

Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu

Adam Piosik

**Ocena wpływu obróbki mechanicznej  
na mikrostrukturę ceramik  
na bazie tlenku cyrkonu (IV)**

Katedra Protetyki Stomatologicznej, Klinika Protetyki i Technologii Dentystycznych  
Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu

Rozprawa na stopień doktora nauk medycznych

Promotorzy:  
Prof. dr hab. Wiesław Hędzulek  
Prof. dr hab. Maciej Kozak

Poznań 2020

*Serdeczne podziękowania kieruję do Promotorów:  
Prof. dr. hab. Wiesława Hędzelka  
i Prof. dr. hab. Macieja Kozaka  
za wsparcie i pomoc  
udzielone podczas powstawania mojej pracy*

Do przeprowadzenia badań wykorzystano grant Uniwersytetu Medycznego  
im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu przyznawany w Programie  
Dla Młodych Naukowców numer 502-14-02208321-10047

## Spis treści

Wykaz skrótów . . . . .	6
1. Wstęp . . . . .	8
2. Tlenek cyrkonu (IV) . . . . .	9
Ceramika na bazie tlenku cyrkonu (IV) w medycynie . . . . .	13
Zastosowanie materiału ceramicznego na bazie tlenku cyrkonu (IV) w stomatologii . . . . .	14
Tlenek cyrkonu (IV) w protetyce stomatologicznej. . . . .	14
3. Cel pracy . . . . .	25
4. Materiał i metody . . . . .	26
Model badawczy do oceny obróbki skrawania . . . . .	26
Badanie próbek materiałów ceramicznych na bazie tlenku cyrkonu (IV) przy użyciu fluorescencji rentgenowskiej . . . . .	34
Badanie termograficzne . . . . .	35
Badanie dyfraktometryczne . . . . .	35
Analiza statystyczna . . . . .	38
Obliczenia wolumetryczne frakcji tetragonalnej . . . . .	38
Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>scanning electron microscopy</i> , SEM) . . . . .	39
Mikroskopia sił atomowych (ang. <i>atomic force microscopy</i> , AFM) . . . . .	40
5. Wyniki . . . . .	41
Charakterystyka XRF badanych próbek ceramik . . . . .	41
Badanie termograficzne . . . . .	42
Badanie XRD . . . . .	48
Analiza statystyczna . . . . .	52
Wpływ rodzaju nasypu diamentowego wiertła na wartość procentową poszczególnych faz polimorficznych oraz wygenerowane temperatury maksymalną i średnią . . . . .	52

Wpływ chłodzenia wodą lub jego braku na zawartość procentową poszczególnych faz polimorficznych oraz wygenerowane temperatury maksymalną i średnią . . . . .	54
Wpływ prędkości wiertła na zawartość procentową poszczególnych faz polimorficznych oraz wygenerowane temperatury maksymalną i średnią . . . . .	56
Wpływ nacisku wiertła na zawartość procentową poszczególnych faz polimorficznych oraz wygenerowaną temperaturę maksymalną i średnią . . . . .	58
Obliczenia wolumetryczne frakcji tetragonalnej . . . . .	60
Analiza SEM . . . . .	71
Analiza AFM . . . . .	80
6. Omówienie wyników i dyskusja . . . . .	85
7. Wnioski . . . . .	96
8. Podsumowanie wyników . . . . .	97
9. Streszczenie . . . . .	98
10. Abstract . . . . .	99
11. Bibliografia . . . . .	100
12. Spis tabel, rycin i wykresów . . . . .	112
Tabele . . . . .	112
Ryciny . . . . .	112
Wykresy . . . . .	115

## Wykaz skrótów

- AFM . . . . . (ang. *atomic force microscopy*) — mikroskopia sił atomowych
- c* . . . . . (ang. *cubic*) — odmiana polimorficzna, faza regularna
- CAD/CAM . . . . . (ang. *computer aided design/computer assisted manufacturing*) —  
technologia komputerowo wspomaganego projektowania i kom-  
puterowo wspieranego wytwarzania
- CBCT . . . . . (ang. *cone beam computer tomography*) — tomografia kompute-  
rowa wiązki stożkowej
- DZC . . . . . (ang. *dispersed zirconia ceramics*) — ceramika z rozproszonym  
tlenkiem cyrkonu (IV), dyspersyjna
- FOV . . . . . (ang. *field of view*) — pole widzenia
- HDP . . . . . (ang. *high density polyethylene*) — wysokiej gęstości polietylen
- HIPing . . . . . (ang. *hot isostatic pressing*) — technika izostatycznego sprasowa-  
nia na ciepło, wykorzystywana w produkcji bloczków z tlenku  
cyrkonu (IV)
- LTD . . . . . (ang. *low temperature degradation*) — degradacja niskotempera-  
turowa
- m* . . . . . (ang. *monoclinic*) — odmiana polimorficzna, faza jednoskośna
- metastabilna *t*-ZrO<sub>2</sub> . . . . . odmiana polimorficzna, metastabilna faza tetragonalna
- PSZ . . . . . (ang. *partially stabilized zirconia*) — częściowo stabilizowany tle-  
nek cyrkonu (IV), ceramika dwufazowa
- rpm . . . . . (ang. *rates per minute*) — prędkość obrotowa, ilość obrotów na  
minutę
- SEM . . . . . (ang. *scanning electron microscopy*) — skaningowa mikroskopia  
elektronowa
- t* . . . . . (ang. *tetragonal*) — odmiana polimorficzna, faza tetragonalna

- $t \rightarrow m$  . . . . . kierunek przemiany fazowej z tetragonalnej (ang. *tetragonal*) do jednoskośnej (ang. *monoclinic*)
- TZD . . . . . (ang. *transformation zone depth*) — głębokość warstwy naprężeń ściskających
- TZP . . . . . (ang. *tetragonal zirconia polycrystals*) — tetragonalny polikrystaliczny tlenek cyrkonu (IV), ceramika jednofazowa
- XRD . . . . . (ang. *x-ray diffraction*) — badanie dyfraktometryczne
- Y-TZP . . . . . (ang. *yttrium tetragonal zirconia polycrystals*) — tetragonalny polikrystaliczny tlenek cyrkonu (IV) stabilizowany itrem
- ZTA . . . . . (ang. *zirconia toughened alumina*) — ceramika hybrydowa tlenku cyrkonu (IV) z tlenkiem glinu
- ZTC . . . . . (ang. *ZrO<sub>2</sub>-toughened ceramics*) — ceramika wzmacniana tlenkiem cyrkonu (IV)

## 1. Wstęp

Spiekany tlenek cyrkonu (IV) jest obecnie najczęściej wykorzystywanym materiałem ceramicznym w stomatologii. W piśmiennictwie zamiennie są używane nazwy: tlenek cyrkonu, dwutlenek cyrkonu, ditlenek cyrkonu, tlenek cyrkonu (IV),  $ZrO_2$ , cyrkonia, cyrkon, jednak w prezentowanym opracowaniu zdecydowano się stosować wyrażenie: tlenek cyrkonu (IV). Z uwagi na swą biogodność, korzystne właściwości fizyczne i chemiczne oraz kolor przypominający barwę zębów tlenek cyrkonu (IV) szybko stał się materiałem szeroko stosowanym w stomatologii. Początkowo napotymano wiele problemów podczas jego przetwarzania; należały do nich m.in.: trudności z uzyskaniem precyzyjnych struktur protetycznych, wysoki koszt obróbki precyzyjnej oraz skurcz synteryzacyjny. Wraz z rozwojem technologii komputerowo wspomaganego projektowania i komputerowo wspieranego wytwarzania (ang. *computer aided design/computer assisted manufacturing*, CAD/CAM) udało się, stosunkowo niskim kosztem, uzyskać precyzyjne struktury protetyczne. Dodatkowo w specjalistycznym oprogramowaniu komputerowym można uwzględnić i skompensować skurcz synteryzacyjny tego materiału. Spiekany tlenek cyrkonu (IV) szczególne zastosowanie znajduje w protetyce stomatologicznej i implantoprotetyce, implantologii oraz ortodoncji, gdzie wykorzystywane są jego walory estetyczne; istotne znaczenie ma tu również fakt, że wytwarzane na jego bazie elementy zachowują pożądaną wytrzymałość. Wytrzymałość tego materiału, większa od wytrzymałości innych ceramiek stomatologicznych, wynika z budowy krystalicznej  $ZrO_2$  i zachodzących w nim przemian strukturalnych. Materiał ten występuje w trzech odmianach polimorficznych: jednoskośnej, tetragonalnej i regularnej [1, 2]. Obecność tych faz polimorficznych jest ściśle związana z wyjątkowym mechanizmem wzmacniającym tlenku cyrkonu (IV). Przejście pomiędzy różnymi formami polimorficznymi zależy od siły wywieranej na powierzchnię materiału (np. w trakcie obróbki mechanicznej), co powoduje zmianę metastabilnej fazy tetragonalnej w fazę jednoskośną, z jednoczesnym zwiększeniem objętości kryształitów w miejscu działającej siły. W efekcie powstaje napięcie ściskające, zapobiegające propagacji pęknięcia w głąb materiału [3, 4].



## 2. Tlenek cyrkonu (IV)

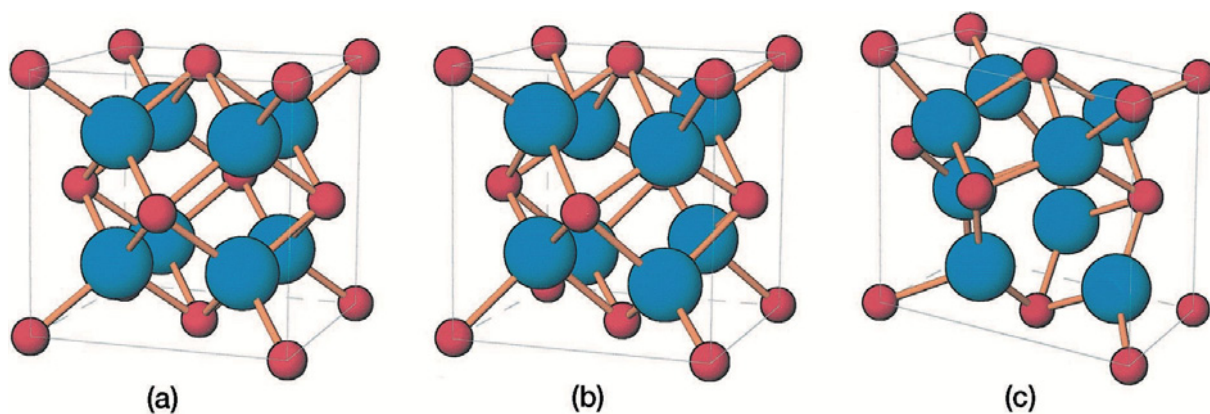
Odpowiednie właściwości fizyczne i chemiczne tlenku cyrkonu (IV), takie jak: twardość, odporność na zużycie, niski współczynnik tarcia, moduł elastyczności, chemiczna obojętność, korzystne właściwości elektryczne, niska przewodność cieplna, wysoka temperatura topnienia, wysoka biogodność, sprawiły, że ceramiki z tlenkiem cyrkonu (IV) są interesującym materiałem inżynierskim [3, 5]. W ostatnich latach rozwinęły się badania nad właściwościami mechanicznymi tlenku cyrkonu (IV) i ich udoskonalaniem. Badania dotyczące właściwości ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV) sprecyzowały związek między przemianami fazowymi tlenku cyrkonu (IV) i jego wytrzymałością. To odkrycie wzmacniającego mechanizmu przemian fazowych zapoczątkowało w latach 70. i 80. ubiegłego wieku kierunki badań nad przemianami fazowymi tlenku cyrkonu (IV) i sposobem ich kontrolowania dla zwiększenia wytrzymałości materiału, np. poprzez dodanie tlenku itru (**tabela 1**). Przemiany fazowe tlenku cyrkonu (IV) są podobne do przemian martenzytycznych w trakcie hartowania stali, dlatego tlenek cyrkonu (IV) jest nazywany często „ceramiczną stalą” [3]. Kompozycja typowych dla ceramiki właściwości, estetyka i biogodność oraz niespotykana wcześniej w tej grupie materiałów wytrzymałość spr-

**Tabela 1.** Wybrane właściwości tlenku cyrkonu (IV) stabilizowanego itrem [3]

Właściwości	Y-TZP	Jednostka
Skład chemiczny	ZrO <sub>2</sub> +3 mole% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Gęstość	> 6	g/cm <sup>3</sup>
Porowatość	< 0,1	%
Wytrzymałość na zginanie	900–1200	MPa
Wytrzymałość na ściskanie	2000	MPa
Moduł Younga	210	GPa
Współczynnik intensywności naprężeń K <sub>Ic</sub>	7–10	MPa/m
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	11x10 <sup>-6</sup>	K <sup>-1</sup>
Przewodnictwo cieplne	2	W/mK
Twardość	1200	HV 0,1

wiły, że ceramika na bazie tlenku cyrkonu (IV) znalazła szerokie zastosowanie w przemyśle, np. w produkcji: ceramicznych noży, nożyczek, zaworów kulowych, wkładek zaworowych, tłoków homogenizujących (przemysł spożywczy), łożysk ceramicznych, matryc do drutu [3]. Przykładem zastosowania w medycynie są protezy stawu biodrowego [2]. Także w stomatologii, ze szczególnym uwzględnieniem protetyki stomatologicznej, ceramika na bazie tlenku cyrkonu (IV) znajduje zastosowanie w wykonawstwie koron i mostów protetycznych. Wieloletni sukces w leczeniu protetycznym wynika z: zapewnienia trwałości wykonywanych struktur, wytrzymałości omawianej ceramiki, wysokiej biogodności i możliwej do uzyskania estetyki koron i mostów protetycznych.

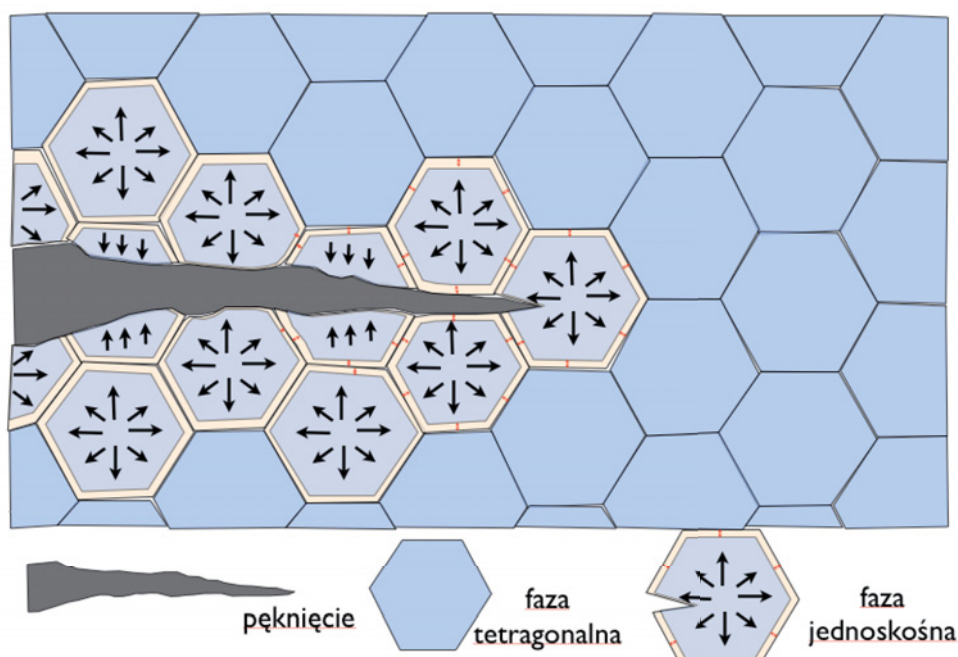
Jak wspomniano wcześniej, czysty tlenek cyrkonu (IV) jest materiałem polimorficznym i występuje w trzech odmianach polimorficznych (fazach strukturalnych): jednoskośnej (ang. *monoclinic*, *m*), tetragonalnej (ang. *tetragonal*, *t*) i regularnej (ang. *cubic*, *c*) (**rycina 1**). Poniżej temperatury 950°C tlenek cyrkonu (IV) występuje w fazie jednoskośnej (grupa przestrzenna  $P2_1/c$ ). W przedziale temperatury od 1200 do 2370°C występuje w fazie tetragonalnej (grupa przestrzenna  $P4_2/nmc$ ), a powyżej 2370°C — w fazie regularnej (grupa przestrzenna  $Fm\bar{3}m$ ). Występowanie odmian polimorficznych ma istotne znaczenie dla zrozumienia właściwości tlenku cyrkonu (IV). W piśmiennictwie naukowym poprzez metastabilny stan tlenku cyrkonu (IV) jest rozumiana faza tetragonalna stabilizowana w temperaturze pokojowej, np. poprzez dodatek tlenków: MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Rycina 1.** Schematyczne przedstawienie faz tlenku cyrkonu (IV): a) faza regularna; b) faza tetragonalna; c) faza jednoskośna

Wytrzymałość ceramik na bazie tlenku cyrkonu (IV) związana jest z mechanizmem przemiany fazowej. W ceramice składającej się z metastabilnej fazy tetragonalnej tlenku cyrkonu (IV) (metastabilna *t*-ZrO<sub>2</sub>) pod wpływem siły dochodzi do przejścia fazowego.

Metastabilna faza tetragonalna przechodzi w fazę jednoskośną ( $m\text{-ZrO}_2$ ) [3, 4]. Przemiana fazy tetragonalnej w jednoskośną powoduje 4-procentowe zwiększenie objętości poszczególnych krystalitów. Zwiększenie objętości krystalitów w ograniczonej przestrzeni wytwarza strefę naprężeń ściskających naprzeciwko szczytu postępującego pęknięcia. Wygenerowane naprężenie ściskające zapobiega rozprzestrzenianiu pęknięcia w głąb materiału. Czyli energia odkształcenia, indukująca przemianę fazową tlenku cyrkonu (IV), generuje ściskające naprężenia, co zapobiega pęknięciu materiału (**rycina 2**) [3, 4, 6].



**Rycina 2.** Schemat przedstawiający indukcję przemiany fazowej przez postępujące w głąb materiału pęknięcie

Na podstawie serii badań fizykochemicznych określono główne mechanizmy związane ze zwiększeniem wytrzymałości ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV) [3, 4]. Najważniejsze z nich to przemiany fazowe. Pozostałe mechanizmy, jak np.: mikropęknięcia, ugięcie toru pęknięcia, mostkowanie, wyciąganie krystalitów, odgrywają znikomą rolę w przypadku ceramik na bazie tlenku cyrkonu (IV). Dlatego szczegóły tych mechanizmów, dostępne w cytowanej literaturze, zostały pominięte w prezentowanym opracowaniu [3, 4].

W przypadku uzupełnień protetycznych wzmacniający mechanizm przemian fazowych oznacza, że uzupełnienia protetyczne wykonane z ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV) mają większą trwałość niż inne stosowane ceramiki. Jednak możliwości materiału do przeciwstawiania się uszkodzeniu także są ograniczone. Są ściśle powiązane

z maksymalną wytrzymałością materiału oraz wyczerpaniem się metastabilnej fazy tetragonalnej tlenku cyrkonu (IV) i wielkości oddziałującej siły. W tym miejscu należy także podkreślić znaczenie innego czynnika — czasu. W perspektywie wielu lat także mniejsze siły uszkadzające ceramikę kumulują się i w pewnym momencie mogą doprowadzić do krytycznego uszkodzenia, pęknięcia struktury protetycznej. Część doniesień naukowych porusza temat degradacji niskotemperaturowej w czasie (ang. *low temperature degradation*, LTD), której podlegają ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV), a która oznacza spontaniczne, stopniowe przechodzenie metastabilnej fazy tetragonalnej w fazę jednoskośną (metastabilna  $t \rightarrow m$ ). Zmniejszenie zawartości metastabilnej fazy tetragonalnej redukuje możliwość powstawania mechanizmu przemian fazowych [7].

Metastabilny stan tlenku cyrkonu (IV) zależy od kompozycji, wielkości, kształtu krystalitów tlenku cyrkonu (IV), typu i ilości stabilizujących tlenków (MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), przetwarzania i interakcji tlenku cyrkonu (IV) z innymi fazami. Natomiast przemiana fazowa metastabilnego tlenku cyrkonu (IV) może być indukowana zewnętrznym czynnikiem, takim jak skrawanie, chłodzenie, uderzenie. Do przemiany tej może dojść na powierzchni albo w bezpośrednim sąsiedztwie szczytu pęknięcia, co przeciwdziała propagacji pęknięcia w głąb materiału [3, 4].

W przemyśle stosowane są różne formy ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV), określane wspólnym mianem: ceramik wzmocnianych tlenkiem cyrkonu (IV) (ang. *ZrO<sub>2</sub>-toughened ceramics*, ZTC). Jednak w stomatologii najczęściej wykorzystywane są ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV) w obrębie trzech grup, różniących się proporcją i rozmieszczeniem metastabilnej fazy tetragonalnej (metastabilna  $t$ -ZrO<sub>2</sub>): dwufazowa — częściowo stabilizowany tlenek cyrkonu (IV) (ang. *partially stabilized zirconia*, PSZ), jednofazowa — tetragonalny polikrystaliczny tlenek cyrkonu (IV) (ang. *tetragonal zirconia polycrystals*, TZP), a także ceramika dyspersyjna (ang. *dispersed zirconia ceramics*, DZC) [3, 4].

Ceramika na bazie tlenku cyrkonu (IV) dwufazowa — częściowo stabilizowany tlenek cyrkonu (IV) (PSZ) — składa się głównie z matrycy w postaci fazy regularnej ( $c$ -ZrO<sub>2</sub>), z precypitatami (wtrąceniami) dyspersyjnymi fazy tetragonalnej ( $t$ -ZrO<sub>2</sub>). Zawarta w niej metastabilna faza tetragonalna (metastabilna  $t$ -ZrO<sub>2</sub>) jest stabilizowana przez kationy magnezowe lub wapniowe [3, 4].

Ceramika jednofazowa — tetragonalny polikrystaliczny tlenek cyrkonu (IV) (TZP) — jest to ceramika z tlenkiem cyrkonu (IV) składająca się tylko z fazy tetragonalnej ( $t$ -ZrO<sub>2</sub>), gdzie krystalizacja metastabilnej formy tetragonalnej w temperaturze po-

kojowej są stabilizowane tlenkami ceru lub itru ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ). Komercyjne metody wytwarzania pożądanych proporcji poszczególnych faz obejmują także precyzyjną obróbkę termiczną, z odpowiednimi reżimami temperaturowymi, mającymi zapobiec spontanicznej przemianie fazy tetragonalnej w jednoskośną podczas ochładzania do temperatury pokojowej. Podczas prac rozwojowych nad ceramiką na bazie tlenku cyrkonu (IV) typu TZP dążono do osiągnięcia odpowiedniej gęstości ceramiki, przy rozsądnie długim czasie synteryzacji. Dlatego w celu wstępnego zagęszczenia struktury bez wzrostu średnicy pojedynczych krystalitów wprowadzono technikę izostatycznego sprasowania na ciepło (ang. *hot isostatic pressing*, HIPing) [3, 4].

Ceramika rozproszona (DZC) obejmuje głównie materiały ceramiczne na bazie aluminy (ceramiki na bazie  $Al_2O_3$ ) wzmacnianej tlenkiem cyrkonu (IV) (czyli  $Al_2O_3$  wzmacnianej  $ZrO_2$ ) (ang. *zirconia toughened alumina*, ZTA) [3, 4].

## Ceramika na bazie tlenku cyrkonu (IV) w medycynie

Pierwsze zastosowanie tlenku cyrkonu (IV) jako materiału implantacyjnego na potrzeby ortopedii datuje się na rok 1969 [8]. Zaproponowano, aby tlenek cyrkonu (IV) został wykorzystany, w zastępstwie tytanu i aluminy (ceramiki na bazie  $Al_2O_3$ ), jako materiał do wytworzenia sztucznej głowy stawu biodrowego. Piconi i wsp. oraz Manicone i wsp. donoszą, iż nie zaobserwowano żadnych niekorzystnych reakcji po umieszczeniu tlenku cyrkonu (IV) w kości udowej małpy [2, 8]. Później badano odpowiedź tkanki kostnej, mięśniowej i podskórnej na tlenek cyrkonu (IV), nie odnotowując żadnej negatywnej reakcji [9–11]. Następnie badania *in vitro* miały dać informacje na temat odpowiedzi komórkowej na tlenek cyrkonu (IV). Prace naukowe potwierdziły, iż tlenek cyrkonu (IV) nie jest toksyczny [12–14]. Silva i wsp. oraz Covacci i wsp. badali mutagenność tlenku cyrkonu (IV), po czym doszli do wniosku, że tlenek cyrkonu (IV) nie powoduje mutacji w obrębie genomu komórkowego [15, 16]. Okazało się, iż tlenek cyrkonu (IV) powoduje mniejszą odpowiedź zapalną i resorpcję kości niż tytan  $Ti6Al4V$  i wysokiej gęstości polietylen (ang. *high density polyethylene*, HDP) [17]. Stwierdzono również mniejszy stan zapalny błony śluzowej wokół tlenku cyrkonu (IV) niż wokół tytanu, co potwierdzają badania dotyczące odpowiedzi tkanek przyzębia wokół implantologicznych „czapeczek gojących” [18].

## **Zastosowanie materiału ceramicznego na bazie tlenku cyrkonu (IV) w stomatologii**

W ciągu ostatnich kilku dekad ceramika bazująca na tlenku cyrkonu (IV) zyskuje na popularności w stomatologii, szczególnie w wykonawstwie protez stałych. Jest to związane z wysoką biokompatybilnością tego materiału, jego właściwościami mechanicznymi, estetyką, a także z rozwojem nowych technologii CAD/CAM, umożliwiających wytworzenie pełnoceramicznych koron i mostów o bardzo wysokiej precyzji wykonania, z doskonałym dopasowaniem brzeżnym [19–21]. W stomatologii materiał ten jest więc wykorzystywany głównie do sporządzenia podbudowy do koron i mostów pełnoceramicznych, suprastruktury implantów (czyli nadbudowy protetycznej implantów, np.: łącznik ceramiczny, przykręcana korona protetyczna), wkładów koronowo-korzeniowych oraz zamków ortodontycznych [22–25]. Obserwuje się mniejszą kolonizację bakteryjną na powierzchni elementów zbudowanych z tlenku cyrkonu (IV) niż na produktach tytanowych, co może mieć istotne znaczenie przy wyborze materiału na łączniki implantologiczne. Mniejsza kolonizacja bakterii na powierzchni materiału może mieć związek z mniejszą odpowiedzią zapalną organizmu [26, 27].

## **Tlenek cyrkonu (IV) w protetyce stomatologicznej**

W stomatologii do rekonstrukcji zniszczonych i utraconych tkanek zębów wykorzystywane są różne materiały. Jednak do tej pory nie opracowano idealnego materiału protetycznego i technik spełniających wszystkie oczekiwania zarówno lekarza, jak i pacjenta. Wydaje się, że taki materiał przede wszystkim musi mieć odpowiednią wytrzymałość i trwałość, być biozgodny oraz spełniać wymagania estetyczne, naśladując naturalne tkanki zęba. Dotychczas standardem w protetyce protez stałych były uzupełnienia metalowo-ceramiczne, czyli o budowie dwuwarstwowej. Wewnętrzny rdzeń korony, nadający wytrzymałość konstrukcji, wykonany jest z metalu, np. stopu złota czy chromo-kobaltowego. Zewnętrzna powłoka korony, decydująca o walorach estetycznych, wykonana jest z ceramiki skaleniowej, spiekanej na metalowej podbudowie w wysokich temperaturach. Wieloletnie obserwacje potwierdziły, że tego typu konstrukcje mają zadowalające właściwości. Fakt ten ugruntował pozycję koron metalowo-ceramicznych jako pewnego rozwiązania leczniczego [28–34]. Jednak ich wadą jest widoczny nieestetyczny brzeg ko-

rony — metalowe pobrzeże korony może dawać sinoszare przebarwienie sąsiadującego dziąsła z powodu prześwitywania metalu przez dziąsło. Dodatkowo, wraz z upływem czasu, metal koroduje, a jony przenikają do tkanek dziąsła, powodując powstanie na nim siniego przebarwienia, określanego mianem tatuazu dziąsłowego. Ciemny kolor dziąsła wokół zęba pokrytego koroną metalowo-porcelanową jest także efektem braku przenikania światła przez metal korony, tzw. *umbrella effect* (efekt cienia); efekt ten nie dotyczy naturalnego zęba, który przewodzi światło w głąb tkanek, podobnie jak światłowod, i daje podświetlenie dziąsła od wewnątrz [35–37].

Potrzeba poszukiwania doskonalszych rozwiązań pod względem estetycznym doprowadziła do wprowadzenia do praktyki klinicznej koron pełnoceramicznych. W 1903 roku Charles Land, dentysta z Michigan, jako pierwszy zastosował tego typu rozwiązanie — *jacket crown*, czyli litą koronę ceramiczną [38]. Pierwsze korony ceramiczne były wykonywane z ceramiki skaleniowej, estetycznej, jednak o bardzo ograniczonej wytrzymałości, przez co uzupełnienia tego typu dość łatwo ulegały uszkodzeniom. Od tamtego czasu nastąpił rozwój w kierunku zwiększenia parametrów wytrzymałościowych i technik wykonywania koron bez metalowego rdzenia. Współcześnie w praktyce stomatologicznej wykorzystywane są materiały ceramiczne spełniające wysokie wymagania estetyczne, mające odpowiednią trwałość i szczelność w środowisku jamy ustnej, w którym korony protetyczne są narażone na działanie dużych sił okluzyjnych [39–56]. Nad trwałością konstrukcji ceramicznych nadal trwają dyskusje w kontekście estetyki i wystarczającej wytrzymałości w zależności od lokalizacji rekonstruowanego zęba. Na podstawie dostępnej literatury można wywnioskować, że istnieją tendencje do bezpieczniejszego wykorzystania koron ceramicznych na bazie tlenku cyrkonu (IV) w odcinku przednim uzębienia, gdzie występują mniejsze siły okluzyjne (poniżej 300 N), a istotne znaczenie mają walory estetyczne. Natomiast w odcinku bocznym uzębienia, gdzie działają większe siły okluzyjne (847 N), aktualnie zalecane jest zachowanie ostrożności w stosowaniu protetycznych koron i mostów ceramicznych [57–70]. Na podstawie badania cykli zmęczeniowych Studart i wsp. obliczyli prognozy dla bezawaryjnego funkcjonowania mostów cyrkonowych powyżej 20 lat [71, 72].

Obecnie ceramiki dentystyczne można podzielić m.in. ze względu na skład chemiczny i budowę strukturalną na:

- ceramiki z dużym udziałem fazy szklanej. Są to tradycyjne ceramiki dentystyczne o mikrostrukturze wielofazowej: skaleniowa, wzmacniana leucytem, wzmacniana dwukrzemianem litu;

- ceramiki tlenkowe: ceramikę na bazie tlenku glinu oraz ceramikę na bazie tlenku cyrkonu (IV). Materiały te charakteryzują się czysto krystaliczną mikrostrukturą oraz wysoką wytrzymałością.

Stosowane obecnie w stomatologii ceramiki można również uszeregować w zależności od technologii wykorzystywanej do ich przetwarzania. Oto taki podział (uwzględniający chronologię):

- ceramika konwencjonalna (skaleniowa, proszek/płyn),
- ceramika odlewana,
- ceramika tłoczona,
- ceramika infiltrowana,
- ceramika dedykowana dla systemów CAD/CAM (błoczki do frezowania) [45, 73, 74].

Ten podział ceramik dokonany ze względu na wykorzystaną technologię pozwala dostrzec związki między wprowadzeniem do stomatologii technologii CAD/CAM i stosowaniem ceramik na bazie tlenku cyrkonu (IV). W stomatologii w systemach CAD/CAM wykorzystuje się trzy różne rodzaje ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV):

- częściowo stabilizowany tlenek cyrkonu (IV) (PSZ), stabilizowany najczęściej domieszką MgO (Mg-PSZ) w stężeniu mniejszym od wymaganej dla całkowitej stabilizacji fazy  $c\text{-ZrO}_2$ . Ceramika typu PSZ składa się z kompleksu dwóch faz: depozytów fazy tetragonalnej ( $t\text{-ZrO}_2$ ) w matrycy z fazy regularnej ( $c\text{-ZrO}_2$ ). Przykładem jest Denzir-M (Dentronic AB);
- polikrystaliczną ceramikę jednofazową  $t\text{-ZrO}_2$  (TZP), stabilizowaną  $\text{Y}_2\text{O}_3$  w niewielkiej ilości (3% mol) (Y-TZP), która może zawierać do 98% fazy tetragonalnej  $t\text{-ZrO}_2$ . Przykłady to: DC Zirkon (DCS Precident), Cercon (Dentsply), Lava (3M ESPE), In-Ceram YZ (Vita Zahnfabrik);
- ceramikę dyspersyjną (DZC), wykorzystującą rozproszenie cząstek tlenku cyrkonu (IV) w matrycy z innej substancji, np. In-Ceram Zirconia (Vita Zahnfabrik), która jest kompozytem ceramiki szklanej (30%) z ceramiką polikrystaliczną (70%). W obrębie części krystalicznej objętościowa proporcja tlenku glinu do tlenku cyrkonu (IV) kształtuje się na poziomie 70:30 ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$ ) [4].

Stosowane w protetyce i implantoprotetyce materiały ceramiczne są biozgodne, jednak poszczególne generacje ceramik różnią się wytrzymałością. Ceramika feldszpatowa (skaleniowa) wykazuje najlepsze parametry estetyczne, z wysoką przeziernością i możliwością naśladowania właściwości optycznych, naturalnego hydroksyapatytu szklawa i zębiny (barwę, nasycenie koloru, efekt typu halo, mamelonów, opalescencji i fluore-



scencji). Jednakże ceramika ta cechuje się zarazem najslabszymi parametrami wytrzymałościowymi. Równocześnie z wprowadzaniem na rynek kolejnych generacji ceramik, mających cechować się zwiększoną wytrzymałością, można zaobserwować pogorszenie parametrów estetycznych, związane głównie z mniejszą przeziernością materiału [75–77]. Dla lepszego zobrazowania szeregu wytrzymałości (MPa) stosowanych w protetyce stomatologicznej ceramik w **tabeli 2** zaprezentowano konkretne przykłady [45, 78, 79].

**Tabela 2.** Szereg wytrzymałości ceramik stosowanych w protetyce stomatologicznej [78, 79]

Wytrzymałość na zginanie (MPa)	Typ ceramiki	Nazwa handlowa
106	ceramika szklana leucytowa	IPS-Empress
306	ceramika dwukrzemowo litowa	IPS-Empress 2
440	ceramika glinowa infiltrowana szkłem	In-Ceram Alumina dry-pressed
476	ceramika glinowa wzmacniana tlenkiem cyrkonu (IV) infiltrowana szkłem	In-Ceram Zirconia dry-pressed
840	ceramika na bazie tlenku cyrkonu (IV)	DC-Zirkon

W szeregu tym ceramiki tlenkowe (na bazie tlenku glinu i tlenku cyrkonu (IV)) cechują się największą wytrzymałością, jednocześnie są najbardziej opakerowe, czyli walory estetyczne są najmniej zadowalające [78–86]. Wytrzymałość tlenku cyrkonu (IV), stosunkowo duża w porównaniu do wytrzymałości pozostałych dostępnych ceramik, przyczyniła się do znacznej popularności tego materiału w zastosowaniach stomatologicznych, ponieważ zapewnia ona długoczasowy sukces kliniczny. Oprócz pojedynczych koron wykonywane są również większe konstrukcje, jak mosty protetyczne [87, 88]. Duże trudności sprawiała obróbka materiału, jednak wraz z zaadaptowaniem do stomatologii technologii CAD/CAM nastąpił w protetyce dynamiczny rozwój zastosowania ceramik na bazie tlenku cyrkonu (IV) [89, 90]. Rozwój technologii umożliwił powtarzalne i przewidywalne wykonywanie bardzo szczelnych koron i mostów protetycznych [91–94]. Są także doniesienia o tym, że w porównaniu do pozostałych ceramik stosowanych w stomatologii tlenek cyrkonu (IV) ma mniej uszkadzający wpływ na przeciwstawne uzębienie [95, 96]. Negatywne obserwacje związane z aplikacją tlenku cyrkonu (IV) w protetyce stomatologicznej dotyczą problemów z licowaniem ceramiką feldszpatową (skaleniową) struktur wykonanych z tlenku cyrkonu (IV) — pojawiają się odpryski i dochodzi do delaminacji feldszpatowej ceramiki licującej. Dla zmniejszenia skali problemu i poprawy łączenia pomiędzy ceramikami na bazie tlenku cyrkonu (IV) z ceramiką licującą zale-

cane jest przed licowaniem kondycjonowanie powierzchni tlenku cyrkonu (IV) poprzez piaskowanie oraz zastosowanie chemicznych systemów łączących — linerów (bondy do ceramiki). W procesie licowania bardzo ważne jest również odpowiednie dobranie współczynników rozszerzalności termicznej ceramiki, tak aby współczynnik dla ceramiki budującej rdzeń był o  $0,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  większy od współczynnika ceramiki licującej [97].

