mikrostruktura powierzchni próbki R/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x, (C) - mikrostruktura powierzchni próbki R/GC z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.

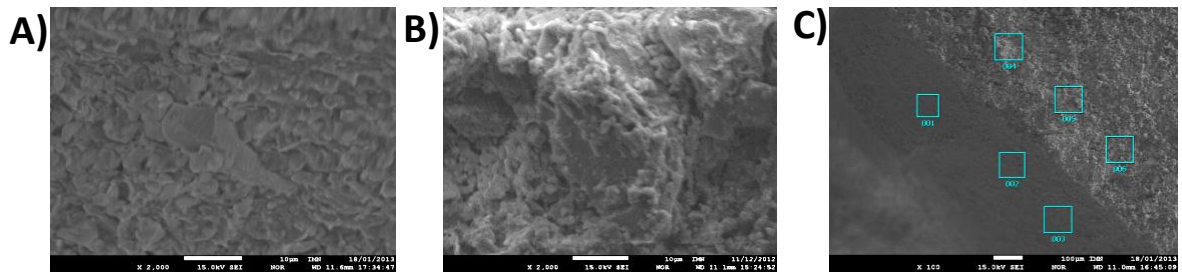


Rycina 29. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki R/GC

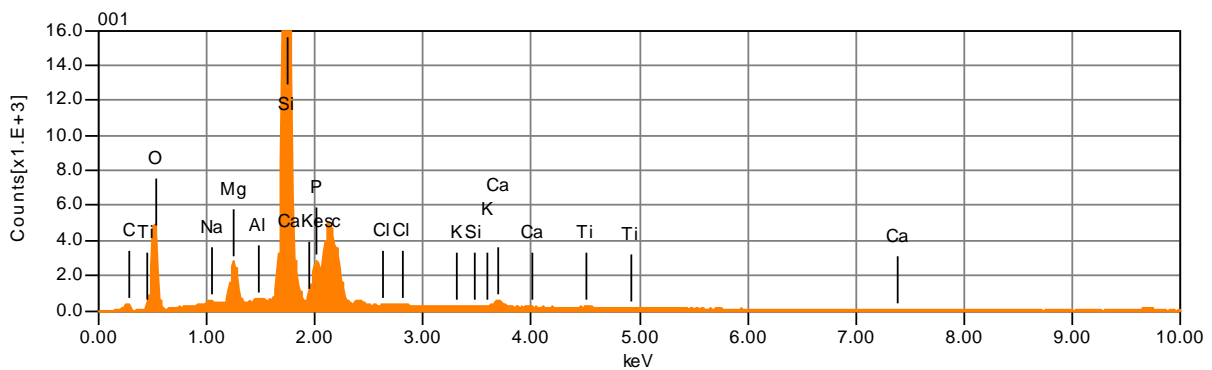


Rycina 30. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki R/GC

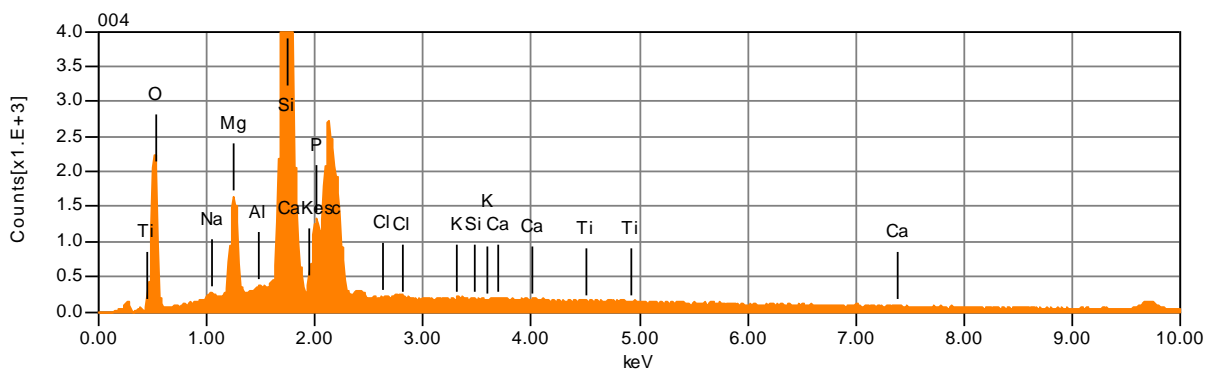
Próbka Y/GC



Rycina 31. Mikrostruktura powierzchni próbki Y/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x. (C) - mikrostruktura powierzchni próbki Y/GC z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.

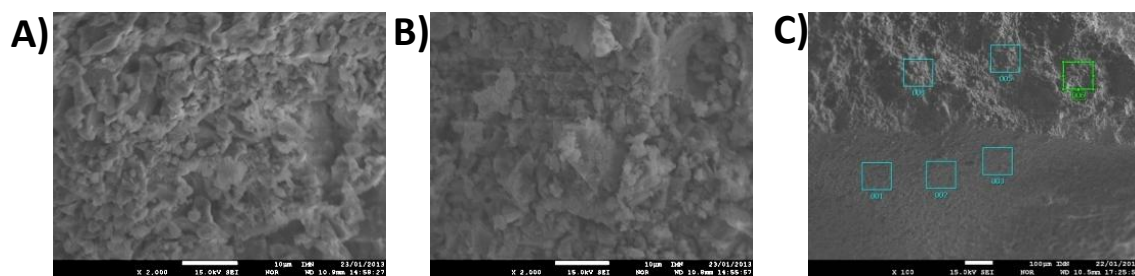


Rycina 32. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki Y/GC

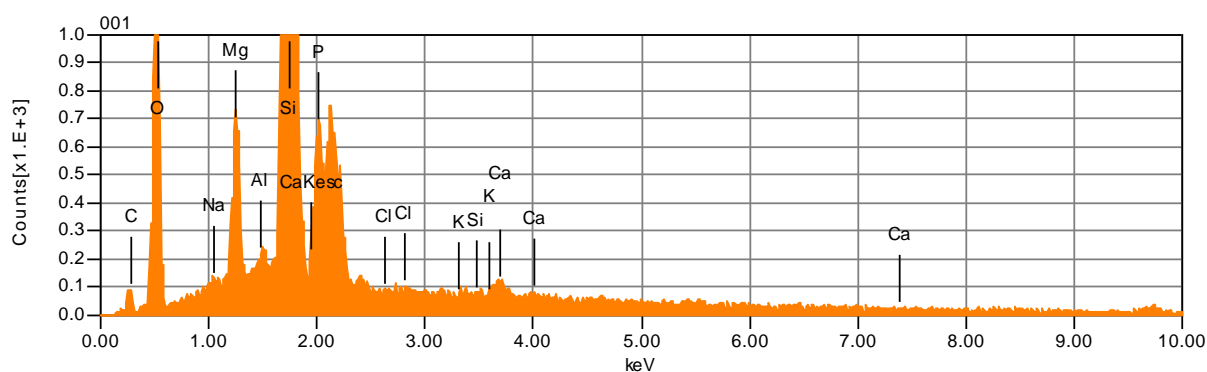


Rycina 33. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki Y/GC

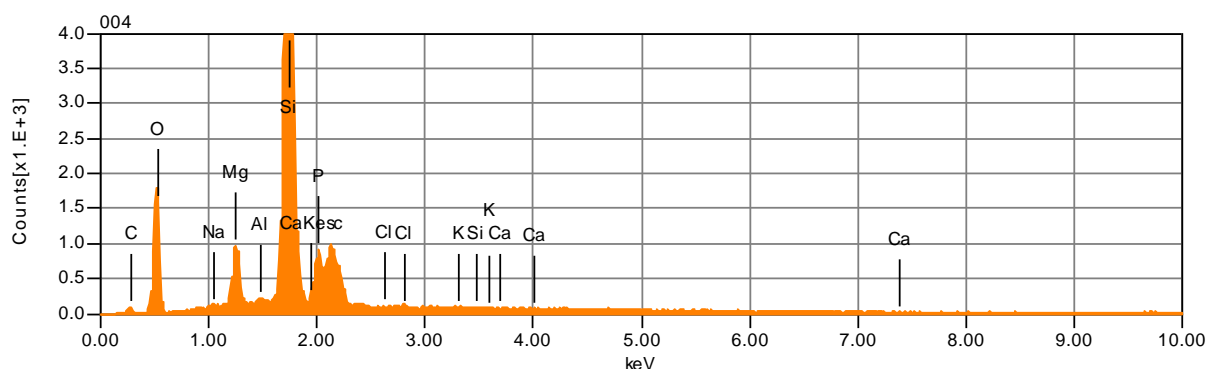
Próbka D/GC



Rycina 34. Mikrostruktura powierzchni próbki D/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x. (C) - mikrostruktura powierzchni próbki D/GC z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.



Rycina 35. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki D/GC



Rycina 36. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki D/GC

Obrazy elektronowe wykonane w świetle elektronów wtórnych pokazują, że struktura kanału i obszaru poza kanałem jest podobna. Wyjątkiem jest próbka O/GC, dla której zaobserwowano drobniejsze ziarno. Na podstawie analiz jakościowych stwierdzono w obszarze kanału oraz poza kanałem obecność krzemu, tlenu, węgla, sodu, magnezu, glinu, fosforu, chloru, potasu i wapnia. Dla próbek E/GC, B/GC, Y/GC stwierdzono obecność tytanu w obszarze kanału. Pozostałe próbki charakteryzowały się identycznym składem jakościowym w kanale i poza nim.

Tabela V przedstawia średnie zawartości pierwiastków dla wszystkich badanych próbek wykonanych z masy odlewniczej GC Vest G z pierwowzorami z wosków odlewowych wyrażone w procentach masy. Średnie wartości dla poszczególnych pierwiastków, łącznie w obu obszarach: tlen 49,83; krzem 41,96; magnez 3,63; fosfor 2,61; węgiel 1,36; wapń 0,56; tytan 0,17; glin 0,15; sód 0,15; potas 0,07; chlor 0,05.

Tabela V Średnie zawartości pierwiastków obszarów P1,P2,P3 – kanał wlewowy oraz P4,P5,P6 – poza kanałem, wyrażone w procentach masy w próbkach wykonanych z masy odlewniczej GC Vest G, wzorce wymodelowane z wosków odlewowych.

Próbka	Pierwiastek	Kanał wlewowy	Poza kanałem wlewowym
E/GC	C	0,79	0,52
B/GC		0,91	3,74
Y/GC		2,18	0,88
R/GC		1,45	1,02
S/GC		1,70	0,34
D/GC		0,35	1,10
O/GC		-	2,65
E/GC	O	53,44	49,68
B/GC		48,09	49,78
Y/GC		52,27	45,77
R/GC		54,75	48,51
S/GC		49,62	45,60

D/GC		52,04	47,27
O/GC		-	51,03
E/GC	Na	0,17	0,15
B/GC		0,15	0,04
Y/GC		0,22	0,21
R/GC		0,14	0,07
S/GC		0,14	0,06
D/GC		0,12	0,10
O/GC		-	0,35
E/GC		Mg	2,58
B/GC	3,93		3,63
Y/GC	3,91		4,85
R/GC	4,03		2,86
S/GC	4,72		2,68
D/GC	3,24		3,31
O/GC	-		3,72
E/GC	Al	0,16	0,10
B/GC		0,25	0,12
Y/GC		0,18	0,14
R/GC		0,03	0,08
S/GC		0,26	0,16
D/GC		0,32	0,09
O/GC		-	0,11
E/GC	Si	39,70	43,14
B/GC		39,81	42,39
Y/GC		41,18	46,73
R/GC		32,72	45,14
S/GC		39,18	50,03
D/GC		41,25	45,9
O/GC		-	38,37
E/GC	P	1,70	2,47
B/GC		3,99	3,74
Y/GC		1,32	2,07
R/GC		4,37	2,10
S/GC		3,19	1,26
D/GC		2,12	2,02
O/GC		-	3,54
E/GC	Cl	0,03	0,05

B/GC		0,02	0,06
Y/GC		0,08	0,04
R/GC		0,05	0,16
S/GC		0,05	0,07
D/GC		0,04	0,03
O/GC		-	0,02
E/GC	K	0,06	0,08
B/GC		0,05	0,06
Y/GC		0,04	0,09
R/GC		0,05	0,07
S/GC		0,04	0,09
D/GC		0,06	0,11
O/GC		-	0,14
E/GC	Ca	0,39	0,09
B/GC		1,84	0,14
Y/GC		0,38	0,09
R/GC		2,42	0,05
S/GC		1,1	0,13
D/GC		0,44	0,12
O/GC		-	0,06
E/GC	Ti	0,94	0,00
B/GC		0,92	0,04
Y/GC		0,27	0,02
R/GC		0,00	0,00
S/GC		0,00	0,00
D/GC		0,00	0,00
O/GC		-	0,00

Analiza zawartości pierwiastków w próbkach wykonanych z masy GC Vest G z wzorcami z wosków odlewowych.

Węgiel- dla próbek E/GC, Y/GC, R/GC, S/GC, wykazano większą zawartość węgla w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w próbce B/GC poza kanałem wlewowym 3,74% masy, najmniejszą poza kanałem próbki S/GC 51,96% masy.

Tlen- dla próbek E/GC, Y/GC, R/GC, S/GC, D/GC, wykazano większą zawartość tlenu w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w próbce R/GC w kanale wlewowym 54,75% masy, najmniejszą poza kanałem próbki S/GC 45,6% masy.

Sód- dla próbek E/GC, B/GC, Y/GC, R/GC, S/GC, D/GC, wykazano większą zawartość sodu w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w próbce O/GC 0,35% masy, najmniejszą poza kanałem próbki B/GC 0,04% masy.

Magnez- dla próbek B/GC, R/GC, S/GC, wykazano większą zawartość magnezu w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono poza kanałem próbki Y/GC 4,85% masy, najmniejszą poza kanałem próbki E/GC 2,58% masy.

Glin- dla próbek E/GC, B/GC, Y/GC, S/GC, D/GC, wykazano większą zawartość glinu w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w kanale próbki D/GC 0,32% masy, najmniejszą w kanale próbki R/GC 0,03% masy.

Krzem- dla próbek E/GC, B/GC, Y/GC, R/GC, S/GC, D/GC, wykazano większą zawartość krzemu w obszarze poza kanałem wlewowym. Największą wartość stwierdzono poza kanałem próbki S/GC 50,03% masy, najmniejszą w kanale próbki R/GC 32,72% masy.

Fosfor- dla próbek B/GC, R/GC, S/GC, D/GC, wykazano większą zawartość fosforu w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w kanale próbki R/GC 4,37% masy, najmniejszą poza kanałem próbki S/GC 1,26% masy.

Chlor- dla próbek E/GC, B/GC, R/GC, S/GC, wykazano większą zawartość chloru poza kanałem wlewowym. Największą wartość stwierdzono poza kanałem próbki R/GC 0,16% masy, najmniejszą w kanale próbki B/GC 0,02% masy i w próbce O/GC również.

Potas- dla próbek E/GC, B/GC, Y/GC, R/GC, S/GC, D/GC, wykazano większą zawartość potasu w obszarze poza kanałem wlewowym. Największą wartość stwierdzono w próbce O/GC 0,14% masy, najmniejszą w kanale próbki Y/GC i S/GC 0,04% masy.

Wapń- dla próbek E/GC, B/GC, Y/GC, R/GC, S/GC, D/GC, wykazano większą zawartość wapnia w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w kanale próbki R/GC 2,42% masy, najmniejszą poza kanałem próbki R/GC 0,05% masy.

Tytan- dla próbek E/GC, B/GC, Y/GC, wykazano większą zawartość tytanu w obszarze kanału wlewowego, w pozostałych próbkach nie zaobserwowano tytanu. Największą wartość stwierdzono w kanale próbki E/GC 0,94% masy, najmniejszą poza kanałem próbki Y/GC 0,02% masy.

W celu porównania różnic procentowych dotyczących gromadzenia się poszczególnych pierwiastków w badanych obszarach wszystkie wyniki próbek z masy ogniotrwałej z pierwowzorami z wosków odlewowych uśredniono do jednej wartości – w obszarze kanału wlewowego oraz w obszarze poza kanałem wlewowym, otrzymując w ten sposób dwie wartości dla jednego pierwiastka dla wosków odlewowych w masie GC Vest G.

W obliczeniach posłużono się wzorem $((y_2-y_1)/y_1) \times 100$, gdzie y_1 oznacza kanał, y_2 poza kanałem. Otrzymano następujące wyniki oraz różnice procentowe pomiędzy porównywanymi obszarami, przedstawiono w tabeli VI

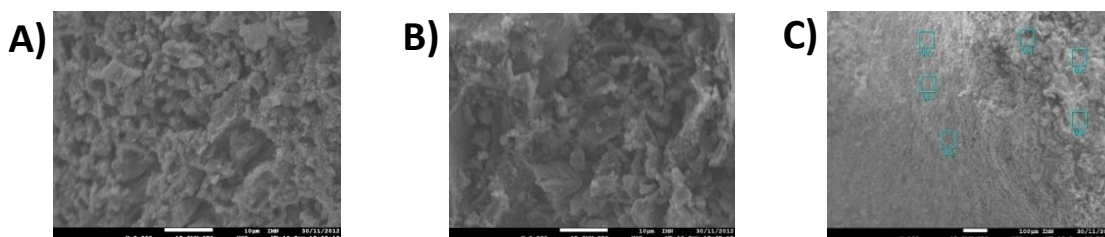
Tabela VI Różnice procentowe pomiędzy porównywanymi obszarami w grupie próbek z pierwowzorami woskowymi w masie odlewniczej GC Vest G.