Wraz z rozwojem implantologii stomatologicznej dokonał się kolejny etap ewolucji zastosowań tlenku cyrkonu (IV), ponieważ zaczęto go wykorzystywać do wykonywania łączników implantologicznych oraz wszczepów śródkostnych [98–103]. W implantoprotetyce materiałem na łączniki protetyczne mającym ugruntowaną pozycję jest tytan ze względu na biogodność, wytrzymałość oraz brak korozji [104]. Jednak, podobnie jak w przypadku koron metalowo-ceramicznych na zębach naturalnych, także tutaj zarówno metalowoszary kolor tytanu, jak i brak transmisji światła w głąb tkanek stwarzają defekt estetyczny ostatecznej rekonstrukcji protetycznej [35, 105]. Problem ten ma istotne znaczenie u pacjentów z cienkim fenotypem dziąsłowym [106]. Z tych powodów wprowadzono bardziej estetyczne łączniki ceramiczne, najpierw z ceramiki na bazie dwukrzemianu litu, ceramiki korundowych (alumina), a następnie bardziej wytrzymałych łączników ceramicznych na bazie tlenku cyrkonu (IV). Częstym przypadkiem rehabilitacji utraconego uzębienia wykorzystującym techniki implantoprotetyczne jest uzupełnienie braku pojedynczego zęba w odcinku przednim. Taka sytuacja kliniczna stanowi wyzwanie estetyczne, bowiem wymaga integracji tzw. estetyki różowej, czyli tkanek miękkich, z estetyką białą, czyli odtwarzanymi zębami. Zastosowanie mają indywidualne cyrkonowe łączniki hybrydowe o właściwościach mechanicznych tlenku cyrkonu (IV) i jego walorach estetycznych, niezależnie od typu implantu [107–113]. W zbudowanym z tlenku cyrkonu (IV) łączniku hybrydowym umieszczono element poprawiający wytrzymałość łącznika — całkowicie zminiaturyzowaną stopkę tytanową określaną jako *titanium base* (rycina 6c, d) [114–116]. Technologia CAD/CAM daje możliwości, by w przewidywalny sposób projektować i w precyzyjny sposób wytwarzać także indywidualne łączniki implantoprotetyczne. W stomatologii w skład systemu CAD/CAM wchodzi: skaner (przenosi trójwymiarową informację kliniczną do komputera), komputer wraz ze specjalistycznym oprogramowaniem (do projektowania struktur) oraz komputerowo sterowana, w pełni zautomatyzowana frezarka (do wycinania zaprojektowanych struktur z wybranego materiału, np. tlenku cyrkonu (IV)).

Obecnie na rynku istnieje wiele programów służących do projektowania i wytwarzania bardzo dokładnych hybrydowych łączników indywidualnych, np.: ExoCAD, Strau-

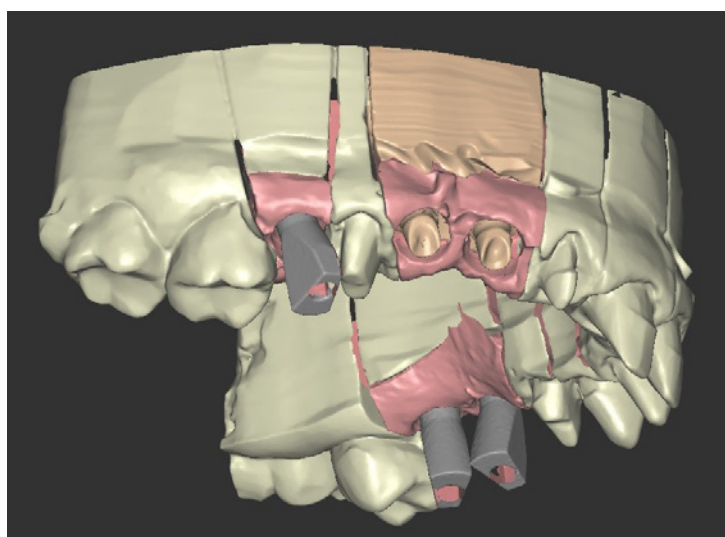
man Cares, 3 Shape Abutment Designer, Degudent Cercon Art/Compartis. Pierwszym programem umożliwiającym zaprojektowanie i wytworzenie łącznika indywidualnego był Atlantis VAD, jednak w tym systemie istnieje możliwość zaprojektowania jedynie łączników całkowicie cyrkonowych lub tytanowych [117–120]. Główną zaletą łącznika indywidualnego jest progresywna zmiana kształtu z okrągłego na poziomie platformy implantu do przekroju anatomicznego korony zastępowanego zęba na poziomie brzegu korony protetycznej. W części przezśluzówkowej łącznik indywidualny zapewnia idealne podparcie tkanek miękkich. Jednocześnie wysoka biogodność tlenku cyrkonu (IV) umożliwia bezpośrednie przyleganie komórek tkanki łącznej i nabłonka.

Współcześnie terapia z wykorzystaniem implantów stomatologicznych jest z powodzeniem szeroko stosowana. Jednak coraz częściej zwraca się uwagę na fakt, że długoczasowy sukces implantologiczny nie zależy jedynie od procesu osteointegracji implantu z kością. Zależy również od uszczelnienia bariery biologicznej zapobiegającej wnikaniu bakterii po ścianie łącznika implantologicznego z jamy ustnej do kości, przez tkankę łączną i nabłonkową dziąsła. Jakość uszczelnienia wpływa na możliwość zapobiegania penetracji bakterii przez wytworzoną barierę i w konsekwencji na ograniczenie stanów zapalnych oraz zaniku kości okołowszczepowej [121, 122]. Powyższe cechy nie mają ceramiki wzmocnionej dwukrzemianem litu, leucytem czy klasyczne ceramiki skaleniowe. Obserwacje te znajdują potwierdzenie w badaniach naukowych skupiających się na modyfikacji łączników implantologicznych wykonanych z tlenku cyrkonu (IV) i tytanu, której celem jest polepszenie adhezji i proliferacji fibroblastów na powierzchni tych materiałów [123–127]. Właściwości osteointegracji tlenku cyrkonu (IV), które są zbliżone do właściwości tytanu, oraz nowoczesna technologia CAD/CAM, w połączeniu z prześwietleniami tomografii komputerowej wiązki stożkowej (ang. *cone beam computer tomography*, CBCT), pozwoliły na wytworzenie indywidualnych implantów z tlenku cyrkonu (IV) w wybranych sytuacjach klinicznych [128].

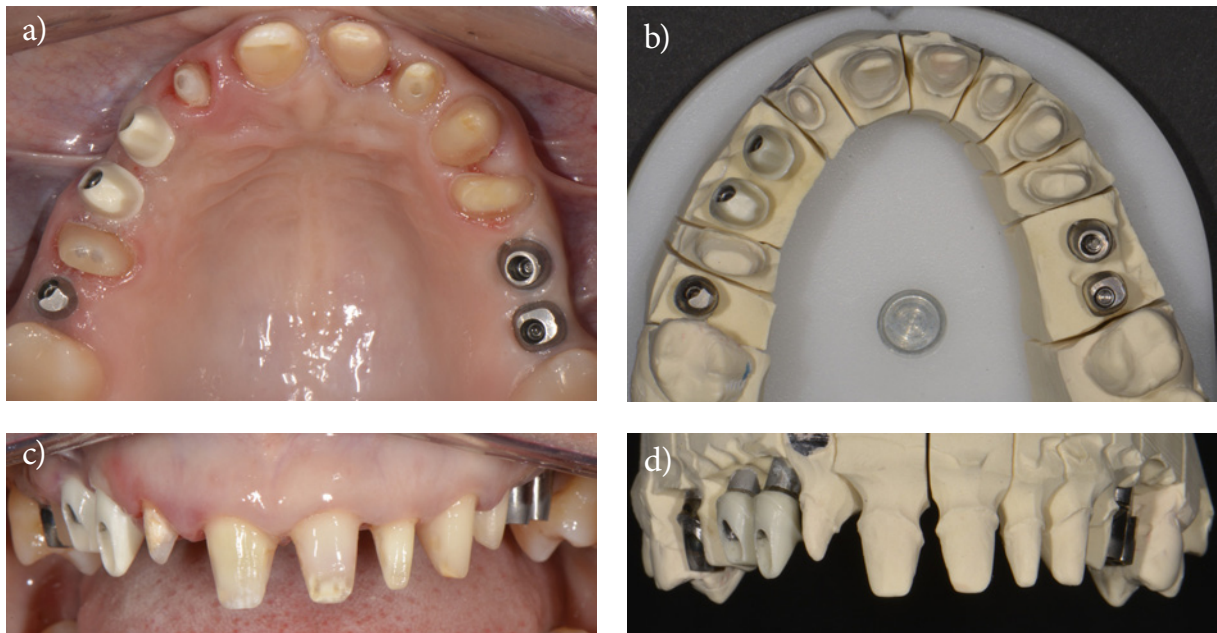
Podsumowując, można wymienić w sposób chronologiczny kolejne formy zastosowania tlenku cyrkonu (IV) w protetyce i implantoprotetyce. Jako pierwsze dzięki technologii CAD/CAM wykonywane były korony i mosty protetyczne na zębach naturalnych. Następnie wraz z rozwojem implantoprotetyki wprowadzono korony i mosty z tlenku cyrkonu (IV) na tytanowych łącznikach implantologicznych. Kolejnym etapem było zastosowanie indywidualnych łączników z tlenku cyrkonu (IV), łączników hybrydowych oraz koron ceramicznych przykręcanych bezpośrednio do implantów. Najnowszy trend to wykorzystanie ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV) jako materiału na standardo-

we implanty zębowe (najczęściej o okrągłym przekroju) oraz indywidualne, naśladujące kształtem naturalne korzenie zębowe, implanty ceramiczne (przy tworzeniu których wykorzystuje się jako wzorzec prześwietlenie CBCT naturalnego korzenia zębowego).

Niezbędne etapy leczenia protetycznego i implantoprotetycznego z wykorzystaniem ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV) zostały zaprezentowane poniżej na przykładzie wybranego przypadku klinicznego. Leczenie protetyczne i implantoprotetyczne z wykorzystaniem ceramiki bazującej na tlenku cyrkonu (IV) wymaga, inaczej niż w przypadku ugruntowanych metod leczenia protetycznego, wdrożenia technologii CAD/CAM. W praktyce oznacza to wymóg wprowadzenia danych dotyczących konkretnej sytuacji klinicznej, uzyskanych na wybranym etapie, do specjalistycznego oprogramowania. W tym celu niezbędny jest skan uzębienia (np. gipsowego modelu roboczego) pacjenta. Sytuacja jest nieco bardziej skomplikowana w przypadku dodatkowego leczenia implantologicznego. Wtedy, dokonując skanowania modelu roboczego, należy do analogów implantów zamontować specjalne znaczniki (skan-markery). Skan-markery są to określone kształty przestrzenne, np. graniastosłup o podstawie trapezu, o ściśle określonych wymiarach, zapamiętanych w bazie danych oprogramowania skanera. Porównanie rzeczywistych wymiarów skan-markera z wymiarami otrzymanymi po zeskanowaniu pozwala skorygować w oprogramowaniu błędy wpisane w proces skanowania. Kiedy proces ten dobiega końca, na monitorze komputera wyświetlony zostaje zdigitalizowany model roboczy sytuacji klinicznej (**ryciny 3, 4**).



**Rycina 3.** Przykład zeskanowanego modelu uzębienia pacjenta wraz ze skan-markerami zamontowanymi do replik technicznych implantów w pozycji 16, 25, 26 oraz ti-base'ów (baza dla łączników hybrydowych) przymocowanych do replik technicznych implantów w pozycji 14 i 13. Fotografia ze zbiorów autora

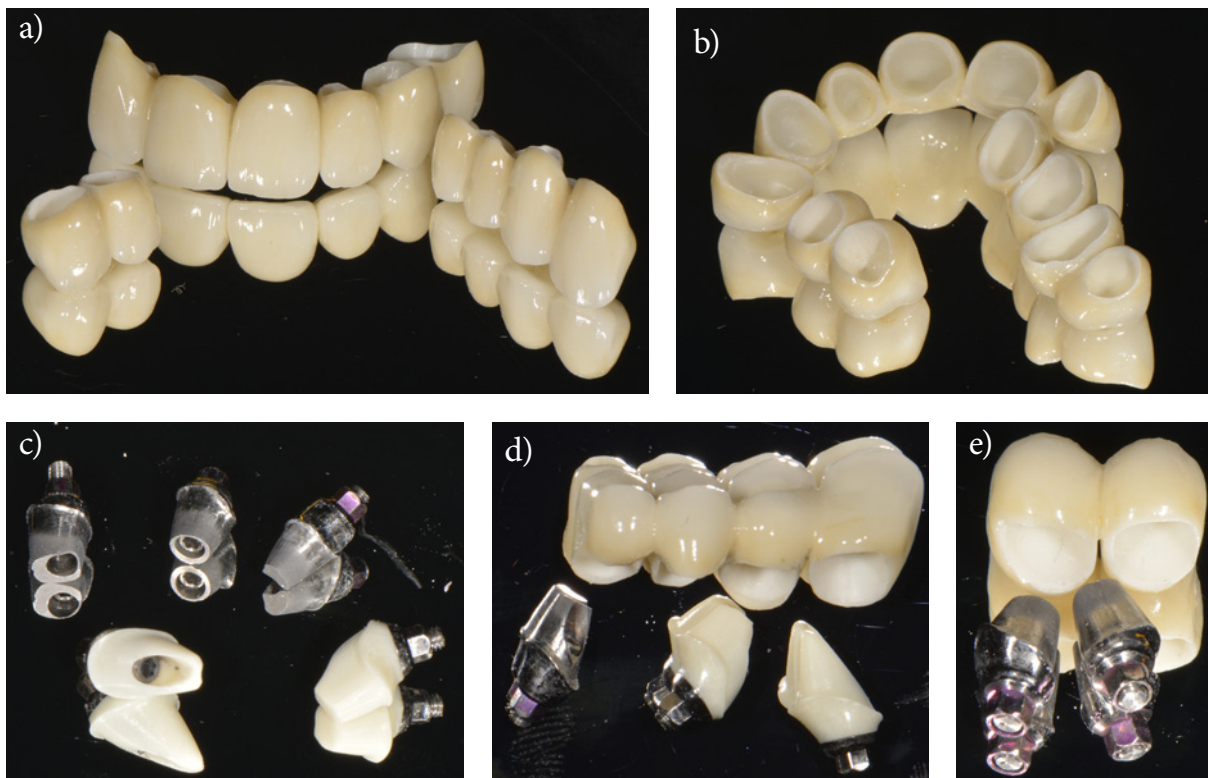


**Rycina 4.** Opracowane pod korony protetyczne zęby filarowe oraz łączniki implantologiczne zamontowane do odpowiadających implantów: a) widok okluzyjny klinicznie; b) widok okluzyjny na odelach gipsowych; c) widok frontowy klinicznie; d) widok frontowy na modelach gipsowych. Fotografie ze zbiorów autora

Kolejnym etapem wytwarzania koron w technologii CAD/CAM jest projektowanie przyszłych struktur protetycznych za pomocą oprogramowania komputerowego. W przypadku leczenia implantologicznego z wykorzystaniem łączników indywidualnych dostępne jest rozwiązanie, w którym cały łącznik implantoprotetyczny jest wycięty z jednego typu materiału, np. tytanu albo tlenku cyrkonu (IV). Alternatywną opcją, ważną, jeśli chodzi o aspekt estetyczny, jest zastosowanie tytanowo-cyrkonowych łączników hybrydowych. W tej sytuacji do gotowego elementu tytanowego, tzw. ti-base'u, czyli całkowicie zminiaturyzowanej części tytanowej będącej jedynie bazą łączącą z implantem, modelowana jest część z tlenku cyrkonu (IV). Oba elementy są następnie łączone w jedną całość za pomocą specjalnych cementów (**rycina 5c, d**).

Na **rycynie 4** zaprezentowano przypadek pacjenta z oszlifowanymi zębami filarowymi oraz łącznikami implantologicznymi. Natomiast **rycina 5** przedstawia kompletną pracę protetyczną: korony protetyczne zblokowane, utworzone na bazie ceramiki tlenku cyrkonu (IV), licowane porcelaną skaleniową (16i-15-14i-13i, 12-11-21-22-23-24, 25i-26i) wraz z łącznikami implantologicznymi (16, 14, 13, 25, 26).

Po wykonaniu łączników implantologicznych i sprawdzeniu spasowania klinicznego są one traktowane jako gotowe filary protetyczne na równi z naturalnymi filarami. Dalsza



**Rycina 5.** Widok kompletnej pracy protetycznej: korony protetyczne zblokowane, wykonane z tlenku cyrkonu (IV), licowane porcelaną skaleniową 16i-15-14i-13i, 12-11-21-22-23-24, 25i-26i wraz z łącznikami implantologicznymi 16, 14, 13, 25, 26: a) widok frontowy zblokowanych koron protetycznych; b) widok zblokowanych koron protetycznych od wewnątrz; c) łączniki indywidualne tytanowe 16, 25, 26 oraz indywidualne hybrydowe tytanowo-cyrkonowe 14, 13; d) most cyrkonowo-porcelanowy 16i-15-14i-13i z odpowiadającymi łącznikami implantologicznymi; e) korony zblokowane 25i-26i z odpowiadającymi łącznikami implantologicznymi. Fotografie ze zbiorów autora

procedura polega na ponownym zeskanowaniu modelu roboczego, tym razem z gotowymi łącznikami implantoprotetycznymi zamontowanymi do replik implantów w modelu gipsowym. Potem następuje etap projektowania struktur z tlenku cyrkonu (IV) pod korony protetyczne.

Po wyfrezowaniu i skontrolowaniu struktur pod korony protetyczne ceramista przygotowujący korony licowane napala na rdzeń z tlenku cyrkonu (IV) warstwy ceramiki skaleniowej, naśladującej cechy optyczne naturalnego zęba. Dzięki takiej dwuwarstwowej budowie otrzymany produkt nie tylko ma cechy wytrzymałej podbudowy (tlenek cyrkonu (IV)), ale także charakteryzuje się wysokiej klasy estetyką uzyskaną w wyniku licowania (ceramika skaleniowa) (**rycina 5**). Ostateczny efekt dopasowania pod kątem technicznym, funkcjonalnym i estetycznym jest oceniany bezpośrednio w ustach pacjenta.

Pierwotnie tlenek cyrkonu (IV) był produkowany w postaci kredowobiałej, opakowanej ceramiki. Obecnie parametry estetyczne ceramiki bazujących na tlenku cyrkonu (IV) mogą być modyfikowane, tak aby korona protetyczna bądź łącznik implantologiczny mogły wiernie naśladować naturalne tkanki zęba. Dla uzyskania bardziej przeziernych struktur wprowadzono tlenek cyrkonu (IV) z drobniejszym ziarnem, np. Lava Plus (3M ESPE), Cercon HT (Degudent), Prettau (Zirkonzahn). Dodatkowo, aby uzyskać barwę i fluorescencję zbliżone do tych, którymi charakteryzują się naturalne tkanki zęba, po wycięciu struktur, przed ostatecznym procesem synteryzacji, wykorzystuje się specjalne pigmenty w technice barwienia [129–133]. W celu wyeliminowania problemu odpryskiwania ceramiki licującej od rdzenia korony protetycznej z tlenku cyrkonu (IV) wykonywane są korony monolityczne pełnokonturowe z tlenku cyrkonu (IV). Aby jednocześnie sprostać oczekiwaniom estetycznym, produkowane są jeszcze nowocześniejsze bloczki do frezowania w systemie CAD/CAM z ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV). Bloczki te cechują się przygotowaną fabrycznie gradacją warstwową barw i przezierności naśladującej rozkład kolorów występujący w warstwach szkliwa i zębiny naturalnego uzębienia (tzw. *multilayer zirconia blocks*, np. KATANA™ Zirconia UTML/STML, Kuraray Noritake Dental) [134].

Dzięki temu istnieje możliwość wykonania monolitycznej korony z tlenku cyrkonu (IV), wiernie naśladującej naturalne tkanki zęba, bez dodatkowego licowania ceramiką feldszpatową. Tym samym można zredukować obróbkę mechaniczną wyfrezowanej korony, zmniejszając inicjację degradacji niskotemperaturowej materiału. Możliwość bardzo dobrego wypolerowania tlenku cyrkonu (IV) po korektach okluzyjnych zmniejsza ryzyko nadmiernego ścierania przeciwstawnych zębów w okluzji [135, 136].

W trakcie licznych procedur laboratoryjnych i klinicznych przy wykonywaniu koron protetycznych, mostów bądź łączników implantologicznych mogą być konieczne modyfikacje kształtu poprzez skrawanie frezem bądź wiertłem diamentowym. Wspomniane modyfikacje mechaniczne mogą naruszać mikrostrukturę tlenku cyrkonu (IV). Problem ten wydał się interesujący z praktycznego punktu widzenia i został zbadany w ramach prac wykonanych na potrzeby prezentowanej dysertacji.

Kolejnym etapem jest napalanie porcelany licującej cyrkonowy rdzeń, co oznacza wypalanie ceramiki w specjalistycznych cyklach termicznych z precyzyjnym przestrzeganiem reżimów temperaturowych. Przed osadzeniem gotowych koron niezbędne jest kondycjonowanie powierzchni tlenku cyrkonu (IV) dla lepszego połączenia z cemen-tem mocującym, np.: kondycjonowanie mechaniczne (piaskowanie), trybochemiczne

(silikatyżacja i silanizacja), chemiczne (wytrawianie kwasami — Zircos E oraz nowszy ZES firmy Eunjin Chemical Co; silanizacja, systemy wiążące zawierające adhezyjny monomer fosforanowy — dwuwodorofosforan 10-metakryloilo-oksydecylu). Wszystkie te procesy mogą powodować różnego typu zanieczyszczenia. Wpływ powyższych czynników fizycznych i chemicznych na właściwości tlenku cyrkonu (IV) ciągle jest badany [137–148].



### 3. Cel pracy

Celem pracy jest ocena wpływu obróbki mechanicznej ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV) na mikrostrukturę badanego materiału. Aby osiągnąć ten cel, postanowiono:

- ocenić skład ilościowy pierwiastków w ceramikach na bazie tlenku cyrkonu (IV), korzystając z fluorescencji RTG;
- ocenić za pomocą dyfrakcji promieniowania X (XRD) wpływ nacisku wiertła, prędkości obrotowej wiertła, rodzaju nasypu diamentowego oraz chłodzenia wodą na przemianę fazową tlenku cyrkonu (IV);
- zmierzyć za pomocą termografii generowane podczas skrawania ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV) temperatury i zbadać ich wpływ na mikrostrukturalne przemiany fazowe;
- korzystając z mikroskopii skaningowej i mikroskopii sił atomowych (SEM i AFM), ocenić wpływ skrawania wiertłem na mikrostrukturę tlenku cyrkonu (IV);
- przeanalizować wpływ powyższych czynników na wytrzymałość mechaniczną elementów protetycznych wykonanych z ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV).

## 4. Materiał i metody

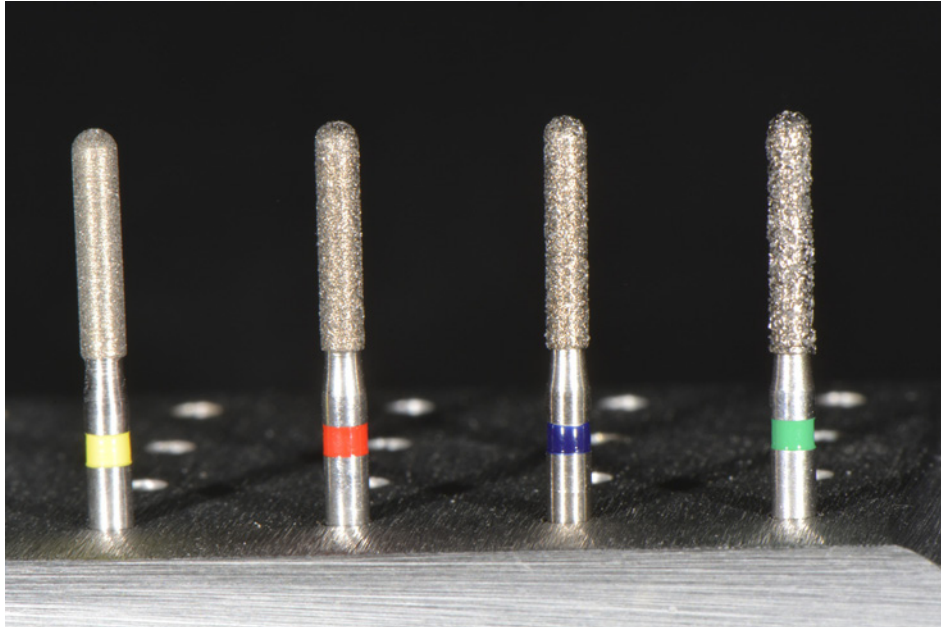
### Model badawczy do oceny obróbki skrawania

Na potrzeby pierwszej serii badań przygotowano 35 prostokątnych próbek ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV). Wyściowy bloczek fabrycznie przygotowanego tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus (3M ESPE) pocięto wstępnie diamentową piłą tarczową. Cięcia było przeprowadzone na bloczkach w fazie *green body*, tzn. wstępnie sprasowanego tlenku cyrkonu (IV). Następnie przeprowadzono polerowanie do pożądaných wymiarów próbek  $37 \times 15 \times 3,6$  mm. Tak przygotowane próbki poddano procesowi synteryzacji w piecu do wypalania ceramiki dentystycznej (Lava Furnace, 3M ESPE), zgodnie z zaleceniami producenta dla synteryzacji ceramiki. W efekcie uzyskano płytki ceramiki cyrkonowej o wymiarach w przybliżeniu  $29 \times 12 \times 3$  mm (czyli nastąpił około 20-procentowy skurcz objętościowy materiału).

Próbki poddano procesom obróbki skrawania wiertłem diamentowym o różnej ziarnistości nasypu diamentowego (881/016, Drux GmbH, Germany) (**rycina 6**) na kątnicy przyspieszającej 1:5 (Ti-Max M95, NSK). Proces ten miał symulować warunki kliniczne, w jakich odbywają się korekty przez szlifowanie ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV).

W celu wykazania podobieństwa warunków modelu badawczego z warunkami, w jakich przeprowadzana jest procedura kliniczna, oraz dla osiągnięcia powtarzalnych warunków eksperymentu badawczego należało zaprojektować i zbudować stanowisko badawcze. Stanowisko pozwoliło regulować wybrane zmienne parametry eksperymentu oraz umożliwiło dokonywanie pomiaru kamerą termowizyjną w trakcie skrawania badanej próbki wiertłem. Musiała istnieć możliwość montażu stanowiska przy wykorzystaniu urządzeń stosowanych w gabinecie stomatologicznym: kątnicę przyspieszającą 1:5 (S-Max M95L, NSK, Japan) zamontowano na mikrosilnik (Ti-Max M40, NSK, Japan) będący standardowym wyposażeniem fotela stomatologicznego. Kolejnym kluczowym wymogiem stanowiska było zapewnienie realizacji precyzyjnego ruchu posuwisto-zwrotnego badanej próbki i jednocześnie stałego docisku wiertła do próbki. Projekt

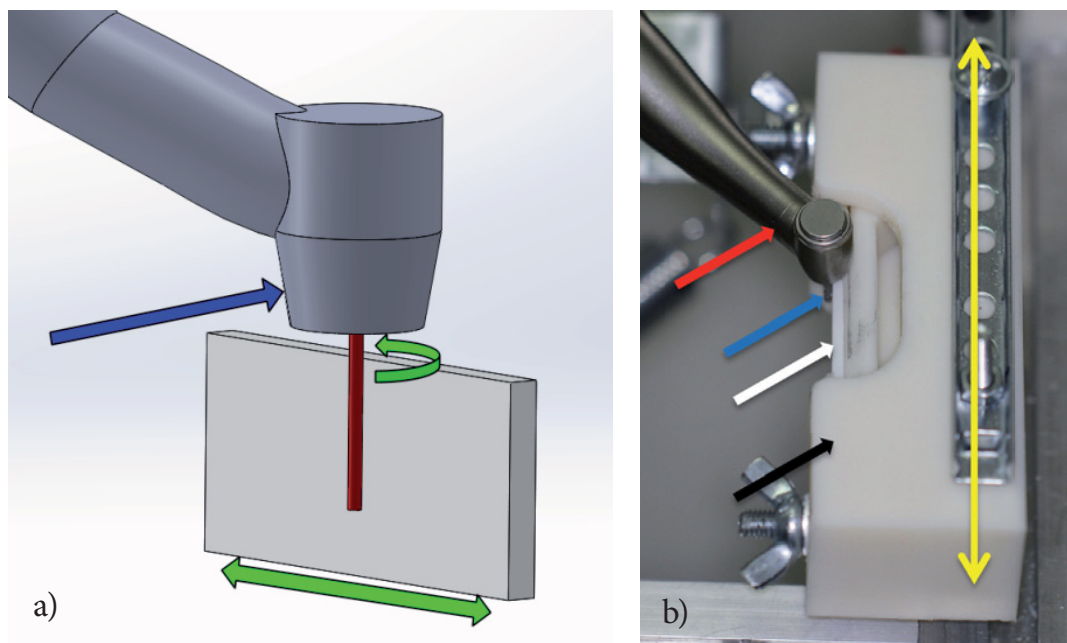
stanowiska został wykonany z uwzględnieniem wszystkich powyższych założeń, a do budowy wykorzystano elementy przygotowane w technologii rapid prototyping (drukarka 3D) (ryciny 7, 8) [149]. Stanowisko zamontowano do unitu stomatologicznego XO w Centrum Stomatologii Candeo w Poznaniu.



**Rycina 6.** Wiertła diamentowe (881/016, DruX) o różnym nasypie diamentowym; od lewej: K0 = 15  $\mu\text{m}$ , K1 = 30  $\mu\text{m}$ , K2 = 50  $\mu\text{m}$ , K4 = 135  $\mu\text{m}$



**Rycina 7.** Stanowisko badawcze. Na pierwszym planie widać kamerę termowizyjną (oznaczona strzałką niebieską), na drugim — statyw z układem skrawającym (oznaczone strzałką czerwoną). W układzie skrawającym widoczne jest wiertło przylegające do próbki tlenku cyrkonu (IV). Wiertło zostało zamontowane do unieruchomionej w statywie kątnicy przyspieszającej 1:5



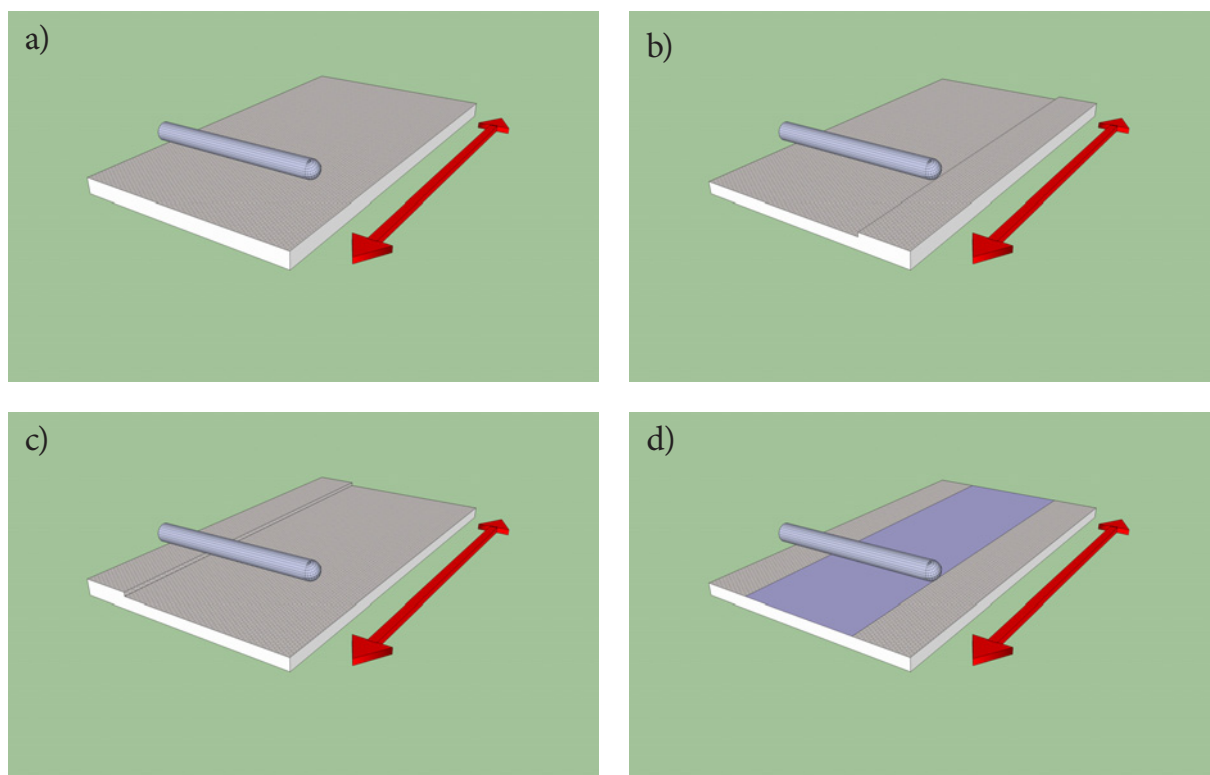
**Rycina 8.** a) Schemat przedstawiający kinematykę próbki na stanowisku badawczym. Strzałka niebieska pokazuje kierunek docisku kątnicy z wiertłem do próbki. Strzałka zielona prosta dwustronna pokazuje kierunek ruchu posuwisto-zwrotnego próbki na części ruchomej statywu. Strzałka zielona okólnikowa pokazuje kierunek ruchu obrotowego wiertła skrawającego — wiertło jest symbolizowane brązowym prostokątem. b) Część stanowiska badawczego z widocznym statywem (strzałka czarna) dla badanych próbek tlenku cyrkonu (IV) (strzałka biała), z przystawionym wiertłem (strzałka niebieska) na kątnicy przyspieszającej 1:5 (strzałka czerwona). Statyw został zamontowany na szynie zapewniającej ruch posuwisto-zwrotny (kierunek ruchu jest symbolizowany żółtą strzałką dwustronną)

Podczas eksperymentów przeprowadzonych w procesie skrawania wiertłem zmiennymi parametrami były: ziarnistość nasypu diamentowego (135  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$ ), siła docisku wiertła do próbki (4,5 N oraz 9 N), prędkość obrotowa wiertła (40 000 obr./min oraz 200 000 obr./min) (*ang. rates per minute, rpm*), chłodzenie w płaszczu wodnym wbudowanym w końcówkę przyspieszającą lub brak chłodzenia (**tabela 3**). Do każdej próby zastosowano nowe wiertło, stałym parametrem był równy czas, który wynosił 300 s, oraz prędkość liniowa uchwytu próbki (ruch posuwisto-zwrotny). Schemat prezentujący kolejność procesu skrawania przedstawiono na **rycynie 9**. Dobór czasu pomiaru wynika z różnego zakresu czasowego obróbki klinicznej. Obróbka koron i mostów protetycznych nie wymaga długiego czasu, natomiast czas potrzebny do korekty łączników cyrkonowych jest wydłużony i może sięgać około 300 s.

Siła docisku kątnicy przyspieszającej z wiertłem do próbki tlenku cyrkonu (IV) została specjalnie dobrana na podstawie prób klinicznych. Miernikiem siły AFG 100 Mecmesin określono standardową siłę nacisku wywieranego z ręki lekarza. Siła nacisku

**Tabela 3.** Parametry pierwszego i drugiego eksperymentu

Zmienne parametry badania	Eksperyment I	Eksperyment II
Producent	Lava Plus (3M ESPE)	Cercon Base (Degudent) AZ-03HT (Smedent)
Ziarnistość nasypu diamentowego wiertła [ $\mu\text{m}$ ]	135 50 30 15	135 50 30 15
Siła docisku wiertła do próbki [N]	4,5 9	1 2
Czas skrawania [s]	300	30
Prędkość wiertła [krpm]	40 200	40 200
Chłodzenie w płaszczu wodnym	obecne brak	obecne brak



**Rycina 9.** Proces skrawania tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus wiertłem diamentowym, pierwszy etap badania; czerwona strzałka przedstawia ruch posuwisto-zwrotny próbki tlenku cyrkonu (IV): a) wiertło skrawa około 75% szerokości powierzchni próbki; b) próbka tlenku cyrkonu (IV) z uwidocznionym zagłębieniem wiertła w materiale próbki; c) obrót próbki tlenku cyrkonu (IV) w statywie stanowiska skrawającego o 180°; d) wyrównanie pozostałego obszaru skrawania próbki tlenku cyrkonu (IV) do płaszczyzny, zaznaczony skrawany równomiernie centralny obszar próbki tlenku cyrkonu (IV). Skrawanie przeprowadzono na tej samej powierzchni z dwóch stron w celu wyeliminowania ewentualnych niedokładności geometrycznych powierzchni kolejnych skrawanych próbek tlenku cyrkonu (IV). Szacunkowo średnia grubość skrawania wynosiła 100  $\mu\text{m}$

została zbadana na głowicy kątnicy skrawającej. Pomiar siły nacisku symulował warunki występujące podczas delikatnego skrawania wiertłem. Średnia z wyników pomiaru siły nacisku została wyznaczona na poziomie 4,5 N. Agresywne skrawanie określono jako dwukrotność nacisku podstawowego (9 N). Ustalone siły docisku zostały wprowadzone do układu sprężyny dociskającej. Przed każdą przeprowadzoną próbą skrawania próbki kontrolowano siłę docisku powyższym miernikiem siły, na głowicy kątnicy przyspieszającej.