PIERWIASTEK	KANAŁ	POZA KANAŁEM	RÓŻNICA
Tlen	51.70	48.23	6.71%
Krzem	38.97	44.53	14.27%
Węgiel	1.23	1.46	14.27%
Sód	0.16	0.14	12.5%
Magnez	3.74	3.53	5.61%
Glin	0.20	0.11	45%
Fosfor	2.78	2.46	11.51%
Chlor	0.05	0.06	20%
Potas	0.05	0.09	80%
Wapń	1.10	0.10	90.91%
Tytan	0.93	0.04	95.70%

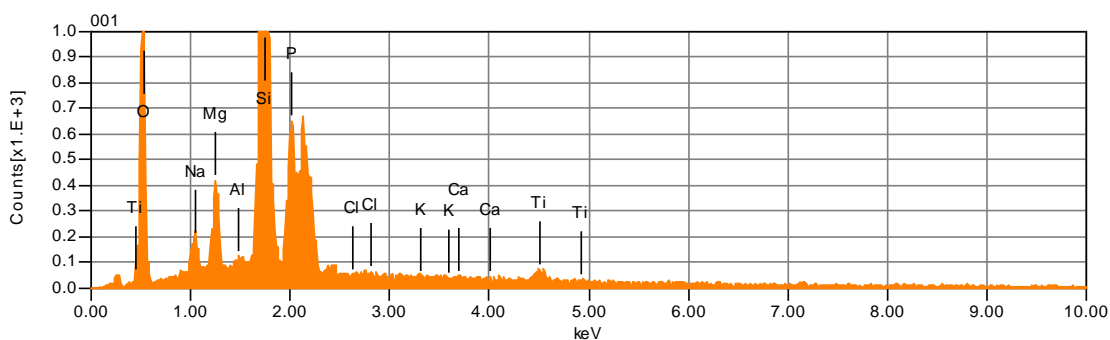
4.1.1.2. Analiza składu chemicznego próbek wykonanych z masy odlewniczej Hera Moldavest Exact z wzorcami z wosków odlewowych.

Mikrostruktury kanału, obszaru poza kanałem oraz analizy jakościowe w postaci rentgenowskich widm energetycznych przedstawiono na rycinach 37 – 42. Wyniki analiz ilościowych zamieszczono w tabeli VII.

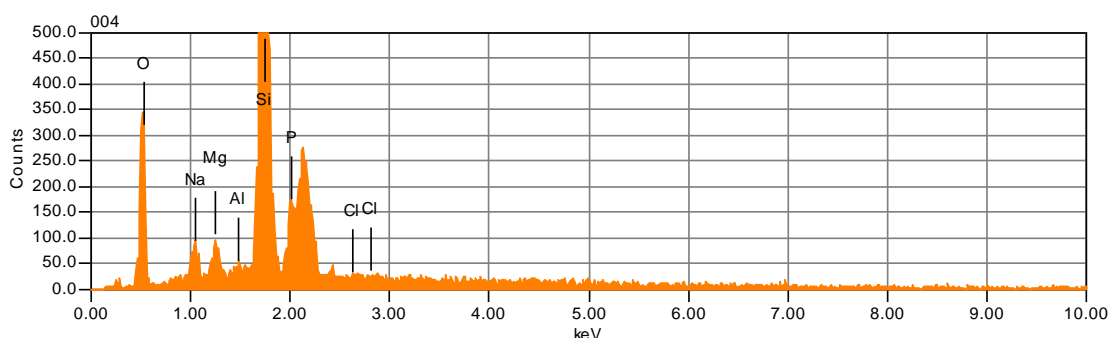
Próbka E/Hera



Rycina 37. Mikrostruktura powierzchni próbki E/Hera: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x, (C) - mikrostruktura powierzchni próbki E/Hera z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.

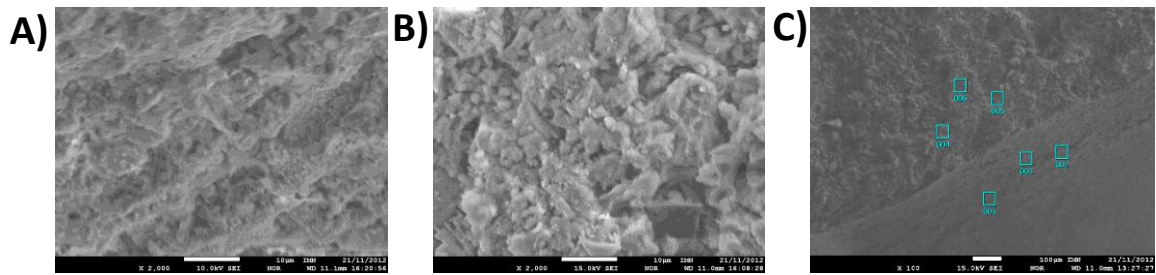


Rycina 38. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki E/Hera

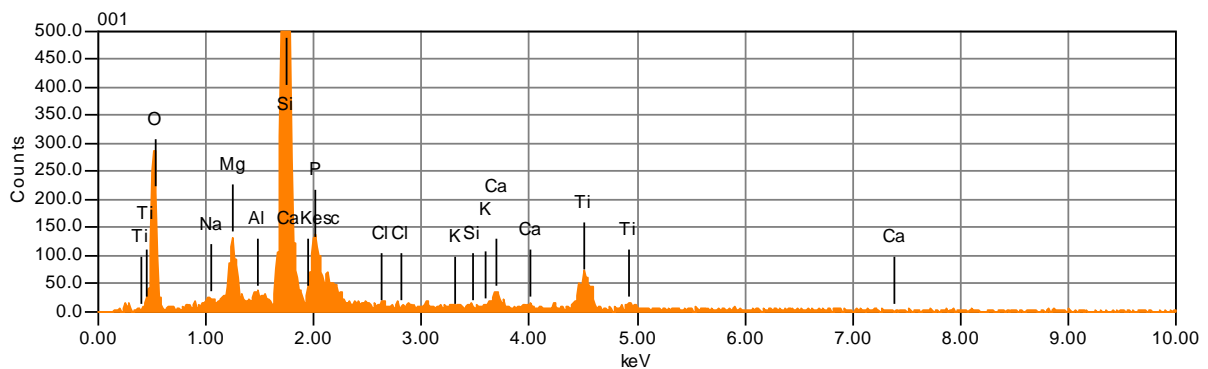


Rycina 39. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki E/Hera

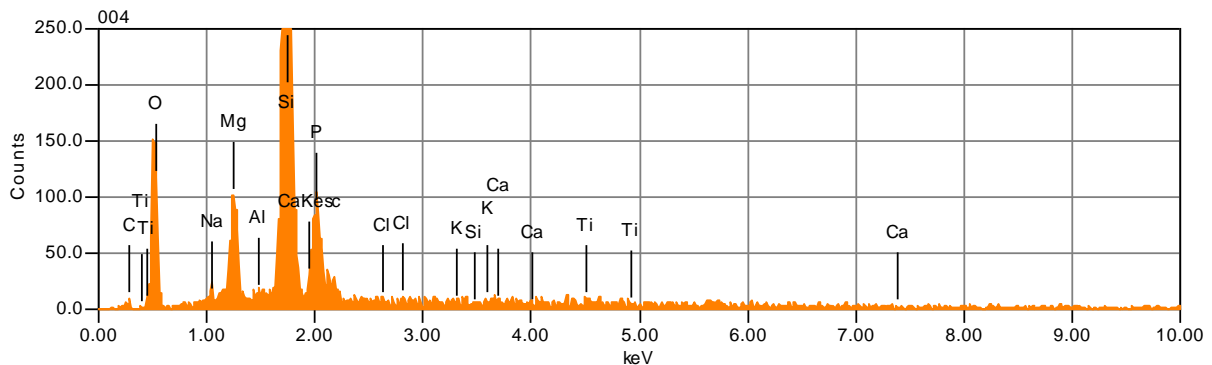
Próbka B/Hera



Rycina 40. Mikrostruktura powierzchni próbki B/Hera: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x. (C) - mikrostruktura powierzchni próbki B/Hera z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.



Rycina 41. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki B/Hera



Rycina 42. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki B/Hera

Na podstawie obrazów wykonanych w świetle elektronów wtórnych nie stwierdzono istotnych różnic w strukturze kanałów i obszarów poza nimi. Analizy jakościowe ujawniły w badanych obszarach obecność krzemu, tlenu, węgla, sodu, magnezu, glinu, fosforu, chloru,

potasu, wapnia oraz tytanu, którego nie stwierdzono wyłącznie w próbce E/Hera poza kanałem.

Tabela VII przedstawia średnie zawartości pierwiastków dla wszystkich badanych próbek wykonanych z masy odlewniczej Hera Moldavest Exact z pierwowzorami z wosków odlewowych wyrażone w procentach masy. Średnie wartości dla poszczególnych pierwiastków, łącznie w obu obszarach: tlen 53,10; krzem 37,31; magnez 3,02; fosfor 3,01; tytan 2,17; sód 0,66; wapń 0,41; glin 0,26; potas 0,14; chlor 0,11; węgiel 0,00

Tabela VII Średnie zawartości pierwiastków obszarów P1,P2,P3 – kanał wlewowy oraz P4,P5,P6 – poza kanałem, wyrażone w procentach masy w próbkach wykonanych z masy odlewniczej Hera Moldavest Exact, wzorce wymodelowane z wosków odlewowych.

Próbka	Pierwiastek	Kanał wlewowy	Poza kanałem wlewowym
E/Hera	C	0,00	0,00
B/Hera		0,00	0,01
E/Hera	O	55,68	51,96
B/Hera		55,15	49,62
E/Hera	Na	1,12	1,04
B/Hera		0,18	0,31
E/Hera	Mg	1,75	3,30
B/Hera		3,10	3,91
E/Hera	Al	0,23	0,21
B/Hera		0,39	0,19
E/Hera	Si	37,27	39,56
B/Hera		30,25	42,17
E/Hera	P	2,41	3,54
B/Hera		2,76	3,31
E/Hera	Cl	0,03	0,16
B/Hera		0,16	0,07
E/Hera	K	0,05	0,07
B/Hera		0,29	0,15
E/Hera	Ca	0,10	0,29
B/Hera		1,03	0,2
E/Hera	Ti	1,34	0,07
B/Hera		6,96	0,31

Analiza zawartości pierwiastków w próbkach wykonanych z masy Hera Moldavest Exact z wzorcami z wosków odlewowych.

Węgiel - poza kanałem w próbce B/Hera 0,01% masy.

Tlen - dla próbek E/Hera, B/Hera wykazano większą zawartość tlenu w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w kanale próbki E/Hera 55,68% masy, najmniejszą poza kanałem próbki B/Hera 49,62% masy.

Sód - największą wartość stwierdzono w kanale próbki E/Hera 1,12% masy, najmniejszą w kanale próbki B/Hera 0,18% masy.

Magnez - dla próbek E/Hera, B/Hera wykazano większą zawartość magnezu w obszarze poza kanałem wlewowym. Największą wartość stwierdzono poza kanałem próbki B/Hera 3,91% masy, najmniejszą w kanale próbki E/Hera 1,75% masy.

Glin - dla próbek E/Hera, B/Hera wykazano większą zawartość glinu w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w kanale próbki B/Hera 0,39% masy, najmniejszą poza kanałem próbki B/Hera 0,19% masy.

Krzem - dla próbek E/Hera, B/Hera wykazano większą zawartość krzemu w obszarze poza kanałem wlewowym. Największą wartość stwierdzono poza kanałem próbki B/Hera 42,17% masy, najmniejszą w kanale tej samej próbki 30,25% masy.

Fosfor - dla próbek E/Hera, B/Hera wykazano większą zawartość fosforu w obszarze poza kanałem wlewowym. Największą wartość stwierdzono poza kanałem próbki E/Hera 3,54% masy, najmniejszą w kanale tej samej próbki 2,41% masy.

Chlor - dla próbki E/Hera wykazano taką samą zawartość chloru poza kanałem co w kanale próbki B/Hera 0,16% masy. Najmniejszą zawartość w kanale próbki E/Hera 0,03% masy.

Potas - Największą zawartość obserwowano w kanale próbki B/Hera 0,29% masy, najmniejszą w kanale próbki E/Hera 0,05% masy.

Wapń - Największą zawartość obserwowano w kanale próbki B/Hera 1,03% masy, najmniejszą w kanale próbki E/Hera 0,1% masy.

Tytan - dla próbek E/Hera, B/Hera wykazano większą zawartość tytanu w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w kanale próbki B/Hera 6,96% masy, najmniejszą poza kanałem próbki E/Hera 0,07% masy.

W celu porównania różnic procentowych dotyczących gromadzenia się poszczególnych pierwiastków w badanych obszarach wszystkie wyniki próbek z masy ogniotrwałej z pierwowzorami z wosków odlewowych uśredniono do jednej wartości – w obszarze kanału wlewowego oraz w obszarze poza kanałem wlewowym, otrzymując w ten sposób dwie wartości dla jednego pierwiastka dla tworzyw akrylowych w masie Hera Moldavest Exact.

W obliczeniach posłużono się wzorem $((y_2 - y_1) / y_1) \times 100$, gdzie y_1 oznacza kanał, y_2 poza kanałem. Otrzymano następujące wyniki oraz różnice procentowe pomiędzy porównywanymi obszarami, przedstawiono w tabeli VIII.

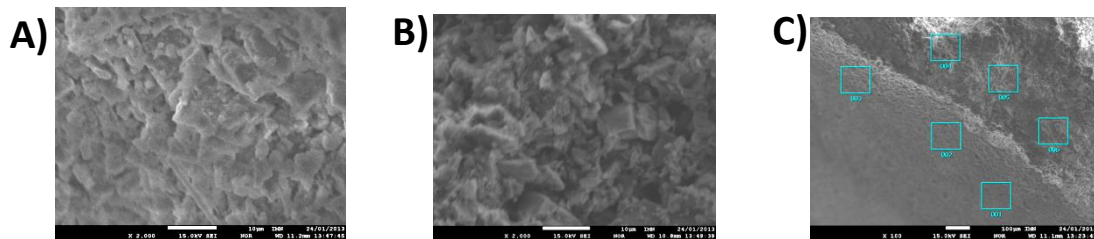
Tabela VIII Różnice procentowe pomiędzy porównywanymi obszarami w grupie próbek z pierwowzorami woskowymi w masie odlewniczej Hera Moldavest Exact.

PIERWIASTEK	KANAŁ	POZA KANAŁEM	RÓŻNICA
Tlen	55.42	50.79	8.35%
Krzem	33.76	40.87	21.06%
Węgiel	0	0.005	-
Sód	0.65	0.68	4.62%
Magnez	2.43	3.61	48.56%
Glin	0.31	0.20	35.48%
Fosfor	2.59	3.43	32.43%
Chlor	0.10	0.12	20%
Potas	0.17	0.11	35.29%
Wapń	0.57	0.25	56.14%
Tytan	4.15	0.19	95.42%

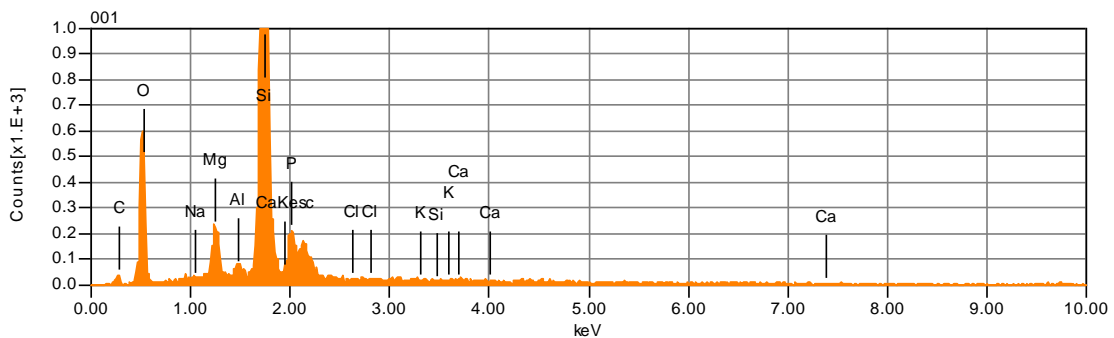
4.1.1.2.3. Analiza składu chemicznego próbek wykonanych z masy odlewniczej GC Vest G z wzorcami z mas akrylowych.

Mikrostruktury kanału, obszaru poza kanałem oraz analizy jakościowe w postaci rentgenowskich widm energetycznych przedstawiono na rycinach 43 - 51. Wyniki analiz ilościowych zamieszczono w tabeli IX

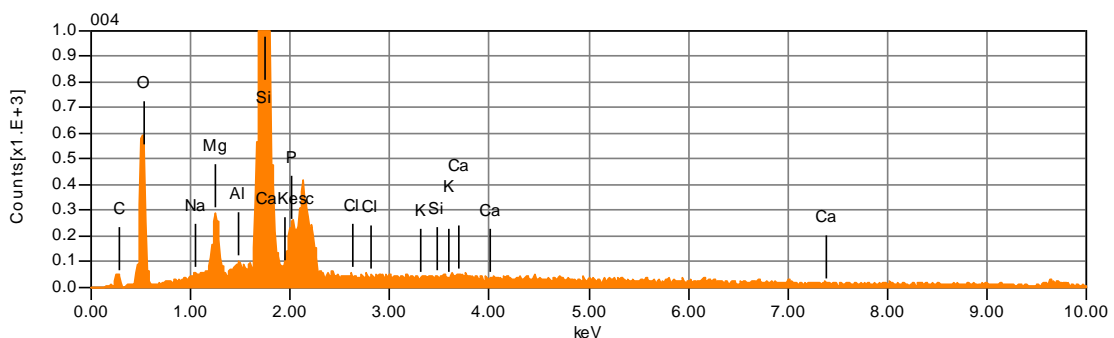
Próbka GC/GC



Rycina 43. Mikrostruktura powierzchni próbki GC/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x, (C) - mikrostruktura powierzchni próbki GC/GC z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.

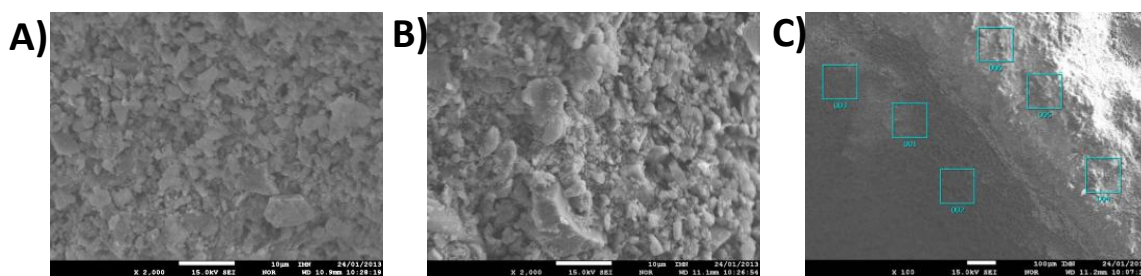


Rycina 44. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki GC/GC

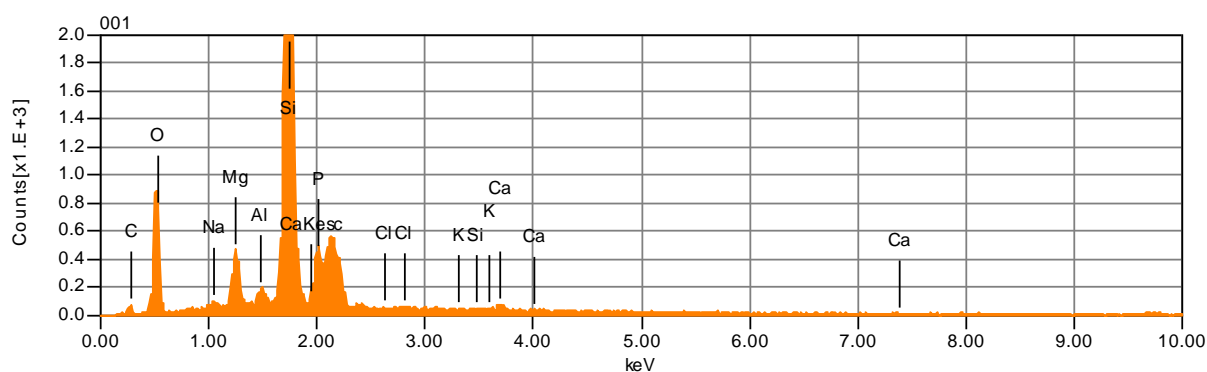


Rycina 45. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki GC/GC

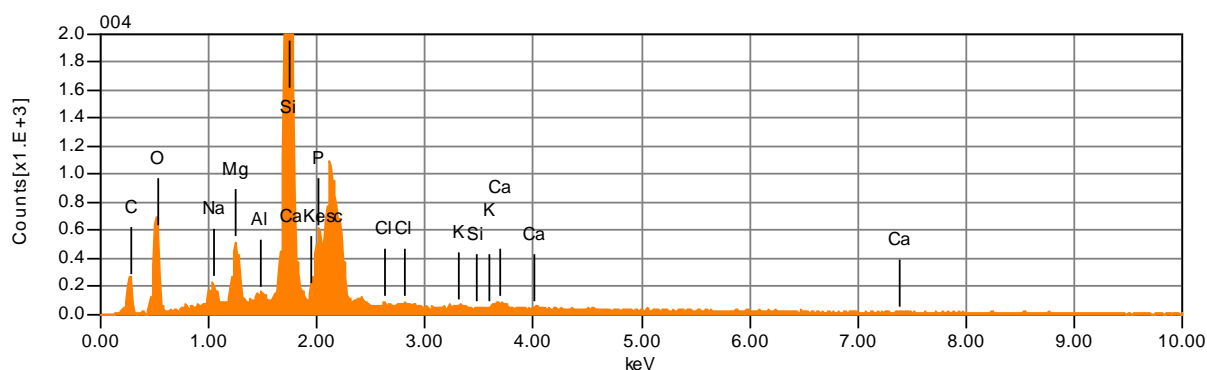
Próbka F/GC



Rycina 46. Mikrostruktura powierzchni próbki F/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x, (C) - mikrostruktura powierzchni próbki F/GC z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x

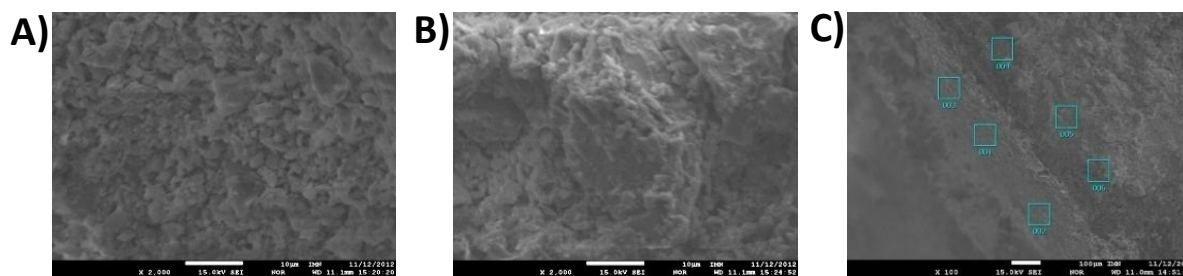


Rycina 47. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki F/GC

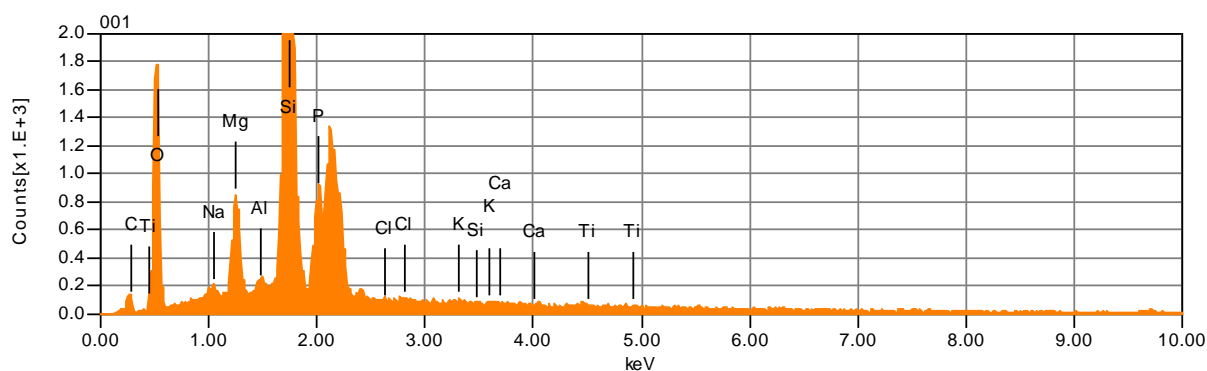


Rycina 48. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki F/GC

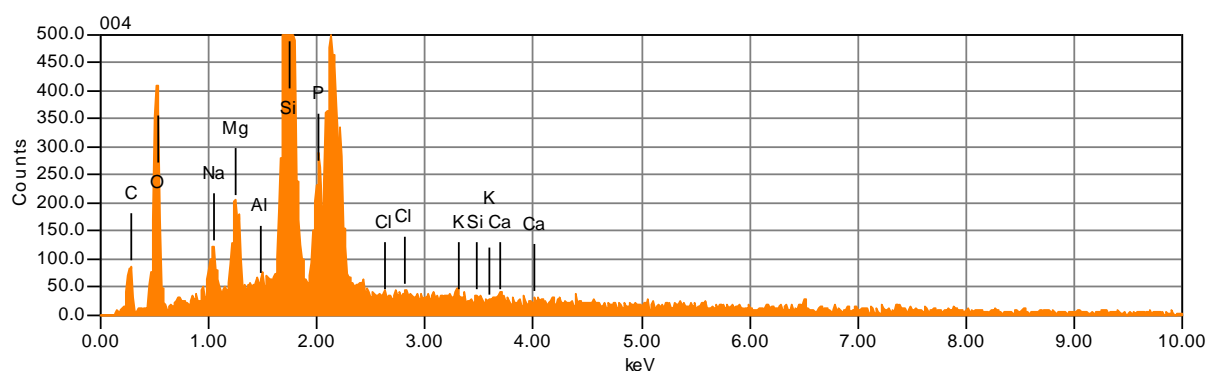
Próbka FP/GC



Rycina 49. Mikrostruktura powierzchni próbki FP/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x, (C) mikrostruktura powierzchni próbki FP/GC z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.



Rycina 50. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki FP/GC



Rycina 51. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki FP/GC.

Zgodnie z przedstawionymi obrazami elektronowymi wykonanymi z powierzchni kanału i obszaru poza kanałem można stwierdzić brak zasadniczych różnic w ich strukturze.

Widma rentgenowskie dowodzą występowania w badanym obszarze krzemu, tlenu, węgla, sodu, magnezu, glinu, fosforu, chloru, potasu, wapnia. Tytan stwierdzono wyłącznie w kanale próbki FP/GC. Tabela IX przedstawia średnie zawartości pierwiastków dla wszystkich badanych próbek wykonanych z masy odlewniczej GC Vest G z pierwowzorami z mas akrylowych wyrażone w procentach masy. Średnie wartości dla poszczególnych pierwiastków, łącznie w obu obszarach: tlen 50,24; krzem 38,10; węgiel 4,85; magnez 3,40; fosfor 2,15; sód 0,47; wapń 0,28; glin 0,27; potas 0,12; chlor 0,10; tytan 0,02.

Tabela IX Średnie zawartości pierwiastków obszarów P1,P2,P3 – kanał wlewowy oraz P4,P5,P6 – poza kanałem, wyrażone w procentach masy w próbkach wykonanych z masy odlewniczej GC Vest G wzorce wymodelowane z mas akrylowych.

Próbka	Pierwiastek	Kanał wlewowy	Poza kanałem wlewowym
F/GC	C	1,69	14,70
FP/GC		0,82	8,29
GC/GC		1,20	4,63
O/GC		-	2,65
F/GC	O	50,21	47,28
FP/GC		53,92	48,77
GC/GC		53,53	46,91
O/GC		-	51,03
F/GC	Na	0,29	1,02
FP/GC		0,41	1,03
GC/GC		0,08	0,11
O/GC		-	0,35
F/GC	Mg	3,81	3,72
FP/GC		3,42	3,17
GC/GC		3,26	2,72
O/GC		-	3,72
F/GC	Al	0,38	0,32
FP/GC		0,45	0,21
GC/GC		0,32	0,07
O/GC		-	0,11
F/GC	Si	40,65	30,74
FP/GC		38,51	36,38
GC/GC		38,22	43,82
O/GC		-	38,37

F/GC	P	2,39	1,41
FP/GC		1,90	1,52
GC/GC		2,68	1,59
O/GC		-	3,54
F/GC	Cl	0,09	0,17
FP/GC		0,08	0,16
GC/GC		0,09	0,07
O/GC		-	0,02
F/GC	K	0,12	0,19
FP/GC		0,08	0,16
GC/GC		0,09	0,09
O/GC		-	0,14
F/GC	Ca	0,33	0,41
FP/GC		0,26	0,27
GC/GC		0,61	0,04
O/GC		-	0,06
F/GC	Ti	0,00	0,00
FP/GC		0,11	0,00
GC/GC		0,00	0,00
O/GC		-	0,00

Analiza zawartości pierwiastków w próbkach wykonanych z masy GC Vest G z wzorcami z mas akrylowych.

Węgiel- dla próbek F/GC, FP/GC, GC/GC, wykazano większą zawartość węgla w obszarze poza kanałem wlewowym. Największą wartość stwierdzono w próbce F/GC poza kanałem 14,7% masy, najmniejszą w kanale próbki FP/GC 0,82% masy.

Tlen- dla próbek F/GC, FP/GC, GC/GC, wykazano większą zawartość tlenu w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w próbce FP/GC w kanale wlewowym 53,92% masy, najmniejszą poza kanałem próbki GC/GC 46,91% masy.

Sód- dla próbek F/GC, FP/GC, GC/GC, wykazano większą zawartość sodu w obszarze poza kanałem wlewowym. Największą wartość stwierdzono w próbce FP/GC poza kanałem 1,03% masy, najmniejszą w kanale próbki GC/GC 0,08% masy.

Magnez- dla próbek F/GC, FP/GC, GC/GC, wykazano większą zawartość magnezu w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w próbce F/GC w kanale wlewowym 3,81% masy, najmniejszą poza kanałem próbki GC/GC 2,72% masy.

Glin- dla próbek F/GC, FP/GC, GC/GC, wykazano większą zawartość glinu w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w próbce FP/GC w kanale wlewowym 0,45% masy, najmniejszą poza kanałem próbki GC/GC 0,07% masy.

Krzem- dla próbek F/GC, FP/GC, wykazano większą zawartość krzemu w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w próbce GC/GC poza kanałem wlewowym 43,82% masy, najmniejszą poza kanałem próbki F/GC 30,74% masy.

Fosfor- dla próbek F/GC, FP/GC, GC/GC, wykazano większą zawartość fosforu w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w próbce O/GC 3,54% masy, najmniejszą poza kanałem próbki F/GC 1,41% masy.

Chlor- dla próbek F/GC, FP/GC, wykazano większą zawartość chloru w obszarze poza kanałem wlewowym. Największą wartość stwierdzono w próbce F/GC poza kanałem wlewowym 0,17% masy, najmniejszą w próbce O/GC 0,02% masy.

Potas- dla próbek F/GC, FP/GC, wykazano większą zawartość potasu w obszarze poza kanałem wlewowym. Największą wartość stwierdzono w próbce F/GC poza kanałem wlewowym 0,19% masy, najmniejszą w kanale próbki FP/GC 0,08% masy.

Wapń- dla próbek F/GC, FP/GC, wykazano większą zawartość potasu w obszarze poza kanałem wlewowym. Największą wartość stwierdzono w próbce GC/GC w kanale wlewowym 0,61% masy, najmniejszą poza kanałem tej samej próbki 0,04% masy.

Tytan- Obecność tytanu jedynie w próbce FP/GC w kanale wlewowym wyniosła 0,11% masy.

W celu porównania różnic procentowych dotyczących gromadzenia się poszczególnych pierwiastków w badanych obszarach wszystkie wyniki próbek z masy

ogniotrwałej z pierwowzorami z mas akrylowych uśredniono do jednej wartości - w obszarze kanału wlewowego oraz w obszarze poza kanałem wlewowym, otrzymując w ten sposób dwie wartości dla jednego pierwiastka dla tworzyw akrylowych w masie GC Vest G.