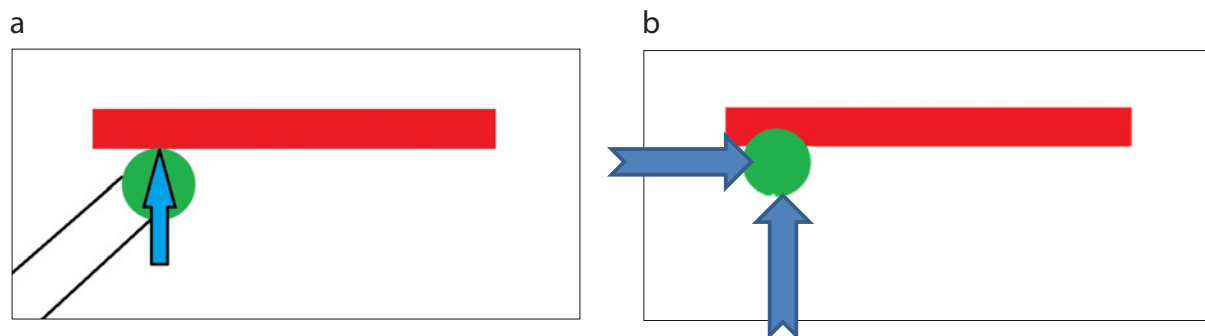
W drugiej serii badań rozszerzono zestaw analizowanych materiałów, aby zweryfikować wpływ pochodzenia użytego tlenku cyrkonu (IV) na wyniki obecnych badań. Badanie zostało poszerzone o materiały dostarczane przez innych producentów ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV) przeznaczonej dla stomatologii: Degudent oraz Smedent. W wypracowanym schemacie, opisanym powyżej, przygotowano kolejnych 35 próbek każdego materiału. W efekcie uzyskano próbki o wymiarach w przybliżeniu  $23 \times 5,5 \times 3$  mm. Próbki celowo miały nieco mniejszy wymiar, tak aby cała szerokość tlenku cyrkonu (IV) pokrywała się z nasypem diamentowym używanego wiertła, umożliwiając jednorodne skrawanie całej powierzchni badanej próbki. Wraz ze zmianą wielkości próbki dokonano modyfikacji stanowiska, co pozwoliło przeprowadzić eksperyment z mniejszą próbką ceramiki. W efekcie tych zmian powstała różnica powierzchni próbki w stosunku do powierzchni pracującej wiertła diamentowego oraz uzyskano dodatkowe usztywnienie układu skrawania. W pierwszej serii, w której pracowano z materiałem Lava Plus, do próbki szerokości 12 mm przylegało wiertło na całej długości nasypu diamentowego, czyli 8 mm — zatem długość kontaktu wiertło–próbka wynosiła 8 mm. Natomiast w drugiej serii badań, do których wykorzystano materiały Cercon Base i AZ-03HT, szerokości próbki wynosiła 5,5 mm — oznacza to 5,5 mm długości kontaktu wiertło–próbka. Czyli w drugiej serii badań długość kontaktu wynosiła mniej, a dokładnie 68,75% wartości z pierwszej serii badań, co mogło mieć wpływ na podniesienie temperatury procesu skrawania.

W zmienionym układzie zastosowanie siły 4,5 N oraz czasu 300 s okazało się z uwagi na nową geometrię próbki niemożliwe, gdyż takie próby powodowały stopienie spoiwa nasypu diamentowego wiertła, co wymagało korekty siły nacisku i czasu skrawania. Parametry zostały dobrane empirycznie, podczas kolejnych prób. Celem było znalezienie takiego nacisku zmierzonego na kątnicy, aby przy nacisku określonym jako bazowy (delikatne skrawanie) oraz jego dwukrotności (agresywne skrawanie) nie doszło do przegrzania skrawającego wiertła diamentowego lub próbki z tlenku cyrkonu (IV). W po-

przedniej części badania były to wartości 4,5 N i 9 N. W efekcie podjętych prób użyta siła nacisku mierzona miernikiem zamontowanym do głowicy kątnicy skrawającej została określona na poziomie odpowiednio 1 N i 2 N, zaś czas skrawania wynosił 30 sekund (tabela 3).

Wyjaśnienia tak dużej różnicy w ustalonych empirycznie sile docisku wiertła i czasie skrawania między serią pierwszą i drugą eksperymentu upatruje się w zmniejszeniu powierzchni kontaktu wiertło–tlenek cyrkonu (IV) o 31,25%, co oznacza względne zwiększenie nacisku w stosunku do jednostki powierzchni. Drugim czynnikiem mogącym wpływać na powstałe różnice w generowanych temperaturach może być zmniejszenie objętości próbki z 1044 mm<sup>3</sup> do 379,5 mm<sup>3</sup>, czyli o 63,65%, co przy przewodności cieplnej tlenku cyrkonu (IV) rzędu 2 W/mK mogło zmienić rozpraszanie generowanego ciepła w próbce. Kolejnym elementem może być sinusoidalnie zmienny ruch posuwisto-zwrotny próbki z tlenku cyrkonu (IV), skutkiem czego obserwowany jest niejednorodny czas ekspozycji próbki na obróbkę skrawaniem. W przypadku ruchu posuwisto-zwrotnego najszybsza prędkość jest osiągana w środkowym momencie ruchu próbki, natomiast w skrajnych wychyleniach dochodzi do wyhamowania i zmiany kierunku ruchu próbki, kiedy to prędkość jest najwolniejsza. Podczas wyhamowania i zmiany kierunku może dochodzić do znacznie większego zagłębienia wiertła w powierzchnię próbki (rycina 10). Przy odpowiednio dużej sile zadanej na stanowisku może dojść do nadmiernego zagłębienia narzędzia i tym samym do zmiany układu sił i generowanych temperatur. Fakt ten ma większe znaczenie w drugiej serii badań, gdzie obserwuje się mniejszą powierzchnię kontaktu próbka–wiertło.

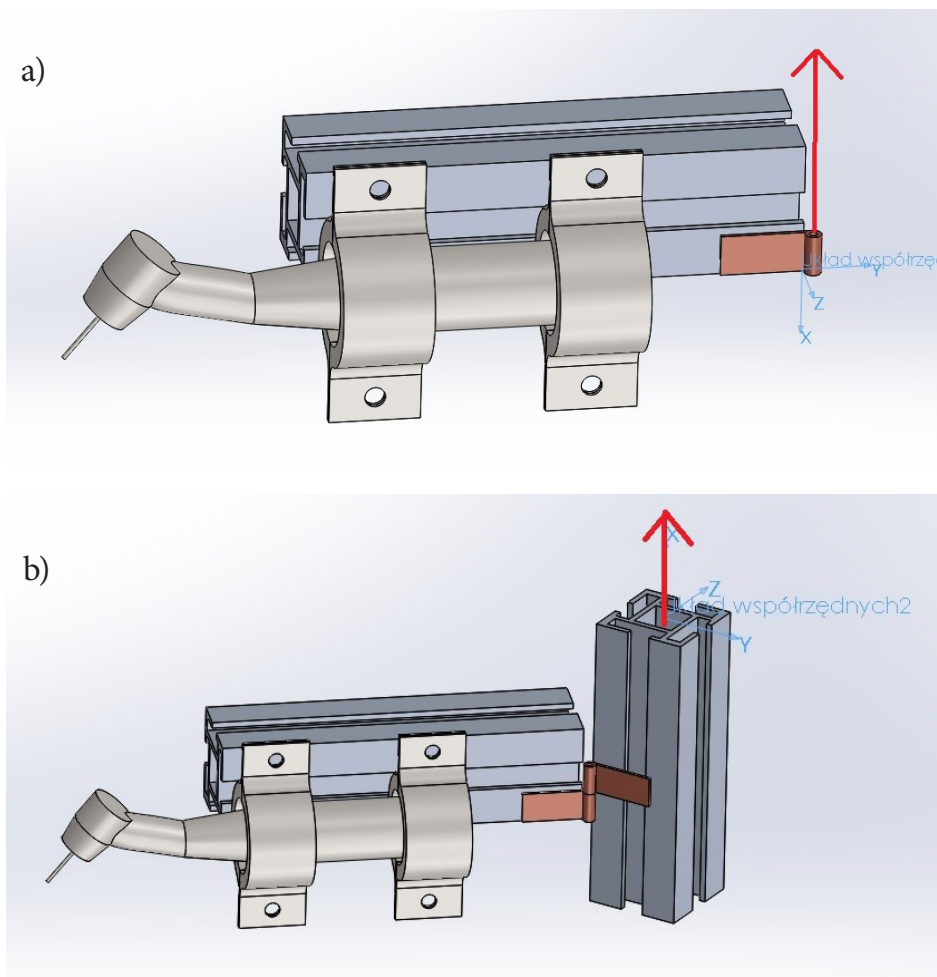
Dodatkowo dla oceny wpływu zmiany układu kinematycznego dokonano w programie SolidWorks obliczeń masy i momentu bezwładności ramienia statywu, na którym montowana była kątnica przyspieszająca z wiertłem skrawającym. W pierwszym



**Rycina 10.** Wpływ ruchu posuwisto-zwrotnego próbki tlenku cyrkonu (IV) na zagłębienie się wiertła w powierzchnię skrawanego materiału: a) układ idealny; b) układ rzeczywisty

wariacie stopień swobody pozwalający na docisk wiertła do próbki uzyskiwany był poprzez połączenia sworzniowe (zawias) — oś  $x$  na **rycinie 11a**, natomiast w wariacie drugim — poprzez połączenia systemowe (grzybek systemu łączenia profili aluminiowych) — oś  $x$  na **rycinie 11b**. Różnice masy rzędu 20% i momentu bezwładności oszacowane na 55% mogą mieć wpływ na dynamikę badanego procesu (drżania) (**tabela 4**).

Jeśli chodzi o stanowisko, statycznie nie ma możliwości, aby zmiana momentu bezwładności ramienia miała wpływ na wartość siły, z jaką działa wiertło na próbkę, ponieważ wartość ta była każdorazowo mierzona przy samej próbce.

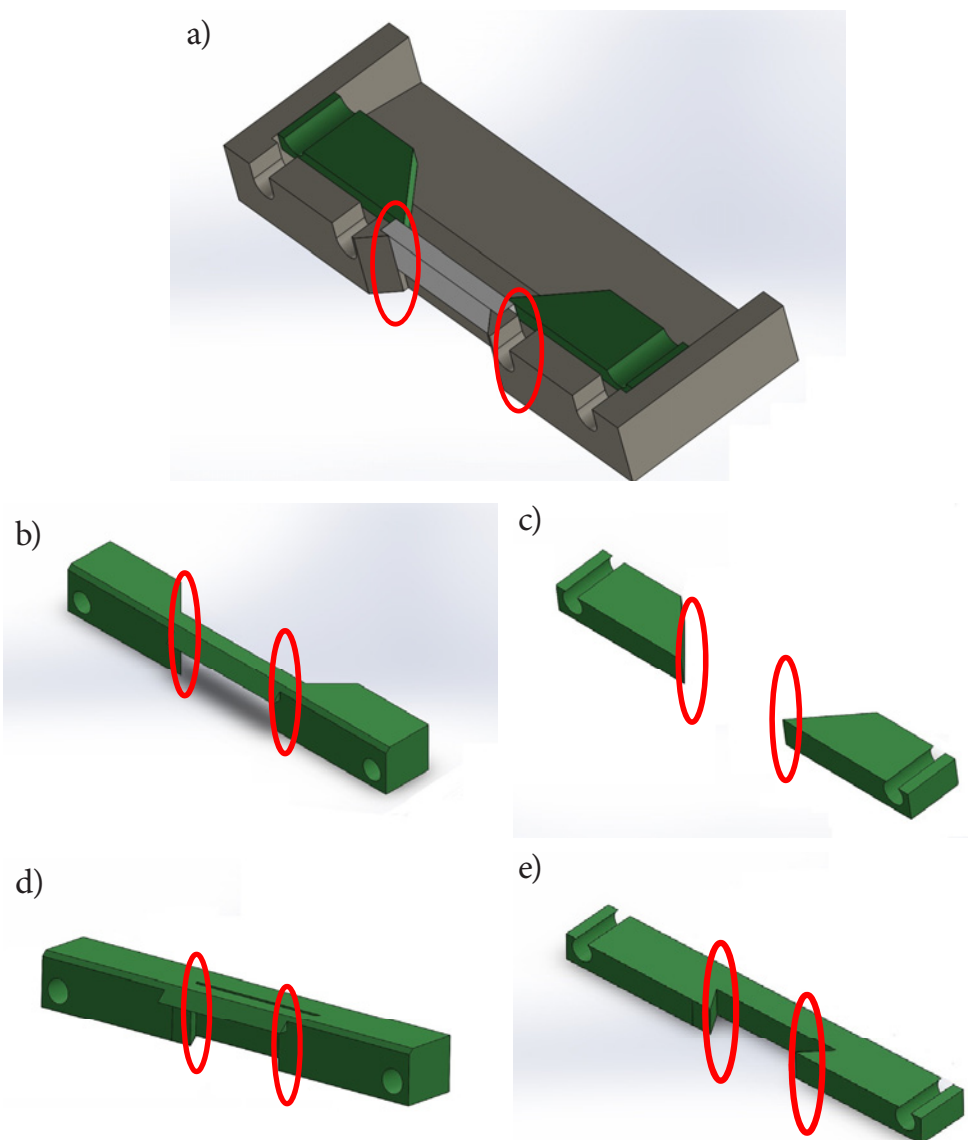


**Rycina 11.** Schemat wykorzystany do obliczeń masy i momentu bezwładności dla oceny wpływu zmiany układu kinematycznego ramienia statywu, na którym montowana była kątnica przyspieszająca z wiertłem skrawającym: a) wariant pierwszy: w układzie stopień swobody pozwalający na docisk wiertła do próbki uzyskiwany jest poprzez połączenie sworzniowe (zawias) — oś  $x$  oznaczona czerwoną strzałką w układzie współrzędnych  $xyz$ ; b) wariant drugi: w układzie stopień swobody pozwalający na docisk wiertła do próbki uzyskiwany jest poprzez połączenie systemowe (grzybek systemu łączenia profili aluminiowych) — oś  $x$  oznaczona czerwoną strzałką w układzie współrzędnych  $xyz$



**Tabela 4.** Porównanie parametrów odczytanych z modelu złożeniowego SolidWorks

Parametr	Wariant 1	Wariant 2	Różnica	Różnica [%]
Masa [g]	509	611	102	20
Moment główny bezwładności układu roboczego względem jego osi obrotu $I_{xx}$ [ $g \times mm^2$ ]	4278783,74	6630266,03	2351482,29	55



**Rycina 12.** Przekrój przez uchwyt stanowiska badawczego dla próbki z tlenku cyrkonu (IV). Element dociskający został przedstawiony w kolorze zielonym, a krawędzie bezpośrednio odpowiadające za docisk do badanej próbki zakreślono czerwonymi elipsami: a) przekrój przez kompletny uchwyt stanowiska dla próbki tlenku cyrkonu (IV) w wersji pierwszej; bazę uchwytu oznaczono kolorem szarym, element dociskający — kolorem zielonym, a badaną próbkę — kolorem białym; b) element dociskający w wersji pierwszej oraz c) jego przekrój; krawędzie bezpośrednio odpowiadające za docisk do badanej próbki zakreślono czerwonymi elipsami; d) element dociskający w wersji drugiej oraz e) jego przekrój; krawędzie bezpośrednio odpowiadające za docisk do badanej próbki zakreślono czerwonymi elipsami

Ponieważ modyfikacji uległ także element stanowiska odpowiadający za bezpośrednie utrzymanie pomniejszonej próbki tlenku cyrkonu (IV), dokonano analizy wpływu tego czynnika na wyniki badań. Element odpowiadający za docisk badanej próbki oraz jednoznaczne pozycjonowanie próbki w całym urządzeniu badawczym szczegółowo przedstawiono na **rycinie 12**. Zmiana pomiędzy pierwszym i drugim eksperymentem polegała na dopasowaniu uchwytu do wielkości badanej próbki. Ponieważ elementami dociskającymi próbki były te same krawędzie uchwytu, stwierdza się, że modyfikacja zacisku nie może mieć istotnego wpływu na rezultaty pomiarów. Oceniając wpływ sprężystości materiału, z jakiego został wykonany docisk (Stratasys ABSplus) z jego modułem Younga 2,0–2,6 GPa w stosunku do modułu Younga próbki z tlenku cyrkonu (IV) rzędu 210 GPa, można stwierdzić, że próbki są prawie stukrotnie sztywniejsze, a więc wpływ sztywności elementu dociskowego jest najprawdopodobniej pomijalny w uzyskanych wynikach.

Zmiana wielkości próbki ceramicznej i przebudowa stanowiska zdecydowały o istotnych różnicach w wynikach przeprowadzonych eksperymentów i dlatego nie można porównywać statystycznie pomiarów badania pierwszego z drugim. Z tego powodu wyniki zostały poddane analizie osobno i ujęte jako badanie pierwsze, w którym wykorzystano tlenek cyrkonu (IV) Lava Plus, oraz badanie drugie, w którym analizie poddano próbki Cercon Base i AZ-03HT. Pomimo braku możliwości porównania statystycznego nadal można obserwować podobne zależności dla przeprowadzonych eksperymentów.

## **Badanie próbek materiałów ceramicznych na bazie tlenku cyrkonu (IV) przy użyciu fluorescencji rentgenowskiej**

Badanie składu próbek za pomocą metody spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej (XRF) zostało przeprowadzone w Przemysłowym Instytucie Maszyn Rolniczych w Poznaniu. Badanie spektrometryczne przeprowadzono w celu wykazania rzeczywistego składu pierwiastkowego badanych próbek tlenku cyrkonu (IV), pochodzących od trzech różnych producentów, spektrometrem fluorescencji rentgenowskiej Eagle III (Roentgenanalytik Messtechnik GmbH), który wykorzystywany jest do identyfikacji pierwiastków od sodu do uranu. Jest to metoda nieniszcząca i umożliwia badanie próbek z metali (bez pierwiastków lekkich, np. C, B), tworzyw sztucznych, proszków, cieczy. Analizę przeprowadzono w próżni, stosując promieniowanie rentgenowskie uzyskane z lampy rentgenowskiej pracującej przy napięciu 30 kV i natężeniu 200  $\mu$ A.

## Badanie termograficzne

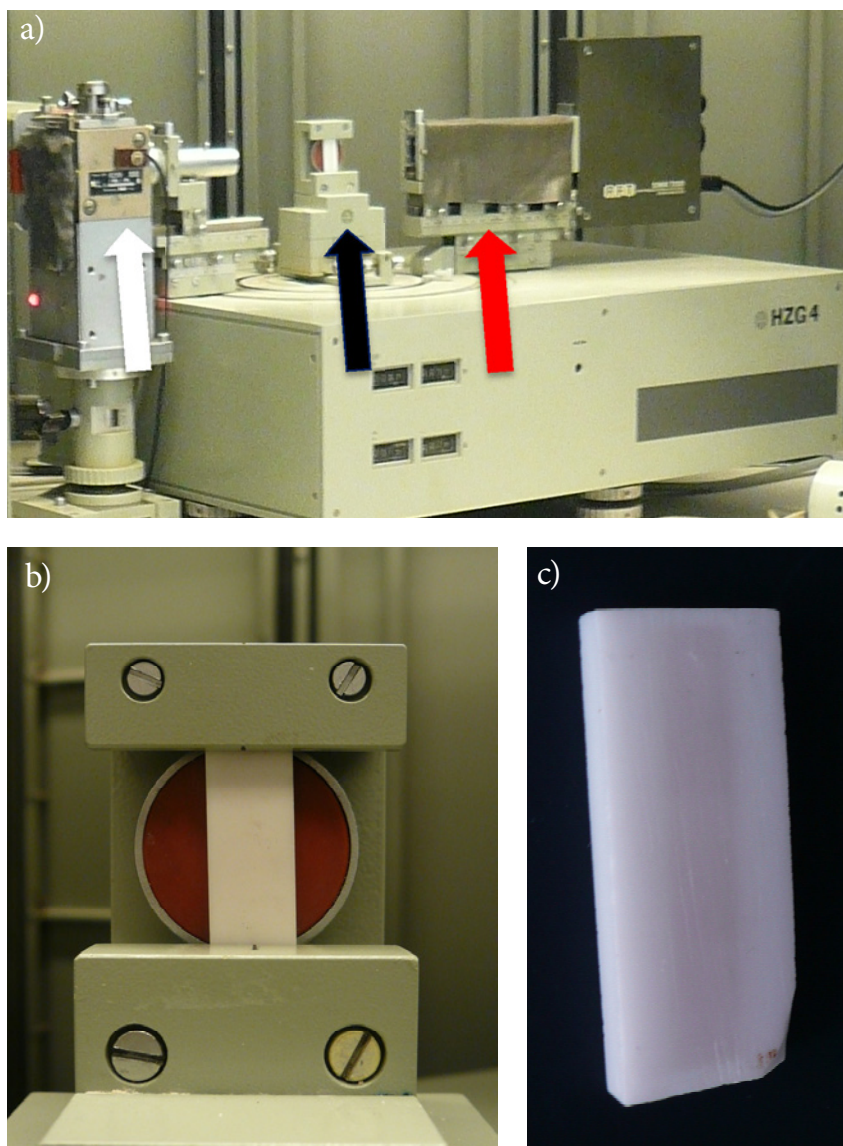
Pomiar termowizyjny został przeprowadzony we współpracy z Przemysłowym Instytutem Maszyn Rolniczych w Poznaniu. Badanie wykonano kamerą termowizyjną Flir SC 620 wyposażoną w niechłodzony detektor mikrobolometryczny o rozdzielczości  $640 \times 480$  pikseli, czułości temperaturowej (NEDT)  $< 40$  mK oraz w obiektyw 38 mm z polem widzenia  $24^\circ \times 18^\circ$  (ang. *field of view*, FOV). Sekwencje termogramów zarejestrowano z częstotliwością 30 Hz. Pomiar przeprowadzono w zakresie temperaturowym  $0\text{--}500^\circ\text{C}$  oraz w zakresie widmowym  $7,5\text{--}13$   $\mu\text{m}$ . Zarejestrowane obrazy termiczne dotyczą całego procesu obróbki rejestrowanego od strony frontowej próbki. Nie są jednoznaczne z pomiarem temperatury wiertła, temperatury chłodziwa bądź temperatury w punkcie styku narzędzia z obrabianą próbką. Wartości temperatury obliczono dla próbek Y-TZP. Wszystkie sekwencje termograficzne zostały zarejestrowane w jednakowych warunkach. Wynik pomiaru temperatury został skorygowany w oparciu o dane literaturowe oraz uzupełniające pomiary m.in. emisyjności [150–152]. Współczynnik emisyjności Y-TZP oszacowano na 0,95, współczynnik transmisyjności przyjęto 0. W korekcji uwzględniono odległość obiektu 0,4 m, temperaturę powietrza  $22,3^\circ\text{C}$ , temperaturę tła  $27,7^\circ\text{C}$  oraz wilgotność względną 50%. Proces obróbki rejestrowany był pod kątem ok.  $10^\circ$ . Niepewność pomiaru temperatury próbek Y-TZP oszacowano na  $\pm 2$  K (**tabela 5**) [153].

**Tabela 5.** Wybrane parametry pomiaru termowizyjnego

Zakres spektrum	7,5–13 $\mu\text{m}$
Zakres temperatur	0–500 $^\circ\text{C}$
NEDT	$< 40$ mK
Pole widzenia obiektywu	$24^\circ \times 18^\circ$
Częstotliwość obrazowania	30 Hz
Emisyjność badanego materiału	0,95
Odległość kamery od stanowiska	0,4 m
Temperatura powietrza	$22,3^\circ\text{C}$
Temperatura tła	$27,7^\circ\text{C}$
Dokładność	$\pm 2^\circ\text{K}$

## Badanie dyfraktometryczne

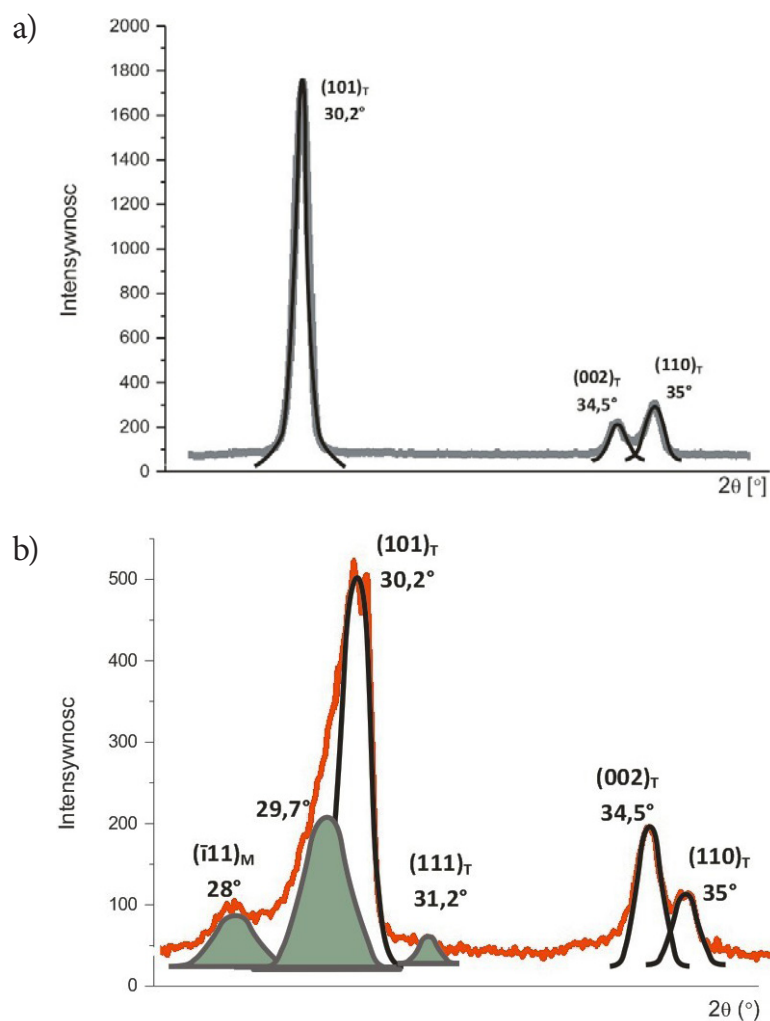
Badania dyfraktometryczne zostały przeprowadzone na Wydziale Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Zakładzie Fizyki Makromolekularnej. Pomia-



**Rycina 13.** Dyfraktometr proszkowy wykorzystany w badaniach: a) widok na lampę rentgenowską po lewej stronie (strzałka biała), uchwyt z próbką z tlenku cyrkonu (IV) (strzałka czarna) oraz detektor po prawej stronie goniometru (strzałka czerwona); b) zbliżenie na próbkę Lava Plus umieszczoną w statywie dyfraktometru; c) widok próbki zerowej z tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus po badaniu XRD

ry dyfraktometryczne przeprowadzono z wykorzystaniem zmodyfikowanego systemu dyfraktometrycznego, na który składają się sterowany elektronicznie goniostat HZG-4 oraz generator wysokiego napięcia TUR M62 (30 mA, 34 kV) (**rycina 13**). Badania zostały przeprowadzone przy użyciu promieniowania rentgenowskiego o długości fali  $\lambda = 0,154178$  nm ( $\text{CuK}_\alpha$ ). Promieniowanie x było monochromatyzowane z użyciem filtru niklowego. Otrzymane wyniki zarejestrowano w zakresie kąta  $2\theta$ :  $20\text{--}40^\circ$ , szybkość skanowania wynosiła  $0,24^\circ/\text{min}$ . Zakres kątowy pomiaru został określony na podstawie

badań wstępnych oraz danych z literatury [125, 154–157]. W badaniach powtarzającymi się maksimami dyfrakcyjnymi na wykresie na poziomie  $2\theta$  były:  $28^\circ$ ,  $29,7^\circ$ ,  $30,2^\circ$ ,  $34,5^\circ$  i  $35^\circ$ . Dla potrzeb analizy konieczne było dopasowanie profili dyfrakcyjnych za pomocą funkcji Gaussa/Pearsona w oprogramowaniu PeakFIT (version 4.12, Gambit) (**wykres 1**). Otrzymane wartości bezwzględne obszaru dla poszczególnych maksimów dyfrakcyjnych ( $2\theta = 28^\circ$ ,  $29,7^\circ$ ,  $30,2^\circ$ ,  $34,5^\circ$  i  $35^\circ$ ) zostały przeliczone na wartości procentowe i znormalizowane do 100%. Analiza zmian procentowych została odniesiona do próbki referencyjnej, która nie została poddana próbie skrawania wiertłem [158, 159].



**Wykres 1.** Przykładowy zestaw danych dyfrakcyjnych wraz z dopasowaniem: a) dla próbki referencyjnej Lava Plus, źródłowy wykres maksimów dyfrakcyjnych, przedstawiony szarą linią, dostosowany za pomocą funkcji Gaussa (czarne linie), z przypisanymi maksimami dyfrakcyjnymi do konkretnych płaszczyzn sieciowych (hkl): faza tetragonalna  $(101)_T$   $2\theta = 30,2^\circ$ ,  $(002)_T$   $2\theta = 34,5^\circ$  i  $(110)_T$   $2\theta = 35^\circ$ ; b) przykład dyfraktogramu dla próbki z silną degradacją fazy tetragonalnej, dopasowanej za pomocą funkcji Gaussa oraz Pearsona. Szczyty intensywności refleksów Bragga oznaczające fazę nietetragonalną ( $2\theta = 28^\circ$ ,  $29,7^\circ$ ,  $31,2^\circ$ ) wypełniono kolorem szarym. Szczyty intensywności z zachowaną fazą tetragonalną  $(101)_T$   $2\theta = 30,2^\circ$ ,  $(002)_T$   $2\theta = 34,5^\circ$  i  $(110)_T$   $2\theta = 35^\circ$  oznaczono czarną linią z białym wypełnieniem

## Analiza statystyczna

W celu analizy zbiorczej i korelacji uzyskanych danych z dyfraktometrii przeprowadzono analizę statystyczną za pomocą programu Statistica (version 12, StatSoft). W pierwszej kolejności sprawdzono zgodności danych z rozkładem normalnym, stosując test Shapiro-Wilka. Na podstawie zastosowanego testu wartość  $p$  wynosiła poniżej 0,05, co oznacza brak zgodności z rozkładem normalnym. Dlatego dalsze porównania zostały przeprowadzone za pomocą testów nieparametrycznych. Ponieważ porównywano więcej niż dwie grupy, porównanie przeprowadzono w dwóch etapach. Wynik testu Kruskala-Wallisa określa, czy istnieje różnica między grupami. W drugim etapie testami post hoc, w tym wypadku testem Dunna, porównano, między którymi grupami ta różnica istnieje. Test Kruskala-Wallisa jest odpowiednikiem analizy wariancji, w przypadku gdy nie ma spełnionych założeń (choćby brak normalności danych).

## Obliczenia wolumetryczne frakcji tetragonalnej

Do obliczeń zawartości poszczególnych faz zastosowano metodę zaproponowaną przez Garviego i Nicholsona [125, 156], w rekomendowanym zakresie kątowym  $2\Theta$  od  $28^\circ$  do  $32^\circ$ . Oryginalnie metoda była przeznaczona do obliczenia frakcji molarnej fazy jednoskośnej ( $m$ ) w odniesieniu do fazy regularnej ( $c$ ) za pomocą równania:

$$X_{m/c} = \frac{I(\bar{1}11)_m + I(111)_m}{I(\bar{1}11)_m + I(111)_m + I(111)_c} \quad (1),$$

gdzie  $I$  oznacza intensywność maksimów dyfrakcyjnych XRD, a liczby w nawiasach oznaczają wskaźniki Millera właściwych płaszczyzn krystalograficznych (hkl). Ponieważ próbka zerowa zawierała głównie fazę tetragonalną, na potrzeby analizy uzyskanych danych przekształcono równanie w stosunku do fazy tetragonalnej, zamieniając w zastosowanym wzorze stosunek frakcji molarnej fazy jednoskośnej do regularnej  $X_{m/c}$  na stosunek układu faz nietetragonalnych  $X_{T'}$  (jednoskośna razem z romboedryczną) do całości:

$$X_{T'} = \frac{X_{nietetragonalne}}{X_{nietetragonalne} + X_{tetragonalna}} \quad (2).$$

Po podstawieniu do wzoru intensywności konkretnych maksimów dyfrakcyjnych równanie przyjmuje postać:

$$X_{T'} = \frac{I(\bar{1}11)_m 28^\circ + I_r 29,7^\circ}{I(\bar{1}11)_m 28^\circ + I_r 29,7^\circ + I(101)_t 30,2^\circ} \quad (3),$$

gdzie symbole oznaczają intensywność maksimów dyfrakcyjnych:

$I(\bar{1}11)_m 28^\circ$  — przypisaną do fazy jednoskośnej, przy  $2\Theta = 28^\circ$ ,

$I_r 29,7^\circ$  — przypisaną do fazy romboedrycznej, przy  $2\Theta = 29,7^\circ$ ,

$I(101)_t 30,2^\circ$  — przypisaną do fazy tetragonalnej, przy  $2\Theta = 30,2^\circ$ .

Metoda została użyta do określenia zawartości faz nietetragonalnych ( $X_{T'}$ ); obliczono  $X_{T'}$  jako sumę intensywności maksimów dyfrakcyjnych nieprzypisanych do fazy tetragonalnej w stosunku do wszystkich intensywności refleksów Bragga we wspomnianym zakresie kątowym (28–32°). Dzięki temu można było wyliczyć stosunek fazy tetragonalnej do faz nietetragonalnych. Następnie na podstawie metody Toraya [125, 156] obliczono frakcję wolumetryczną fazy tetragonalnej ( $V_T$ ): od całości (1) odjęta została wolumetryczna zawartość faz nietetragonalnych ( $V_{T'/T}$ ), dając jako różnicę zawartość wolumetryczną fazy tetragonalnej:

$$V_T = 1 - V_{T'} = 1 - \left( \frac{1.311 * X_{T'}}{1 + 0.311 * X_{T'}} \right) \quad (4).$$

## Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *scanning electron microscopy, SEM*)

Badanie SEM zostało przeprowadzone w Wydziałowej Pracowni Mikroskopii Elektronowej na Wydziale Biologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Do oceny powierzchni próbek po przeprowadzonych badaniach wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy SEM 515 (Philips), pracujący przy napięciu przyspieszającym 3–10 kV. Próbki przeznaczone do badań napyłano złotem. W efekcie badań SEM uzyskano serie obrazów ilustrujących zmiany powierzchni po przeprowadzonej obróbce mechanicznej.

## **Mikroskopia sił atomowych (ang. *atomic force microscopy, AFM*)**

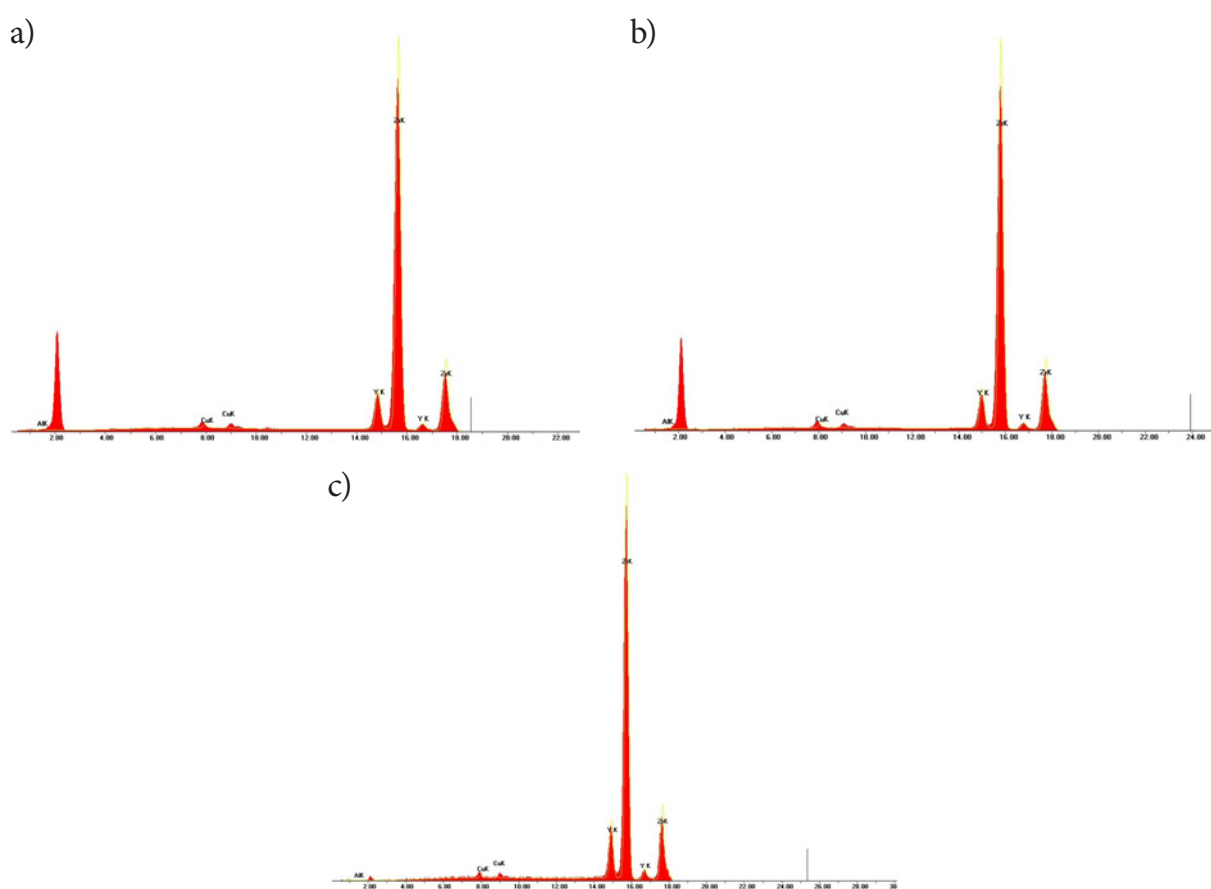
Do oceny powierzchni próbek z ceramik na bazie tlenku cyrkonu (IV) po obróbce mechanicznej wykorzystano, we współpracy z Zakładem Fizyki Makromolekularnej Wydziału Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, mikroskop sił atomowych systemu NanoWizard IV AFM (JPK Instruments, Berlin, Germany). Badane próbki zostały przyklejone na płytki szklane. Obrazowanie przeprowadzono w trybie kontaktowym w powietrzu, przy użyciu krzemowej sondy ACTA (APPNANO, 300 kHz, 40 N/m). Otrzymane w ten sposób obrazy analizowano za pomocą specjalistycznego oprogramowania Gwyddion software package (2015, version 2.40).