W obliczeniach posłużono się wzorem $((y_2 - y_1) / y_1) \times 100$, gdzie y_1 oznacza kanał, y_2 poza kanałem. Otrzymano następujące wyniki oraz różnice procentowe pomiędzy porównywanymi obszarami, przedstawiono w tabeli X

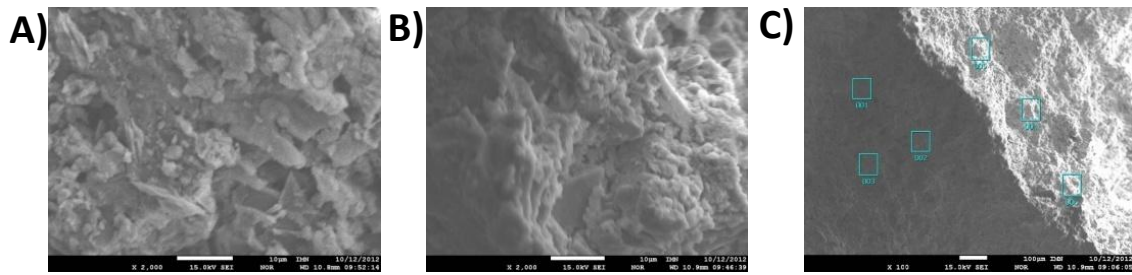
Tabela X Różnice procentowe pomiędzy porównywanymi obszarami w grupie próbek z pierwowzorami akrylowymi w masie odlewniczej GC Vest G

PIERWIASTEK	KANAŁ	POZA KANAŁEM	RÓŻNICA
Tlen	52.55	48.50	7.71%
Krzem	39.13	37.33	4.60%
Węgiel	1.24	7.57	510.48%
Sód	0.26	0.63	142.31%
Magnez	3.50	3.33	4.86%
Glin	0.38	0.18	52.63%
Fosfor	2.32	2.02	12.93%
Chlor	0.09	0.11	22.22%
Potas	0.10	0.15	50%
Wapń	0.40	0.20	50%
Tytan	0.09	0.01	88.89%

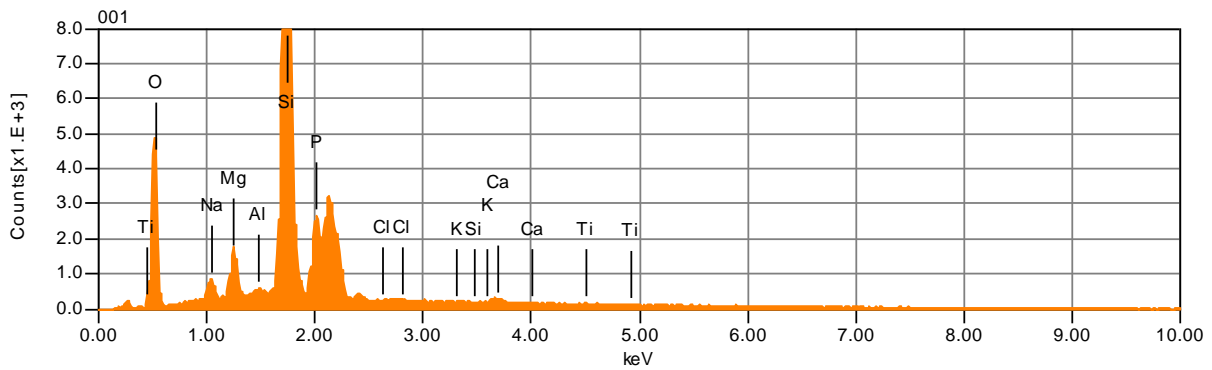
4.1.1.2.4. Analiza składu chemicznego próbek wykonanych z masy odlewniczej Hera Moldavest Exact z wzorcami z mas akrylowych.

Mikrostruktury kanału, obszaru poza kanałem oraz analizy jakościowe w postaci rentgenowskich widm energetycznych przedstawiono na rycinach 52 – 60. Wyniki analiz ilościowych zamieszczono w tabeli XI.

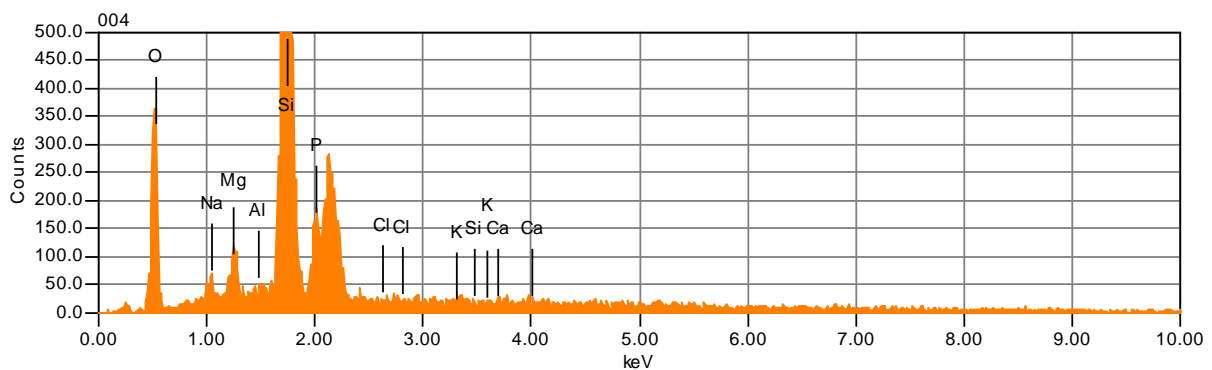
Próbka GC/Hera



Rycina 52. Mikrostruktura powierzchni próbki GC/Hera: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x, (C) - mikrostruktura powierzchni próbki GC/Hera z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.

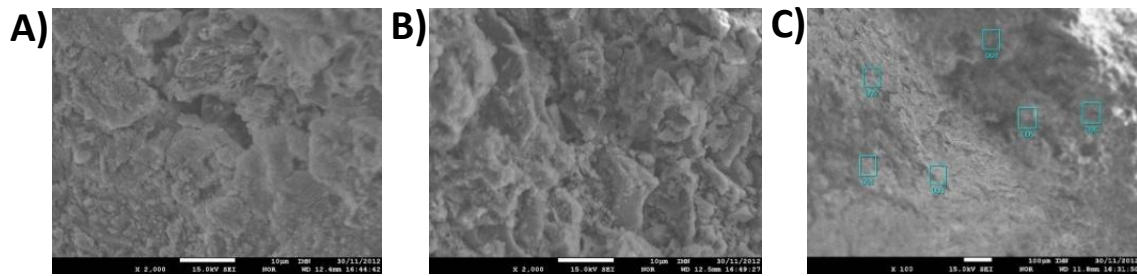


Rycina 53. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki GC/Hera

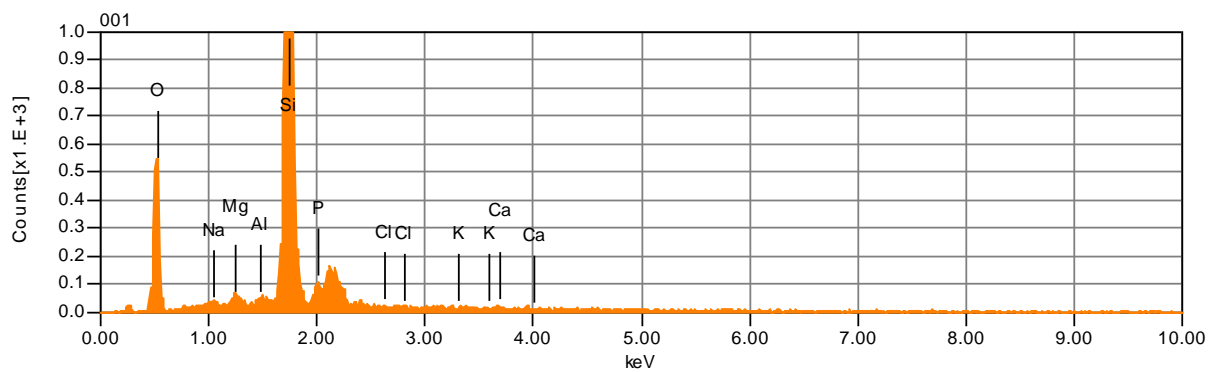


Rycina 54. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki GC/Hera

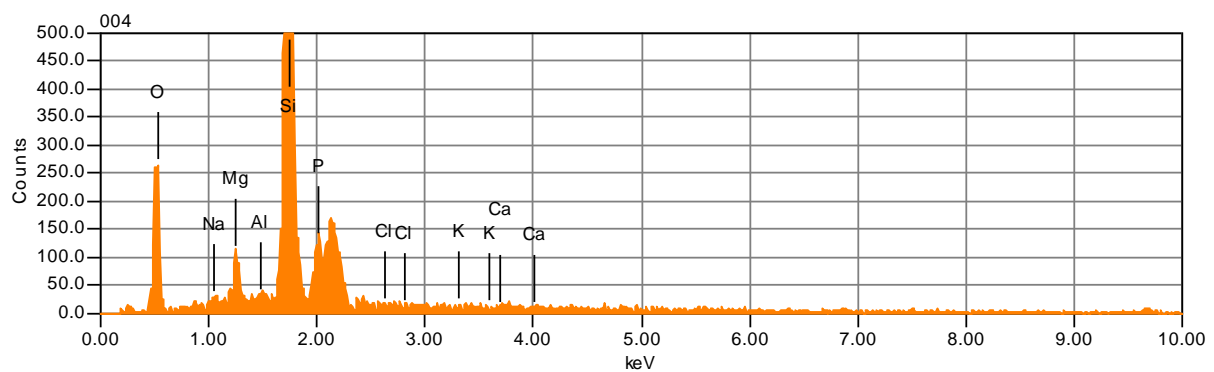
Próbka F/Hera



Rycina 55. Mikrostruktura powierzchni próbki F/Hera: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x. (C) - mikrostruktura powierzchni próbki F/Hera z zaznaczonymi obszarami analizy P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x

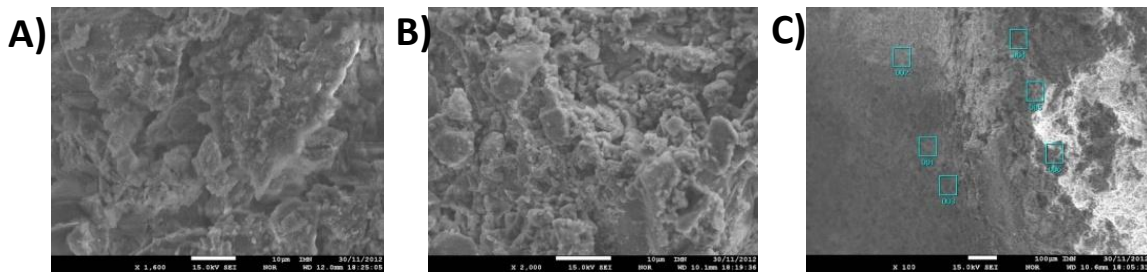


Rycina 56. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki F/Hera

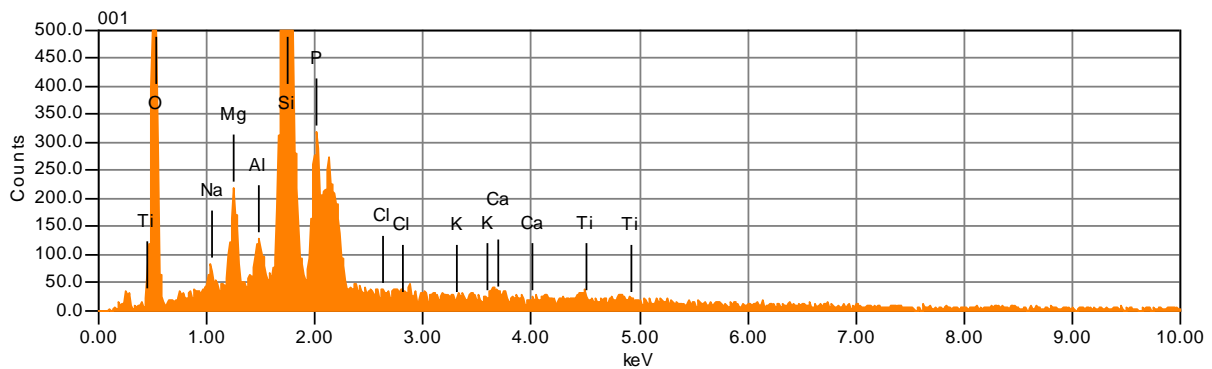


Rycina 57. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki F/Hera

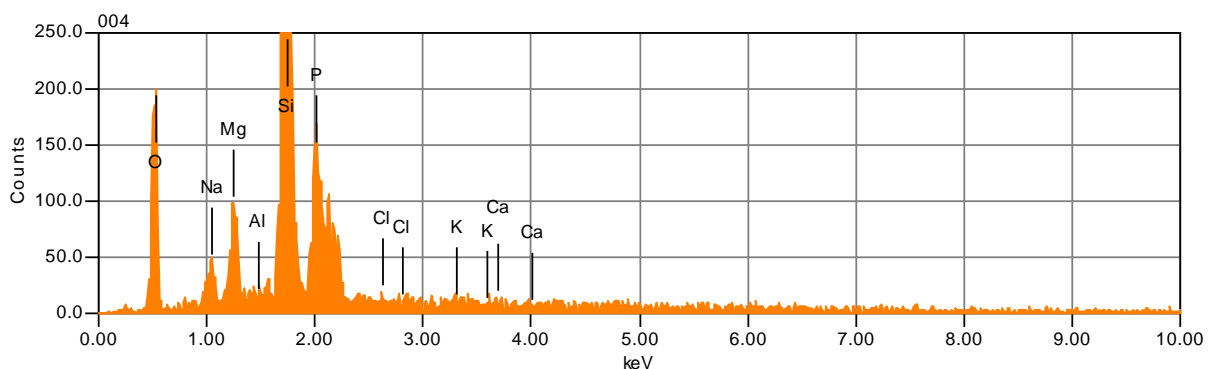
Próbka FP/Hera



Rycina 58. Mikrostruktura powierzchni próbki FP/Hera: kanału wlewowego (A) powiększenie 1600x, poza kanałem wlewowym (B) powiększenie 2000x, obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), (C) - mikrostruktura powierzchni próbki FP/Hera z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.



Rycina 59. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki FP/Hera



Rycina 60. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki FP/Hera

Na przedstawionych obrazach elektronowych nie są widoczne różnice w strukturze kanału wlewowego i strukturze obszaru poza nim. Nie stwierdzono ponadto istotnych różnic w składzie jakościowym. W badanych obszarach obecne są: krzem, tlen, sód, magnez, glin, fosfor, chlor, potas, wapń. Dodatkowo w obszarze kanału dla próbek FP/Hera i GC/Hera stwierdzono obecność tytanu.

Tabela XI przedstawia średnie zawartości pierwiastków dla wszystkich badanych próbek wykonanych z masy odlewniczej Hera Moldavest Exact z pierwowzorami z mas akrylowych wyrażone w procentach masy. Średnie wartości dla poszczególnych pierwiastków, łącznie w obu obszarach: tlen 54,52%; krzem 38,79%; fosfor 2,75%; magnez 2,51%; sód 0,81%; glin 0,27%; wapń 0,16%; potas 0,12%; chlor 0,09%; tytan 0,07%; węgiel 0,00%.

Tabela XI Średnie zawartości pierwiastków obszarów P1, P2, P3 – kanał wlewowy oraz P4, P5, P6 – poza kanałem, wyrażone w procentach masy w próbkach wykonanych z masy odlewniczej Hera Moldavest Exact wzorce wymodelowane z mas akrylowych.

Próbka	Pierwiastek	Kanał wlewowy	Poza kanałem wlewowym
F/Hera	C	0,00	0,00
FP/Hera		0,00	0,00
GC/Hera		0,00	0,00
F/Hera	O	58,18	51,96
FP/Hera		56,70	52,17
GC/Hera		54,61	53,48
F/Hera	Na	0,33	0,28
FP/Hera		0,66	1,29
GC/Hera		1,48	0,79
F/Hera	Mg	1,46	2,18
FP/Hera		2,14	3,89
GC/Hera		3,27	2,11
F/Hera	Al	0,15	0,14
FP/Hera		0,77	0,14
GC/Hera		0,26	0,13
F/Hera	Si	38,20	43,75

FP/Hera		35,69	37,61
GC/Hera		35,82	41,64
F/Hera	P	1,38	1,41
FP/Hera		3,37	4,67
GC/Hera		3,99	1,69
F/Hera	Cl	0,05	0,06
FP/Hera		0,15	0,16
GC/Hera		0,07	0,04
F/Hera	K	0,25	0,11
FP/Hera		0,08	0,12
GC/Hera		0,05	0,12
F/Hera	Ca	0,13	0,11
FP/Hera		0,20	0,16
GC/Hera		0,35	0,00
F/Hera	Ti	0,00	0,00
FP/Hera		0,33	0,00
GC/Hera		0,06	0,01

Analiza zawartości pierwiastków w próbkach wykonanych z masy Hera Moldavest Exact z wzorcami z mas akrylowych.

Węgiel - Nie stwierdzono obecności węgla.

Tlen - dla próbek F/Hera, FP/Hera, GC/Hera, wykazano większą zawartość tlenu w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w próbce F/Hera w kanale wlewowym 58,18% masy, najmniejszą poza kanałem tej samej próbki 51,96% masy.

Sód - dla próbek F/Hera, GC/Hera, wykazano większą zawartość sodu w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w próbce GC/Hera w kanale wlewowym 1,48% masy, najmniejszą poza kanałem próbki F/Hera 0,28% masy.

Magnez - dla próbek F/Hera, FP/Hera, wykazano większą zawartość magnezu w obszarze poza kanałem wlewowym. Największą wartość stwierdzono w próbce FP/Hera poza kanałem wlewowym 3,89% masy, najmniejszą w kanale próbki F/Hera 1,4% masy.

Glin - dla próbek F/Hera, FP/Hera, GC/Hera, wykazano większą zawartość glinu w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w próbce FP/Hera w kanale wlewowym 0,77% masy, najmniejszą poza kanałem próbki GC/Hera 0,13% masy.

Krzem - dla próbek F/Hera, FP/Hera, GC/Hera, wykazano większą zawartość krzemu w obszarze poza kanałem wlewowym. Największą wartość stwierdzono w próbce F/Hera poza kanałem wlewowym 43,75% masy, najmniejszą w kanale próbki FP/Hera 35,69% masy.

Fosfor - dla próbek F/Hera, FP/Hera, wykazano większą zawartość fosforu w obszarze poza kanałem wlewowym. Największą wartość stwierdzono w próbce FP/Hera poza kanałem wlewowym 4,67% masy, najmniejszą w kanale próbki F/Hera 1,38% masy.