## 5. Wyniki

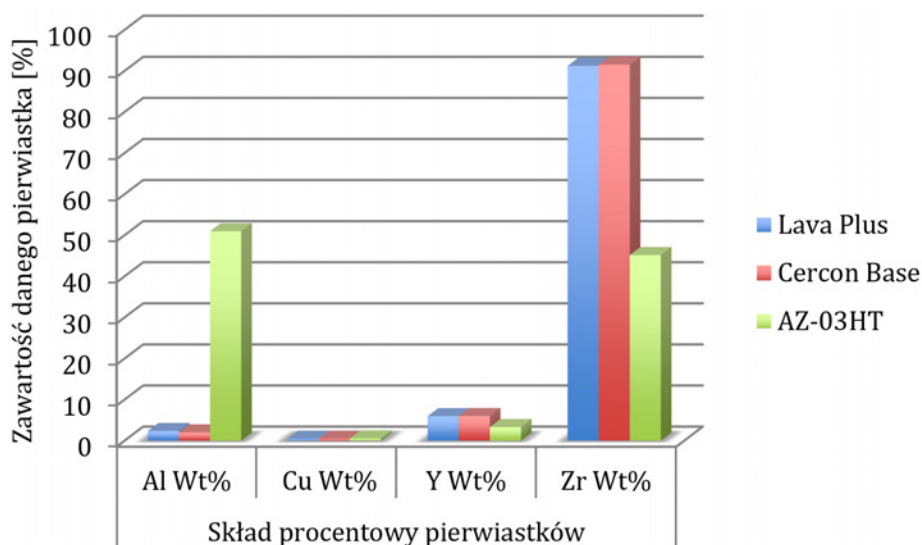
### Charakterystyka XRF badanych próbek ceramik

Widma fluorescencyjne (XRF) poszczególnych próbek przedstawiono dla próbki Lava Plus, Cercon Base i AZ-03HT odpowiednio na **wykresie 2**. Zestawione wyniki procentowego składu pierwiastkowego badanych próbek przedstawiono na **wykresie 3**. Skład tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus (3M ESPE) oraz Cercon Base (Degudent) jest zbliżony, natomiast zdecydowane różnice są obserwowane dla tlenku cyrkonu (IV) AZ-03HT (Smedent) — ten



**Wykres 2.** Widmo fluorescencji rentgenowskiej próbki referencyjnej: a) Lava Plus 3M ESPE; b) Cercon Base Degudent; c) AZ-03HT Smedent

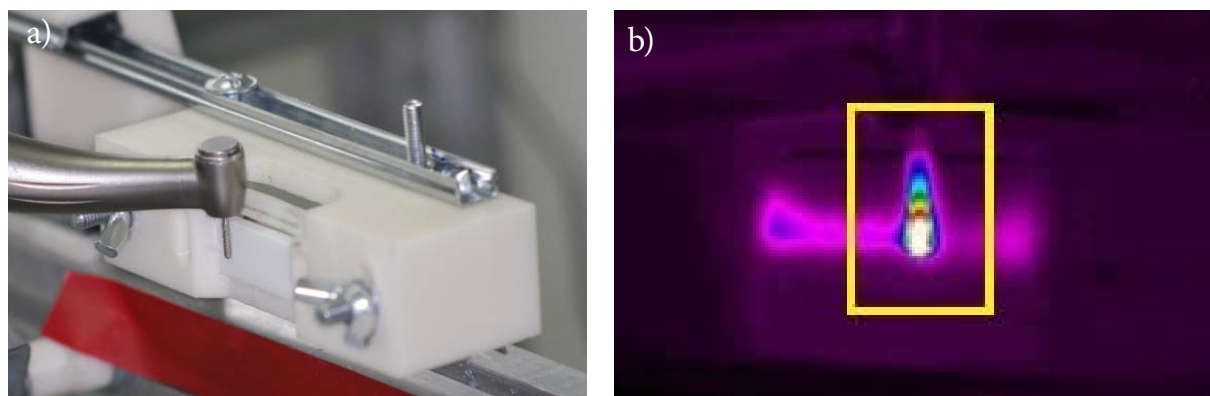
zawierający 50% glinu materiał powinien być raczej klasyfikowany jako ceramika hybrydowa tlenku cyrkonu (IV) z tlenkiem glinu (ang. *zirconia-toughened alumina*, ZTA).



**Wykres 3.** Procentowy skład pierwiastkowy próbek referencyjnych tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus, Cercon Base i AZ-03HT

## Badanie termograficzne

Otrzymany podczas obróbki mechanicznej materiałów przebieg temperatury w funkcji czasu dotyczy maksimum zarejestrowanej temperatury w prostokątnym obszarze wokół miejsca obróbki (**rycina 14**). Do końcowej analizy danych wykorzystano wartości mak-



**Rycina 14.** a) Widok stanowiska pomiarowego: wiertło diamentowe zamontowane na kątownicy przyspieszającej, przyłożone bezpośrednio do powierzchni próbki tlenku cyrkonu (IV). Próbkę tlenku cyrkonu (IV) umieszczono w ruchomym statywie umożliwiającym ruch posuwisto-zwrotny; b) w ramce oznaczono obszar termogramu, w którym rejestrowano przebieg maksimum temperatury w czasie dla skrawającego wiertła oraz próbki tlenku cyrkonu (IV). W trakcie ruchu posuwisto-zwrotnego jest widoczna strefa oddziaływania cieplnego

simum dla danego przebiegu funkcji w czasie oraz wartość średnią otrzymaną z przebiegu temperatury w czasie.

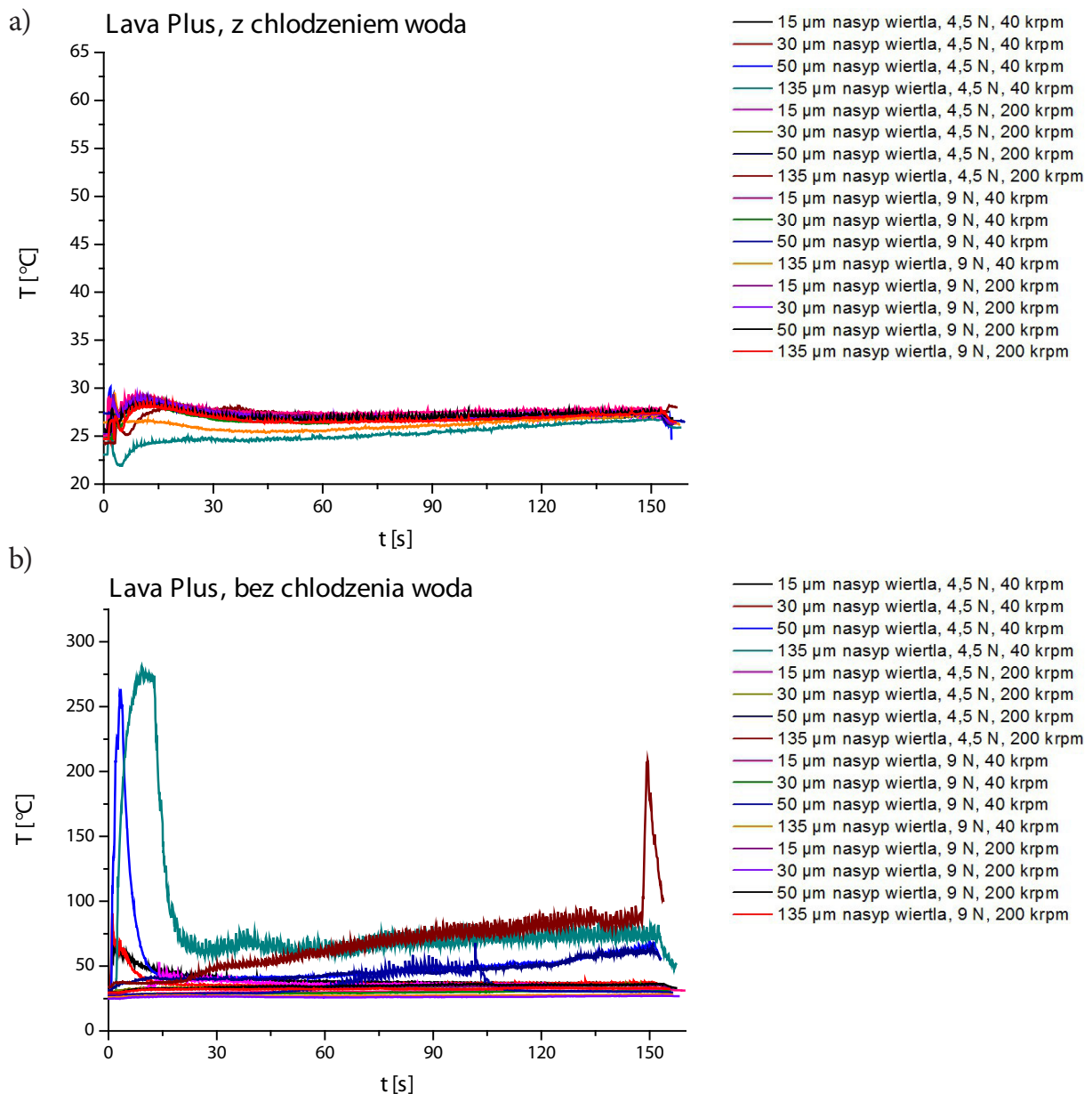
Zmierzona temperatura towarzysząca procesowi skrawania wiertłem była zależna głównie od tego, czy próbkę w tym czasie chłodzono wodą, czy też nie. Wyniki pomiaru temperatur, z uwzględnieniem temperatury średniej i maksymalnej oraz faktu chłodzenia wodą lub jego braku, dla trzech badanych próbek: Lava Plus, Cercon Base, AZ-03HT zostały przedstawione w **tabeli 6**.

**Tabela 6.** Wyniki pomiaru termowizyjnego

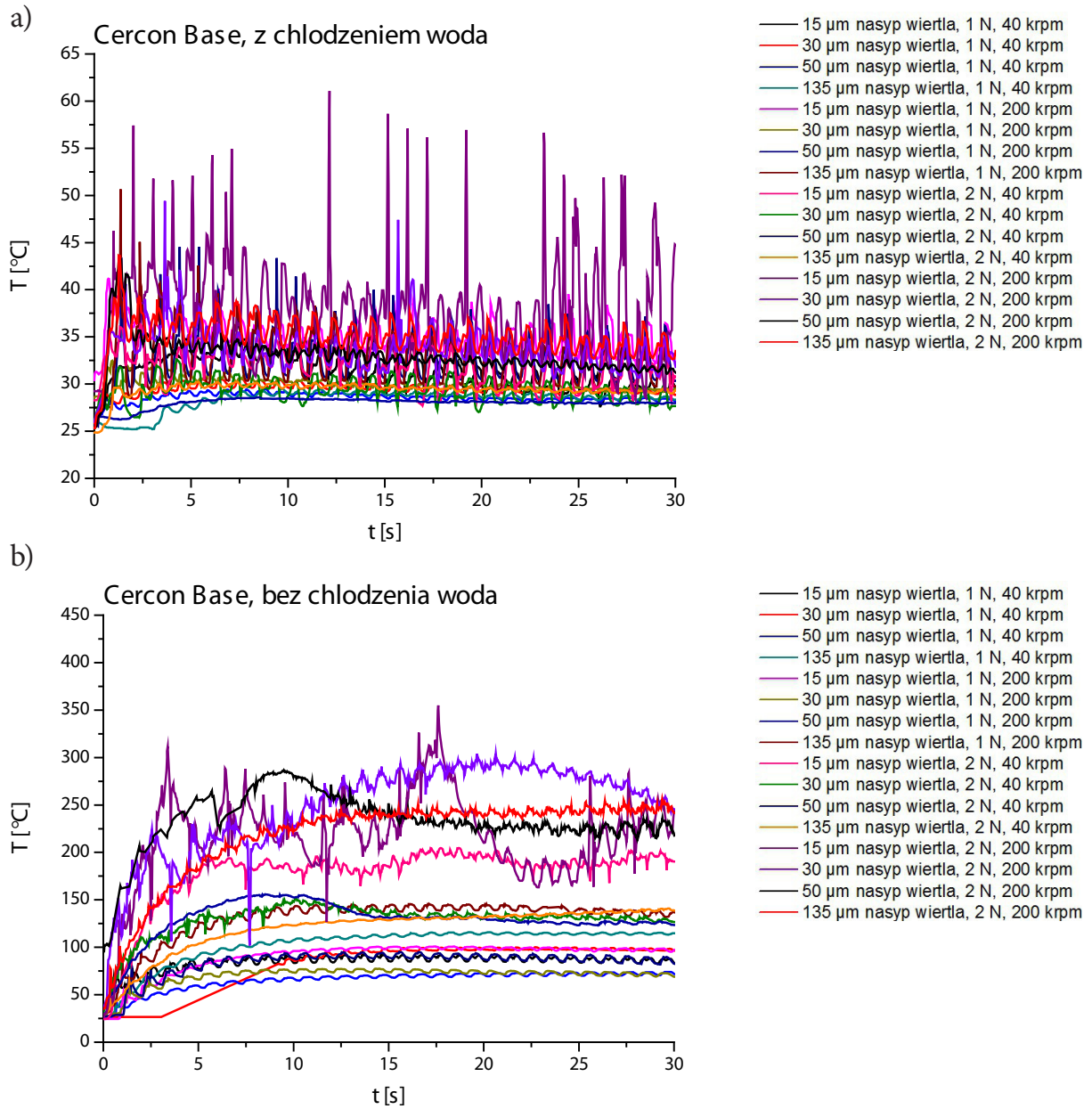
Producent tlenku cyrkonu (IV)	Chłodzenie wodą	Temperatura średnia [°C]	Temperatura maksymalna [°C]
Lava Plus	obecne	27,0	30,1
	brak	40,2	281,5
Cercon Base	obecne	31,7	61,1
	brak	137,3	354,9
AZ-03HT	obecne	32,0	61,2
	brak	166,4	445,1

Przykłady krzywych temperaturowych zarejestrowanych podczas skrawania tlenku cyrkonu (IV) wiertłem, z chłodzeniem wodą i bez chłodzenia wodą, zaprezentowano na **wykresach 4, 5 i 6**, odpowiednio dla badanych próbek: Lava Plus, Cercon Base oraz AZ-03HT. Próbki skrawano różnymi nasypami wiertła: 15  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 135  $\mu\text{m}$ ; z różnym naciskiem: 4,5 N i 9 N (Lava Plus) oraz 1 N i 2 N (Cercon Base i AZ-03HT); z różną prędkością obrotową wiertła: 40 krpm i 200 krpm. Dla porównania skali temperatur dla próbek skrawanych wiertłem z nasypem diamentowym 15  $\mu\text{m}$  oraz 135  $\mu\text{m}$  zestawiono przebieg temperatury w funkcji czasu próbek Lava Plus (**wykres 7a, b**), Cercon Base (**wykres 7c, d**) i AZ-03HT (**wykres 7e, f**) w skalibrowanych warunkach skrawania: z chłodzeniem wodą i bez chłodzenia wodą; z różnym naciskiem: 4,5 N i 9 N (Lava Plus), 1 N i 2 N (Cercon Base i AZ-03HT); z różną prędkością obrotową wiertła: 40 krpm i 200 krpm. Na wykresach są widoczne zależne od ruchu posuwisto-zwrotnego specyficzne fluktuacje temperaturowe o charakterze ruchu sinusoidalnego (**rycina 10**). W przypadku próbek Lava Plus podwyższona temperatura na termogramach, odnotowana w początkowej fazie skrawania wiertłem z nasypem 15  $\mu\text{m}$  i 135  $\mu\text{m}$ , związana jest z większą głębokością procesu mikroskrawania. W trakcie obróbki dochodzi do

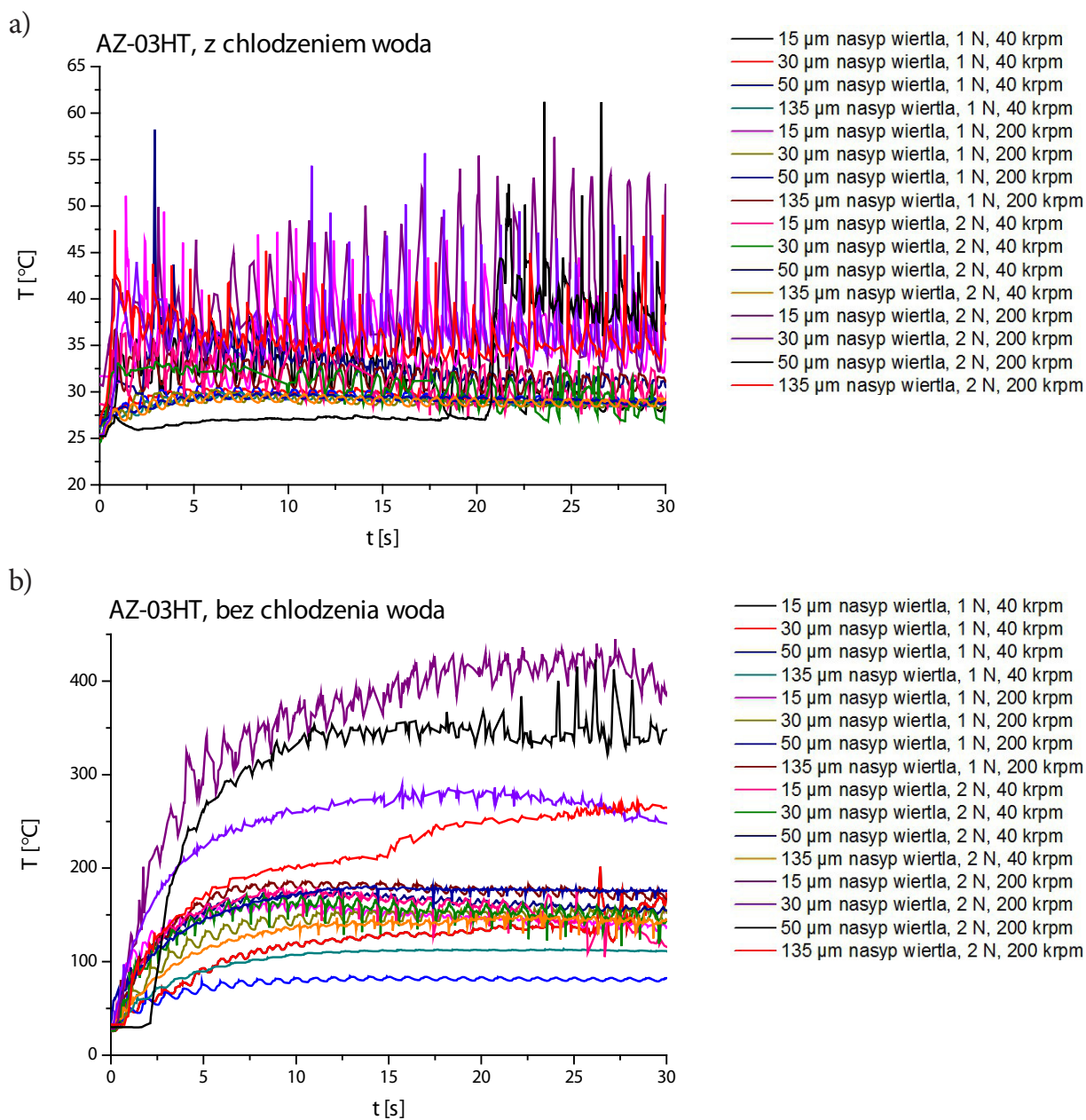
zmniejszenia chropowatości powierzchni próbki i zapewnienia liniowego styku narzędzia z próbką i tym samym zmniejszenia sił skrawających działających na pojedyncze ziarna. Występowanie tego zjawiska zależne jest od początkowej chropowatości powierzchni próbki, a uzasadnić je można wysoką odpornością badanego materiału na szlifowanie [160].



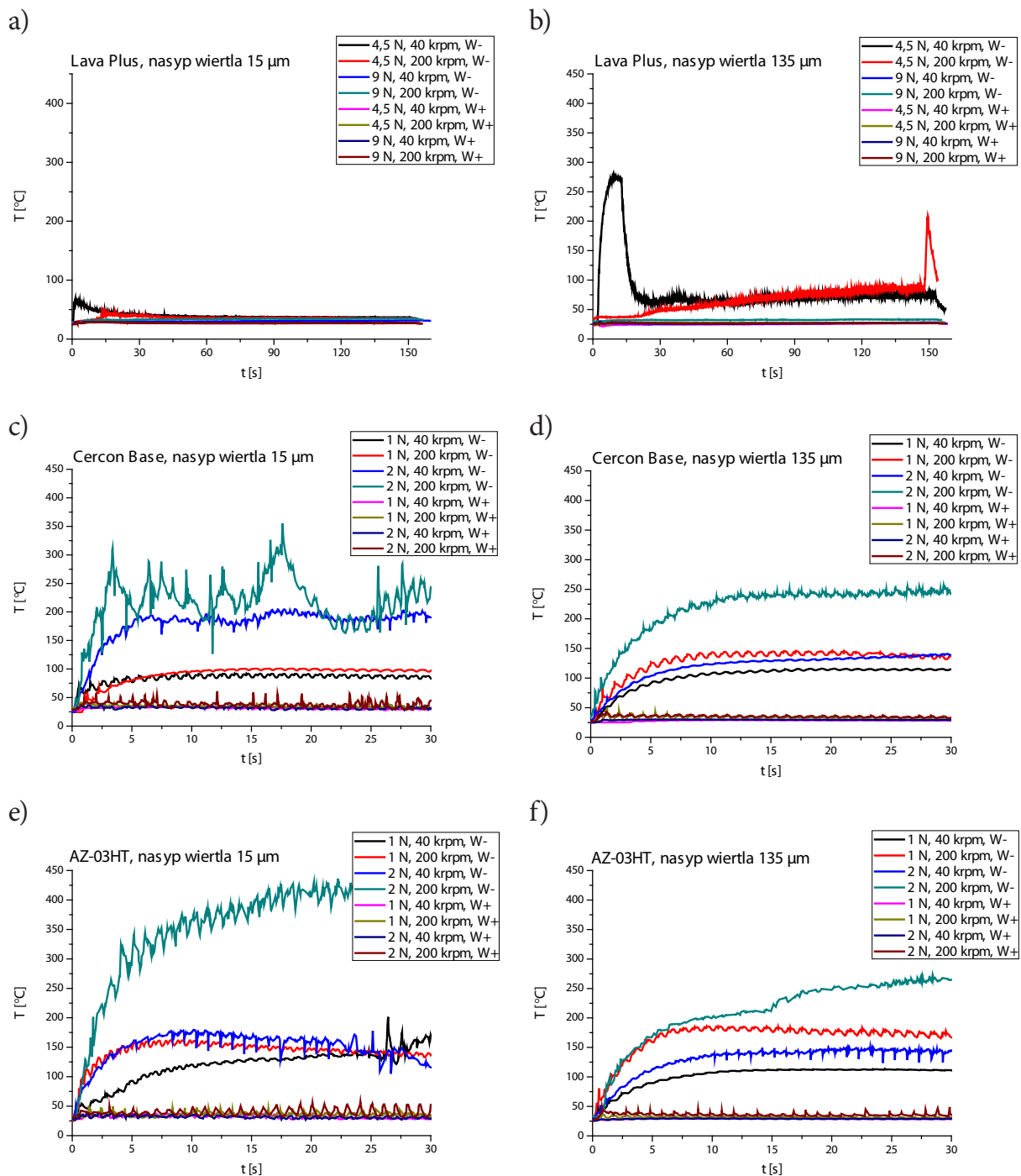
**Wykres 4.** Obróbka mechaniczna próbek Lava Plus — porównanie skali temperatury w funkcji czasu; obróbka: a) z chłodzeniem wodą; b) bez chłodzenia wodą. Próbki skrawano różnymi nasypami wiertła: 15  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 135  $\mu\text{m}$ ; z różną siłą nacisku: 4,5 N, 9 N; z różną prędkością obrotową wiertła: 40 krpm i 200 krpm



**Wykres 5.** Obróbka mechaniczna próbek Cercon Base — porównanie skali temperatury w funkcji czasu; obróbka: a) z chłodzeniem wodą; b) bez chłodzenia wodą. Próbkę skrawano różnymi nasypami wiertła: 15  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 135  $\mu\text{m}$ ; z różną siłą nacisku: 1 N, 2 N; z różną prędkością obrotową wiertła: 40 krpm i 200 krpm



**Wykres 6.** Obróbka mechaniczna próbek AZ-03HT — porównanie skali temperatury w funkcji czasu; obróbka: a) z chłodzeniem wodą; b) bez chłodzenia wodą. Próbkę skrawano różnymi nasypami wiertła: 15  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 135  $\mu\text{m}$ ; z różną siłą nacisku: 1 N, 2 N; z różną prędkością obrotową wiertła: 40 krpm i 200 krpm



**Wykres 7.** Porównanie skali zarejestrowanej temperatury w funkcji czasu podczas obróbki mechanicznej próbek: Lava Plus wiertłem z nasypem: a) 15  $\mu\text{m}$  oraz b) 135  $\mu\text{m}$ , Cercon Base wiertłem z nasypem: c) 15  $\mu\text{m}$  oraz d) 135  $\mu\text{m}$ , AZ-03HT wiertłem z nasypem: e) 15  $\mu\text{m}$  oraz f) 135  $\mu\text{m}$ . Próbkę były skrawane: z chłodzeniem wodą (W+) i bez chłodzenia wodą (W-); z różną siłą nacisku: 4,5 N i 9 N (Lava Plus), 1 N i 2 N (Cercon Base i AZ-03HT); z różną prędkością obrotową wiertła: 40 krpm i 200 krpm

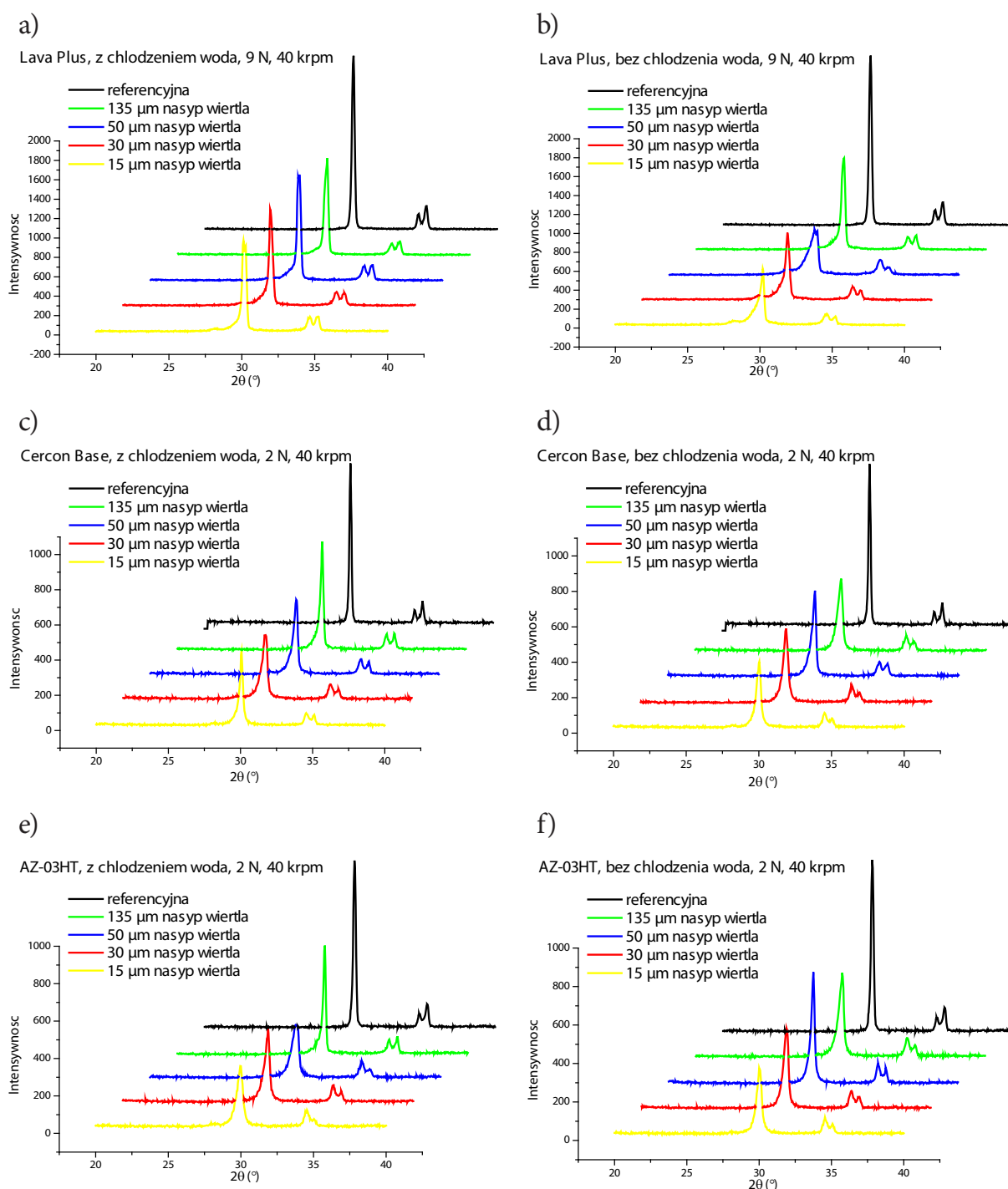
## Badanie XRD

Reprezentatywne dane dyfrakcyjne przedstawiono na **wykresie 8**, odpowiednio dla próbek Lava Plus, Cercon Base, AZ-03HT. Dane na wykresach krzywych dyfrakcyjnych przedstawiono w odniesieniu do próbki referencyjnej, niepoddanej skrawaniu wiertłem. Dla próbki referencyjnej maksima intensywności refleksów Bragga, widoczne w pozycji  $2\Theta = 30,2^\circ, 34,5^\circ, 35^\circ$ , mogą być przypisane do płaszczyzn oznaczonych wskaźnikami Millera odpowiednio (101), (002) oraz (110) [159]. Dane przedstawione na wykresie sugerują, że badane próbki tlenku cyrkonu (IV) składają się głównie z fazy tetragonalnej (**wykres 1a**). Dane XRD dla próbek skrawanych wiertłem wykazują refleksy fazy jednoskośnej w pozycjach  $2\Theta = 28^\circ$  oraz  $31,2^\circ$ , przypisanych do płaszczyzn ( $\bar{1}11$ ) i (111), oraz występowanie fazy romboedrycznej  $2\Theta = 29,7^\circ$  (**wykres 1b**).

W oparciu o dane dyfrakcyjne oraz termograficzne można zauważyć pewien związek pomiędzy temperaturą wytworzoną w procesie skrawania wiertłem a przemianami fazowymi indukowanymi w tlenku cyrkonu (IV). Generalnie, im wyższa temperatura (w zbadanych granicach) towarzysząca procesowi skrawania, tym w większym stopniu zachodziła przemiana fazowa  $t \rightarrow m$ . Dla zilustrowania wspomnianej zależności na **wykresie 9** przedstawiono próbki tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus, Cercon Base, AZ-03HT, skrawane wiertłem z nasypem  $135 \mu\text{m}$ , których wartości bezwzględne obszarów dopasowanych dla poszczególnych maksimów dyfrakcyjnych ( $2\Theta = 28^\circ, 30,2^\circ, 34,5^\circ, 35^\circ$ ) zostały przeliczone na wartości procentowe i znormalizowane do 100%. Analiza zmian procentowych została odniesiona do próbki referencyjnej, która nie została poddana skrawaniu wiertłem. Można zaobserwować, że w badanych próbkach ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV) obszar związany z fazą jednoskośną wzrasta na skutek obróbki, natomiast maksima dyfrakcyjne związane z fazą tetragonalną maleją.

Największe różnice w przemianach fazowych można obserwować dla skrajnych parametrów zastosowanych podczas przeprowadzonych badań. Przykładowo w porównaniu do referencyjnej próbki w próbce Lava Plus z niewielką zawartością fazy jednoskośnej po skrawaniu z prędkością obrotową wiertła  $40 \text{ krpm}$  i siłą nacisku  $9 \text{ N}$  przy użyciu wiertła z nasypem  $15 \mu\text{m}$  obserwuje się niewielkie przemiany fazowe. W analizowanym rekomendowanym zakresie kątowym  $2\Theta$  od  $28^\circ$  do  $32^\circ$  [125, 156] przyrost fazy jednoskośnej ( $m$ ) przy zastosowaniu chłodzenia wodą wynosił  $0,3\%$ , a obniżenie zawartości fazy tetragonalnej ( $t$ ) wynosiło  $1,0\%$  (**wykres 8a**), zaś przyrost fazy jednoskośnej ( $m$ ) bez chłodzenia wodą wynosił  $1,7\%$ , a obniżenie fazy tetragonalnej ( $t$ ) wynosiło  $4,6\%$  (**wykres 8b**). W tych





**Wykres 8.** Wykresy XRD zarejestrowane dla próbek skrawanych wiertłami o różnych ziarnistościach nasypu (135 μm, 50 μm, 30 μm, 15 μm), przy nacisku wiertła do próbki 9 N dla Lava Plus i 2 N dla Cercon Base i AZ-03HT, prędkości obrotowej 40 krpm. Dane zostały przedstawione w stosunku do próbki referencyjnej dla maksimum dyfrakcyjnych na poziomie  $2\theta = 28^\circ, 30,2^\circ, 34,5^\circ, 35^\circ$ : a) Lava Plus z chłodzeniem wodą oraz b) bez chłodzenia wodą; c) Cercon Base z chłodzeniem wodą oraz d) bez chłodzenia wodą; e) AZ-03HT z chłodzeniem wodą oraz f) bez chłodzenia wodą

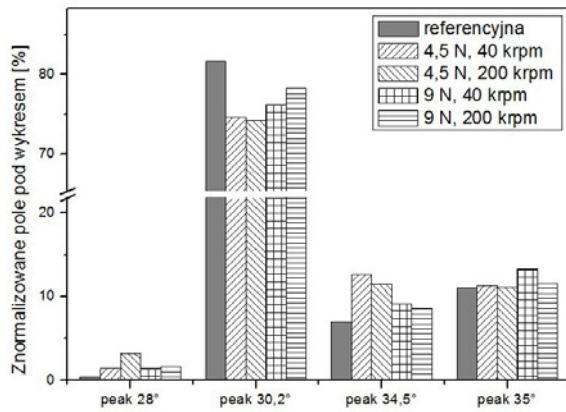
samych warunkach, ale przy użyciu wiertła z nasypem 135  $\mu\text{m}$  przyrost fazy jednoskośnej ( $m$ ) przy zastosowaniu chłodzenia wodą wynosił 1%, a obniżenie fazy tetragonalnej ( $t$ ) wynosiło 5,4% (**wykresy 8a i 9a**), zaś przyrost fazy jednoskośnej ( $m$ ) bez chłodzenia wodą wynosił 2,8%, a obniżenie fazy tetragonalnej ( $t$ ) wynosiło 8,3% (**wykresy 8b i 9b**). Opisywanym procesom towarzyszyły niskie temperatury, maksymalnie do 31,8°C.

Podobną zależność zaobserwowano dla Cercon Base oraz AZ-03HT. W stosunku do referencyjnej próbki w próbce Cercon Base zachodzą zmiany zawartości procentowej po skrawaniu tlenku cyrkonu (IV) w analogicznych warunkach, czyli przy prędkości obrotowej wiertła 40 krpm i z siłą nacisku 2 N dla wiertła z nasypem 15  $\mu\text{m}$ . Przy chłodzeniu wodą odnotowano przyrost fazy jednoskośnej ( $m$ ) o 1,9% wraz ze spadkiem zawartości fazy tetragonalnej ( $t$ ) o 7,3% (**wykres 8c**). Zarejestrowane temperatury nie przekraczały 36,5°C. Brak chłodzenia wodnego spowodował wzrost zmierzonej temperatury średniej procesu do 179,9°C, przy wzroście zawartości fazy jednoskośnej ( $m$ ) o 1,7% oraz spadku fazy tetragonalnej ( $t$ ) o 5,2% (**wykres 8d**). W przypadku zmiany wiertła na nasyp 135  $\mu\text{m}$ , kiedy stosowano chłodzenie wodą, zarejestrowano wzrost fazy jednoskośnej ( $m$ ) o 2% oraz spadek fazy tetragonalnej ( $t$ ) o 6,4% (**wykresy 8c i 9c**). Maksymalna temperatura wynosiła 30,2°C. Natomiast skrawanie bez chłodzenia wodą doprowadziło do powstania wyższych temperatur, ze średnią 121,1°C. W tym procesie doszło do wzrostu fazy jednoskośnej ( $m$ ) o 2,2% z jednoczesnym obniżeniem zawartości fazy tetragonalnej ( $t$ ) o 11% (**wykresy 8d i 9d**).

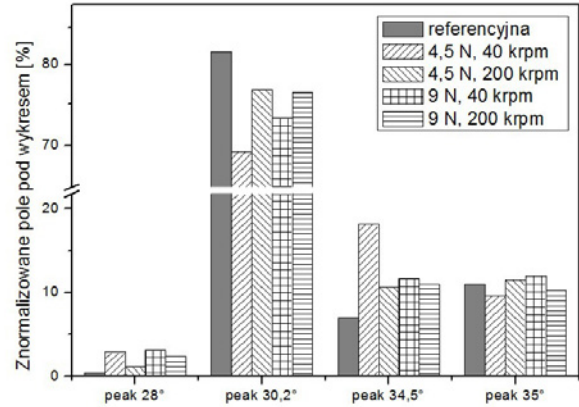
Skrawanie badanych próbek AZ-03HT odbyło się w dokładnie takich samych warunkach, w jakich przeprowadzano badania próbek Cercon Base. W przypadku stosowania wiertła z delikatnym nasypem (15  $\mu\text{m}$ ), bez chłodzenia wodą, uzyskano temperaturę średnią 150,9°C, a także odnotowano wzrost fazy jednoskośnej ( $m$ ) o 2% i spadek fazy tetragonalnej ( $t$ ) o 8,8% (**wykres 8f**). Dla wiertła o agresywnym nasypie (135  $\mu\text{m}$ ) wzrost fazy jednoskośnej ( $m$ ) wynosił 1,6%, zaś spadek fazy tetragonalnej ( $t$ ) — 7,7% przy średniej temperaturze 129,8°C (**wykresy 8f i 9f**). Natomiast chłodzenie obniżyło temperaturę procesu do maksymalnie 37,1°C. Jednak dla wiertła z nasypem 15  $\mu\text{m}$  nie zaobserwowano wzrostu fazy jednoskośnej ( $m$ ) przy jednoczesnym spadku zawartości fazy tetragonalnej ( $t$ ) o 2,7% (**wykres 8e**). Kiedy użyto wiertła z nasypem 135  $\mu\text{m}$ , nastąpił wzrost fazy jednoskośnej ( $m$ ) o 3,5% oraz spadek zawartości fazy tetragonalnej ( $t$ ) o 9,8% (**wykresy 8f i 9f**).

Powyższe dane pokazują, że skrawanie tlenku cyrkonu (IV) wiertłem o agresywnym nasypie (135  $\mu\text{m}$ ) i bez chłodzenia wodą powoduje większy spadek fazy tetragonalnej, czyli ma bardziej niekorzystny wpływ na mikrostrukturę badanego materiału niż skrawanie z chłodzeniem i przy użyciu wiertła o delikatnym nasypie (15  $\mu\text{m}$ ).

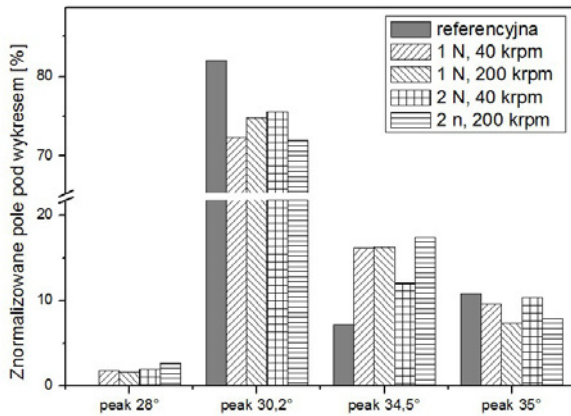
a)

Lava Plus, nasyp 135 $\mu$ m, z chłodzeniem wodą

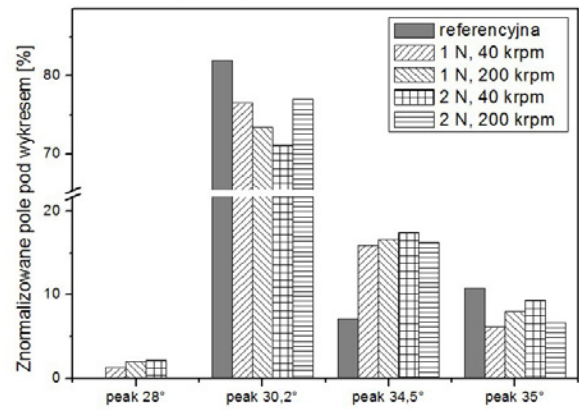
b)

Lava Plus, nasyp 135 $\mu$ m, bez chłodzenia wodą

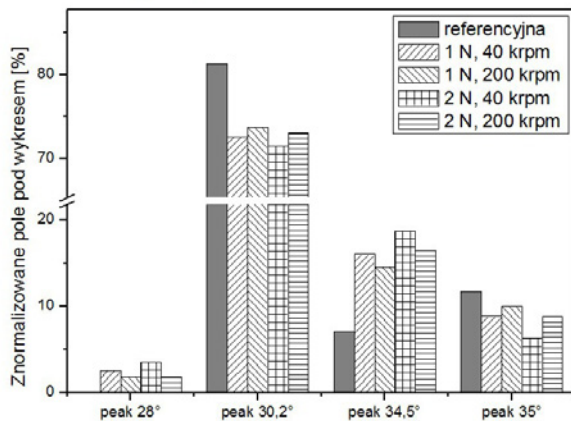
c)

Cercon Base, nasyp 135  $\mu$ m, z chłodzeniem wodą

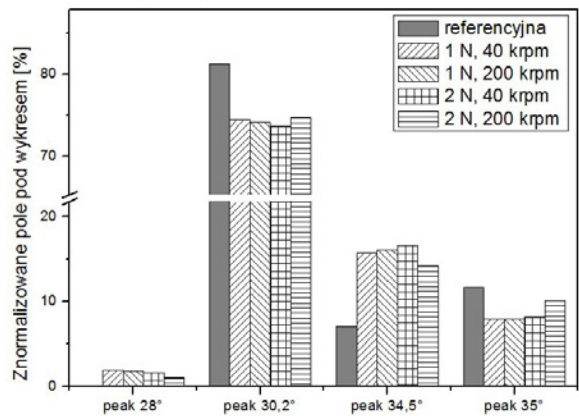
d)

Cercon Base, nasyp 135  $\mu$ m, bez chłodzenia wodą

e)

AZ-03HT, nasyp 135  $\mu$ m, z chłodzeniem wodą

f)

AZ-03HT, nasyp 135  $\mu$ m, bez chłodzenia wodą

**Wykres 9.** Wartości bezwzględne dopasowanych obszarów dla poszczególnych maksimów dyfrakcyjnych ( $2\theta = 28^\circ, 30,2^\circ, 34,5^\circ, 35^\circ$ ), przeliczone na wartości procentowe i znormalizowane do 100%. Analiza zmian procentowych została odniesiona do próbki referencyjnej, której nie poddano skrawaniu wiertłem. Dane zarejestrowane dla próbek tlenku cyrkonu (IV) skrawanych wiertłem z nasypem 135  $\mu$ m, przy nacisku wiertła 4,5 N i 9 N dla Lava Plus i 1 N oraz 2 N dla Cercon Base i AZ-03HT, prędkości obrotowej 40 krpm oraz 200 krpm: a) Lava Plus z chłodzeniem wodą oraz b) bez chłodzenia wodą; c) Cercon Base z chłodzeniem wodą oraz d) bez chłodzenia wodą; e) AZ-03HT z chłodzeniem wodą oraz f) bez chłodzenia wodą

## Analiza statystyczna

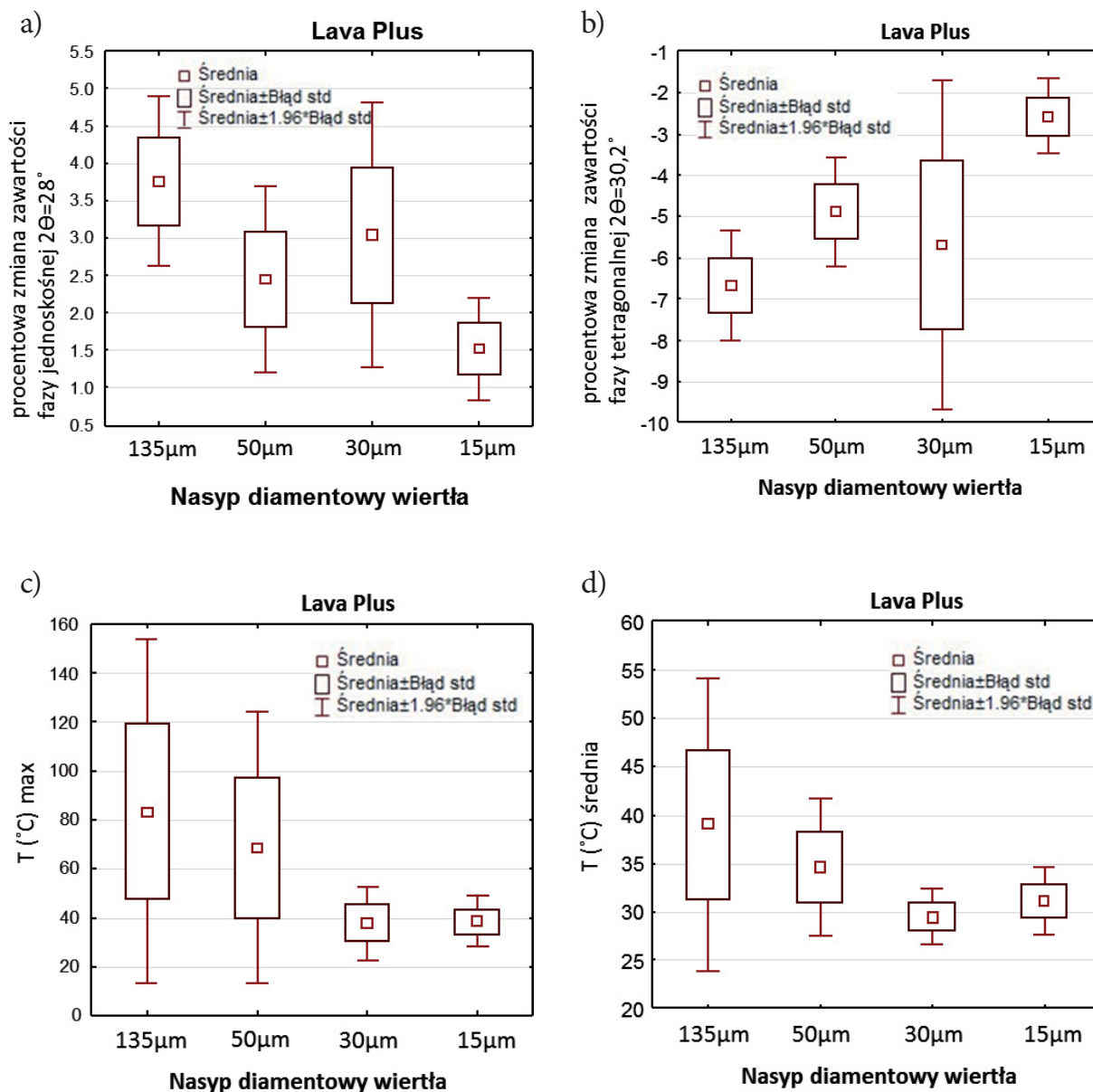
W analizie statystycznej oceniono wpływ skrawania na ceramikę na bazie tlenku cyrkonu (IV) osobno dla poszczególnych produktów: Lava Plus (3M ESPE), Cercon Base (Degudent) i AZ-03HT (Smedent). Porównano wartości bezwzględne dopasowanych powierzchni poszczególnych maksimum dyfrakcyjnych ( $2\Theta = 28^\circ, 30,2^\circ, 34,5^\circ, 35^\circ$ ), które zostały przeliczone na wartości procentowe i znormalizowane do 100%. Zmiany wartości procentowych oznaczają zmiany zawartości faz polimorficznych, jednoskośnej i tetragonalnej, w stosunku do próbki referencyjnej. W przypadku maksimum dyfrakcyjnego  $2\Theta: 28^\circ$  dodatni kierunek zmiany oznacza przyrost fazy nietetragonalnej (jednoskośnej), natomiast dla maksimum dyfrakcyjnego  $2\Theta: 30,2^\circ$  ujemny kierunek zmian oznacza spadek fazy tetragonalnej. Zmiany w intensywności maksimum dyfrakcyjnych  $2\Theta: 34,5^\circ$  oraz  $35^\circ$  oznaczają przemiany wewnątrz fazy tetragonalnej, tzn. powstają odmienne wersje przestrzenne fazy tetragonalnej. W obliczeniach uwzględniono także zarejestrowane temperatury średnią i maksymalną towarzyszące procesowi skrawania. Przemiany mikrostrukturalne faz polimorficznych oraz zmierzonej temperatury przedstawiono w zależności od:

- rodzaju nasypu diamentowego wiertła,
- chłodzenia płaszczem wodnym lub braku chłodzenia,
- prędkości wiertła,
- nacisku wiertła.

### **Wpływ rodzaju nasypu diamentowego wiertła na wartość procentową poszczególnych faz polimorficznych oraz wygenerowane temperatury maksymalną i średnią**

Analiza wykazała, iż dla badanych próbek tlenku cyrkonu (IV) istotną statystycznie różnicę ( $p < 0,05$ ) w zawartości faz mikrostrukturalnych (tetragonalna vs jednoskośna) w zależności od rozmiaru nasypu diamentowego wiertła użytego w procesie skrawania odnotowano jedynie w pierwszym badaniu, czyli dotyczącym Lava Plus. Wpływ nasypu diamentowego po obróbce mechanicznej w stosunku do próbki referencyjnej był widoczny dla wiertel 15  $\mu\text{m}$  oraz 135  $\mu\text{m}$ . Natomiast w drugim badaniu, w którym użyto materiałów Cercon Base (Degudent) oraz AZ-03HT (Smedent), pomimo braku

statystycznie istotnych różnic ( $p > 0,05$ ) odnotowano charakterystyczną dla próbek Lava Plus tendencję — tzn. procentowe zmniejszenie zawartości fazy tetragonalnej na rzecz fazy jednoskośnej — a ujawniła się ona wyraźniej, gdy próbki skrawano wiertłem z nasypem 135  $\mu\text{m}$ , niż kiedy w procesie tym wykorzystywano wiertła z nasypem 15  $\mu\text{m}$  (wykres 10).



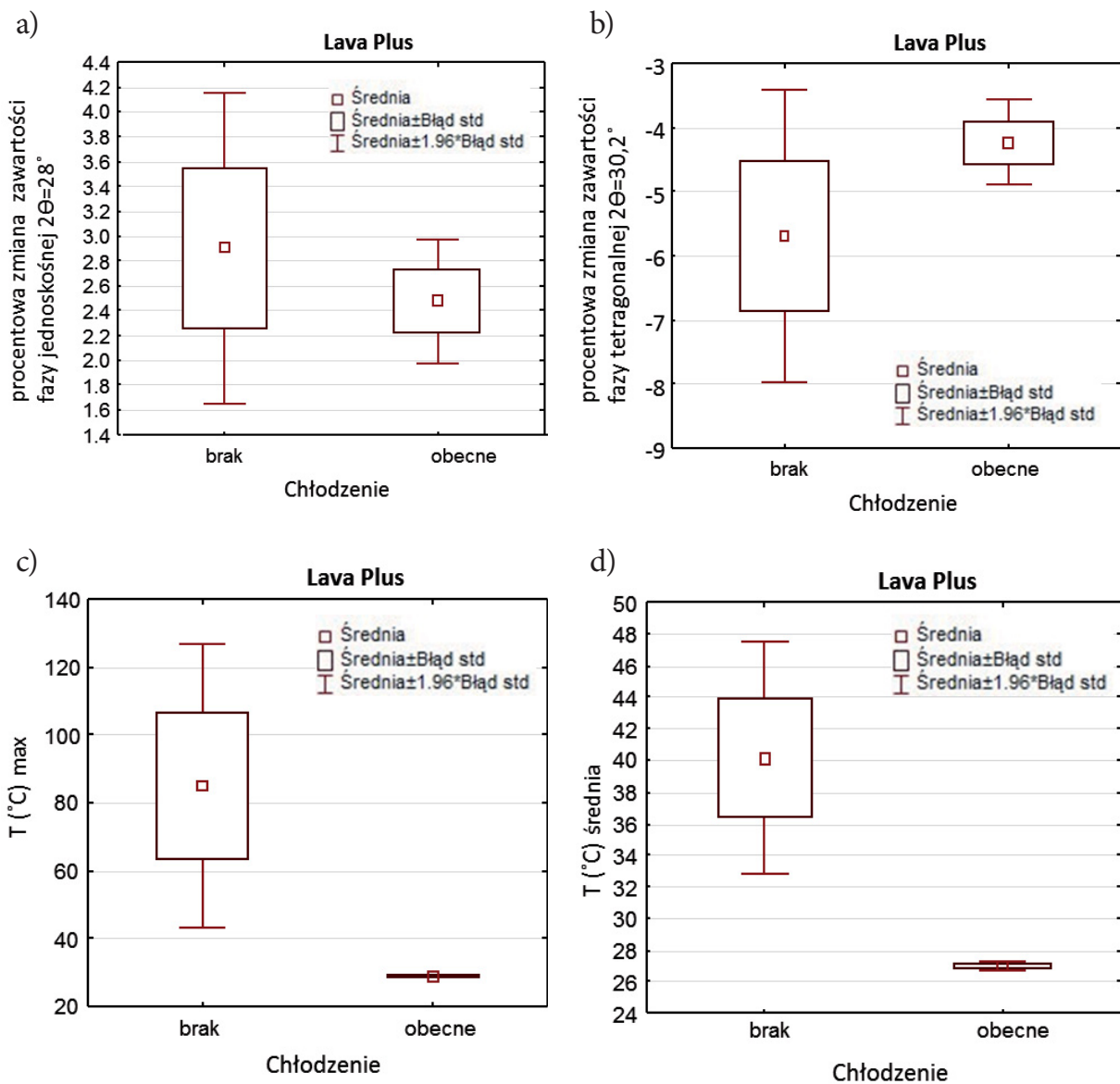
**Wykres 10.** Graficzne przedstawienie procentowych zmian zawartości fazy tetragonalnej i jednoskośnej w stosunku do próbki referencyjnej dla tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus (3M ESPE) dla maksimum dyfrakcyjnych: a)  $2\theta = 28^\circ$  oraz b)  $2\theta = 30,2^\circ$  w zależności od rodzaju nasypu diamentowego zastosowanego wiertła (135  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 35  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$ ). Dodatkowo zaprezentowano zakresy zmierzonych podczas tego procesu temperatur: c) maksymalnej oraz d) średniej

Dla wszystkich badanych próbek, tj. Lava Plus, Cercon Base oraz AZ-03HT, nie stwierdzono istotnej statystycznie różnicy ( $p > 0,05$ ) między tym, jaki był rodzaj nasypu użytego wiertła, a tym, jakie temperatury średnie i maksymalne zostały wytworzone podczas procesu skrawania. Jednak jeśli chodzi o próbki Lava Plus, można zaobserwować tendencje do wytwarzania wyższych temperatur przy skrawaniu wiertłami z bardziej agresywnymi nasypami diamentowymi (**wykres 10c, d**).

### **Wpływ chłodzenia wodą lub jego braku na zawartość procentową poszczególnych faz polimorficznych oraz wygenerowane temperatury maksymalną i średnią**

Jeśli chodzi o tlenek cyrkonu (IV) Lava Plus (3M ESPE), porównując zawartość procentową faz strukturalnych (tetragonalna vs jednoskośna) w próbkach po obróbce mechanicznej i w próbce referencyjnej, wynikającą z faktu chłodzenia strumieniem wodnym lub braku chłodzenia, nie wykazano istotnych statystycznie różnic ( $p > 0,05$ ). Większe przemiany faz polimorficznych w tych próbkach zachodzą w przypadku braku chłodzenia wodą (**wykres 11**). W drugim badaniu podobnie: brak istotnych statystycznie różnic stwierdzono dla AZ-03HT (Smedent). Natomiast istotne statystycznie różnice ( $p < 0,05$ ) wykazano dla Cercon Base (Degudent). Dodatkowo wyjątkową obserwacją, jeśli chodzi o ten materiał, są większe zmiany faz mikrostrukturalnych w przypadku obecności chłodzenia wodnego.

Dla generowanych temperatur średnich i maksymalnych wytwarzanych podczas procesu skrawania analizowanych próbek Lava Plus w pierwszym badaniu oraz Cercon Base i AZ-03HT w drugim badaniu zaobserwowano istotną statystycznie różnicę ( $p < 0,05$ ) wynikającą z faktu chłodzenia strumieniem wodnym lub braku chłodzenia. Wykazano, iż wyższe temperatury były generowane w przypadku braku chłodzenia (**wykres 11 c, d**).



**Wykres 11.** Graficzne przedstawienie procentowych zmian w zawartości fazy tetragonalnej i jednoskośnej w stosunku do próbki referencyjnej dla tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus (3M ESPE) dla maksimum dyfrakcyjnych: a)  $2\theta = 28^\circ$  oraz b)  $2\theta = 30,2^\circ$  w zależności od zastosowania chłodzenia wodą lub braku chłodzenia. Dodatkowo zaprezentowano zakresy zmierzonych podczas tego procesu temperatur: c) maksymalnej oraz d) średniej

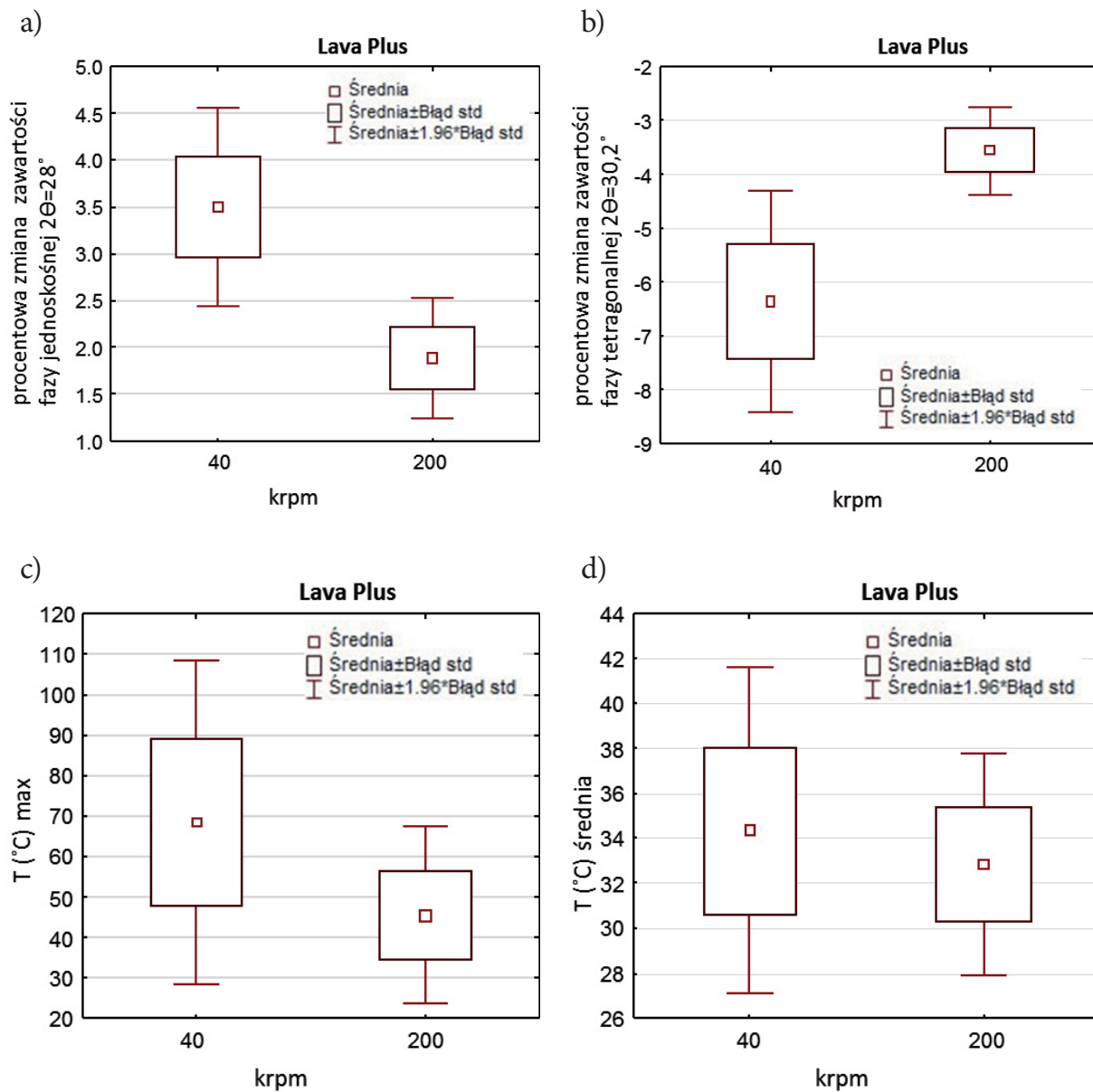
## Wpływ prędkości wiertła na zawartość procentową poszczególnych faz polimorficznych oraz wygenerowane temperatury maksymalną i średnią

Jeśli chodzi o tlenek cyrkonu (IV) Lava Plus (3M ESPE), porównując zawartość procentową faz strukturalnych (tetragonalna vs jednoskośna) w próbkach po obróbce mechanicznej i w próbce referencyjnej, zależną od prędkości rotacyjnej wiertła, wykazano istotne statystycznie różnice ( $p < 0,05$ ) między 40 krpm a 200 krpm. Nie zaobserwowano statystycznie istotnej różnicy dla Cercon Base oraz AZ-03HT. W obu badaniach wszystkich próbek (badanie pierwsze: Lava Plus; badanie drugie: Cercon Base i AZ-03HT) ciekawą obserwacją jest fakt powstania większych zmian fazowych w przypadku niższych wartości prędkości obrotowych wiertła (40 krpm) (**wykres 12**).

Nie zaobserwowano istotnej statystycznie różnicy ( $p > 0,05$ ) między prędkościami rotacyjnymi wiertła a wytwarzanymi podczas procesu skrawania temperaturami średnimi i maksymalnymi dla badanych próbek Lava Plus, Cercon Base oraz AZ-03HT.

W pierwszym badaniu, w którym analizie poddano tlenek cyrkonu (IV) Lava Plus, wykazano interesujące zjawisko powstania stosunkowo wyższych temperatur przy wolniejszych prędkościach rotacyjnych wiertła (40 krpm), z towarzyszącą większą przemianą fazową (**wykres 12 c, d**). Natomiast w dotyczącym próbek Cercon Base oraz AZ-03HT badaniu drugim zaobserwowano powstanie wyższych temperatur przy szybszych prędkościach rotacyjnych wiertła (200 krpm), jednak z mniejszą przemianą fazową. Zatem w drugim badaniu większe przemiany fazowe zaistniały w przypadku wolniejszych prędkości obrotowych wiertła (40 krpm) oraz obecności stosunkowo niższych temperatur.





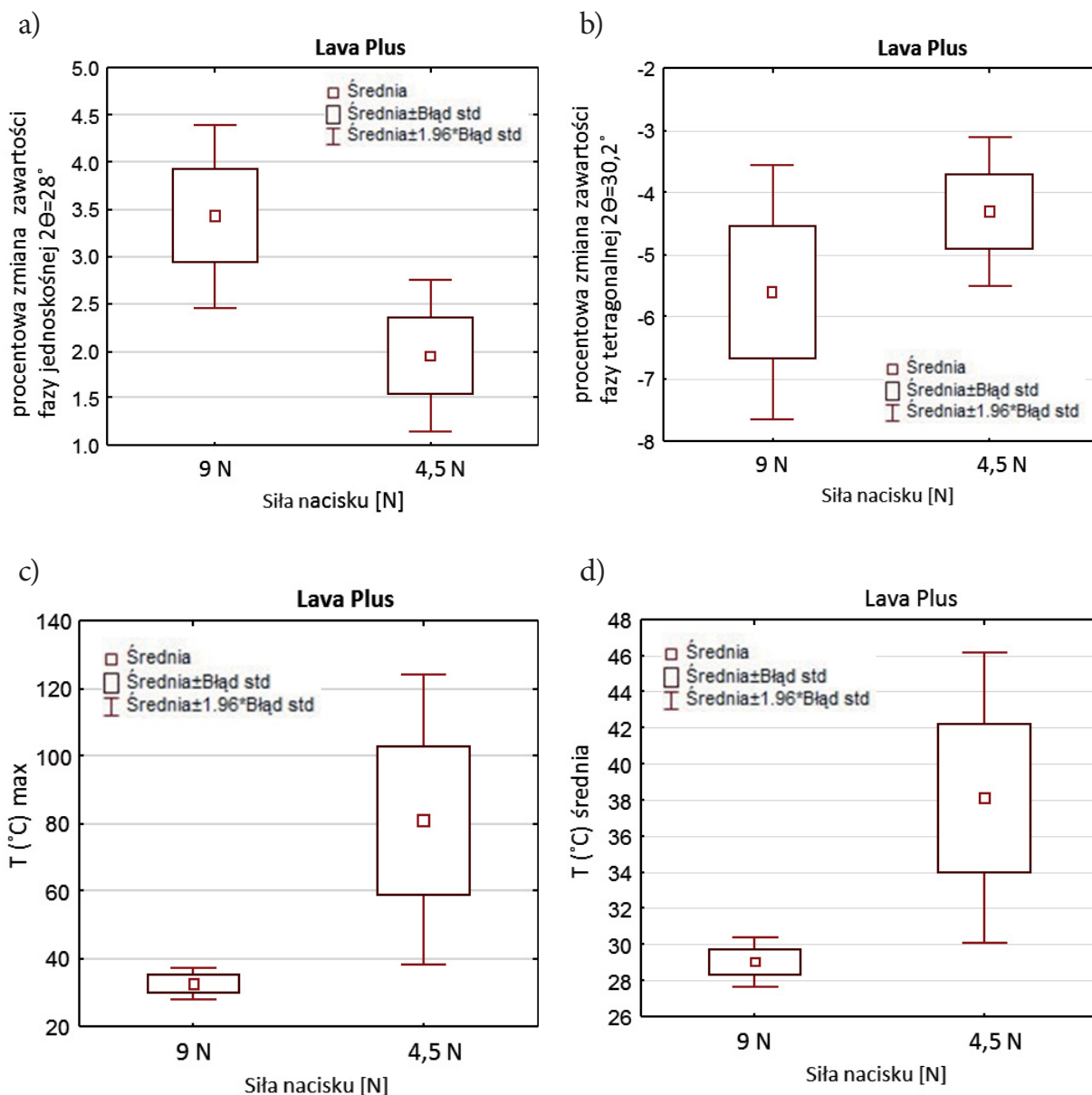
**Wykres 12.** Graficzne przedstawienie procentowych zmian w zawartości fazy tetragonalnej i jednoskośnej w stosunku do próbki referencyjnej dla tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus (3M ESPE) dla maksimów dyfrakcyjnych: a)  $2\theta = 28^\circ$  oraz b)  $2\theta = 30,2^\circ$  w zależności od prędkości rotacyjnej wiertła 40 krpm i 200 krpm. Dodatkowo zaprezentowano zakresy zmierzonych podczas tego procesu temperatur: c) maksymalnej oraz d) średniej

## Wpływ nacisku wiertła na zawartość procentową poszczególnych faz polimorficznych oraz wygenerowaną temperaturę maksymalną i średnią

Jeśli chodzi o tlenek cyrkonu (IV) Lava Plus (3M ESPE), porównując zawartość procentową faz strukturalnych (tetragonalna vs jednoskośna) w próbkach po obróbce mechanicznej i w próbce referencyjnej, zależną od zastosowanej siły nacisku wiertła, wykazano istotne statystycznie różnice ( $p < 0,05$ ) między naciskiem 4,5 N i 9 N, przy większej zmianie procentowej faz dla siły nacisku 9 N (**wykres 13**). W drugim badaniu nie wykazano ani dla Cercon Base (Deguent), ani dla AZ-03HT (Smedent) istotnych statystycznie różnic ( $p > 0,05$ ) między siłą nacisku 1 N i 2 N. Dla tlenku cyrkonu (IV) AZ-03HT interesującą obserwacją jest fakt większej zmiany procentowej faz przy sile nacisku 2 N. Dla Cercon Base nie obserwuje się żadnych wyraźnych trendów zależnych od siły nacisku wiertła.

Dla badanych próbek Lava Plus, Cercon Base i AZ-03HT nie odnotowano istotnej statystycznie różnicy ( $p > 0,05$ ) między większym i mniejszym naciskiem wiertła na skrawaną próbkę z tlenku cyrkonu (IV) a wytwarzanymi podczas procesu skrawania temperaturami. Jednak jeśli chodzi o grupę Lava Plus, zaobserwowano powstanie wyższych temperatur przy mniejszym nacisku wiertła na badaną próbkę (4,5 N w stosunku do 9 N) (**wykres 13c, d**). W przypadku próbek Cercon Base i AZ-03HT wyższe temperatury powstały przy większym nacisku wiertła na badaną próbkę (2 N w stosunku do 1 N).

Szczegółowa analiza wszystkich możliwych korelacji i zmiennych wykazała, że to głównie generowana temperatura — chłodzenie wodą lub jego brak — wpływa na wielkość przemian fazowych. Dodatkowo stosowanie bardziej agresywnego nasypu diamentowego wiertła (135  $\mu\text{m}$ ) powoduje intensywniejszą niż w przypadku skrawania wiertłem o delikatnym nasypie (15  $\mu\text{m}$ ) przemianę fazową. Analiza statystyczna przemian fazowych wykazała również, że skrawanie przy wolniejszych prędkościach rotacyjnych wiertła prowadzi do większego zakresu przemiany fazowej  $t \rightarrow m$  niż skrawanie przy szybszych prędkościach rotacyjnych wiertła. Większa siła nacisku wiertła do powierzchni skrawanej próbki obniża zawartość fazy tetragonalnej bardziej niż mniejsza siła nacisku.



**Wykres 13.** Graficzne przedstawienie procentowych zmian w zawartości fazy tetragonanej i jednoskośnej w stosunku do próbki referencyjnej dla tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus (3M ESPE) dla maksimum dyfrakcyjnych: a)  $2\theta = 28^\circ$  oraz b)  $2\theta = 30,2^\circ$  w zależności od zastosowanej siły nacisku wiertła 4,5 N i 9 N. Dodatkowo zaprezentowano zakresy zmierzonych podczas tego procesu temperatur: c) maksymalnej oraz d) średniej

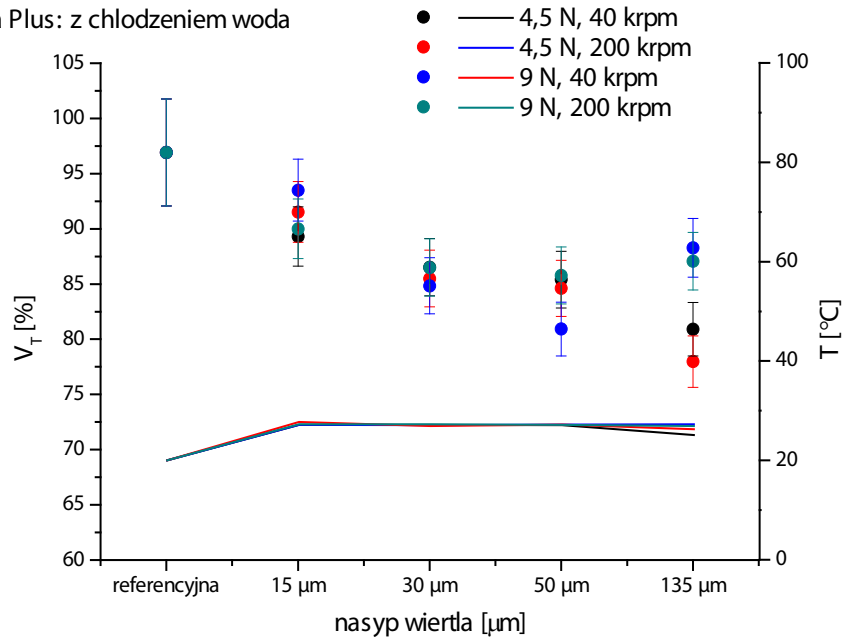
## Obliczenia wolumetryczne frakcji tetragonalnej

Tlenek cyrkonu (IV) występuje w trzech fazach strukturalnych: regularnej (grupa przestrzenna  $Fm\bar{3}m$ ), tetragonalnej (grupa przestrzenna  $P4_2/nmc$ ) i jednoskośnej (grupa przestrzenna  $P2_1/c$ ) [125, 154, 161, 162]. Na podstawie uzyskanego w niniejszych badaniach zestawu danych XRD dla próbek referencyjnych (niepoddanych modyfikacji mechanicznej) można stwierdzić, że tlenek cyrkonu (IV) występuje w fazie tetragonalnej (grupa przestrzenna  $P4_2/nmc$ ). Jednak część autorów uważa, że jednoznaczna identyfikacja faz może być utrudniona z powodu współwystępowania fazy tetragonalnej i regularnej [125, 163]. Zjawisko to ma związek z nałożeniem refleksu (101) fazy tetragonalnej z refleksem (111) fazy regularnej, ponieważ oba są zlokalizowane przy kącie  $2\Theta = 30^\circ$ . Dlatego też interpretując wyniki, nie można wykluczyć obecności fazy regularnej w badanych próbkach. Stosunek zawartości frakcji wolumetrycznej fazy tetragonalnej ( $X_T$ ) do frakcji fazy nietetragonalnej ( $X_{T'}$ ) obliczono na podstawie metody Toraya (równanie 4). Dodatkowe obliczenia objętościowej frakcji fazy tetragonalnej pozwoliły określić w sposób ilościowy wpływ mechanicznego obrabiania próbek z tlenku cyrkonu (IV) na zachodzące zmiany mikrostrukturalne.

Dla próbki referencyjnej Lava Plus udział frakcji fazy tetragonalnej oszacowano na poziomie  $96,9 \pm 3,8\%$ . Na skutek obróbki mechanicznej zastosowanej w obecnym badaniu obserwowano raczej umiarkowaną degradację fazy tetragonalnej w przypadku próbek skrawanych z chłodzeniem wodą (niska temperatura) (**wykres 14a**), jednak przy braku chłodzenia wodą (wysoka temperatura) rejestrowano znaczny spadek zawartości fazy tetragonalnej (**wykres 14b**). W przypadku 7 z 16 próbek Lava Plus skrawanych bez chłodzenia wodą odnotowano redukcję fazy tetragonalnej poniżej zawartości 80%, podczas gdy tylko w 1 z 16 próbek skrawanych z chłodzeniem wodą wykazano spadek fazy tetragonalnej do poziomu  $V_T = 78,0 \pm 2,3\%$  (**wykres 14a**). Dzięki szczegółowej analizie zawartości fazy tetragonalnej, osobno dla każdej pary testowanych czynników: nacisku i prędkości rotacyjnej wiertła (**wykresy 15 i 16**), w niektórych przypadkach odnotowano praktycznie liniową zależność degradacji objętościowej frakcji fazy tetragonalnej od nasytu diamentowego wiertła (**wykres 15a**).