Chlor - dla próbek F/Hera, FP/Hera, wykazano większą zawartość chloru w obszarze poza kanałem wlewowym. Największą wartość stwierdzono w próbce FP/Hera poza kanałem wlewowym 0,16% masy, najmniejszą poza kanałem próbki GC/Hera 0,04% masy.

Potas - dla próbek FP/Hera, GC/Hera, wykazano większą zawartość potasu w obszarze poza kanałem wlewowym. Największą wartość stwierdzono w próbce F/Hera w kanale wlewowym 0,25% masy, najmniejszą w kanale próbki GC/Hera 0,05% masy.

Wapń - dla próbek F/Hera, FP/Hera, GC/Hera, wykazano większą zawartość wapnia w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono w próbce GC/Hera w kanale wlewowym 0,35% masy, najmniejszą poza kanałem tej samej próbki 0,00% masy.

Tytan - dla próbek FP/Hera, GC/Hera, wykazano większą zawartość tytanu w obszarze kanału wlewowego. Największą wartość stwierdzono poza kanałem tej samej próbki 0,00% masy. W próbce F/Hera nie zaobserwowano tytanu.

W celu porównania różnic procentowych dotyczących gromadzenia się poszczególnych pierwiastków w badanych obszarach wszystkie wyniki próbek z masy ogniotrwałej z pierwowzorami z mas akrylowych uśredniono do jednej wartości - w obszarze

kanału wlewowego oraz w obszarze poza kanałem wlewowym, otrzymując w ten sposób dwie wartości dla jednego pierwiastka dla tworzyw akrylowych w masie Hera Moldavest Exact.

W obliczeniach posłużono się wzorem $((y_2 - y_1) / y_1) \times 100$, gdzie y_1 oznacza kanał, y_2 poza kanałem. Otrzymano następujące wyniki oraz różnice procentowe pomiędzy porównywanymi obszarami, przedstawiono w tabeli XII

Tabela XII Różnice procentowe pomiędzy porównywanymi obszarami w grupie próbek z pierwowzorami akrylowymi w masie odlewniczej Hera Moldavest Exact

PIERWIASTEK	KANAŁ	POZA KANAŁEM	RÓŻNICA
Tlen	56.50	52.54	7.01%
Krzem	36.57	41.00	12.11%
Węgiel	0	0	-
Sód	0.82	0.79	3.66%
Magnez	2.29	2.73	19.21%
Glin	0.39	0.14	64.10%
Fosfor	2.91	2.59	10.10%
Chlor	0.09	0.09	0%
Potas	0.13	0.12	7.69%
Wapń	0.23	0.09	60.87%
Tytan	0.33	0.00	100%

Na obrazach elektronowych wykonanych w świetle elektronów wtórnych (SEI), widoczne są kryształy tworzące powierzchnię charakterystyczną dla mas osłaniających. Struktura przedstawiona na obrazach SEM jest znacznie rozwinięta, niejednorodna, nieregularna o dużym zróżnicowaniu, z wgłębieniami, wcięciami oraz ostrymi krawędziami. Kontrast, który widoczny jest na obrazach elektronowych związany jest z topografią próbek. Wzbudzone obszary znajdują się blisko powierzchni, ciemne partie są wklęsłe, gdyż więcej elektronów wtórnych pozostaje w zagłębieniach, natomiast jasne to miejsca wypukłe. Zaobserwowano również, że badany materiał ceramiczny charakteryzuje się znaczną mikroporowością struktury.

Obserwacje mikroskopowe powierzchni analizowanych próbek wykazują, że strukturę powierzchni przełomów próbek masy odlewniczej tworzą bardzo drobne kryształy, których średnia wielkość w μm dla poszczególnych próbek wynosiła: O/GC - 3,8; GC/GC - 7,1; F/GC - 4,15; FP/GC - 4,55; GC/Hera - 6,85; F/Hera - 7,25; FP/Hera - 5,4; E/GC - 4,6; B/GC - 5,6; S/GC - 4,5; R/GC - 5,1; Y/GC - 5,1; D/GC - 4,2; E/Hera - 4,7; B/Hera - 4,1;

Średnie wielkości kryształów we wszystkich próbkach były większe w porównaniu do wielkości kryształów w próbce bez pierwowzoru O/GC. Obliczenia przeprowadzono na podstawie obrazów elektronowych SEM, pochodzących z obszarów kanału wlewowego.

4.2. Analiza statystyczna wyników

Wszystkie wyniki próbek z pierwowzorami z tworzyw sztucznych uśredniono do jednej wartości w obszarze kanału wlewowego oraz poza kanałem wlewowym otrzymując w ten sposób dwie wartości dla tworzyw akrylowych w masie odlewniczej Hera Moldavest Exact dla jednego pierwiastka. Analogicznie postępowano w przypadku wosków odlewowych oraz masy odlewniczej GC Vest G. Obliczono również odchylenie standardowe SD oraz poziom istotności p dla poszczególnych pierwiastków oraz analizowanych obszarów obu mas odlewniczych.

4.2.1. Analiza statystyczna - porównanie zawartości pierwiastków w próbkach Hera Moldavest Exact z woskami odlewowymi oraz masami akrylowymi.

Analizę statystyczną - porównanie zawartości badanych pierwiastków w próbkach wykonanych z masy Hera Moldavest Exact z woskami odlewowymi oraz akrylami w zależności od badanego obszaru przedstawia tabela XIII.

Tabela XIII Średnia zawartość badanych pierwiastków w % masy, odchylenie standardowe (SD) oraz poziom istotności (p) w próbkach wykonanych z masy odlewniczej Hera Moldavest Exact z woskami odlewowymi oraz akrylami w zależności od badanego obszaru.

Pierwiastek	Hera/Grupa Akryli (średnia)	Hera/Grupa Akryli (SD)	Hera/Grupa Wosków (średnia)	Hera/Grupa Wosków- (SD)	p
C- kanał	0	0	0	0	-
C- poza kanałem	0	0	0,005	0,01	-
O- kanał	56,50	1,79	55,42	0,37	$p=0,47$
O- poza kanałem	52,54	0,82	50,79	1,65	$p=0,19$
Na- kanał	0,82	0,59	0,65	0,66	$p=0,78$
Na- poza kanałem	0,79	0,51	0,68	0,52	$p=0,83$
Mg- kanał	2,29	0,91	2,43	0,95	$p=0,88$
Mg-poza kanałem	2,73	1,01	3,61	0,43	$p=0,34$
Al- kanał	0,39	0,33	0,31	0,11	$p=0,77$
Al- poza kanałem	0,14	0,01	0,20	0,01	$p=0,007$
Si- kanał	36,57	1,41	33,76	4,96	$p=0,39$
Si- poza kanałem	41,00	3,12	40,87	1,85	$p=0,96$
P- kanał	2,91	1,36	2,59	0,25	$p=0,77$
P- poza kanałem	2,59	1,81	3,43	0,16	$p=0,58$
Cl- kanał	0,09	0,05	0,10	0,09	$p=0,88$
Cl- poza kanałem	0,09	0,06	0,12	0,06	$p=0,62$
K- kanał	0,13	0,11	0,17	0,17	$p=0,62$
K- poza kanałem	0,12	0,01	0,11	0,06	$p=0,78$
Ca- kanał	0,23	0,11	0,57	0,66	$p=0,41$
Ca- poza kanałem	0,09	0,08	0,25	0,06	$p=0,09$
Ti- kanał	0,33	-	4,15	3,97	$p=0,18$
Ti- poza kanałem	0,00	-	0,19	0,17	-

Analiza statystyczna wykazała istotne różnice w zawartości glinu pomiędzy próbkami z tworzywami akrylowymi, a próbkami z woskowymi pierwowzorami poza kanałem ($p=0,007$).

Dla pozostałych pierwiastków nie wykazano istotnych różnic pomiędzy akrylami, a woskami w kanale jak również poza kanałem.

4.2.2. Analiza statystyczna - porównanie zawartości pierwiastków w próbkach GC Vest G z woskami odlewowymi oraz masami akrylowymi.

Analizę statystyczną - porównanie zawartości badanych pierwiastków w próbkach wykonanych z masy GC Vest G z woskami odlewowymi oraz akrylami w zależności od badanego obszaru przedstawia tabela XIV.

Tabela XIV Średnia zawartość badanych pierwiastków w % masy, odchylenie standardowe (SD) oraz poziom istotności (p) w próbkach wykonanych z masy odlewniczej GC Vest G z woskami odlewowymi oraz akrylami w zależności od badanego obszaru.

Pierwiastek	GC/Grupa Akryli- (średnia)	GC/Grupa Akryli- (SD)	GC/Grupa Wosków-(średnia)	GC/Grupa Wosków-(SD)	p
C- kanał	1,24	0,44	1,23	0,67	<i>p=0,98</i>
C- poza kanałem	7,57	5,30	1,46	1,25	<i>p=0,01</i>
O- kanał	52,55	2,04	51,70	2,45	<i>p=0,30</i>
O- poza kanałem	48,50	1,87	48,23	2,09	<i>p=0,83</i>
Na- kanał	0,26	0,17	0,16	0,04	<i>p=0,16</i>
Na- poza kanałem	0,63	0,47	0,14	0,11	<i>p=0,02</i>
Mg- kanał	3,50	0,28	3,74	0,74	<i>p=0,55</i>
Mg-poza kanałem	3,33	0,48	3,53	0,71	<i>p=0,63</i>
Al- kanał	0,38	0,07	0,20	0,10	<i>p=0,01</i>
Al- poza kanałem	0,18	0,11	0,11	0,03	<i>p=0,13</i>
Si- kanał	39,13	1,33	38,97	3,18	<i>p=0,93</i>
Si- poza kanałem	37,33	5,40	44,53	3,69	<i>p=0,03</i>
P- kanał	2,32	0,39	2,78	1,26	<i>p=0,50</i>
P- poza kanałem	2,02	1,02	2,46	0,89	<i>p=0,47</i>
Cl- kanał	0,09	0,01	0,05	0,02	<i>p=0,005</i>
Cl- poza kanałem	0,11	0,07	0,06	0,05	<i>p=0,20</i>
K- kanał	0,10	0,02	0,05	0,01	<i>p=0,0003</i>
K- poza kanałem	0,15	0,04	0,09	0,03	<i>p=0,02</i>
Ca- kanał	0,40	0,19	1,10	0,87	<i>p=0,15</i>
Ca- poza kanałem	0,20	0,18	0,10	0,03	<i>p=0,17</i>
Ti- kanał	0,09	0,04	0,93	0,01	<i>p=0,0001</i>
Ti- poza kanałem	0,01	0,01	0,04	-	-

Statystycznie istotne różnice pomiędzy próbkami z pierwowzorami z tworzyw akrylowych, oraz z pierwowzorami woskowymi w obszarze kanału wlewowego jak i poza kanałem, przedstawiono w tabeli kolorem zielonym.

5. Dyskusja

Dentystyczne fosforanowe masy odlewnicze są używane do wykonywania form w procedurach odlewniczych dla wielu materiałów modelowych, z których powstają konstrukcje uzupełnień protetycznych. Procedury te obejmują precyzyjny odlew stopów metali, tworzących konstrukcje uzupełnień, począwszy od ruchomych protez szkieletowych aż do rozległych podbudów mostów protetycznych [72-74]. Masy osłaniające wiążące z udziałem siarczanu wapnia tracą swoje właściwości wytrzymałościowe w temperaturze powyżej 700°C. W masach tych zawartość siarczanu wapnia wynosi 30 - 35% i stanowi czynnik wiążący, natomiast 60 - 65% masy to materiał ogniotrwały w postaci kwarcu lub krystobalitu. Zapewniają one masie odpowiednią ekspansję termiczną i stanowią trudnotopliwy wypełniacz, który nie ulega dezintegracji lub rozkładowi w trakcie działania wysokich temperatur [12]. Mas na bazie siarczanu wapnia nie zaleca się w procesach odlewniczych metodą przyśpieszoną [11]. Istotnym czynnikiem jest także właściwy dobór materiału do modelowania protez stałych, który ulega spaleni, zaś pozostałości zanieczyszczeń po tych materiałach mogą przyczynić się do powstania niedokładności prac protetycznych [1,7].

Wykazano, że wytwarzanie pełnowartościowych odlewów możliwe jest tylko wtedy, gdy przestrzega się odpowiedniej dla danego stopu temperatury topienia, jak również temperatury odlewania [16]. Analiza makroskopowa i mikroskopowa próbek odlanych w zbyt wysokiej temperaturze, ujawnia liczne wady, takie jak: chropowatość, obecność zniekształceń, pęcherze, przypalenia i kawerny. Ich przyczyną jest niewłaściwie dobrana temperatura odlewania, w wyniku której nastąpiło przegrzanie stopu [16,35,75]. Natomiast w próbkach niedogranych zaobserwowano, braki w zalaniu formy oraz przerwy

w ciągłości. W tym przypadku zbyt niska temperatura odlewania doprowadza do niedostatecznego wypełnienia formy odlewniczej. Odlewy takie posiadają mniejszą wytrzymałość mechaniczną, co powodować może odłamywanie się klamer oraz innych elementów w protezach szkieletowych [16]. Analiza wyników badań mikroskopowych i makroskopowych wykazała, że próbki odlane za pomocą palnika tlenowo - gazowego łatwiej ulegały przegrzaniu i posiadały większą ilość wad strukturalnych aniżeli próbki odlane w piecu indukcyjnym [35].

Na potrzeby badań w niniejszej pracy wybrano masy osłonowe, które są powszechnie używane w technice dentystycznej – fosforanowe masy osłaniające Hera Moldavest Exact i GC Vest G; obie masy stosowane są w procesach odlewniczych. Natomiast w celu sporządzenia pierwowzorów dwubrzejnych mostów, posłużono się woskami odlewowymi oraz tworzywami akrylowymi, które również znalazły szerokie zastosowanie praktyczne, a ich właściwości stanowiły przedmiot licznych badań [1,2,8,35,76-79]. Wielokrotnie badano masy ogniotrwałe, woski odlewowe oraz tworzywa akrylowe pod kątem porowatości, zanieczyszczeń oraz odkształcalności tych materiałów. Jednakże w analizowanym piśmiennictwie nie znaleziono opisów badań próbek wykonanych z mas odlewniczych z zastosowaniem mikroanalizy rentgenowskiej, w aspekcie oceny różnic koncentracji pierwiastków w obszarach po wypalonych pierwowzorach protez. W niniejszej pracy wykazano różnice koncentracji poszczególnych pierwiastków, gdzie analizowano stężenie danego pierwiastka pomiędzy oboma porównywanymi obszarami powierzchni struktury próbek. Analiza statystyczna wykazała istotne różnice między badanymi materiałami w zawartości pierwiastków w kanale wlewowym jak również poza kanałem wlewowym. W masie odlewniczej GC Vest G stwierdzono różnice w zawartości glinu, chloru, potasu i tytanu w obszarze bezpośredniego kontaktu pierwowzorów z masą oraz węgla, krzemu, sodu

i potasu w miejscach pozbawionych kontaktu z materiałem modelowym, z którego wymodelowano pierwowzory protez.

W niniejszej pracy przygotowanie form odlewniczych jak również procesy odlewnicze przeprowadzono metodą standardową, która umożliwiła bezpieczne wypalenie pierwowzorów z wnętrza formy w szczególności tych, które zostały wykonane z materiału akrylowego. Metoda, w której proces eliminacji materiału modelowego z formy jest przyspieszony, pozwala na skrócenie czasu wygrzewania i wypalania form w porównaniu do metody standardowej. Odlewanie rozpocząć można po upływie 30 do 45 minut od momentu umieszczenia formy w piecu o temperaturze 850°C (pierścienie odlewnicze w rozmiarze 1x, 3x, 6x) oraz po upływie 60 do 75 minut w przypadku pierścieni w rozmiarze 9x. Dotyczy to form wykonanych z masy odlewniczej Heravest Speed dla stopów metali nieszlachetnych [9,80,81].

Procesy związane z wykonaniem formy odlewniczej istotne są ze względu na jej wytrzymałość oraz właściwości, dlatego niezbędne jest umieszczenie pierścienia odlewniczego w piecu o odpowiedniej temperaturze we właściwym momencie po zalaniu pierwowzoru masą osłaniającą, jak podkreśla Marzouk i wsp. [9]. Wielu innych autorów zwraca uwagę na dokładność uzupełnień protetycznych w zależności od zastosowanej metody wypalania pierwowzorów i rodzaju masy odlewniczej [82-85]. Bardzo ważnym czynnikiem, który należy brać pod uwagę podczas procedury wykonania form z mas osłaniających w procesie odlewniczym jest ich porowatość. Wyniki licznych badań wskazują, że sposób przygotowania masy osłaniającej w sposób istotny wpływa na stopień ich porowatości, a to z kolei ma ścisły związek z wytrzymałością formy oraz jakością przyszłych uzupełnień protetycznych [39-42].