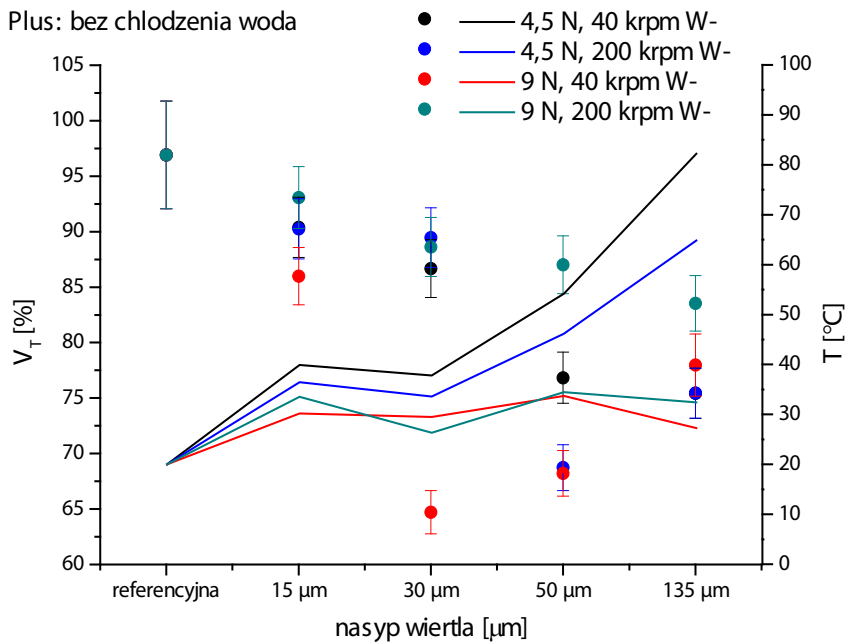
a)

Lava Plus: z chłodzeniem wodą



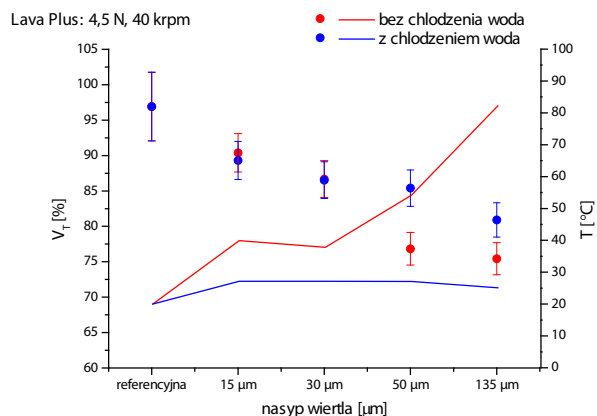
b)

Lava Plus: bez chłodzenia wodą

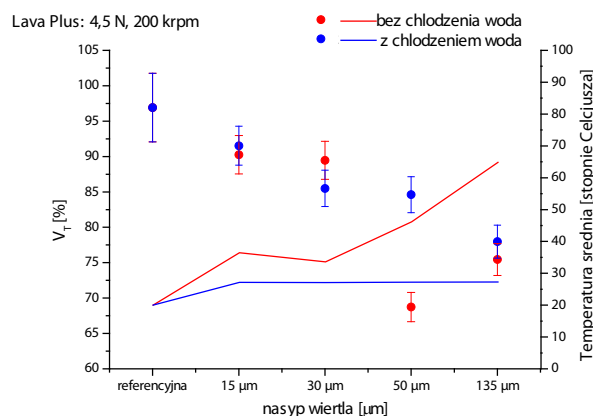


**Wykres 14.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertła procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach Lava Plus w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie) wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 4,5 N i 9 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) z chłodzeniem wodą; b) bez chłodzenia wodą

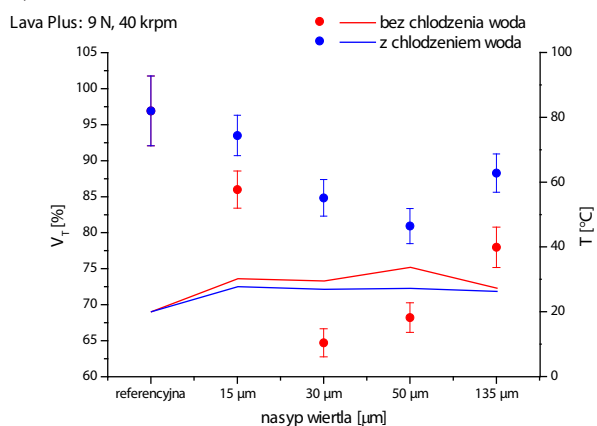
a)



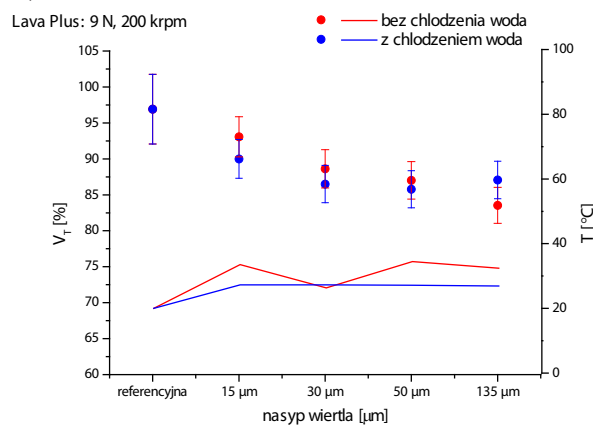
b)



c)



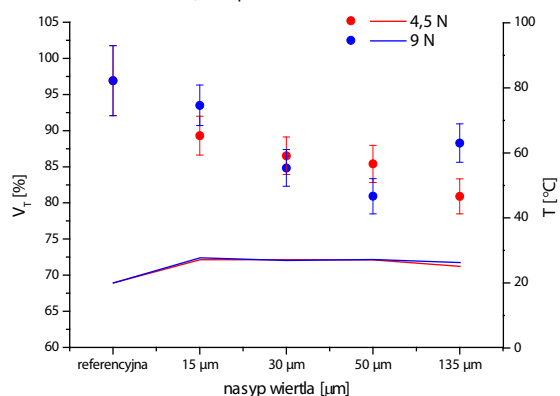
d)



**Wykres 15.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertel procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach Lava Plus w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie) wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 4,5 N i 9 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) przy nacisku 4,5 N oraz prędkości obrotowej wiertła 40 krpm; b) przy nacisku 4,5 N oraz prędkości obrotowej wiertła 200 krpm; c) przy nacisku 9 N oraz prędkości obrotowej wiertła 40 krpm; d) przy nacisku 9 N oraz prędkości obrotowej wiertła 200 krpm

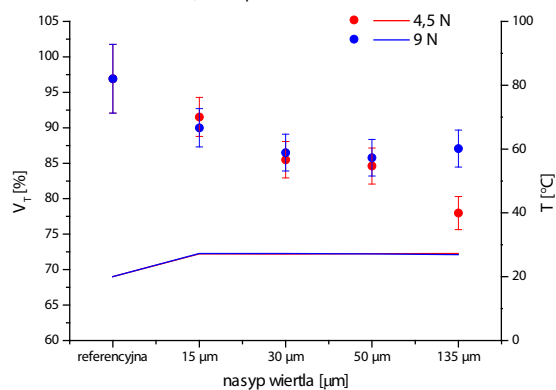
a)

Lava Plus: z chłodzeniem wodą, 40 krpm



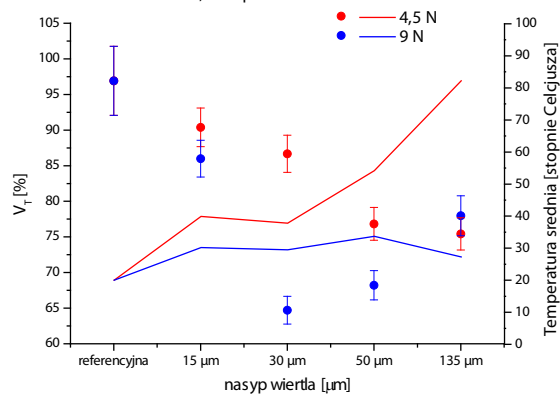
b)

Lava Plus: z chłodzeniem wodą, 200 krpm



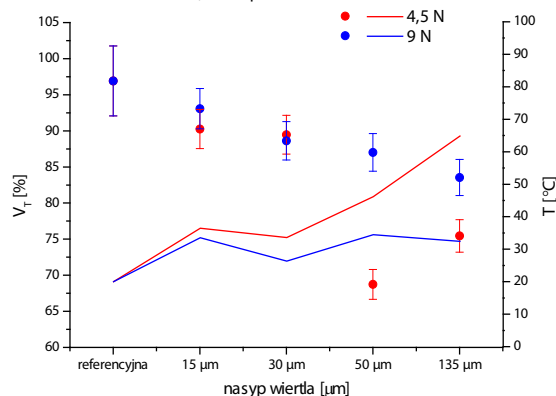
c)

Lava Plus: bez chłodzenia wodą, 40 krpm



d)

Lava Plus: bez chłodzenia wodą, 200 krpm



**Wykres 16.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertel procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach Lava Plus w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie) wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 4,5 N i 9 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) z chłodzeniem wodą i prędkością obrotową wiertła 40 krpm; b) z chłodzeniem wodą i prędkością obrotową wiertła 200 krpm; c) bez chłodzenia wodą i z prędkością obrotową wiertła 40 krpm; d) bez chłodzenia wodą i z prędkością obrotową wiertła 200 krpm

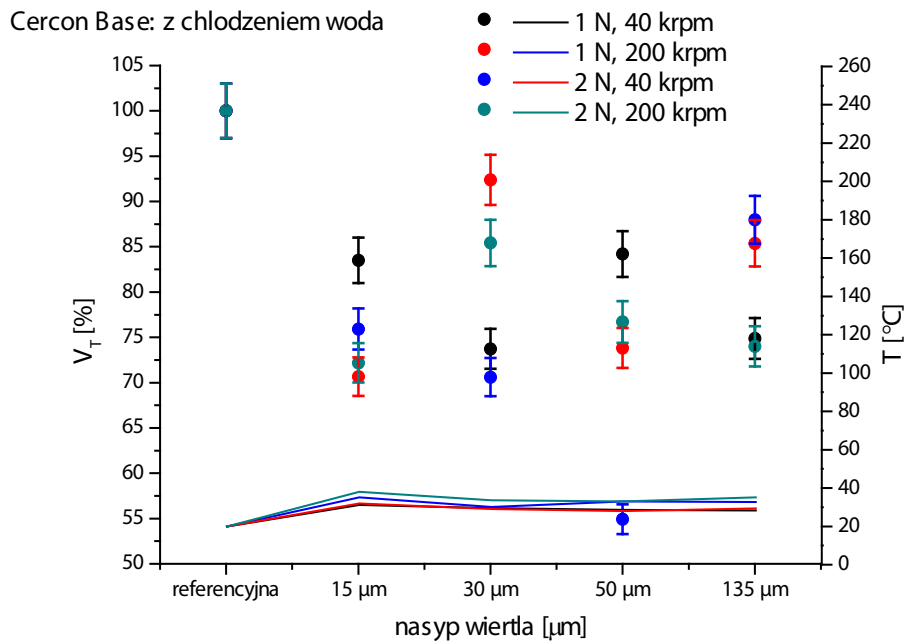
Dla próbki referencyjnej Cercon Base udział frakcji fazy tetragonalnej oszacowano na poziomie  $100,0 \pm 3,0\%$ . Na skutek obróbki mechanicznej zastosowanej w obecnym badaniu obserwowano znaczną degradację fazy tetragonalnej w przypadku próbek skrawanych zarówno z chłodzeniem wodą, jak i bez niego. W obu grupach w 10 z 16 próbek odnotowano redukcję fazy tetragonalnej poniżej zawartości 80% (**wykres 17**). Przy obecności wysokich temperatur obserwowany jest wzrost zawartości fazy tetragonalnej. Dlatego uwzględnia się możliwość dodatkowej przemiany odwrotnej, tzn. po skrawaniu następuje redukcja fazy tetragonalnej i wzrost fazy jednoskośnej. Jednak na skutek działania wysokiej temperatury następuje w tym samym czasie ponowne przejście powstałej fazy jednoskośnej do nowej fazy tetragonalnej. W drugim badaniu mniej wyraźny trend w degradacji fazy tetragonalnej zależny od nasypu wiertła może wynikać z różnic w energii dostarczonej dla podtrzymania przemian fazowych pochodzącej z siły nacisku oraz prędkości rotacyjnej wiertła (**wykresy 18 i 19**).

Również dla próbki referencyjnej AZ-03HT udział frakcji fazy tetragonalnej oszacowano na poziomie  $100,0 \pm 3,0\%$ . Na skutek obróbki mechanicznej zastosowanej w obecnym badaniu obserwowano znaczną degradację fazy tetragonalnej. W przypadku 7 z 16 próbek AZ-03HT skrawanych bez chłodzenia wodą odnotowano redukcję fazy tetragonalnej poniżej zawartości 80%, a w przypadku 8 z 16 próbek skrawanych z chłodzeniem wodą zarejestrowano spadek zawartości fazy tetragonalnej poniżej 80% (**wykres 20**). Szczegółowa analiza zawartości fazy tetragonalnej w stosunku do użytego nasypu diamentowego wiertła nie pokazała wyraźnego trendu w degradacji fazy tetragonalnej dla pary testowanych czynników: nacisku i prędkości rotacyjnej wiertła (**wykresy 21 i 22**).

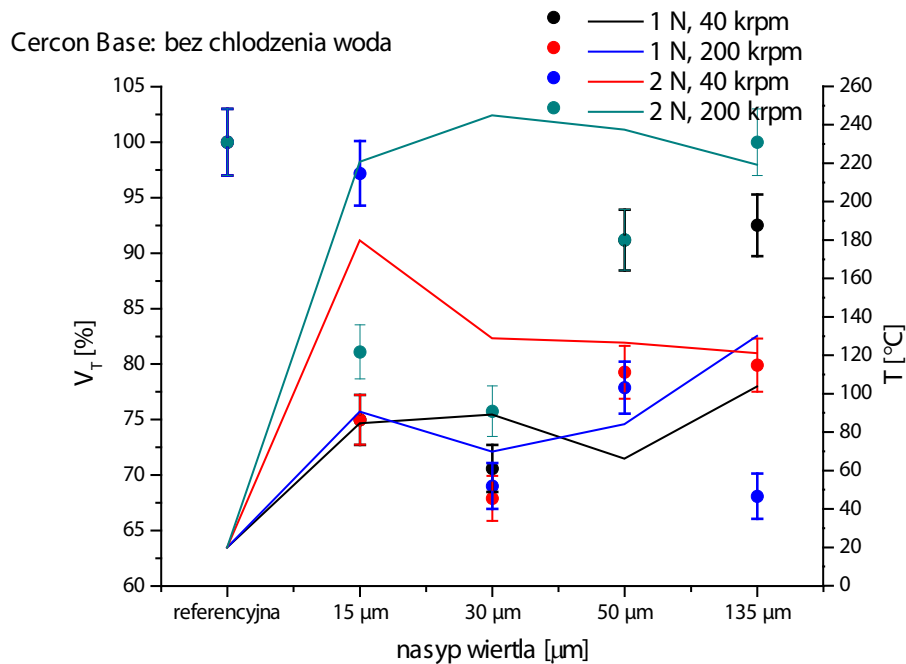
Wyniki badań przedstawiają tendencję, że im większy rozmiar nasypu diamentowego wiertła, tym wyższe temperatury są generowane w trakcie procesu skrawania, a także wzrasta zawartość fazy jednoskośnej i maleje frakcja fazy tetragonalnej. Jednak we wszystkich prezentowanych przypadkach brak jest liniowej zależności między zmianami zawartości fazy tetragonalnej w ceramice na bazie tlenku cyrkonu (IV) a rodzajem nasypu diamentowego wiertła. Takie dane sugerują, że wpływ warunków skrawania na zmiany strukturalne badanego materiału jest bardziej złożony. Prawdopodobnym czynnikiem modyfikującym zawartość fazy tetragonalnej może być stosunkowo wysoka temperatura występująca w wybranych warunkach procesu skrawania. Czyli w przypadku wytworzenia odpowiednio wysokiej temperatury zachodzi kolejna przemiana, o kierunku odwrotnym niż dotychczas omawiany, mianowicie od fazy jednoskośnej do tetragonalnej. W efekcie końcowym obu przemian — tetragonalnej do jednoskośnej i jednoskośnej do tetragonalnej — zawartość fazy jednoskośnej jest mniejsza niż spodziewany wynik w przypadku zależności liniowej.



a)

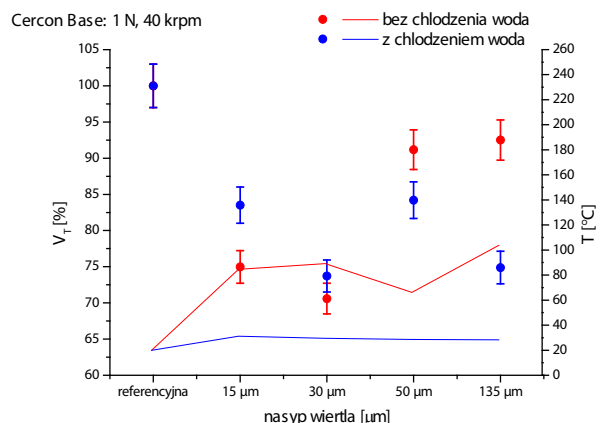


b)

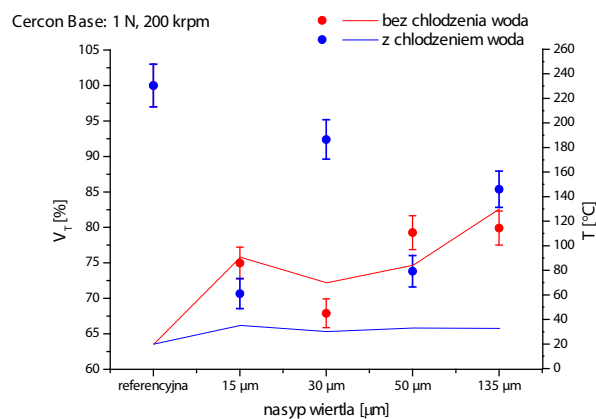


**Wykres 17.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertła procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach Cercon Base w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie) wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 1 N i 2 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) z chłodzeniem wodą; b) bez chłodzenia wodą

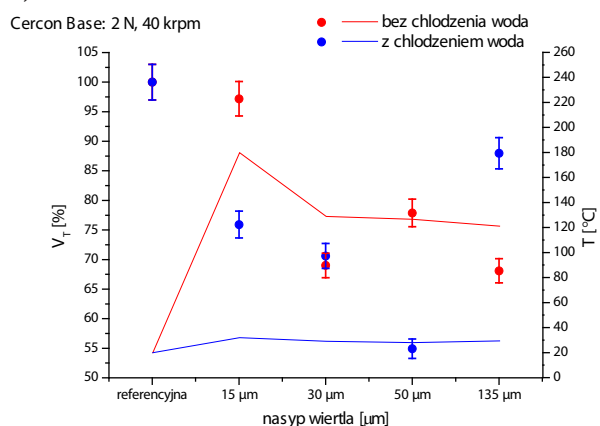
a)



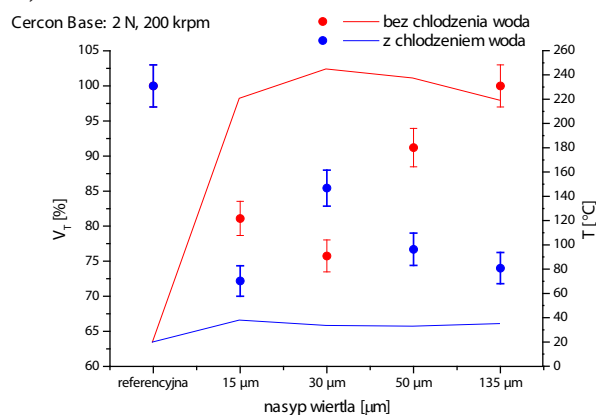
b)



c)



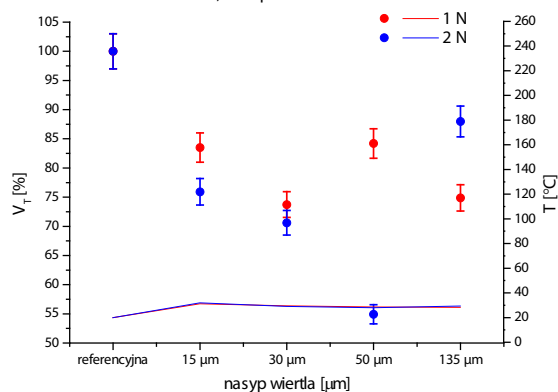
d)



**Wykres 18.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertel procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach Cercon Base w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie) wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 1 N i 2 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) przy nacisku 1 N oraz prędkości obrotowej wiertła 40 krpm; b) przy nacisku 1 N oraz prędkości obrotowej wiertła 200 krpm; c) przy nacisku 2 N oraz prędkości obrotowej wiertła 40 krpm; d) przy nacisku 2 N oraz prędkości obrotowej wiertła 200 krpm

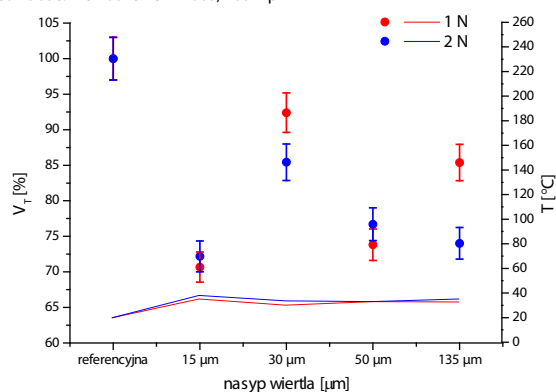
a)

Cercon Base: z chłodzeniem wodą, 40 krpm



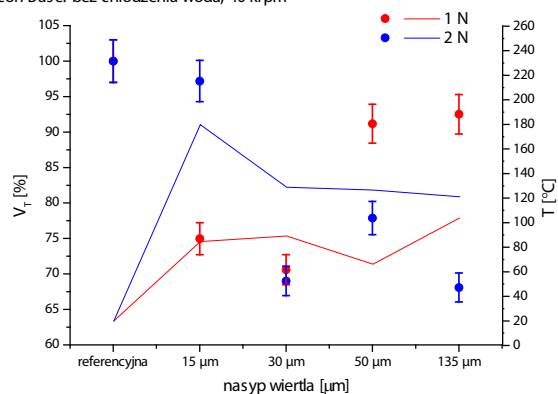
b)

Cercon Base: z chłodzeniem wodą, 200 krpm



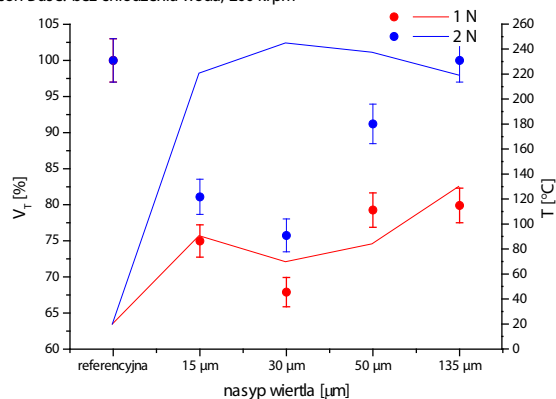
c)

Cercon Base: bez chłodzenia wodą, 40 krpm



d)

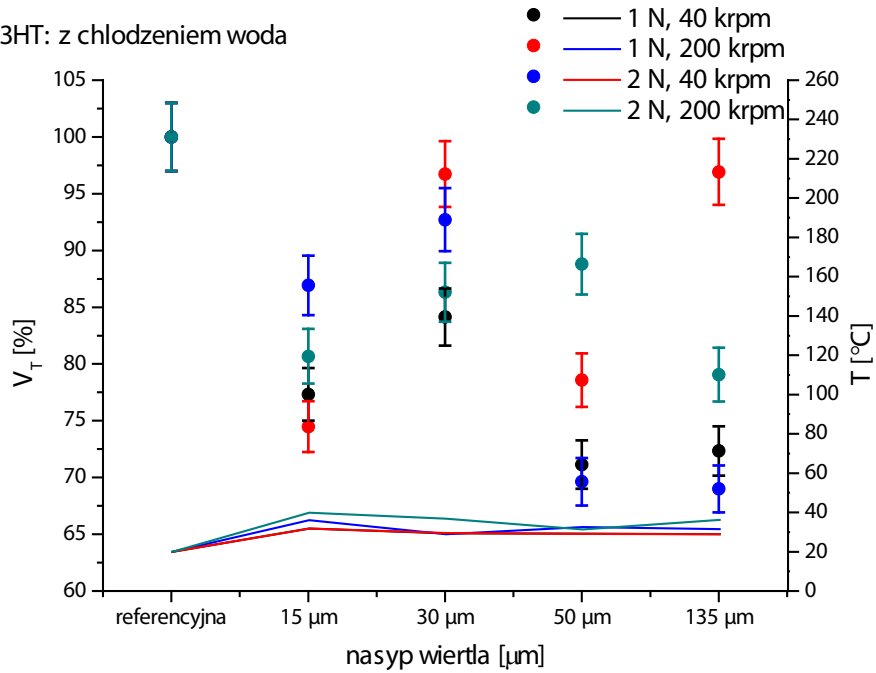
Cercon Base: bez chłodzenia wodą, 200 krpm



**Wykres 19.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertel procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach Cercon Base w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie) wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 1 N i 2 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) z chłodzeniem wodą i prędkością obrotową wiertła 40 krpm; b) z chłodzeniem wodą i prędkością obrotową wiertła 200 krpm; c) bez chłodzenia wodą i z prędkością obrotową wiertła 40 krpm; d) bez chłodzenia wodą i z prędkością obrotową wiertła 200 krpm

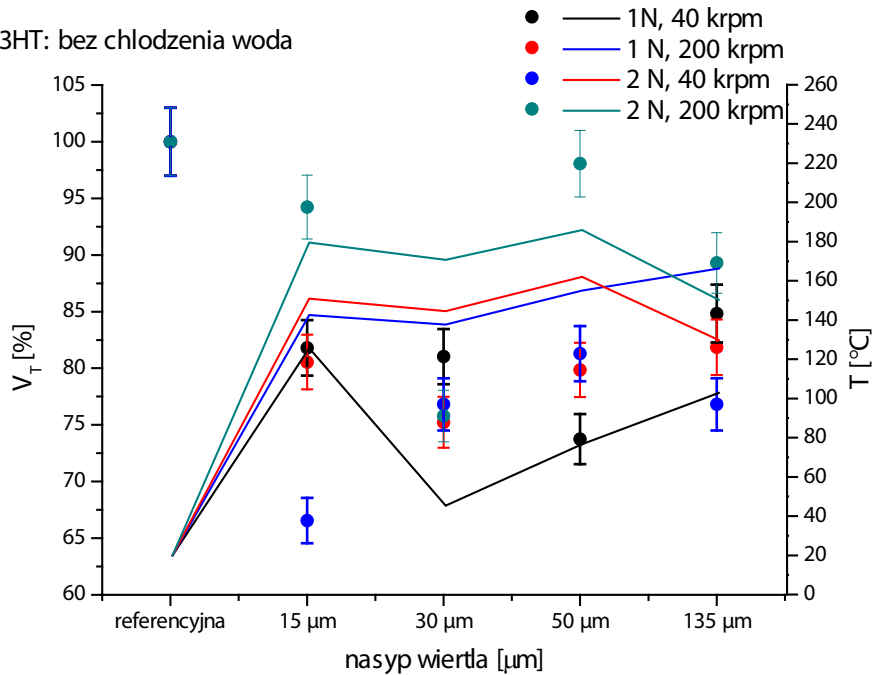
a)

AZ-03HT: z chłodzeniem wodą



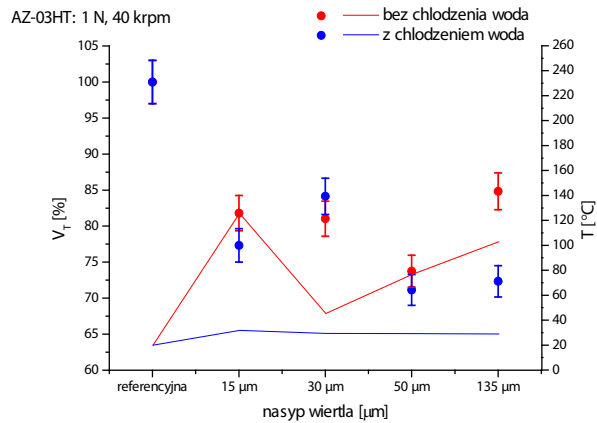
b)

AZ-03HT: bez chłodzenia wodą

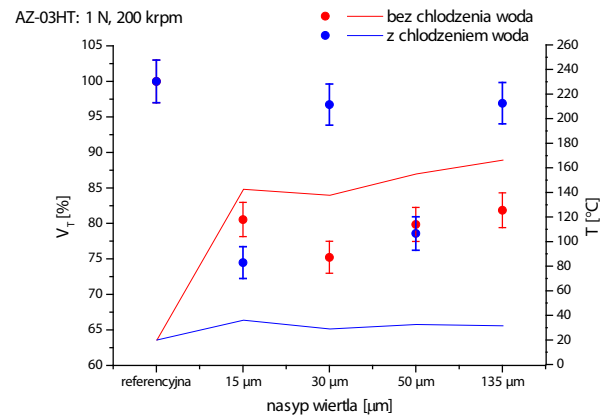


**Wykres 20.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertła procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach AZ-03HT w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie) wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 1 N i 2 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) z chłodzeniem wodą; b) bez chłodzenia wodą

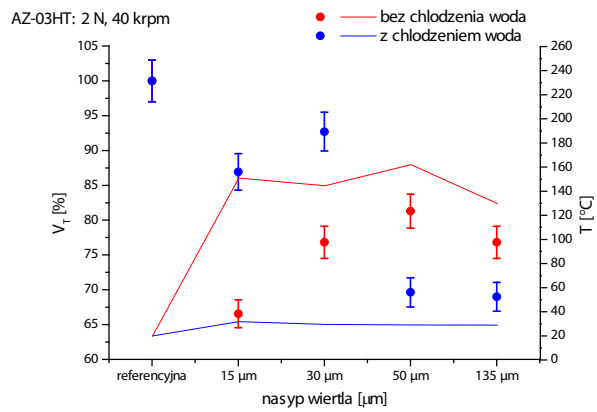
a)



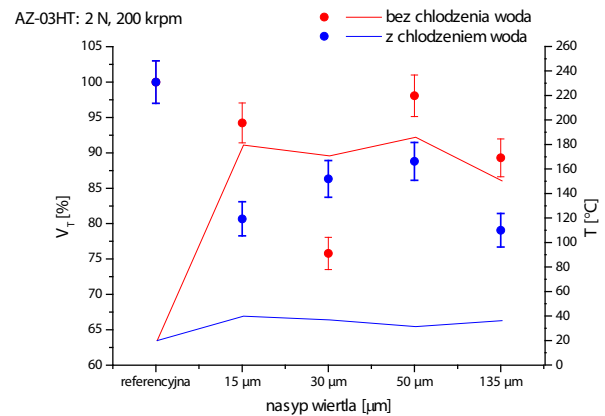
b)



c)

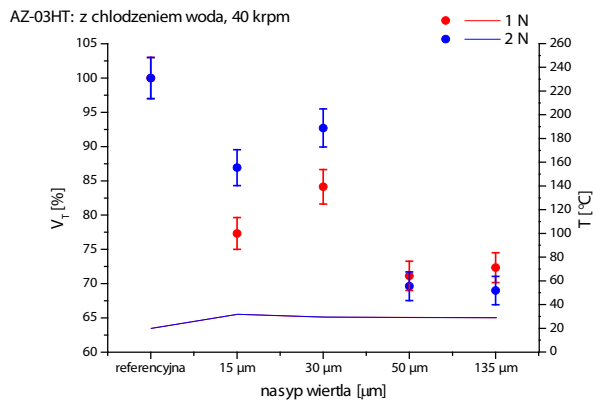


d)

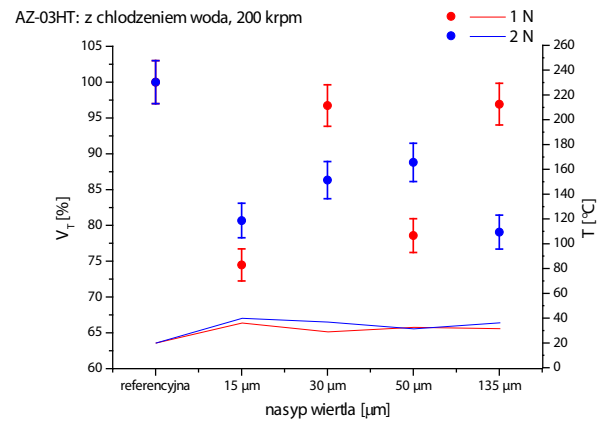


**Wykres 21.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertła procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach AZ-03HT w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie) wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 1 N i 2 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) przy nacisku 1 N oraz prędkości obrotowej wiertła 40 krpm; b) przy nacisku 1 N oraz prędkości obrotowej wiertła 200 krpm; c) przy nacisku 2 N oraz prędkości obrotowej wiertła 40 krpm; d) przy nacisku 2 N oraz prędkości obrotowej wiertła 200 krpm

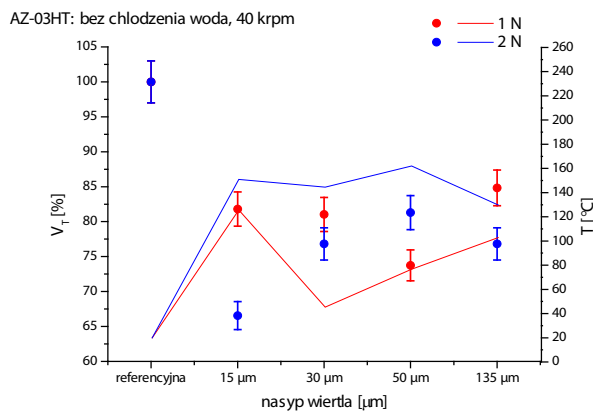
a)



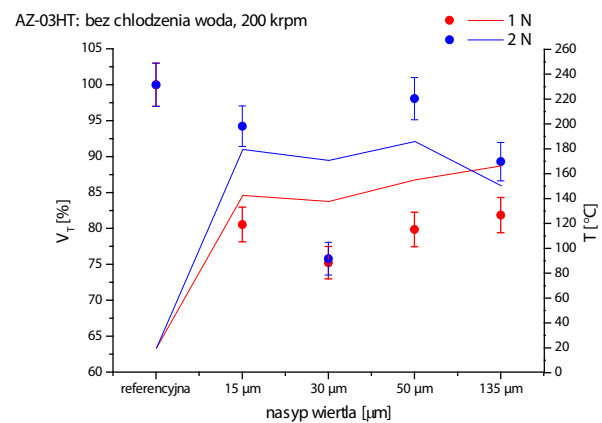
b)



c)



d)

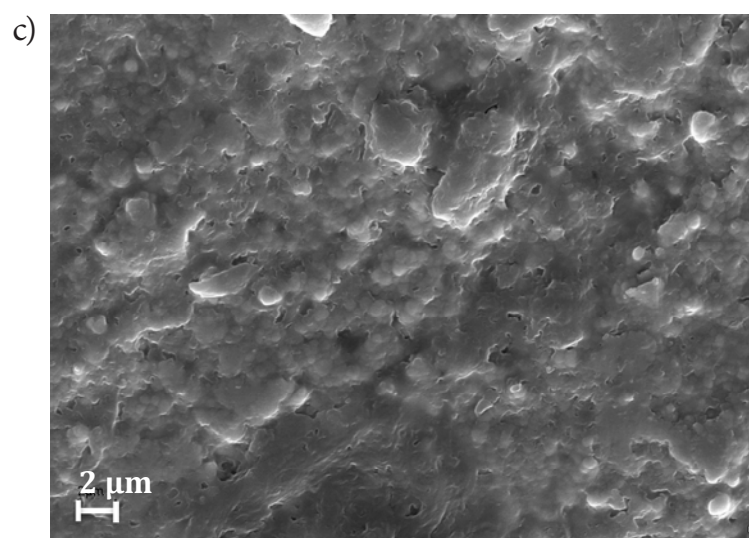
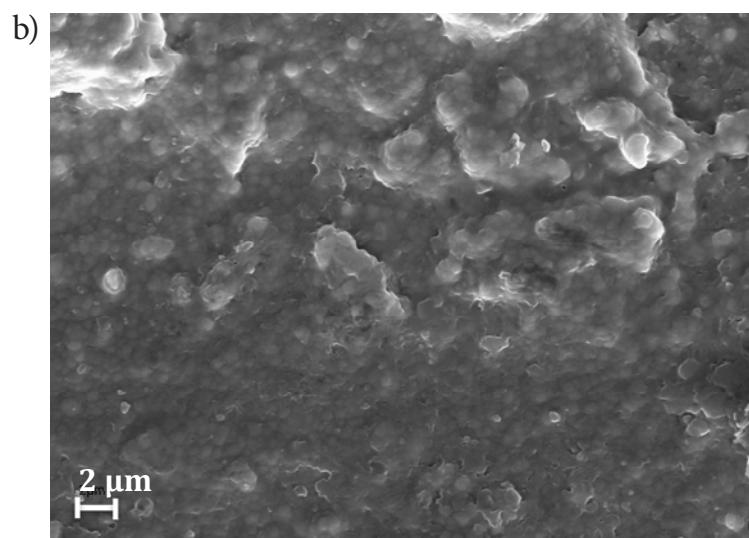
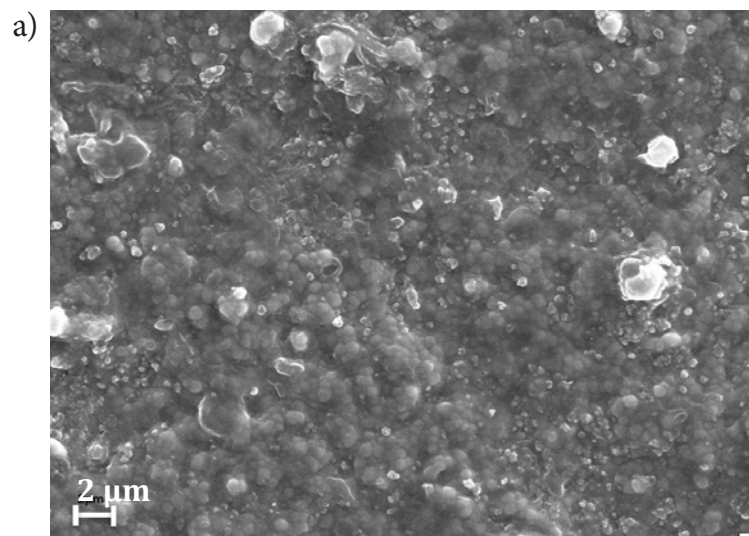