Przeprowadzone w niniejszej pracy badania mikroskopowe próbek metodą analizy fraktograficznej pozwoliły określić wewnętrzną strukturę mas ogniotrwałych Hera Moldavest

Exact oraz GC Vest G po procesie wygrzania formy odlewniczej. Uzyskane wyniki ujawniły znaczną mikroporowatość struktury powierzchni przełomów analizowanych próbek. Jest to widoczne przy powiększeniach 40x i dotyczy wszystkich sporządzonych próbek. Stwierdzono, iż wielkość porów wynosiła w granicach od 14 μm w próbce B/GC do 180 μm również w próbce B/GC. Dominowały pory, których średnice wynosiły od 24 μm do 84 μm . W grupie próbek z pierwowzorami woskowymi największą wielkość mikroporowatości obserwowano dla próbki Y/GC; wartość średnia wynosiła 82 μm . Najniższą wartość obserwowano dla próbki E/Hera, wartość średnia wynosiła 26 μm .

W grupie próbek z pierwowzorami akrylowymi najwyższą wartość mikroporowatości obserwowano dla próbki F/Hera; wartość średnia wynosiła 62 μm . Najniższą wartość obserwowano dla próbki FP/Hera i FP/GC; wartość średnia w obu przypadkach wynosiła 37 μm .

Badania przeprowadzone przez Bae i wsp. [78] wykazały, że właściwa proporcja proszku do płynu miała znaczący wpływ na porowatość masy przed oraz po wygrzewaniu. Autorzy badań podkreślają, iż zmieszanie masy z wodą powodowało wyższy stopień porowatości, w porównaniu z porowatością masy zmieszanej z wodą i dodatkiem płynu krzemionkowego. Autor niniejszej pracy w procesie przygotowania masy ogniotrwałej stosował również płyn krzemionkowy w proporcji zgodnej z zaleceniami producenta. Oszacowanie współczynników porowatości masy możliwe jest na drodze obliczeń metodą symulacji numerycznej, co pozwala określić wytrzymałość oraz zdolność masy do przepuszczania par gazów w trakcie procesów odlewniczych [78]. Można więc dążyć do modyfikacji masy ogniotrwałej, uzyskując masę o lepszych parametrach. Bae i wsp. [78] ocenili gęstość masy, porowatość po jej związaniu oraz wypaleniu, a następnie obliczyli według modelu symulacji proporcje proszku i płynu oraz stężenie krzemionki zawartej w płynie. Wykazali, że na stopień porowatości mas ogniotrwałych przed oraz po wygrzaniu

wpływ mają: proporcja proszku do płynu, stężenie rozpuszczonej krzemionki w płynie oraz proporcje $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ w proszku masy.

We współczesnej technice dentystycznej procesy odlewnicze odgrywają istotne znaczenie. Należy wziąć pod uwagę, że na właściwości mechaniczne odlewów duży wpływ wywierają procesy zachodzące w trakcie topienia i odlewania stopu [20,21]. Reakcje chemiczne, które zachodzą pomiędzy roztopionym metalem a poszczególnymi składnikami fosforanowych oraz krzemowych mas osłaniających mogą doprowadzić do powstania zanieczyszczeń [24,25]. Pomimo zmodyfikowania składu mas osłaniających wykazano, że obecność zanieczyszczeń o wymiarach 20 - 40 μm na powierzchni wykonanych odlewów, może mieć bezpośredni wpływ na właściwości odlanych konstrukcji [34]. W przedstawionych badaniach własnych również stwierdzono obecność zanieczyszczeń struktury analizowanych próbek tworzących konglomeraty drobin o wymiarach 8 - 28 μm w próbce FP/Hera. W tym przypadku w większości dominowały zanieczyszczenia o wymiarach 17 μm . Struktury, na których obserwowano kontaminacje w postaci pojedynczych wysepek oddalonych od siebie o 1mm, były znacznie większe od 74 - 130 μm w próbce R/GC (pomiędzy nimi rozproszone były drobne zanieczyszczenia wielkości 4 - 10 μm).

Eliopoulos i wsp. [77] ocenili wpływ wybranych mas odlewniczych: krzemowej Ticoat S+L i magnezowo - glinowej Rematitan Ultra na zanieczyszczenia odlewów wykonanych z czystego tytanu cpTi (commercially pure titanium). Wyniki badań tych autorów wskazują na dużą zawartość SiO_2 w próbkach Ticoat S+L, natomiast w przypadku próbek Rematitan Ultra wykryto wysokie stężenie MgO oraz Al_2O_3 . Za pomocą analizy mikroskopowej określono obecność zanieczyszczeń o wielkości 50 - 80 μm w grupie badanych próbek odlanych maszyną indukcyjną w masie Ticoat S+L, natomiast dla grupy próbek odlanych metodą próżniową w masie Rematitan Ultra badania wykazały obecność zanieczyszczeń o wielkości 15 - 20 μm . Wyniki EDS przeprowadzone z odległości 5 μm od

badanej powierzchni wykazały obecność ciemnych obszarów składających się z Si, P, Al, Ca oraz O, natomiast w przypadku obszarów jasnych wykryto obecność Si, Al oraz O. Eliopoulos i wsp. [77] wykazali również, że zawartość zanieczyszczeń była czterokrotnie większa przy odlewach wykonanych z udziałem masy fosforanowej w porównaniu do masy opartej na magnezji. Podkreślili również, że właściwości mechaniczne odlewów cpTi sporządzonych w masie o fosforanowym sposobie wiązania wykazują większą kruchość.

W niniejszej pracy przeprowadzono badania mikroskopowe, wykorzystując mikroskop skaningowy JEOL JXA - 8230. Urządzenie to wyposażone było w spektrometr energo-dyspersyjny EDS. Metoda mikroanalizy rentgenowskiej umożliwiła dokładną analizę powierzchni badanych próbek, pozwalając na identyfikację zawartych tam pierwiastków. Zaprezentowana procedura przygotowania wszystkich piętnastu próbek wykonanych z mas ogniotrwałych pozwoliła na uzyskanie optymalnych preparatów nadających się do oceny w mikroskopie skaningowym. Analiza ilościowa i jakościowa określana była metodą z dyspersją energii. Podobnie jak w badaniach Eliopoulosa i wsp. [77], gdzie stwierdzono obecność: Si, Al, P, O, Ca. Przeprowadzona w badaniach własnych analiza wykazała, iż w sporządzonych próbkach zidentyfikowano następujące pierwiastki: O, Si, C, Mg, P, Ti, Ca, Al, K, Na, Cl. Stężenie poszczególnych pierwiastków uzależnione było od zastosowanego materiału modelowego, masy odlewniczej oraz badanych obszarów po wypalonych pierwowzorach.

Bazowym związkiem badanych preparatów wykonanych z obu mas odlewniczych zarówno z Hera Moldavest Exact jak również GC Vest G jest tlenek krzemu SiO_2 . Wszystkie badane próbki w przeważającej części składają się z tlenu oraz krzemu, gdyż w składzie proszku masy ogniotrwałej, polimorficzna odmiana tlenku krzemu (SiO_2) - kwarc stanowi 60 - 80% [1]. Na jeden atom krzemu przypadają dwa atomy tlenu - procentowy skład atomowy: Si – 33,3%, O – 66,6%, wagowo: O - 53,26%, Si – 46,74%. W załączonych wynikach (dla

przykładowej próbki GC/Hera) zawartość tlenu w procentach masy wahała się w przedziale od 52,4% do 55,2%, czyli w niewielkim stopniu odbiegała od wartości rzeczywistej. Względna niepewność pomiarowa wynosi 5,4%. Nie jest to duża wartość, biorąc pod uwagę fakt, że rozważany pierwiastek należy do grupy pierwiastków lekkich (emitują długofalowe promieniowanie, dla którego współczynniki absorpcji mają duże wartości) oraz stopień rozwinięcia powierzchni preparatu, z której były wykonane pomiary.

Nie można wykluczyć, że obserwowana większa koncentracja tlenu w kanale wlewowym w porównaniu z obszarami poza kanałem jest związana z geometrią próbki. Gwarancją poprawnych wyników pomiarów w mikroanalizie rentgenowskiej jest płaska powierzchnia próbki. Na nierównościach badanego preparatu następuje zarówno dodatkowe (nieuwzględniane w obliczeniach korekcyjnych) rozpraszanie wiązki elektronów, jak i większa absorpcja wzbudzonego promieniowania rentgenowskiego [62,86]. Dla długofalowego (o niskiej energii) promieniowania rentgenowskiego emitowanego przez pierwiastki lekkie (np. tlen) absorpcja jest znacznie większa niż dla promieniowania charakterystycznego pierwiastków cięższych [62,87]. W przypadku badanego preparatu efekty związane z ustawieniem próbki w stosunku do wiązki elektronowej i do detektora będą mieć największe znaczenia dla pomiaru tlenu i węgla. Aby była możliwość wykonania pomiarów w kanale - próbki umieszczano w uchwytach tak, że „zbocze” kanału skierowane było do detektora EDS (w odróżnieniu od mikroskopów skaningowych w mikroanalizatorze nie ma możliwości nachylenia próbki w kolumnie). W związku z tym znacznie korzystniejsze warunki pomiarowe dla tlenu istniały w kanale wlewowym w porównaniu do obszarów poza kanałem. Utrudniony pomiar tlenu poza kanałem (mniej korzystna geometria) mógł spowodować pozornie większą koncentrację krzemu.

Magnez i fosfor biorą udział w reakcji wiązania mas fosforanowych, ponieważ masy te podlegają reakcji kwasowo - zasadowej (kwas monoamoniowo - fosforanowy oraz

zasadowy tlenek magnezowy). Zwiększona zawartość tytanu w obszarze kanału wlewowego świadczyć może o wprowadzeniu przez producenta TiO_2 jako dodatku do materiałów służących do modelowania protez stałych. Pozostałe pierwiastki w większości występują w materiałach do sporządzania pierwowzorów. Skład chemiczny badanych próbek jest wynikiem składu chemicznego zastosowanych materiałów, z których wykonano próbki.

W badaniach własnych analiza porównawcza stężenia pierwiastków oraz gromadzenie ich w określonych obszarach masy wykazała, iż pod względem ilościowym większa zawartość tlenu we wszystkich próbkach występuje w obszarze kanału wlewowego. Dotyczy to wszystkich badanych próbek, z wyjątkiem próbki B/GC. Krzem we wszystkich próbkach z pierwowzorami woskowymi wykazywał większe koncentracje w strefie poza kanałem wlewowym. W przypadku krzemu w próbkach z akrylowymi pierwowzorami, zaobserwowano niejednoznaczne tendencje do gromadzenia się tego pierwiastka w obu strefach, z przewagą koncentracji w obszarach nie mających bezpośredniego kontaktu z pierwowzorami. Magnez w próbkach z pierwowzorami akrylowymi jak również woskowymi ujawnił się z przewagą stężenia poza kanałem wlewowym. Fosfor w próbkach z pierwowzorami akrylowymi wykazywał wyższą koncentrację w kanale wlewowym, natomiast w przypadku wzorców woskowych z reguły większe stężenia poza kanałem. Węgiel w próbkach z pierwowzorami woskowymi oraz akrylowymi wykazywał wyższy stopień koncentracji poza kanałem wlewowym, w przypadku wzorców akrylowych w masie Hera nie stwierdzono obecności węgla. W przypadku tytanu obserwowano wyższy stopień koncentracji w kanale wlewowym, zarówno w próbkach z pierwowzorami akrylowymi i woskowymi. Dla sodu obserwowano podobny stopień koncentracji w obszarze kanału wlewowego, jak i poza kanałem w próbkach z pierwowzorami woskowymi w obrębie masy ogniotrwałej GC Vest G oraz Hera Moldavest Exact; natomiast w przypadku wzorców akrylowych uwidacznia się wzrost stężenia poza kanałem wlewowym obu mas

ogniotrwałych. Glin w próbkach z wzorcami woskowymi oraz akrylowymi wykazywał większe koncentracje w obszarach kanału wlewowego. Dla wapnia obserwowano wyższą koncentrację w próbkach z pierwowzorami akrylowymi, jak również woskowymi w obszarze kanału wlewowego. Dla potasu i chloru zanotowano zwiększoną koncentrację w obszarze poza kanałem, zarówno dla próbek z woskowymi oraz akrylowymi pierwowzorami.

Badaniami wosków oraz tworzyw sztucznych stosowanych w procesach odlewniczych zajmował się Craig i wsp [1]. Zdaniem autorów, dobre woski odlewnicze powinny, po procedurze wypalenia formy w piecu pozostawiać jak najmniejszą ilość popiołu. W niniejszej pracy przeprowadzono ocenę makroskopową masy osłaniającej po wygrzaniu form w piecu. Dokonano pomiarów zanieczyszczeń drobin popiołu. Wśród próbek wykonanych z pierwowzorami woskowymi, najniższą wartość zanieczyszczeń obserwowano dla próbki B/Hera, wartość średnia wynosiła 12 μm ; natomiast najwyższą wartość zanieczyszczeń obserwowano dla próbki R/GC, wartość średnia wynosiła 38 μm . Horton i wsp. [88,89] donoszą, że poprzez dodanie do wosków odlewniczych soi, można ograniczyć kurczliwość wosku. Soja jako materiał ulegający spalaniu, pozostawiający niską zawartości popiołu, umożliwia modyfikację wosków, poprawiając w ten sposób ich właściwości [90].

Materiały modelowe z grupy żywic, jak Palavit GLC Resin, Heraeus Kulzer oraz GC Pattern Resin LS stanowią alternatywę dla tradycyjnych wosków odlewowych. Materiały te są coraz częściej stosowane w laboratoriach dentystycznych. Krane i wsp. [91] określili właściwości szesnastu różnych tworzyw, które wykorzystuje się w protetyce stomatologicznej. Autorzy wykorzystali masy ogniotrwałe Ceramgold Whip Mix Corporation, Frankonia - Dental GmbH & Co. oraz stop odlewniczy Phantom Metal - Heraeus. Dokonali pomiarów średniej wartości chropowatości R_z zgodnie z normą DIN 4768/1 tworzyw oraz odlewów metalowych. Stwierdzili oni, że otrzymane wyniki różnią się od siebie w zależności od zastosowanego tworzywa, gdyż każde tworzywo oddziałuje w inny

sposób na strukturę masy ogniotrwałej. Tworzywo modelowe rozszerza się w trakcie procesów odlewniczych, przez co wywiera nacisk na strukturę masy osłaniającej, doprowadzając do zwiększenia gęstości upakowania ziaren masy, co sprawia, że odlane konstrukcje są znacznie gładziej [92].

W kontekście uzyskanych przez autora niniejszej pracy wyników, interesujące byłoby kontynuowanie badań nad chropowatością powierzchni (R_A , R_Q , R_Z) materiałów metalicznych odnośnie oceny ciągłości uzupełnień protetycznych po odlaniu próbek. Raszewski [93] oraz Gibbs [94] opisują zjawisko skurczu polimeryzacyjnego materiałów spalających się bez pozostałości, sugerując technikę nakładania poszczególnych warstw, tak aby maksymalnie skompensować to zjawisko. Raszewski [93] donosi o tworzywie termoplastycznym Trigger Feed, Glue Gun, topionym za pomocą specjalnego pistoletu twierdząc, że ilość materiału, który nie ulegnie wypaleniu w temperaturze 700°C , wynosi $0,079\text{g}$ z 2g przeznaczonego tworzywa w porównaniu do tworzywa Duralay, gdzie wartość wyniosła $0,082\text{g}$ z 2g tworzywa.

W niniejszej pracy zastosowano modelowe tworzywa sztuczne, uznane za wysoce precyzyjne materiały w technice dentystycznej. Modelowanie wykonywano techniką warstwową, stosując tworzywa GC Pattern Resin LS, Fino Resin PR, Zhermack Form Plast. Najniższą wartość zanieczyszczeń obserwowano dla próbki F/GC; wartość średnia wynosiła $13\ \mu\text{m}$; natomiast najwyższą wartość zanieczyszczeń obserwowano dla próbki GC/Hera; wartość średnia wynosiła $38\ \mu\text{m}$. Ocena stanu przełomów wszystkich próbek wykazała przełom kruchy, co jest charakterystyczne dla grupy materiałów ceramicznych, do której należą masy odlewnicze. Zastosowane materiały modelowe zarówno woski odlewowe, jak również tworzywa sztuczne nie spowodowały uszkodzeń struktury formy oraz nie stwierdzono wad kształtu miejsc po wypalonych pierwowzorach. Wykazano, że w przypadku długotrwałego przechowania pierwowzoru protez, materiały oparte na polimerach nie są

w tak znacznym stopniu narażone na odkształcenie jak woski. W związku z tym zaleca się modelowanie pierwowzorów protez z tworzyw sztucznych w przypadkach, gdzie etap odlania jest opóźniony [61].

6. Wnioski

1. Istnieją różnice zawartości badanych pierwiastków w próbkach mas odlewniczych Hera Moldavest Exact oraz GC Vest G w obszarze bezpośredniego kontaktu pierwowzorów woskowych oraz akrylowych z masą po wypaleniu z obszarami, które tego kontaktu nie miały.
2. W masie GC Vest G pojawiają się różnice w zawartości pierwiastków Al, Cl, K, Ti w kanale wlewowym oraz C, Na, Si, K poza kanałem. W przypadku masy Hera Moldavest Exact dotyczyły one tylko pierwiastka Al w obszarze poza kanałem wlewowym.
3. Stwierdzono, iż w przypadku obu badanych mas odlewniczych występują niewielkie zanieczyszczenia obszarów bezpośredniego kontaktu masy z pierwowzorami zarówno woskowymi jak i akrylowymi.
4. Badane materiały modelowe nie powodują negatywnych skutków w odniesieniu do mas odlewniczych GC Vest G oraz Hera Moldavest Exact, które skutkowałyby uszkodzeniem struktury próbek w trakcie wypalania pierwowzorów protez stałych.
5. Zastosowane w badaniach masy fosforanowe stanowią grupę materiałów, dającą możliwość właściwego przeprowadzenia kształtowania uzupełnień protetycznych metodą klasycznego odlewania.