**Wykres 22.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertel procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach AZ-03HT w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie) wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 1 N i 2 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) z chłodzeniem wodą i prędkością obrotową wiertła 40 krpm; b) z chłodzeniem wodą i prędkością obrotową wiertła 200 krpm; c) bez chłodzenia wodą i z prędkością obrotową wiertła 40 krpm; d) bez chłodzenia wodą i z prędkością obrotową wiertła 200 krpm

## Analiza SEM

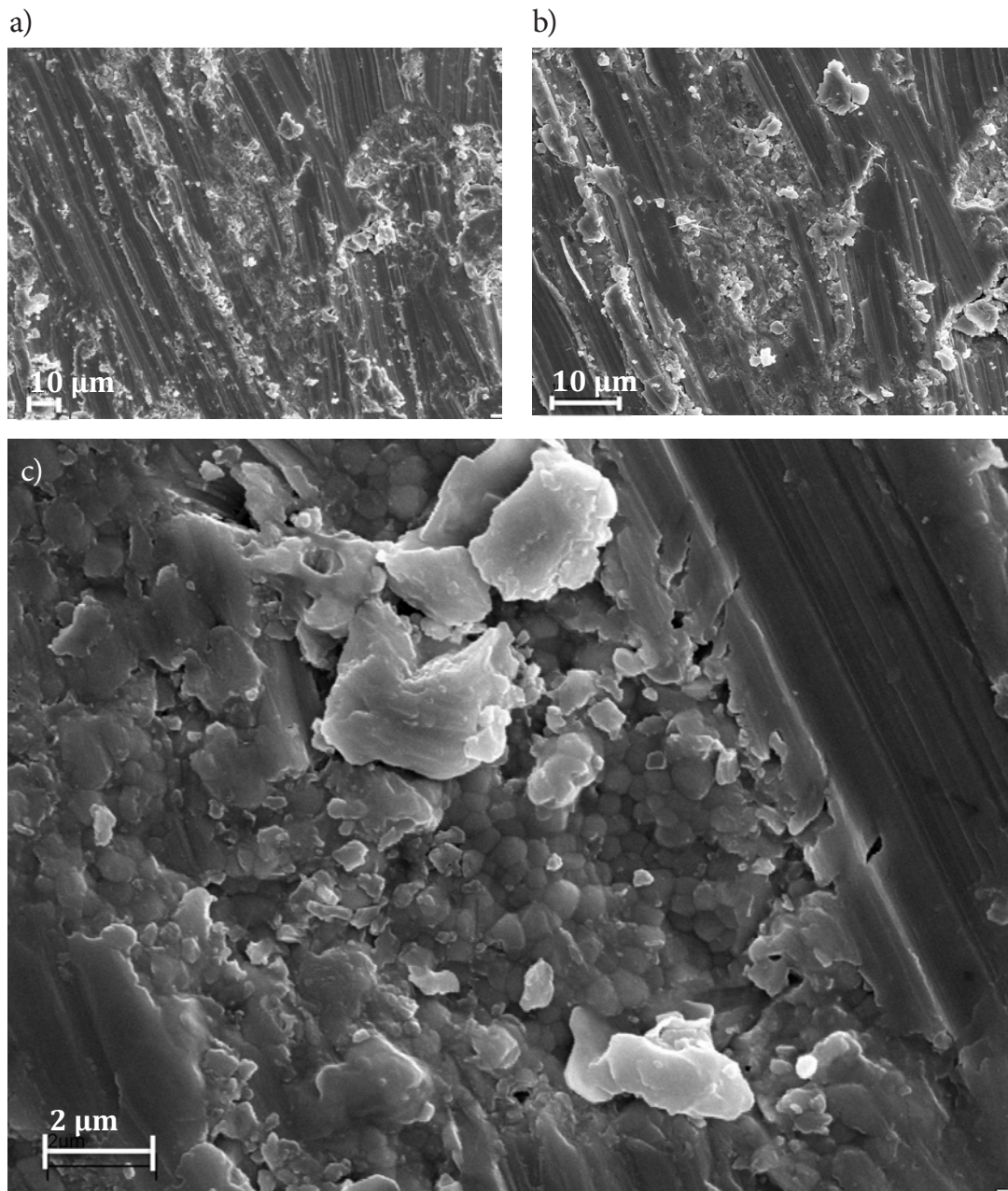
Analiza statystyczna oparta na danych dyfrakcyjnych oraz pomiarach termograficznych wykonanych podczas procesu skrawania wykazała zależność pomiędzy warunkami, w jakich odbyło się skrawanie, a przemianą strukturalną tlenku cyrkonu (IV). Dla dokładniejszego scharakteryzowania zmian zachodzących na powierzchni tlenku cyrkonu (IV) na skutek skrawania wiertłem diamentowym zastosowano skaningową mikroskopię elektronową. Obrazy SEM próbek referencyjnych tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus, Cercon Base i AZ-03HT prezentuje **rycina 15**. Analiza morfologiczna próbek niepoddanych skrawaniu wiertłem ujawnia obecność drobnych i nieregularnych krystalitów. Jednak obraz próbek poddanych skrawaniu różni się w znacznym stopniu od obrazu próbek referencyjnych. Zarejestrowane z wzrastającym powiększeniem obrazy SEM próbek tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus, w których odnotowano wysoki spadek fazy tetragonalnej na skutek skrawania wiertłem, przedstawiono na **rycinie 16**. Widoczne są rysy oraz obszary gładkie, jak również rejony ze strukturami ziarnistymi i pęknięciami. Przy większym powiększeniu dostrzegalne są struktury ziarniste różniące się od struktur tlenku cyrkonu (IV) niepoddanego procesowi skrawania wiertłem diamentowym — są przede wszystkim mniej owalne, z lepiej zaznaczonymi krawędziami. Dla porównania na **rycinach 17 i 18** przedstawiono próbki tlenku cyrkonu (IV) odpowiednio Cercon Base i AZ-03HT po skrawaniu wiertłem diamentowym w identycznych warunkach, w jakich procesowi temu poddano próbkę Lava Plus.

Dla lepszego zilustrowania zmian, jakie zaszły na powierzchni próbek tlenku cyrkonu (IV) po obróbce mechanicznej skrawaniem w zależności od wielkości nasypu diamentowego użytego wiertła, zestawiono przykładowe obrazy SEM dla próbek trzech produktów na bazie tlenku cyrkonu (IV) (Lava Plus, Cercon Base, AZ-03HT). Kolejne fotografie dokumentują efekty zastosowania wiertel z nasypem diamentowym różnej wielkości (w kolejności malejącej): **rycina 19** — 135  $\mu\text{m}$ , **rycina 20** — 50  $\mu\text{m}$ , **rycina 21** — 30  $\mu\text{m}$  oraz **rycina 22** — 15  $\mu\text{m}$ . Zestaw próbek wybrano celowo: były to próbki skrawane w warunkach z naciskiem 9 N (Lava Plus) lub 2 N (Cercon Base oraz AZ-03HT), z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą. Na podstawie analizy XRD stwierdzono, że w tych warunkach doszło do największej skali przemian fazowych (powyżej 20%), stąd spodziewano się dostrzec największe różnice w obrazach zarejestrowanych za pomocą SEM.

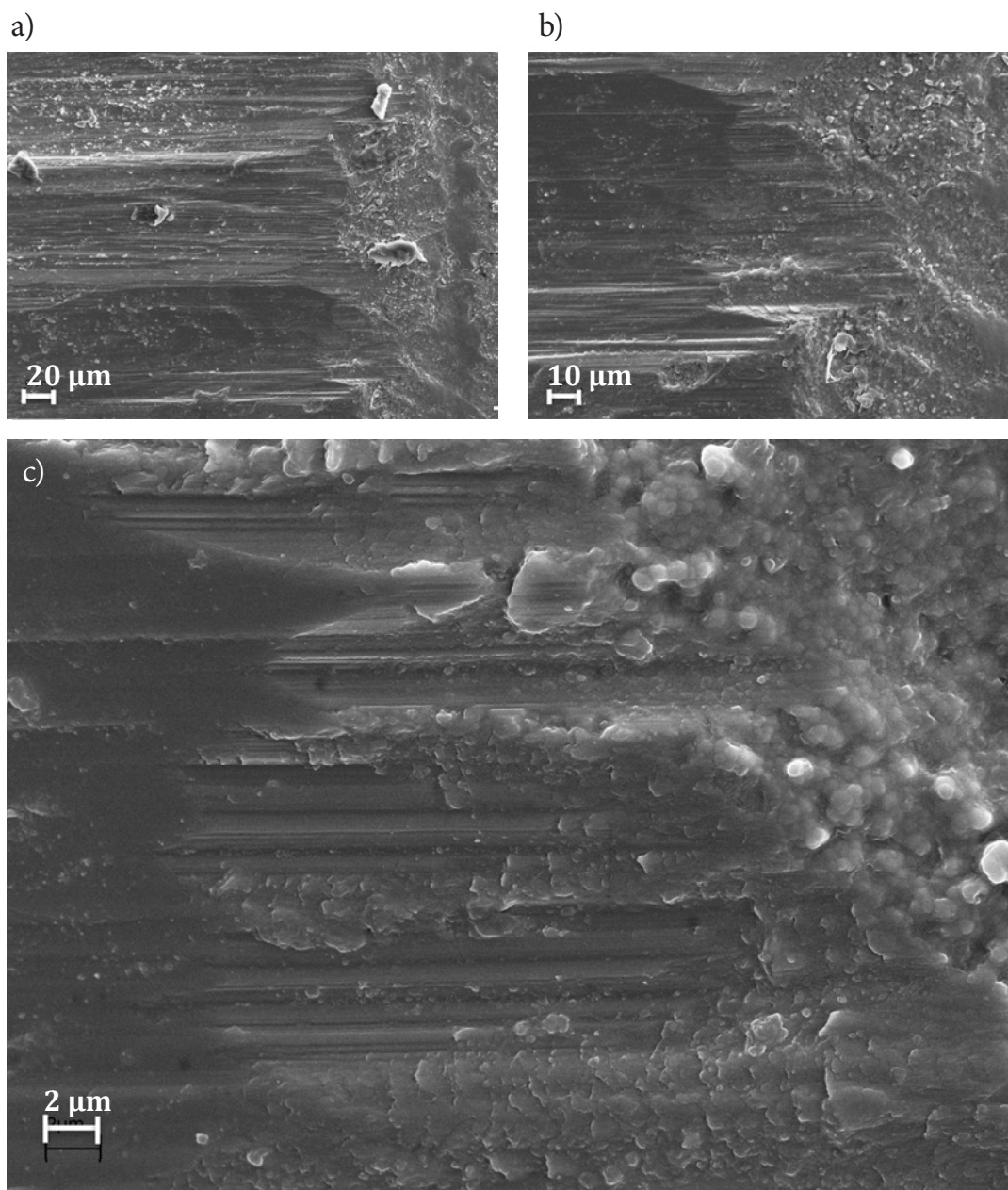


**Rycina 15.** Obrazy SEM próbek referencyjnych: a) Lava Plus; b) Cercon Base; c) AZ-03HT

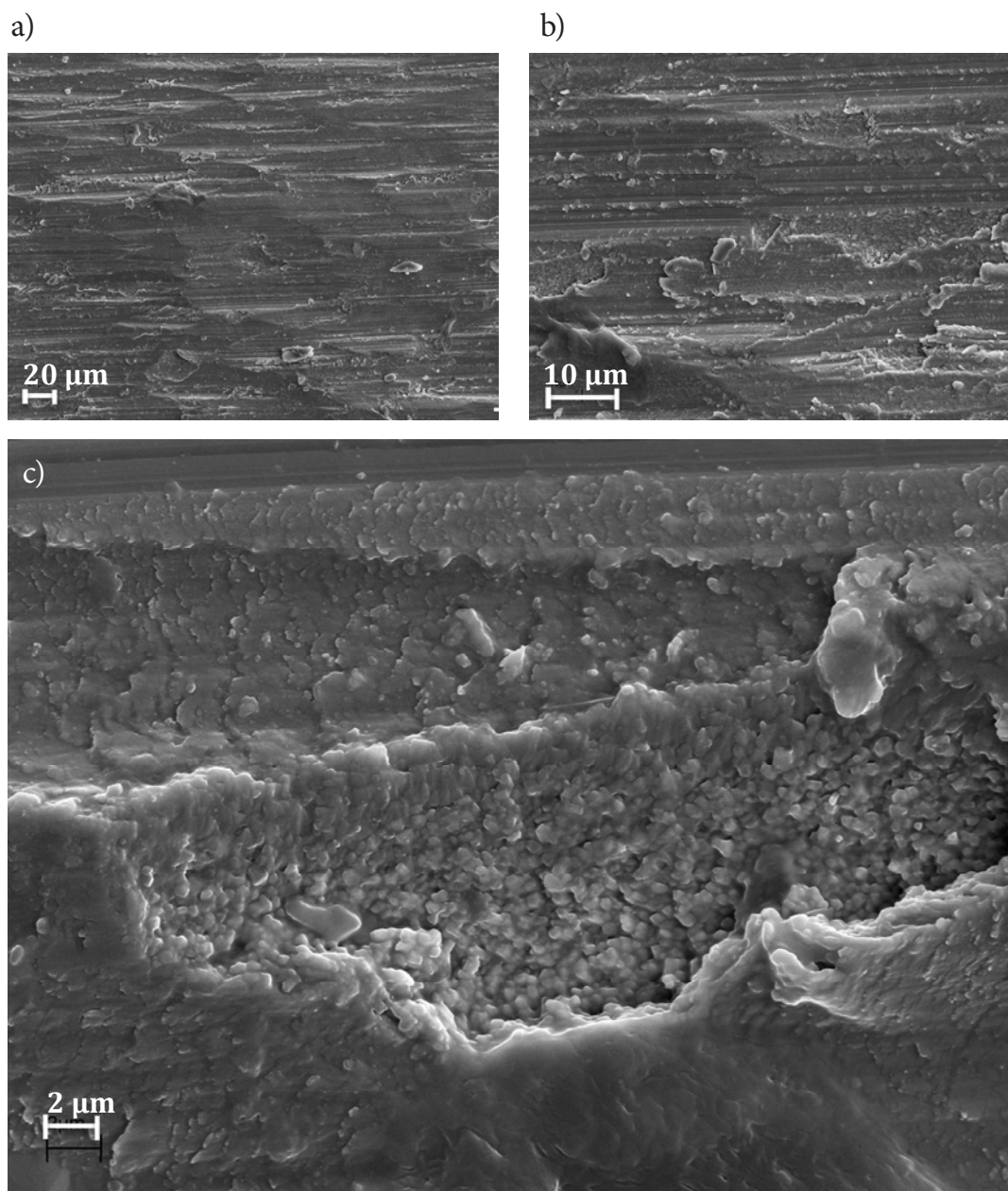




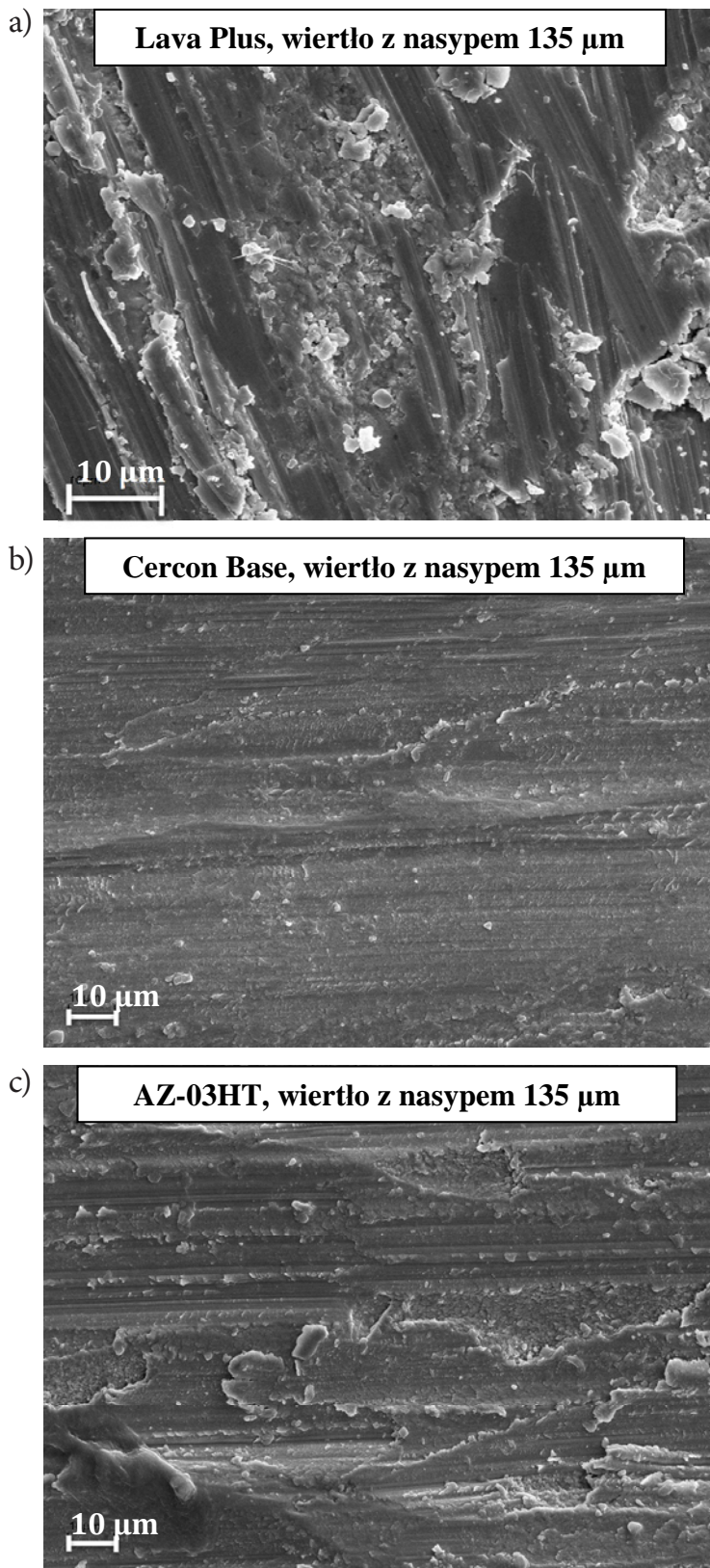
**Rycina 16.** Obrazy SEM próbki Lava Plus skrawanej wiertłem z nasypem diamentowym 135 µm, z naciskiem 9 N, z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą



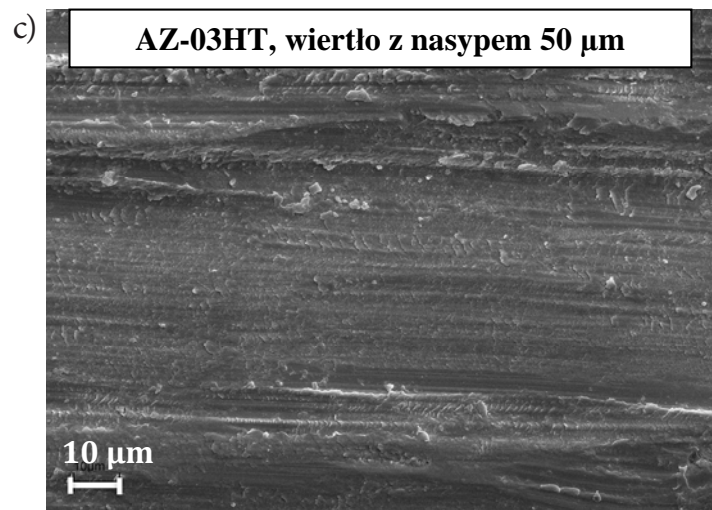
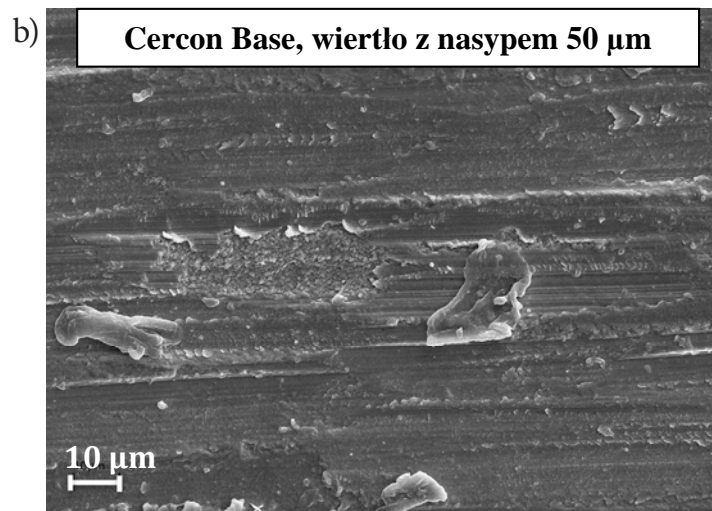
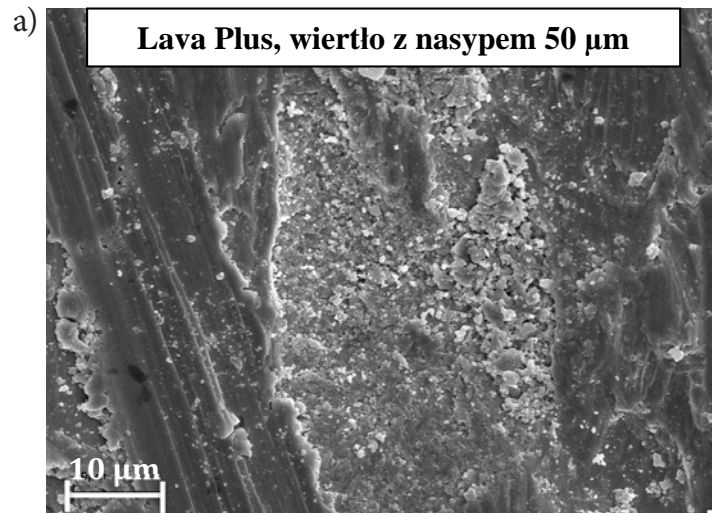
**Rycina 17.** Obrazy SEM próbki Cercon Base skrawanej wiertłem z nasypem diamentowym 135 μm, z naciskiem 2 N, z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą



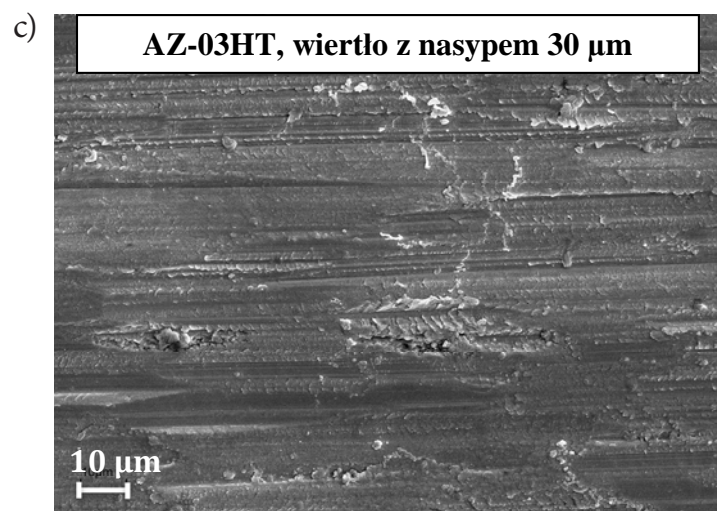
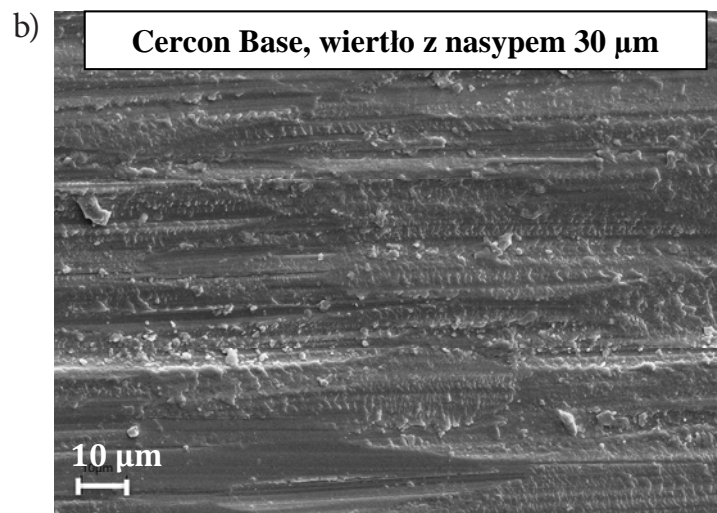
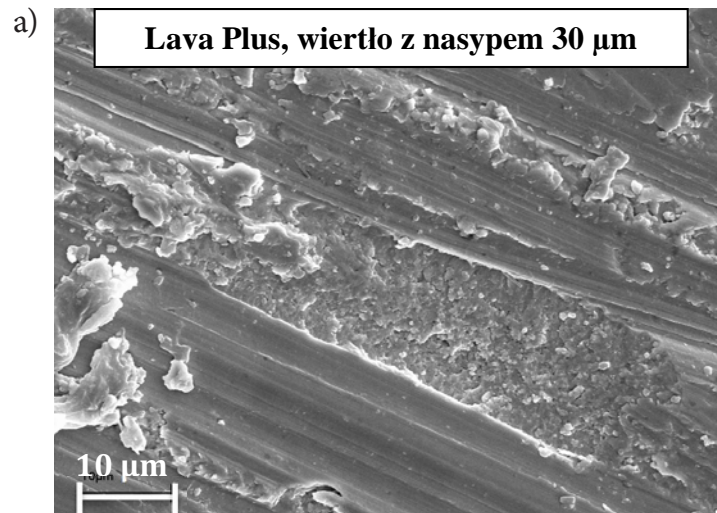
**Rycina 18.** Obrazy SEM próbki AZ-03HT skrawanej wiertłem z nasypem diamentowym 135 μm, z naciskiem 2 N, z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą



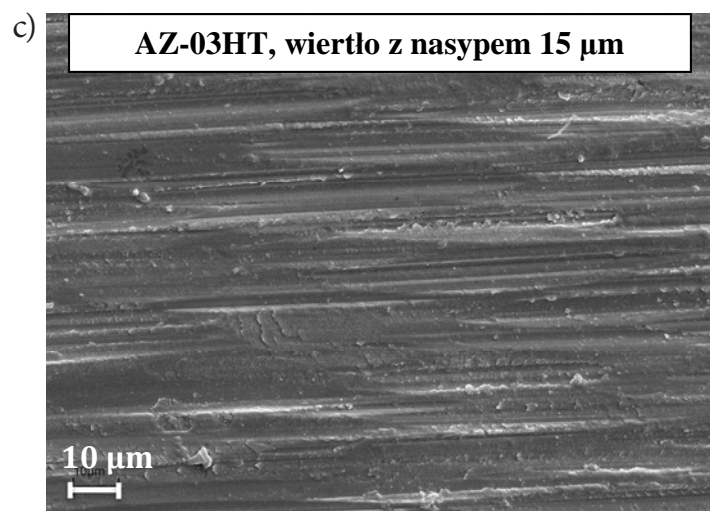
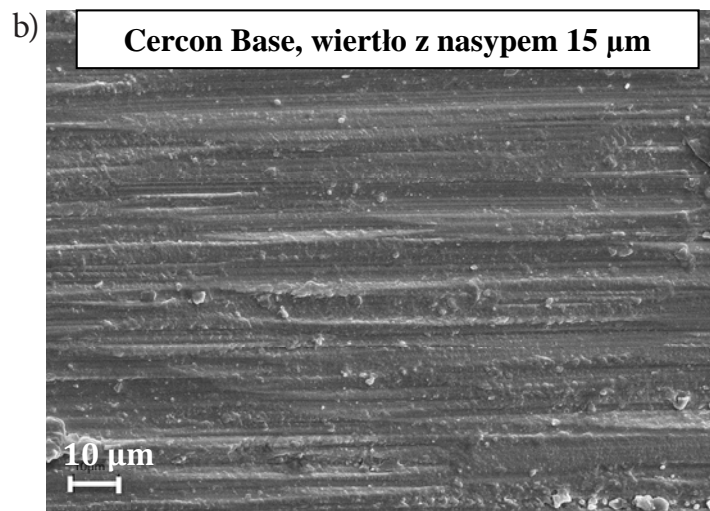
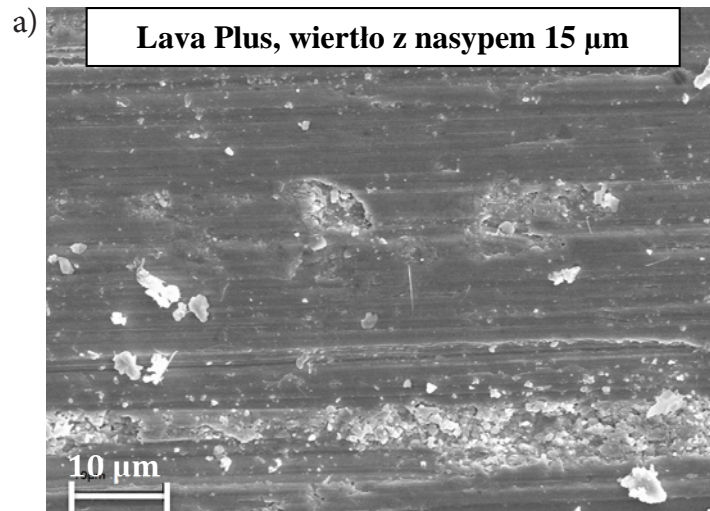
**Rycina 19.** Porównanie obrazów SEM próbek tlenku cyrkonu (IV) skrawanych z naciskiem 9 N (Lava Plus) i 2 N (Cercon Base i AZ-03HT), z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą, wiertłami z nasypem diamentowym 135  $\mu\text{m}$



**Rycina 20.** Porównanie obrazów SEM próbek tlenku cyrkonu (IV) skrawanych z naciskiem 9 N (Lava Plus) i 2 N (Cercon Base i AZ-03HT), z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą, wiertłami z nasypem diamentowym 50  $\mu\text{m}$



**Rycina 21.** Porównanie obrazów SEM próbek tlenku cyrkonu (IV) skrawanych z naciskiem 9 N (Lava Plus) i 2 N (Cercon Base i AZ-03HT), z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą, wiertłami z nasypem diamentowym 30  $\mu\text{m}$

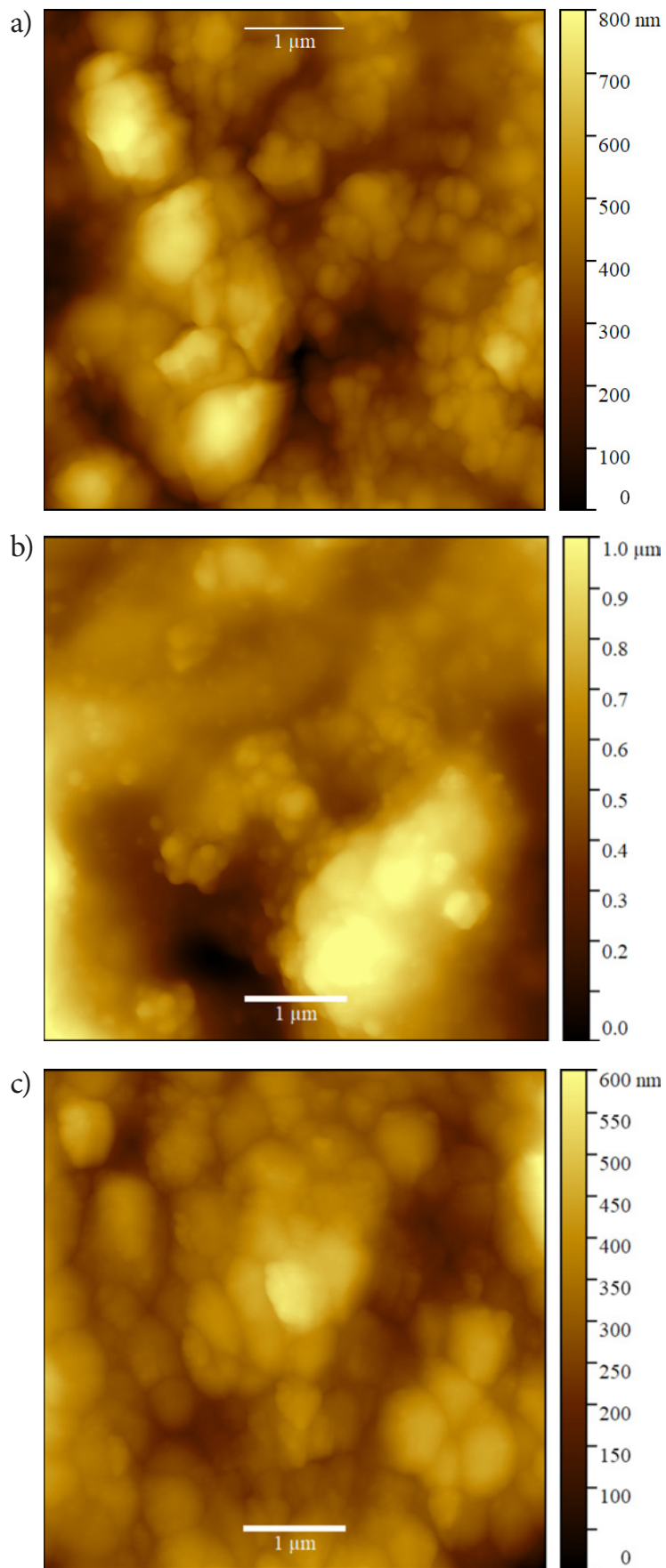


**Rycina 22.** Porównanie obrazów SEM próbek tlenku cyrkonu (IV) skrawanych z naciskiem 9 N (Lava Plus) i 2 N (Cercon Base i AZ-03HT), z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą, wiertłami z nasypem diamentowym 15  $\mu\text{m}$

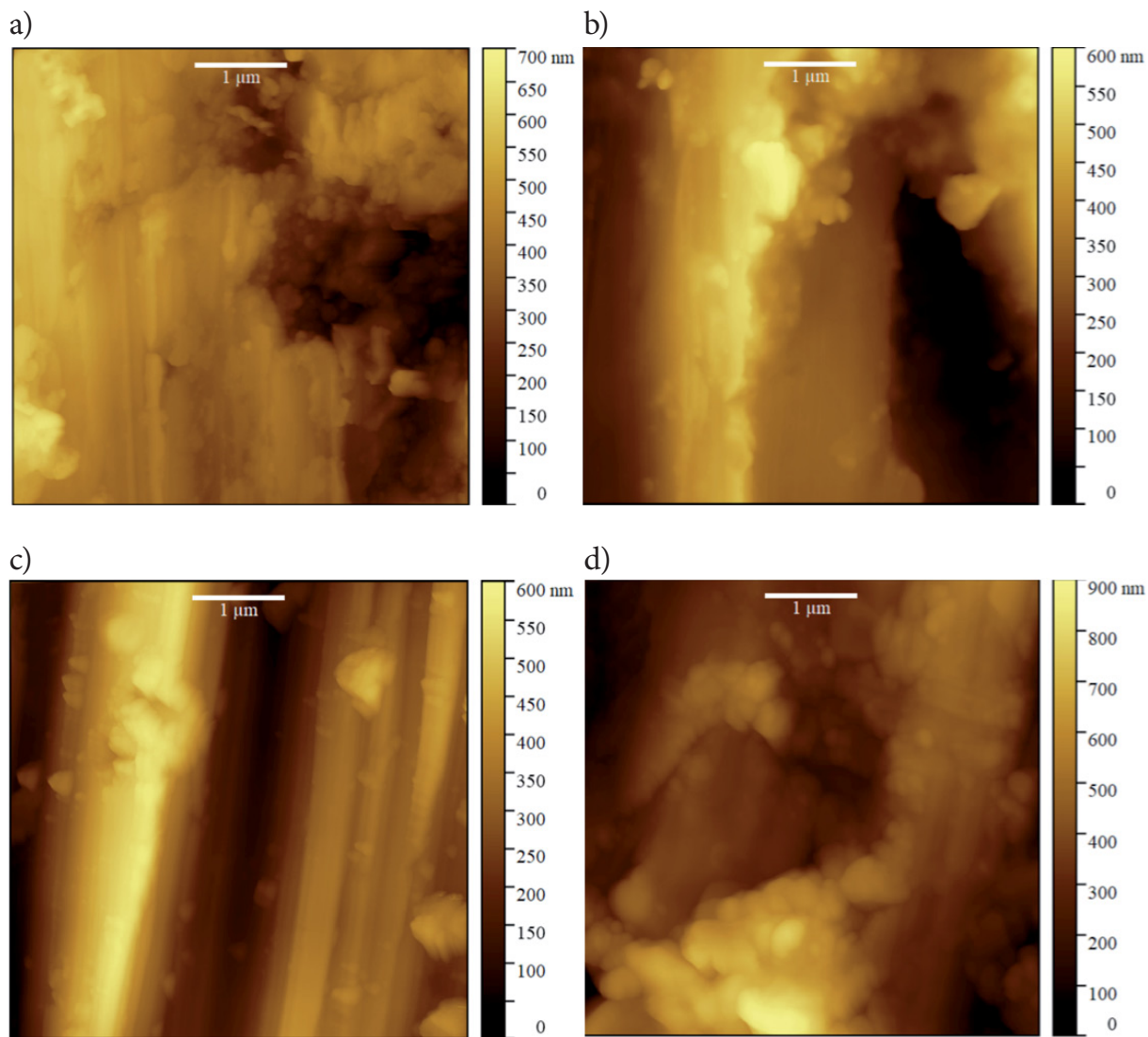
## Analiza AFM

Dla dokładniejszego scharakteryzowania zmian strukturalnych, jakie zaszły na powierzchni ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV), przeprowadzono dodatkowo badania obrazowe przy użyciu mikroskopii sił atomowych. W celu ustalenia obrazu referencyjnego badaniu poddano najpierw próbki „zerowe”, tzn. próbki Lava Plus, Cercon Base, AZ-03HT, które nie zostały poddane obróbce mechanicznej (**rycina 23**). Na obrazach AFM tych próbek widać regularne ziarna rozmieszczone równomiernie na powierzchni materiału. By wykazać zmiany, które zaszły w strukturze powierzchni na skutek skrawania wiertłem, z siłą nacisku 9 N (Lava Plus) i 2 N (Cercon Base i AZ-03HT), prędkością rotacyjną 40 krpm, bez chłodzenia wodą, przedstawiono reprezentacyjne próbki, w których w badaniu XRD zaobserwowano wysoki spadek fazy tetragonalnej. Wybrane próbki do badania AFM są adekwatne do tych zaprezentowanych w analizie SEM. Poszczególne obrazy próbek Lava Plus, Cercon Base i AZ-03HT uszeregowano według wielkości ziarna diamentowego zastosowanego wiertła, zachowując porządek malejący (15  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 135  $\mu\text{m}$ ) (**ryciny 24–26**). Cechy charakterystyczne, jakie uwidaczniają się po użyciu agresywnego nasypu 135  $\mu\text{m}$ , to głębokie rysy razem z mikropęknięciami oraz dostrzegalnymi zmianami mikrostrukturalnymi. Natomiast po zastosowaniu delikatnego nasypu 15  $\mu\text{m}$  są widoczne mniejsze w stosunku do próbki referencyjnej zmiany na powierzchni materiału: przeważają małe krystality z płytkimi rysami. Biorąc pod uwagę, że wykonane badanie jest wyskalowane w tym samym powiększeniu odpowiednio dla nasypów 50  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ , a więc występujących między nasypami o średnich wielkościach, zakres obserwowanych zmian topograficznych jest pośredni, tzn. na powierzchni badanego materiału powstają rysy średniej głębokości.