7. Streszczenie

Właściwy dobór materiałów służących do modelowania pierwowzorów protez stałych wraz z masami osłaniającymi, z których wykonane są formy odlewnicze oraz przeprowadzany proces wygrzewania i wypalania mają istotny wpływ na jakość uzupełnienia protetycznego w procesie odlewniczym. W celu ustalenia składu chemicznego próbek masy odlewniczej, lokalizacji poszczególnych pierwiastków oraz stopnia ich koncentracji w zależności od analizowanych obszarów i zastosowanych materiałów stosuje się metody mikroanalizy rentgenowskiej za pomocą spektrometru energo - dyspersyjnego. Ocena stanu przełomów próbek oraz kontrola stanu powierzchni możliwa jest dzięki mikroskopowej analizie fraktograficznej.

W pracy przeprowadzono badania oceniające i analizujące dwie powszechnie używane masy ogniotrwałe - Hera Moldavest Exact (Heraeus, Germany) oraz GC Vest G (GC, Belgium), sześć wosków odlewowych: Bredent KBI hart (Bredent, Germany), Erkodent ZTM Thiel (Erkodent, Germany), Schuler S - U Modellier wachs (Schuler Dental, Germany), Renfert Geo (Renfert, Germany), Degussa Plastodent (Dentsply Degudent, Germany), Yeti Thowax (Yeti Dental, Germany) oraz trzy rodzaje tworzyw akrylowych: GC Pattern Resin LS (GC, Belgium), Fino Resin PR (Fino, Germany), Zhermack Form Plast (Zhermapol, Poland). Z powyższych materiałów wymodelowano pierwowzory protez stałych.

W badaniach dokonano oceny wpływu wosków odlewowych oraz tworzyw akrylowych na właściwości formy wykonanej z masy odlewniczej, stwarzając warunki podobne do tych, które panują w trakcie procedur wytwarzania protez stałych i ruchomych. Przeprowadzono badania makroskopowe i mikroskopowe w obszarach kontaktu mas odlewniczych z materiałami do modelowania pierwowzorów.

Celem badań było:

- określenie wpływu wybranych materiałów stosowanych do modelowania protez stałych na strukturę wewnętrzną wybranych mas odlewniczych;
- analiza jakościowa oraz ilościowa zawartości pierwiastków w próbkach wykonanych z mas odlewniczych oraz dokonanie porównania obszarów powierzchni mających bezpośredni kontakt z wypalonymi pierwowzorami z obszarami, które tego kontaktu nie miały;
- ocenienie stanu przełomów próbek badanych mas odlewniczych wraz z poszukiwaniem uszkodzeń struktury próbek, mogących pojawić się w trakcie wypalania pierwowzorów;
- ocenienie zanieczyszczeń struktury próbek powstałych jako pozostałości po wypaleniu akrylowych i woskowych wzorców.

Badania przeprowadzono za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego Jeol JXA - 8230. Ocenę zmian właściwości mas odlewniczych dokonano na podstawie badań mikroanalizy rentgenowskiej oraz mikroskopowych badań fraktograficznych mikroskopem stereoskopowym SMZ 168 Hahn + Kolb. Badane powierzchnie próbek poddano analizie ilościowej i jakościowej przy pomocy mikroskopu skaningowego Jeol JXA - 8230. Analizowano stężenie danego pierwiastka pomiędzy oboma porównywanymi obszarami powierzchni struktury próbek, a uzyskane wyniki badań wykazały różnice koncentracji poszczególnych pierwiastków. Analiza statystyczna wyników wykazała istotne różnice między badanymi materiałami w zawartości pierwiastków w kanale wlewowym jak również poza kanałem wlewowym. Badania fraktograficzne ujawniły mikroporowatość struktury powierzchni próbek, drobne zanieczyszczenia obszarów pozostałościami po wypalonych pierwowzorach oraz brak uszkodzeń form odlewniczych podczas wygrzewania pierwowzorów w piecu.

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Istnieją różnice zawartości badanych pierwiastków w próbkach mas odlewniczych Hera Moldavest Exact oraz GC Vest G w obszarze bezpośredniego kontaktu pierwowzorów woskowych oraz akrylowych z masą po wypaleniu z obszarami, które tego kontaktu nie miały.
2. W masie GC Vest G pojawiają się różnice w zawartości pierwiastków Al, Cl, K, Ti w kanale wlewowym oraz C, Na, Si, K poza kanałem. W przypadku masy Hera Moldavest Exact dotyczyły one tylko pierwiastka Al w obszarze poza kanałem wlewowym.
3. Stwierdzono, iż w przypadku obu badanych mas odlewniczych występują niewielkie zanieczyszczenia obszarów bezpośredniego kontaktu masy z pierwowzorami zarówno woskowymi jak i akrylowymi.
4. Badane materiały modelowe nie powodują negatywnych skutków w odniesieniu do mas odlewniczych GC Vest G oraz Hera Moldavest Exact, które skutkowałyby uszkodzeniem struktury próbek w trakcie wypalania pierwowzorów protez stałych.
5. Zastosowane w badaniach masy fosforanowe stanowią grupę materiałów, dającą możliwość właściwego przeprowadzenia kształtowania uzupełnień protetycznych metodą klasycznego odlewania.

8. Summary

The proper selection of dental materials for the purpose of prototyping fixed prosthodontics such as investment materials and proper burnout temperatures can have direct influence on the quality of the finished product when performing investment casting. In order to determine the exact chemical composition of the investment material samples, elemental distribution and concentration of specific sample areas an x-ray microanalysis was employed with the use of an energy dispersive spectrometer. The fracture and surface assessments of the samples were obtained by performing fractographic microscopy. Two of the most commonly chosen investment material brands were analyzed in this study, the Hera Moldavest Exact (Heraeus, Germany) and the GC Vest G (GC, Belgium) brands. A total of six different brands of wax up waxes were chosen for this study and consisted of the following : Bredent KBI hart (Bredent, Germany), Erkodent ZTM Thiel (Erkodent, Germany), Schuler S - U Modellier wachs (Schuler Dental, Germany), Renfert Geo (Renfert, Germany), Degussa Plastodent (Dentsply Degudent, Germany), Yeti Thowax (Yeti Dental, Germany). Additionally three brands of burnout resin were analyzed and consisted of the following: GC Pattern Resin LS (GC, Belgium), Fino Resin PR (Fino, Germany), Zhermack Form Plast (Zhermapol, Poland). The above mentioned materials were next used to prepare prototypes of fixed prosthodontic appliances and analyzed to determine their influence on the properties of investment materials. Both microscopic and macroscopic tests were conducted in the exact areas of the investment material which came in contact with the wax and resin materials.

The scope of the investigation was to:

- determine the influence of prototyping materials on the inner structure of investment materials during investment casting of fixed prosthodontic components;
- perform a qualitative and quantitative analysis of elemental concentrations in samples consisting of investment material and at the same time compare areas of the investment material which came in direct contact with the prototype substructures during the burn out stage with those areas which did not come into direct contact;
- carry out a fracture assessment of investment material samples to identify structural damage which may develop during the burn out stage;
- identify left over contamination from the burn out resins and waxes in the investment material structure.

The tests were carried out with a Joel JXA-8230 electron probe micro analyzer. An x-ray microanalysis and fractography was performed in order to determine changes in investment material structure, fractographic analysis was performed with a Hahn & Kolb SMZ 168 stereomicroscope. The qualitative and quantitative analysis of the samples was performed with a Jeol JXA 8230 scanning electron microscope. The results of the tests showed different levels of elemental concentrations during a comparison of different analyzed surfaces. The statistical data has indicated significant differences in elemental concentrations contained in the injection canal of the investment material as well as in other areas. Fractographic analysis of the samples has revealed micro pores, small areas of contamination left over from the burn out process with no evidence of damage to the investment material form during the burn out process.

Based on test results the following conclusions can be drawn:

1. A significant difference in elemental concentration was observed for investment material samples Hera Moldavest Exact and GC Vest G which had come in direct contact with the burn out resin and wax during the burn out phase when compared to samples that made no contact.
2. Significant differences in concentrations of Al, Cl, K, Ti were found in the injection canal of the GC Vest G investment material when compared with concentrations of elements in other tested areas where traces of C, Na, Si, K were found. The Hera Moldavest Exact investment material had shown a significant difference in concentrations of Al when investigating areas excluding the injection canal.
3. Trace amounts of contamination was found in both examined investment materials under direct contact with burnout resin and wax materials.
4. It was found that the investigated prototyping materials do not in any way alter the investment material GC Vest G and Hera Moldavest Exact in a manner which would lower the quality of the investment when performing investment casting.
5. The phosphate based investment materials chosen for this investigation are amongst a selected group of highly precise materials and allow to achieve accurate fitting dental prosthesis when casting according to standard procedures.

9. Piśmiennictwo

1. Craig R., Powers J.: Restorative dental materials. 11th ed. St. Louis: Elsevier, 2001, 479-514.
2. Glenc M.: Wpływ wosków odlewniczych na budowę warstwy wewnętrznej masy osłaniającej. Now. Techn. Dent. 2012, 2, 62-67.
3. McCoy T.: Lost wax casting technique for metal crown fabrication. J. Vet. Dent. 2014, 2, 126-132
4. Hyla I.: Tworzywa sztuczne własności, przetwórstwo, zastosowanie. Wyd. Politechniki Śląskiej, 2000 Gliwice.
5. Glenc A.: Ocena zmian właściwości mechanicznych materiałów polimerowych w wyniku procesów starzenia i destrukcji chemicznej. Praca dyplomowa inżynierska, Wyższa Szkoła Inżynierii Dentystycznej, Ustroń 2004.
6. Combe E. C.: Wstęp do materiałoznawstwa stomatologicznego. San Medica, 1997.
7. Hajduga M., Rogalińska A.: Wpływ sposobu chłodzenia na charakter połączenia metal-ceramika. Now. Techn. Dent. 2010, 4, 72- 75.
8. Taggart W.H.: A new and accurate method of making gold inlays. Dental Cosmos., 11:11 17- 21.
9. Marzouk M. A., Kerby J.: The exothermic casting procedure: a comparative study of four thermal treatments. Chicago: Quintessence Yearbook 1988, 177-185.
10. Earnshaw R.: The effect of casting ring liners on the potential expansion of a gypsum-bonded investment. J. Dent. Res., 1988, 67, 1366-1370.
11. Finger W.: Effect of thickness of peridental restorations on the casting precision. Scand. J. Dent. Res., 1980, 88, 455-459.

12. Glenc M.: Wpływ wosków odlewniczych na budowę warstwy wewnętrznej masy osłaniającej. Praca dyplomowa magisterska, Wyższa Szkoła Inżynierii Dentystycznej i Nauk Humanistycznych, Ustroń 2011.
13. Shoher I. S, Whiteman A. Captek A.: New capillary casting technology for ceramometal restorations. *Quintessence Dent. Technol.*, 1995, 18, 9-19.
14. Mencik J.: *Strength and fracture of glass and ceramics*, Elsevier, New York., 1992, 39, 40, 204.
15. Johnson A.: The effect of five investing techniques on air bubble entrapment and casting nodules. *Int. J. Prosthodont.*, 1992, 5, 424-433.
16. Hajduga M., Bugla J.: Wpływ wielokrotnego przetapiania materiałów metalicznych na właściwości i strukturę stopów protetycznych. *Now. Techn. Dent.* 2008, 2, 41-44.
17. Michalakis K. X., Kapsampeli V., Kitsou A., Kirmanidou Y.: Marginal adaptation of four inlay casting waxes on stone, titanium and zirconia dies. *J. Prosthet. Dent.* 2014, 1, 70-78.
18. King A. W., Chai J., Lautenschlager E., Gilbert J.: The mechanical properties of milled and cast titanium for ceramic veneering. *Int. J. Prosthodont.* 1994, 7, 532-537.
19. Wierzchoń T., Czarnowska E., Krupa D.: *Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych*. 2004, Wyd. PW. Warszawa.
20. Zinelis S. Effect of pressure of helium, argon, krypton and xenon on the porosity, microstructure and mechanical properties of commercially pure titanium castings. *J. Prosthet. Dent.* 2000, 84, 575-582.
21. Watanabe I., Watkins J., Nakajima H., Atsuta M., Okabe T.: Effect of pressure difference on the quality of titanium casting. *J. Dent. Res.* 1997, 76, 773-779.
22. Papadopoulos T. R., Zinelis S., Vardavoulias M.: A metallurgical study of the contamination zone at the surface of dental Ti castings, due to the phosphate-bonded

- investment material: the protection efficacy of a ceramic coating. *J. Mater. Sci.* 1999, 34, 3639-3646.
23. Koike M., Cai Z., Fuji H., Brezner M., Okabe T.: Corrosion behavior of cast titanium with reduced surface reaction layer made by a face-coating method. *Biomaterials* 2003, 24, 4541-4549.
 24. Takahashi J., Kimura H., Lautenschlager E., Chern Lin J. H., Moser J. B., Greener E.H.: Casting pure titanium into commercial phosphate - bonded SiO₂ investment molds. *J. Dent. Res.* 1990, 69, 1800-1805.
 25. Miyakawa O., Watanabe K., Okawa S., Nakano S., Kobayashi M., Shiokawa N.: Layered structure of cast titanium surface. *Dent. Mater. J.* 1989, 8, 175-185.
 26. Cai Z., Nakajima H., Woldu M., Berglund A., Bergman M., Okabe T.: In vitro corrosion resistance of titanium made using different fabrication methods. *Biomaterials* 1999, 20, 183-190.
 27. Cai Z., Bunce N., Nunn M. E., Okabe T.: Porcelain adherence to dental cast CP titanium: effects of surface modifications. *Biomaterials* 2001, 22, 979-986.
 28. Pryliński M., Rogalińska A., Karońska K.: Masy osłaniające: przegląd piśmiennictwa. *Now. Techn. Dent.* 2014, 6, 20-23.
 29. Yu G., Li N., Wang Y.: The effect of different types of investments on alpha - case layer of titanium casting. *J. Prosthet. Dent.* 2007, 97, 157- 164.
 30. Ferreira P. A. R., Nogueira F., Faira R. R., Garcia F. R., Luis A. G.: Improvement to the marginal coping fit of commercially pure titanium cast in phosphate – bonded investment by using a simple pattern coating technique. *J. Prosthet. Dent.* 2012, 108, 51-57
 31. Majewski S., Pryliński M.: *Materiały i technologie współczesnej protetyki stomatologicznej*. Czelej, Lublin 2013.

32. Atwood R. C., Lee P. D., Curtis R. V.: Modelling the surface contamination of dental titanium castings. *Dent. Mater.* 2005, 21, 178-186.
33. Syverud M., Okabe T., Hero H.: Casting of Ti-6Al-4V alloy compared with pure Ti in an Ar-arc casting machine. *Eur. J. Oral Sci.* 1995, 103, 327-330.
34. Luo X. P., Guo T. W., Ou Y. G., Liu Q.: Titanium casting into phosphate bonded investment with zirconite. *Dent. Mater.* 2002, 18, 512-515.
35. Hajduga M., Aplikowska I.: Wpływ temperatury odlewania na wady strukturalne metalicznych uzupełnień protetycznych. *Now. Techn. Dent.* 2007, 4, 30-34.
36. Jones S., Yuan C.: Advances in shell moulding for investment casting. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003a, 135, 258–265.
37. Jones S., Yuan C.: Investigation of fiber modified ceramic moulds for investment casting. *Journal of European Ceramic Society* 2003b, 23, 399–407.
38. Jones S.: Improved sol based ceramic moulds for use in investment casting. Ph.D. Thesis. University of Birmingham, Edgbaston 1993.
39. Jones S., Leyland S.: The use of conductivity as a means of assessing the extent of wet back in an investment casting mould. In: *Proceedings of the 22nd BICTA*, Bath, 1995, UK, 11–13.
40. Jones S., Marquis P. M.: Role of silica binders in investment casting. *British Ceramic Transactions.* 1995, 94, 68–73.
41. Doles R. S., Viers, D. S.: Filler component for investment casting slurries. 2009, US Patent No. 7588633 B2 (September 15).
42. Jiang W., Fan Z., Liao D., Dong X., Zhao Z.: A new shell casting process based on expendable pattern with vacuum and low-pressure casting for aluminum and magnesium alloys. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology.* 2010, 51 (1–4), 25–34.

43. Asaoka K., Tesk J. A.: Simulation of transient thermal stress in gypsum - bonded investment. *Dent. Mater. J.* 1996, 15, 121- 131.
44. Kim K. H., Asaoka K., Yoshida K.: Acoustic emission signals from gypsum - bonded dental casting molds during thermal processing. *Dent. Mater. J.* 1998, 17, 11-20.
45. Asaoka K., Bae J. Y., Lee H. H.: Porosity of dental gypsum bonded investments in setting and heating process. *Dent. Mater. J.* 2012, 31, 120-124.
46. Asaoka K., Bae J. Y., Lee H. H.: Porosity of dental phosphate bonded investments after setting and heating processes. *Dent. Mater. J.* 2012, 31, 835-842.
47. Anusavice K. J., Cascone P. In: Anusavice K. J.: editor. *Phillips' science of dental materials*. 11th ed. St. Louis: Saunders Co, 2003, 563-620.
48. Shell J. S., Dootz E. R.: Permeability of investment at the casting temperature. *J. Dent. Res.* 1961, 40, 999-1003.
49. Ballard G. T., Leinfelder K. F., Taylor D. F.: Permeability and porosity of dental casting investments. *J. Prosthet. Dent.* 1975, 34, 170-178.
50. Takeuchi M., Moriwaki Y., Togaya T., Tsutsumi S., Ida K.: Studies on the permeability of dental casting investments. III. Correlation between permeability and thermal expansion. *J. Dent. Mater.* 1984, 3, 44-50.
51. Klimecka - Tatar D., Nalewajek M.: Drobnodispersyjny proszek TiO_2 jako sposób wzmacniania polimetakrylanu metylu. *Now. Techn. Dent.* 2013, 5, 24-29.
52. Shaw H., Pryliński M.: Biozgodność materiałów polimerowych. *Now. Techn. Dent.* 2012, 4, 61-63.
53. Biel M.: Mikrostruktura i właściwości biomateriałów tytanowych po obróbce powierzchniowej. Rozprawa doktorska, Akademia Górniczo - Hutnicza, Kraków 2006.
54. Raszewski Z.: Stopy metali. *Now. Techn. Dent.* 2006, 2, 16-19.

55. Pryliński M., Ruciński M.: Porównanie czasu pracy potrzebnego do wykonania podbudowy metalowej w technice traconego wosku i technologii CAD/CAM., Now. Techn. Dent. 2013, 4, 62-63.
56. Diwan R., Talic Y., Omar N., Sadig W.: Pattern waxes and inaccuracies in fixed and removable partial denture castings. J. Prost .Dent., 1997, 77, 553-555.
57. Diwan R., Talic Y., Omar N., Sadiq W.: The effect of storage time of removable partial denture wax pattern on the accuracy of fit of the cast framework. J. Prosthet. Dent., 1997, 77, 375-381.
58. Pontsa P.: Pattern Resins - Are there the differences?. Dent. Line., 2004, 8, 1-5.
59. Hunter A. J., Hunter A. R.: Gingival margins for crowns: A review and discussion, Part II: Discrepancies and configurations. J. Prosthet. Dent., 1990, 64, 636-642.
60. Morey E. F.: Dimensional accuracy of small gold alloy castings, Part 1: A brief history and the behavior of inlay waxes. Aust. Dent. J., 1991, 36, 302-309.
61. Rajagopal P., Chitre V., Aras M. A.: A comparison of the accuracy of patterns processed from an inlay casting wax, an auto - polymerized resin and a light - cured resin pattern material. Indian. J. Dent. Res., 2012, 23, 152-156.
62. Krysztof M.: Detekcja sygnału i technika obrazowania w skaningowym mikroskopie elektronowym w zakresie niskiej próżni. Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2010.
63. Joy D. C., Romig A. D., Goldstein J. I.: Principles of analytical electron microscopy., Plenum Press, New York, London, 1986.
64. Newbury D., Joy D. C., Echlin P., Fiori C. E., Goldstein J.I.: Advanced scanning electron microscopy and X- ray analysis., Plenum Press, New York, 1986.
65. Wells O. C.: Scanning Electron Microscopy., Mc Graw-Hill Book Co., 1974.

66. Żelechower M.: Wprowadzenie do mikroanalizy rentgenowskiej., Wyd. Politechniki Śląskiej, Monografia, 2007.
67. Szymański H., Friedel K., Słwko W.: Urządzenia elektronowiązkowe, WNT, 1990.
68. Klepka M.: Wyznaczanie składu pierwiastkowego oraz wiązań chemicznych materiałów o dużym nieporządku strukturalnym metodami spektroskopowymi. Rozprawa doktorska, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2008.
69. Jähne B.: Digital image processing. Concepts, algorithms and scientific applications. Springer-Verlag, 2002.
70. Beluch W.: Analiza wrażliwości i optymalizacja ewolucyjna układów mechanicznych z pęknięciami. Rozprawa doktorska, Politechnika Śląska w Gliwicach, Gliwice 2000.
71. Trębacz L.: Identyfikacja kryteriów pęknięcia plastycznego w oparciu o wyniki badań doświadczalnych. Rozprawa doktorska, Akademia Górniczo - Hutnicza, Kraków 2011.
72. Prasad K. D. V., Yarlagadda, Siang Hock T.: Statistical analysis on accuracy of wax patterns used in investment casting process. J.M. Proc. Technology, 2003, 138, 75-81.
73. Juszczak A. S., Radford D. R., Curtis R. V.: Deformation of phosphate- bonded investment materials at elevated temperatures. Dent. Mater., 2007, 23, 579-585.
74. Juszczak A. S., Radford D. R., Curtis R. V.: The influence of handling technique on the strength of phosphate - bonded investments. Dent. Mater., 2000, 16, 26-32.
75. Anusavice K. J., Phillips R. W.: Phillips' science of dental materials. 11th ed. St. Louis: Elsevier, 2003, 73-102.
76. Van Noort R.: Introduction to dental materials. 2nd ed. St Louis: Mosb, 2002, 227-230.
77. Eliopoulos D., Zinelis S., Papadopoulos T.: The effect of investment material type on the contamination zone and mechanical properties of commercially pure titanium castings. J. Prosthet. Dent., 2005, 94, 539-548.

78. Bae Y., Asaoka K.: Effects of colloidal silica suspension mixing on porosity of phosphate bonded investments after setting and heating processes. *J. Dent. Mat.*, 2013, 3, 502–507.
79. Ho E. K., Darvell B. W.: A new method for casting discrepancy: some results for a phosphate-bonded investment. *J. Dent. Mat.*, 1998, 26, 59-68.
80. Campagni W. V., Reisbick M. H., Jugan M.: A comparison of an accelerated technique for casting post and core restorations with conventional techniques. *J. Prosthodont.*, 1993, 2, 159-166.
81. Campagni W. V., Majchrowicz M.: An accelerated technique for casting post and core restorations. *J. Prosthet. Dent.*, 1991, 66, 155-166.
82. Blackman R. B.: Crown casting accuracy using rapidly prepared molds. *J. Dent. Res.*, 1993, 72, 303-306.
83. Murakami S., Kozono Y., Asao T., Yokoyama Y., Sera M., Lu Y. S., Uchida Y.: Effects of rapid burnout type gypsum - bonded investment on performance of castings. Part 1. Surface aspects and fit of crowns. *Dent. Mater. J.*, 1994, 13, 240-250.
84. Bailey J. H., Sherrard D. J.: Post and core assemblies made with an accelerated pattern elimination technique. *J. Prosthodont.*, 1994, 3, 47-52.
85. Schneider R. L.: A one appointment procedure for cast post and core restorations. *J. Prosthet. Dent.*, 1994, 71, 420-422.
86. Craven J. P., Baker F. S., Thiel B. L., Donald A. M.: Consequences of positive ions upon imaging in low vacuum scanning electron microscopy. *J. Microsc.* 2002, 205, 96-105.
87. Toth M., Thiel B. L., Donald A. M.: On the role of electron - ion recombination in low vacuum scanning electron microscopy. *J. Microsc.* 2002, 205, 86-95.

88. Horton R. A.: Method of casting a reactive metal against a surface formed from an improved slurry containing yttria. US Patent No. 5221336, 1993, June, 22.
89. Horton R. A., In: Lyman T. (Ed.), Investment Casting. American Society for Metals, Ohio, 1987 253–269.
90. Borcherding A., Luck T.: Application of plant proteins as thermoplastics. In: Plant Proteins Europe Crops, 2000, 313–318.
91. Krane M., Patyk A., Kobes L.: Study on the surface of resins that burn without residues in the lost-wax procedure. J. Prosthet. Dent., 1998, 79, 389-392.
92. Franz G.: Investment materials: dental materials and their processing. [In German.] 5th ed. Munich, Vienna, Hanser, 1988, 25-47.
93. Raszewski Z.: Materiały akrylowe spalające się bez pozostałości. Now. Techn. Dent. 2014, 3, 27-30.
94. Gibbs S. B., Versluis A., Tantbirojn D., Ahuja S.: Comparison of polymerization shrinkage of pattern resins. J. Prosthet. Dent., 2014, 4, 11-15.

10. Wykaz tabel

Tabela I	Zestawienie materiałów modelowych oraz mas odlewniczych wytypowanych do badań oraz ilość wykonanych z nich próbek	24
Tabela II	Parametry procesu wygrzewania form z masy odlewniczej Hera Moldavest Exact oraz GC Vest G.....	37
Tabela III	Parametry zanieczyszczeń wyrażone w mikrometrach w próbkach wykonanych z mas odlewniczych i materiałów modelowych	45
Tabela IV	Parametry mikroporowatości wyrażone w mikrometrach w próbkach wykonanych z mas odlewniczych i materiałów modelowych.....	46
Tabela V	Średnie zawartości pierwiastków obszarów P1,P2,P3 – kanał wlewowy oraz P4,P5,P6 – poza kanałem, wyrażone w procentach masy w próbkach wykonanych z masy odlewniczej GC Vest G, wzorce wymodelowane z wosków odlewowych.....	54
Tabela VI	Różnice procentowe pomiędzy porównywanymi obszarami w grupie próbek z pierwowzorami woskowymi w masie odlewniczej GC Vest G.....	58
Tabela VII	Średnie zawartości pierwiastków obszarów P1,P2,P3 – kanał wlewowy oraz P4,P5,P6 – poza kanałem, wyrażone w procentach masy w próbkach wykonanych z masy odlewniczej Hera Moldavest Exact, wzorce wymodelowane z wosków odlewowych	61
Tabela VIII	Różnice procentowe pomiędzy porównywanymi obszarami w grupie próbek z pierwowzorami woskowymi w masie odlewniczej Hera Moldavest Exact...	63
Tabela IX	Średnie zawartości pierwiastków obszarów P1,P2,P3 – kanał wlewowy oraz P4,P5,P6 – poza kanałem, wyrażone w procentach masy w próbkach	

	wykonanych z masy odlewniczej GC Vest G wzorce wymodelowane z mas akrylowych	67
Tabela X	Różnice procentowe pomiędzy porównywanymi obszarami w grupie próbek z pierwowzorami akrylowymi w masie odlewniczej GC Vest G.....	70
Tabela XI	Średnie zawartości pierwiastków obszarów P1,P2,P3 – kanał wlewowy oraz P4,P5,P6 – poza kanałem, wyrażone w procentach masy w próbkach wykonanych z masy odlewniczej Hera Moldavest Exact wzorce wymodelowane z mas akrylowych.....	74
Tabela XII	Różnice procentowe pomiędzy porównywanymi obszarami w grupie próbek z pierwowzorami akrylowymi w masie odlewniczej Hera Moldavest Exact...	77
Tabela XIII	Średnia zawartość badanych pierwiastków w % masy, odchylenie standardowe (SD) oraz poziom istotności (p) w próbkach wykonanych z masy odlewniczej Hera Moldavest Exact z woskami odlewowymi oraz akrylami w zależności od badanego obszaru.....	79
Tabela XIV	Średnia zawartość badanych pierwiastków w % masy, odchylenie standardowe (SD) oraz poziom istotności (p) w próbkach wykonanych z masy odlewniczej GC Vest G z woskami odlewowymi oraz akrylami w zależności od badanego obszaru.....	80

11. Spis rycin

Rycina 1. Schemat obszarów emisji elektronów i promieniowania elektromagnetycznego z próbki w wyniku oddziaływania wiązki elektronowej	18
Rycina 2. Wypełnianie wycisku gipsem na stoliku wibracyjnym Renfert Vibrax	29
Rycina 3. Obcięty model z oznaczonym strzałką kątem nachylenia	30
Rycina 4. Proces wiercenia otworów w modelu gipsowym za pomocą pinarki Renfert Top Spin	30
Rycina 5. Model z wywierconymi otworami oraz wklejonymi pinami B -V-Pin	31
Rycina 6. Wykonanie podstawy modelu z gipsu Octa Flow	31
Rycina 7. Proces opracowania granicy preparacji mikromodelu frezem	32
Rycina 8. Konstrukcja mostu z układem kanałów wlewowych w pierścieniu	32
Rycina 9. Modelowanie mostu tworzywem akrylowym przy pomocy pędzelka	34
Rycina 10. Wypełnianie pierścienia płynną masą odlewniczą	35
Rycina 11. Matowienie powierzchni formy skalpelem	36
Rycina 12. Formy po wypaleniu w piecu Kerr Furnace 666	36
Rycina 13. Spreparowane próbki do badań	38
Rycina 14. Mikroskop stereoskopowy SMZ – 168 Hahn + Kolb	39
Rycina 15. Mikroskop skaningowy Jeol JXA – 8230	41
Rycina 16. Urządzenie SPI Supplies służące do napyłania warstw przewodzących	41
Rycina 17. Próbka O/GC: powiększenie 1900x (A), 500x (B) - typowa mikrostruktura powierzchni, obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI)	47
Rycina 18. Analiza jakościowa (rentgenowskie widomo energetyczne) z obszaru o powierzchni 230×160µm próbki O/GC	47

Rycina 19. Mikrostruktura powierzchni próbki E/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B) obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x, (C) - mikrostruktura powierzchni próbki E/GC z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.....	48
Rycina 20. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki E/GC.....	48
Rycina 21. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki E/GC.....	48
Rycina 22. Mikrostruktura powierzchni próbki B/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B) obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x.(C) - mikrostruktura powierzchni próbki B/GC z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.....	49
Rycina 23. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki B/GC.....	49
Rycina 24. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki B/GC.....	49
Rycina 25. Mikrostruktura powierzchni próbki S/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x. (C) - mikrostruktura powierzchni próbki S/GC z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.....	50
Rycina 26. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki S/GC.....	50

Rycina 27. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki S/GC	50
Rycina 28. Mikrostruktura powierzchni próbki R/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x, (C) - mikrostruktura powierzchni próbki R/GC z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.....	51
Rycina 29. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki R/GC.....	51
Rycina 30. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki R/GC.....	51
Rycina 31. Mikrostruktura powierzchni próbki Y/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x. (C) - mikrostruktura powierzchni próbki Y/GC z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.....	52
Rycina 32. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki Y/GC	52
Rycina 33. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki Y/GC	52
Rycina 34. Mikrostruktura powierzchni próbki D/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x. (C) - mikrostruktura powierzchni próbki D/GC z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.....	53

Rycina 35. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki D/GC	53
Rycina 36. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki D/GC	53
Rycina 37. Mikrostruktura powierzchni próbki E/Hera: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x, (C) - mikrostruktura powierzchni próbki E/Hera z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.....	59
Rycina 38. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki E/Hera.....	59
Rycina 39. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki E/Hera.....	59
Rycina 40. Mikrostruktura powierzchni próbki B/Hera: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x. (C) - mikrostruktura powierzchni próbki B/Hera z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.....	60
Rycina 41. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki B/Hera	60
Rycina 42. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki B/Hera	60
Rycina 43. Mikrostruktura powierzchni próbki GC/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x, (C) - mikrostruktura powierzchni próbki GC/GC	

	z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.....	64
Rycina 44.	Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki GC/GC.....	64
Rycina 45.	Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki GC/GC.....	64
Rycina 46.	Mikrostruktura powierzchni próbki F/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x, (C) - mikrostruktura powierzchni próbki F/GC z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x	65
Rycina 47.	Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki F/GC	65
Rycina 48.	Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki F/GC	65
Rycina 49.	Mikrostruktura powierzchni próbki FP/GC: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x, (C) mikrostruktura powierzchni próbki FP/GC z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x.....	66
Rycina 50.	Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki FP/GC.....	66
Rycina 51.	Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki FP/GC.....	66

- Rycina 52. Mikrostruktura powierzchni próbki GC/Hera: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x, (C) - mikrostruktura powierzchni próbki GC/Hera z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x..... 71
- Rycina 53. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki GC/Hera..... 71
- Rycina 54. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki GC/Hera..... 71
- Rycina 55. Mikrostruktura powierzchni próbki F/Hera: kanału wlewowego (A), poza kanałem wlewowym (B), obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), powiększenie 2000x. (C) - mikrostruktura powierzchni próbki F/Hera z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x..... 72
- Rycina 56. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki F/Hera..... 72
- Rycina 57. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki F/Hera..... 72
- Rycina 58. Mikrostruktura powierzchni próbki FP/Hera: kanału wlewowego (A) powiększenie 1600x, poza kanałem wlewowym (B) powiększenie 2000x, obraz elektronowy w świetle elektronów wtórnych (SEI), (C) - mikrostruktura powierzchni próbki FP/Hera z zaznaczonymi obszarami analiz P1, P2, P3 – kanał wlewowy; P4, P5, P6 – poza kanałem, obraz elektronowy powiększenie 100x... 73
- Rycina 59. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P1 próbki FP/Hera..... 73

Rycina 60. Analiza jakościowa (rentgenowskie widmo energetyczne) z obszaru P4 próbki

FP/Hera..... 73