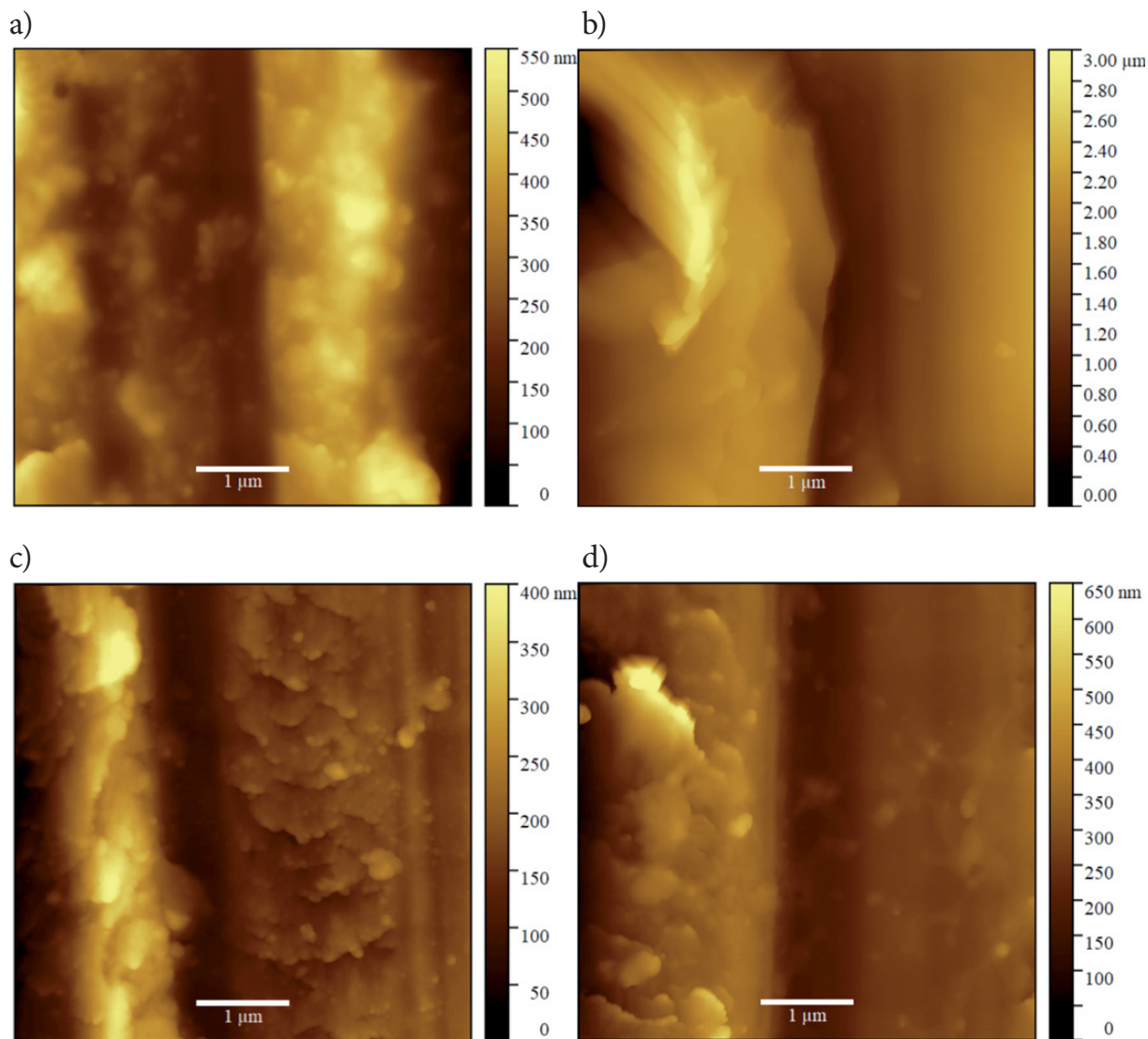




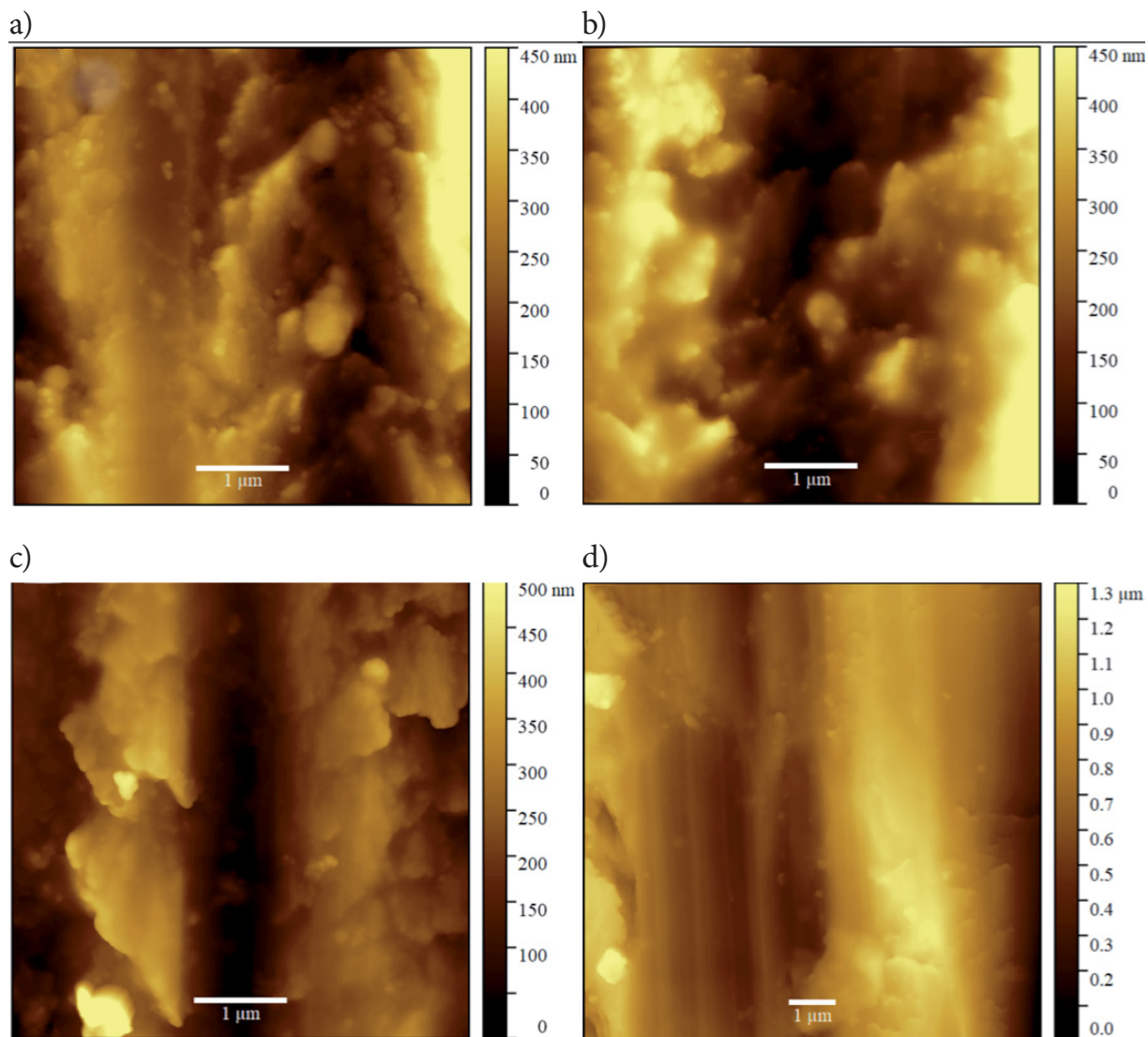
**Rycina 23.** Obrazy AFM próbek referencyjnych: a) Lava Plus; b) Cercon Base; c) AZ-03HT



**Rycina 24.** Obrazy AFM próbki Lava Plus skrawanej wiertłem z nasypem: a) 15  $\mu\text{m}$ , b) 30  $\mu\text{m}$ , c) 50  $\mu\text{m}$ , d) 135  $\mu\text{m}$ ), z naciskiem 9 N, z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą



**Rycina 25.** Obrazy AFM próbki Cercon Base skrawanej wiertłem z nasypem: a) 15 μm, b) 30 μm, c) 50 μm, d) 135 μm), z naciskiem 2 N, z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą



**Rycina 26.** Obrazy AFM próbki AZ-03HT skrawanej wiertłem z nasypem: a) 15 μm, b) 30 μm, c) 50 μm, d) 135 μm), z naciskiem 2 N, z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą

## 6. Omówienie wyników i dyskusja

Wpływ procesu skrawania wiertłem na mikrostrukturę powierzchni tlenku cyrkonu (IV) stanowi kontrowersyjny, a więc pociągający za sobą liczne dyskusje i spory, temat doniesień naukowych [159, 164]. Jak dotąd proces ten został skorelowany z zawartością fazy tetragonalnej i jednoskośnej, głębokością spowodowanych na powierzchni materiału rys oraz wygenerowaną w trakcie skrawania temperaturą. Warto podkreślić, że fazy jednoskośna i tetragonalna tlenku cyrkonu (IV) są przedmiotem szeroko zakrojonych badań, ponieważ przemiana jednej fazy w drugą w znaczny sposób wpływa na wytrzymałość materiału w związku z przemianą martenzytyczną i formowaniem mikropęknięć. W obecnie przeprowadzonym badaniu analizy XRD, SEM i AFM próbek tlenku cyrkonu (IV) skrawanych wiertłem diamentowym zostały uzupełnione o symultaniczną rejestrację temperatur towarzyszących procesowi skrawania. Na podstawie zebranych danych można uzyskać informacje na temat zmian strukturalnych oraz o stopniu degradacji fazy tetragonalnej. Zaobserwowano, że wszystkie warunki eksperymentalne, jak: siła nacisku wiertła do powierzchni próbki, prędkość obrotowa skrawającego wiertła, ziarnistość nasypu diamentowego, chłodzenie wodą, oraz ich kombinacja miały wpływ na skalę przemian fazowych i zakres wytworzonej temperatury.

Kosmač i wsp. [164] ocenili, iż skrawanie wiertłem z nasypem 150  $\mu\text{m}$  powodowało głębokie rysy na powierzchni materiału i zmniejszenie wytrzymałości ceramiki Y-TZP z 1021 MPa do 543 MPa po szlifowaniu bez chłodzenia wodą oraz do 642 MPa po szlifowaniu z chłodzeniem wodnym, czyli początkowa wytrzymałość Y-TZP została zredukowana prawie o połowę. Cytowani autorzy wykazali także, że głębokie rysy na powierzchni materiału wytworzone na skutek skrawania wiertłem z gruboziarnistym nasypem diamentowym mogą przekraczać powierzchnią, a więc określoną na głębokości pomiędzy 0,06  $\mu\text{m}$  i 0,34  $\mu\text{m}$ , warstwę przemian fazowych (ang. *transformation zone depth*, TZD). Wspomniane rysy działają jako miejsca koncentracji naprężeń i zmniejszają wytrzymałość na ściskanie i na zginanie materiału. W obecnym badaniu użyto wiertel z nasypem diamentowym w rozmiarze 15  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 135  $\mu\text{m}$ , a więc nawet największy roz-

miar był delikatniejszy od nasypu 150  $\mu\text{m}$  użytego przez autorów cytowanej publikacji. Fakt ten może mieć istotne znaczenie, gdyż rozmiar nasypu diamentowego determinuje wielkość rys powstających na powierzchni materiału oraz intensywność indukowanych przemian fazowych, wpływając na wytrzymałość tlenku cyrkonu (IV). Wyniki XRD pokazują, że wiertła z drobniejszym nasypem 15  $\mu\text{m}$  powodowały znacznie mniejszą redukcję metastabilnej fazy tetragonalnej. Ponadto na uzyskanych obrazach SEM i AFM widać płytsze rysy na powierzchni skrawanego materiału.

Ponieważ Kosmač i wsp. [164] wykryli stosunkowo niewielką zawartość fazy jednoskośnej powstałej w efekcie skrawania wiertłem 150  $\mu\text{m}$  (z chłodzeniem wodą 3,4–4,2% i bez chłodzenia wodą 4,3–5,3%), dlatego skorelowali niską zawartość fazy jednoskośnej z wysoką temperaturą towarzyszącą procesowi. Temperaturę oszacowano na podstawie zaobserwowanego koloru iskrzenia powstającego w trakcie skrawania. Cytowani autorzy wnioskujeją, iż wysoka temperatura towarzysząca procesowi ma związek z odwrotną przemianą fazową  $m \rightarrow t$ . Oznacza to spadek wytrzymałości tlenku cyrkonu (IV) związany z powstawaniem głębokich rys na powierzchni materiału i zlikwidowaniem wzmacniającej strefy przemian fazowych. Podobną obserwację poczyniono w obecnym badaniu, porównując skrawanie tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus z chłodzeniem wodnym, z niskimi zarejestrowanymi temperaturami (**wykres 14a**), ze skrawaniem bez chłodzenia wodą, kiedy zmierzono relatywnie wyższe temperatury (**wykres 14b**). Na **wykresie 14b**, śledząc zależność od lewej do prawej, zgodnie ze wzrastającą ziarnistością nasypu diamentowego wiertła, dostrzega się przyrost temperatur. Porównując badaną próbkę do próbki referencyjnej, obserwuje się również początkowy spadek zawartości fazy tetragonalnej do poziomu około 65% wartości początkowej, co ma związek ze stosowaniem wiertła z nasypem 30  $\mu\text{m}$ , a następnie jej wzrost, będący skutkiem skrawania wiertłem z nasypem 135  $\mu\text{m}$ , do poziomu 80%. Wzrost zawartości fazy tetragonalnej pomimo użycia wiertła o coraz większym rozmiarze nasypu diamentowego można prawdopodobnie powiązać z odwrotną przemianą fazową ( $m \rightarrow t$ ) w związku z wzrostem rejestrowanej temperatury. Dodatkowo zaobserwowano, że jeśli chodzi o tlenek cyrkonu (IV) Cercon Base i AZ-03HT, a więc próbki, podczas skrawania których osiągnano znacznie wyższe temperatury niż w czasie poddawania temu procesowi próbek Lava Plus, zależność wielkości przemian fazowych od wielkości nasypu diamentowego jest drugoplanowa — ustępuje przed istotniejszym czynnikiem, mianowicie przed chłodzeniem wodą lub jego brakiem.

Swain i Hannink [159] zbadali siłę docisku wiertła do powierzchni skrawanej próbki. Cytowani autorzy zauważyli, że duża siła nacisku wiertła generuje wysoką temperaturę i powoduje odwrotną przemianę fazową ( $m \rightarrow t$ ). W obecnym badaniu chłodzenie wodą lub jego brak to najważniejszy czynnik wpływający na zakres zmierzonej temperatury i przemiany fazowe. Jednakże dla próbek AZ-03HT również widać podobną zależność. Większy nacisk generuje na powierzchni próbek wyższe temperatury, czemu towarzyszy większa degradacja fazy tetragonalnej.

Kosmač i wsp. [165] zbadali wpływ skrawania wiertłem z gruboziarnistym nasypem diamentowym 150  $\mu\text{m}$  na tlenek cyrkonu (IV). Okazało się, że użycie takiego wiertła bardzo redukowało wytrzymałość analizowanego materiału — zdecydowanie bardziej niż skrawanie wiertłem z drobnoziarnistym nasypem diamentowym 50  $\mu\text{m}$ . Kosmač i wsp. wykazali, że na wzrost degradacji fazy tetragonalnej ma wpływ wzrost grubości nasypu diamentowego wiertła zastosowanego do skrawania. Zależność tę potwierdzono badaniem mikroskopowym — na powierzchni materiału skrawanego delikatniejszym wiertłem zaobserwowano mniejsze rysy. Początkowa wytrzymałość Y-TZP wynosząca powyżej 1000 MPa została zredukowana po szlifowaniu nasypem 150  $\mu\text{m}$  do poziomu 550 MPa bez chłodzenia wodą oraz 650 MPa z chłodzeniem wodnym. Cytowane wyniki potwierdzają również wpływ chłodzenia lub jego braku w trakcie skrawania na wytrzymałość tlenku cyrkonu (IV).

Badania własne wykazały, że im drobniejszy był nasyp diamentowy zastosowanego wiertła, tym mniej uszkadzający był jego wpływ na badany materiał. Również obrazy mikroskopowe potwierdzają, że mniejsze rysy na powierzchni materiału powstają po użyciu delikatniejszych wiertel. Niewielkie zawartości fazy jednoskośnej można prawdopodobnie powiązać z powstaniem powierzchniowej strefy przemian fazowych, zwiększającej wytrzymałość materiału.

Podczas procesu skrawania Kosmač i wsp. [164, 165] zaobserwowali iskrzenie oraz niską zawartość fazy jednoskośnej, dlatego wywnioskowali, że generowana temperatura może przekraczać progową temperaturę odwrotnego przejścia fazowego  $m \rightarrow t$ , np. 700°C, i w rezultacie obniżyć zawartość fazy jednoskośnej. Już we wcześniejszej publikacji Swain i Hannink [159] oszacowali, na podstawie jasności iskrzenia oraz barwy iskrzenia (luminescencji) w trakcie procesu skrawania tlenku cyrkonu (IV), wygenerowaną temperaturę na poziomie około 700°C. Natomiast w badaniach przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy również obserwowano iskrzenie, jednak zmierzona z obszaru temperatura dla badanych próbek rzadko przekraczała 200°C. Można było zaobserwo-

wać związek pomiędzy temperaturą skrawania powyżej 350°C oraz wysoką zawartością fazy tetragonalnej, zbliżoną do wartości próbki referencyjnej. Dlatego też na podstawie prezentowanego badania także dopuszcza się możliwość powstania odwrotnej przemiany fazowej ( $m \rightarrow t$ ).

Swain i Hannink [159] wykazali, że w procesie ponownego wypalania tlenku cyrkonu (IV) w kontrolowanych warunkach w piecu wysokotemperaturowym temperatura początkowa przejścia odwrotnej przemiany  $m \rightarrow t$  wynosiła nawet poniżej 150°C, a końcowa temperatura przejścia została określona na około 350°C. Jest to prawdopodobnie związane z dodatkiem pierwiastków stabilizujących. W obecnym badaniu można potwierdzić wspomnianą zależność na podstawie pomiaru termowizyjnego i zbadanej zawartości fazy tetragonalnej tlenku cyrkonu (IV). W jednej próbie skrawania może dojść, w zależności od parametrów, zarówno do degradacji frakcji tetragonalnej metastabilnego tlenku cyrkonu (IV), jak i do odwrotnej przemiany fazowej  $m \rightarrow t$ . Dlatego też na ostateczną zawartość frakcji wpływa proporcja pomiędzy dwoma wymienionymi kierunkami przemian fazowych: degradacji i regeneracji fazy tetragonalnej. Oprócz temperatury również pozostałe parametry, takie jak: siła nacisku wiertła do powierzchni skrawanej próbki, prędkość rotacyjna wiertła, rozmiar nasypu diamentowego wiertła, mają wpływ na skalę przemian fazowych.

Ryan i wsp. [166], badając wpływ skrawania w trybie agresywnym wiertłem 150  $\mu\text{m}$  na tlenek cyrkonu (IV) Lava Frame, zaobserwowali oprócz typowej transformacji  $t \rightarrow m$  również inny kierunek przemian fazowych. Może mieć to związek z zawartością trzech faz strukturalnych w próbce referencyjnej: jednoskośnej ( $m$ ), tetragonalnej ( $t$ ) i regularnej ( $c$ ). Po skrawaniu wiertłem bez chłodzenia w badanych próbkach odnotowano redukcję fazy jednoskośnej ( $m$ ) o 4,8% i wzrost fazy tetragonalnej ( $t$ ) o 28,5%. Po skrawaniu z chłodzeniem wodą uzyskano bardzo podobne wyniki, mianowicie spadek fazy jednoskośnej ( $m$ ) o 4,4% i zwiększenie zawartości fazy tetragonalnej ( $t$ ) o 28,1%. W obu przypadkach stwierdzono brak fazy regularnej ( $c$ ). Dlatego autorzy uznali, że na skutek skrawania wiertłem doszło głównie do przemian  $c \rightarrow t$  oraz  $m \rightarrow t$ , które doprowadziły do tego, że po tej obróbce zawartość fazy tetragonalnej w badanych próbkach była większa niż w próbce referencyjnej. Przemianę  $c \rightarrow t$  badacze wyjaśniają metastabilnym stanem tlenku cyrkonu (IV) oraz indukcją przejścia w efekcie skrawania wiertłem, zaś przemianę  $m \rightarrow t$  – temperaturą powstałą podczas skrawania, niezależnie od chłodzenia wodą lub jego braku. Warunki skrawania w cytowanym badaniu były dość agresywne (nasyp diamentowy 150  $\mu\text{m}$  oraz prędkość obrotowa skrawającego wiertła 350 krpm). Także



w obecnym badaniu, biorąc pod uwagę najagresywniejsze warunki: brak chłodzenia, nasyp diamentowy wiertła 135  $\mu\text{m}$ , prędkość obrotową wiertła 200 krpm i nacisk 2 N, można dostrzec tendencję do przemiany fazowej w kierunku tetragonalnej. Proces agresywnego skrawania, oprócz regeneracji fazy tetragonalnej, może również oznaczać redukcję powierzchniowej strefy przemian fazowych wraz z wytworzeniem głębokich rys na powierzchni materiału, a więc zmniejszenie wytrzymałości materiału.

Zdania badaczy na temat wpływu skrawania na wytrzymałość tlenku cyrkonu (IV) są podzielone. Przykładowo Lee i wsp. [167] oraz Aboushelib i wsp. [168, 169] czy İşeri i wsp. [170], stosujący agresywne warunki skrawania, stwierdzili, że mają one destrukcyjny wpływ na wytrzymałość tlenku cyrkonu (IV). Jednak Mohammadi-Bassir i wsp. [171] oraz Ho i wsp. [172], stosując łagodniejsze warunki skrawania, odnotowali nawet pozytywny wpływ skrawania na wytrzymałość badanego materiału.

Lee i wsp. [167] sprawdzili wpływ szlifowania tlenku cyrkonu (IV) trzema różnymi wiertłami korundowymi z wkomponowanym pyłem diamentowym; proces odbył się bez chłodzenia wodą. Po skrawaniu, porównując materiał do próbki referencyjnej, badacze zaobserwowali niewielki wzrost fazy jednoskośnej (3–6%) oraz spadek wytrzymałości rzędu 75–275 MPa.

Aboushelib i wsp. [168] badali wpływ skrawania wiertłem z nasypem diamentowym w rozmiarze 100  $\mu\text{m}$  i naciskiem 2 N na osłabienie wytrzymałości tlenku cyrkonu (IV). Po skrawaniu wartość spadła o 51,5% (1200 MPa  $\rightarrow$  581 MPa). W kolejnej publikacji Aboushelib [169] analizował bezpośredni wpływ skrawania na zmianę początkowej wytrzymałości tlenku cyrkonu (IV) po cyklicznym obciążeniu próbek. Wyniki jego badań wskazują na redukcję początkowej wytrzymałości materiału 769 MPa do poziomu 409 MPa, czyli o 47% wartości referencyjnej.

İşeri i wsp. [170] także badali, jaki wpływ na próbki z tlenku cyrkonu (IV) ma skrawanie. W badaniu użyli wiertła z nasypem diamentowym 150  $\mu\text{m}$ , umieszczonego na turbinie stomatologicznej, obracającego się z prędkością 320 krpm. Następnie wykorzystali wiertło z nasypem z tlenku krzemu 220  $\mu\text{m}$ , zamocowane na mikromotorze technicznym, osiągające prędkość 22 krpm. Jednocześnie przeprowadzono rejestracje wygenerowanej temperatury urządzeniem KH200 Kistock, montowanym magnetycznie do urządzenia skrawającego. W stosunku do próbki referencyjnej 1080,3 MPa wytrzymałość po skrawaniu turbiną spadła do 815,1 MPa przy temperaturze 62,6°C, natomiast po skrawaniu mikromotorem technicznym – do 718,1 MPa przy temperaturze 126,7°C. Autorzy zaobserwowali liniową zależność pomiędzy wzrostem temperatury oraz spad-

kiem wytrzymałości tlenku cyrkonu (IV). Obserwacja ta może być interpretowana jako spójna z prezentowanym badaniem własnym, w którym wytworzone podczas procesu skrawania wiertłem temperatury do 150°C skorelowano z większą redukcją fazy tetragonalnej. Powyższe obserwacje zapewne można interpretować bardziej złożonym wpływem temperatur skrawania na przemiany fazowe oraz na zmniejszenie wytrzymałości tlenku cyrkonu (IV). Jak już opisano wcześniej, jeżeli procesowi skrawania w obecnym badaniu towarzyszyła temperatura rzędu 350°C, prawdopodobnie nastąpiło zjawisko odwrotnej przemiany fazowej ( $m \rightarrow t$ ) i doszło do przyrostu fazy tetragonalnej.

Powyższe obserwacje są spójne ze stwierdzeniem, iż agresywniejsze metody skrawania powodują powstanie głębszych rys na powierzchni tlenku cyrkonu (IV), działających jako koncentratory naprężeń obniżających wytrzymałość materiału. Natomiast zdaniem autorów publikacji z badań, w których proces skrawania odbywał się w łagodniejszych warunkach, skrawanie nie musi mieć tak bardzo negatywnego wpływu na właściwości tlenku cyrkonu (IV).

Mohammadi-Bassir i wsp. [171] analizowali wpływ skrawania wiertłem z nasypem diamentowym 108–120  $\mu\text{m}$  na wytrzymałość tlenku cyrkonu (IV); w opisanym procesie korzystano z chłodzenia wodą. Porównując badane materiały z próbką kontrolną, autorzy odnotowali wzrost zarówno wytrzymałości (o 254 MPa), jak i zawartości fazy jednoskośnej (o 26%). Powiązali oni otrzymane wyniki z wzmacniającym zjawiskiem przemian fazowych. W odniesieniu do obecnych badań oraz wcześniej cytowanych publikacji można wywnioskować, że skrawanie łagodniejszymi wiertłami wraz z chłodzeniem wodnym ma mniej uszkadzający wpływ na tlenek cyrkonu (IV), a nawet — aktywując wzmacniający mechanizm przemian fazowych — może prowadzić do poprawy jego wytrzymałości.

Ho i wsp. [172] oceniali wpływ skrawania tarczą diamentową z nasypem 44  $\mu\text{m}$ , z chłodzeniem emulsją na bazie wody na wytrzymałość tlenku cyrkonu (IV). Porównując wytrzymałość (914 MPa) i zawartość fazy jednoskośnej (1%) próbki referencyjnej do tych samych parametrów próbki poddanej skrawaniu, odnotowali wzrost wytrzymałości do poziomu 1104 MPa, któremu towarzyszył wzrost zawartości fazy jednoskośnej (3%). W celu potwierdzenia wpływu przemian fazowych skrawane próbki poddano procesowi wypalania w piecu w temperaturze 1100°C przez 2 godziny i zaobserwowano spadek wytrzymałości wraz z redukcją fazy jednoskośnej. We wnioskach autorzy skorelowali wytrzymałość tlenku cyrkonu (IV) z obecnością napięć resztkowych i fazy jednoskośnej.

Różnice między agresywnym i łagodniejszym skrawaniem można wyjaśnić dzięki badaniom Wang i wsp. [173], którzy analizowali wpływ skrawania specjalnie do tego celu przystosowanymi frezami tnącymi w technologii CAM na wytrzymałość tlenku cyrkonu (IV) w korelacji z szorstkością powierzchni. Autorzy zaobserwowali, że przetwarzanie skutkujące dużą szorstkością powierzchni powoduje obniżenie wytrzymałości materiału o 423 MPa w stosunku do polerowanej próbki referencyjnej. Dodatkowo zauważyli oni, że po wygładzeniu powierzchni o dużej chropowatości poprawiły się parametry wytrzymałościowe tlenku cyrkonu (IV). Badacze wykazali liniową korelację wytrzymałości materiału z chropowatością powierzchni. Dużą chropowatość powierzchni uznali za główny czynnik osłabiający wytrzymałość. Do wniosku tego doszli po wykonaniu w próbkach ostrych rys i pęknięć, które okazały się miejscami inicjującymi przełamania materiału pod wpływem obciążenia.

Juy i wsp. [174] zbadali wpływ skrawania tlenku cyrkonu (IV) na zawartość fazy tetragonalnej i jednoskośnej. Skrawanie przeprowadzono na maszynie Buehler Ecomet 4, tarczą tnącą, z chłodzeniem wodnym, przy nacisku 0,09 MPa i 0,9 MPa. Autorzy stwierdzili, że po szlifowaniu zawartość fazy jednoskośnej w badanych próbkach tlenku cyrkonu (IV) była niewielka, nawet jeżeli relatywnie dużą jej ilość odnotowano w próbkach kontrolnych przed szlifowaniem. Dlatego autorzy zakładają możliwość odwrotnej przemiany fazowej  $m \rightarrow t$  pod wpływem wysokiej temperatury wytworzonej podczas szlifowania.

Muñoz-Tabares i wsp. [175] zbadali zachodzące na skutek skrawania zmiany w mikrostrukturze i mechanicznych właściwościach tlenku cyrkonu (IV). Skrawanie przeprowadzono tarczą diamentową z chłodzeniem wodnym. W dyfrakcji promieniami rentgenowskimi autorzy zaobserwowali asymetryczne poszerzenie refleksu Bragga (111) przy  $2\Theta = 30^\circ$  fazy tetragonalnej, odwrócenie intensywności refleksów tetragonalnych (002) i (200),  $2\Theta = 35,22^\circ$  i  $2\Theta = 34,64^\circ$  (stosunek intensywności  $I_t^{(002)}/I_t^{(200)}$  wzrósł z 0,77 do 1,72 po skrawaniu) oraz przemianę fazową  $t \rightarrow m$ . W obecnie przeprowadzonym badaniu również obserwowano poszerzenie niskokątowe refleksu  $2\Theta = 30^\circ$  fazy tetragonalnej z odwróceniem intensywności refleksów tetragonalnych (200) i (002),  $34,5^\circ$  i  $35^\circ$ . Poszerzenie refleksu (111)  $2\Theta = 30^\circ$  cytowani autorzy przypisują płaszczyźnie (003) fazy romboedrycznej. Stwierdzili również, że obecność napięć resztkowych przyczyniła się do wzmocnienia wytrzymałości tlenku cyrkonu (IV) po skrawaniu. Za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego określono trzy strefy od wnętrza tlenku cyrkonu (IV) do jego powierzchni: (1) strefę przemiany fazowej  $t \rightarrow m$ , (2) strefę przemian plastycznych, (3) strefę rekrytalizacji (krystality średnicy 20 nm). Badacze zaobserwowali

również mikropęknięcie na obrzeżach rys będących skutkiem skrawania, korespondujących ze strefą maksymalnych naprężeń podczas kontaktu ze ściernymi cząsteczkami. Autorzy odnotowali wzrost wytrzymałości po skrawaniu o około 10% w stosunku do próbki referencyjnej. W spektroskopii Ramana faza jednoskośna jest obserwowana na poziomie 8%, tylko w najbardziej powierzchniowych warstwach materiału, i zanika stopniowo, do głębokości 7  $\mu\text{m}$ , na której niknie całkowicie. Niską zawartość fazy jednoskośnej autorzy wyjaśniają dużym naprężeniem ściskającym, z jednej strony – naciskiem twardych cząstek skrawających, z drugiej — naprężeniem masy materiału fazy tetragonalnej. Naprężenie ściskające powoduje wzrost energii transformacji, którą musi pokonać pozostała faza tetragonalna, aby sfinalizować transformację (wzrost objętości). W konsekwencji braku miejsca i możliwości dopasowania zmienionego kształtu krystalitów zostaje aktywowany inny mechanizm deformacji: zmiana domen, w którym pozostała faza tetragonalna zostaje przeorientowana. Badacze stwierdzili również, iż odpowiedzialne za wzrost wytrzymałości naprężenie resztkowe jest bezpośrednio związane z dystrybucją fazy jednoskośnej, a dokładniej, że wielkość rysy powodująca pęknięcie jest mniej więcej dwukrotnością wielkości strefy naprężeń ściskających ( $\sim 7 \mu\text{m}$ ). Czyli możliwa jest sytuacja, że defekty na powierzchni są takie same na próbkach referencyjnych i szlifowanych, jednak na próbkach szlifowanych rysy znajdują się przynajmniej częściowo w strefie naprężeń ściskających, dając większą wytrzymałość. Po trwającym 2 godziny wypalaniu próbki w temperaturze 1200°C uprzedni wzrost wytrzymałości znika; wytrzymałość tego materiału staje się wtedy zbliżona do wytrzymałości próbki referencyjnej. Obserwacja ta potwierdza spostrzeżenie, że przemiana fazowa  $t \rightarrow m$  wytworzona podczas szlifowania odpowiada za naprężenie resztkowe. Głębokość rys można odnieść do zastosowanego do skrawania rozmiaru nasypu diamentowego wiertła: jeżeli jest to nasyp delikatny, np. 15  $\mu\text{m}$ , to istnieje większe prawdopodobieństwo, że rysy nie przekroczą wzmacniającej strefy naprężeń. Dodatkowo w badaniu przeprowadzonym w ramach prezentowanej pracy stwierdzono dzięki obrazom SEM i AFM, że skrawanie delikatnymi wiertłami 15  $\mu\text{m}$  powodowało powstanie mniejszych rys na powierzchni materiału niż skrawanie wiertłami 135  $\mu\text{m}$ . Istotna jest też obserwacja, że rozmiar nasypu diamentowego wiertła 15  $\mu\text{m}$  generował zwiększenie fazy jednoskośnej powiązane z powierzchniową strefą przemian fazowych. Natomiast wraz ze wzrostem rozmiaru nasypu wiertła doszło do wytworzenia agresywniejszych warunków skrawania, wyższych temperatur i odwrotnych przemian fazowych, niwelujących wzmacniającą strefę przemian fazowych.

Curry i wsp. [176] zaprojektowali stanowisko do pomiaru temperatury generowanej podczas cięcia tlenku cyrkonu (IV); do badań wykorzystali spektrometr Ocean Optics USB2000 pracujący w zakresie widmowym od 0,717 do 0,980  $\mu\text{m}$ . Wyniki pomiaru temperatury przekraczały 3000°K (2726,9°C), jednak agresywne warunki eksperymentu z tarczą tnącą (diamentowa oraz z węglika krzemowego) o średnicy 200 mm trudno porównać z warunkami, w jakich odbywa się skrawanie tlenku cyrkonu (IV) dla potrzeb stomatologii. W prezentowanym badaniu własnym pomiar wytworzonych temperatur był przeprowadzony w warunkach dość wiernie naśladujących warunki kliniczne, dlatego zakres zmierzonych temperatur można interpretować w powiązaniu z wskazaniem praktycznymi.

Pereira i wsp. [177] porównali wpływ skrawania dyskami oraz wiertłami na wytrzymałość tlenku cyrkonu (IV) (Lava Frame). Skrawanie przeprowadzono dyskami z nasypem diamentowym 160  $\mu\text{m}$  i 25  $\mu\text{m}$ , z chłodzeniem wodnym. Skrawanie wiertłami z nasypem diamentowym 181  $\mu\text{m}$  i 25  $\mu\text{m}$ , przebiegające z chłodzeniem wodą, przeprowadzone zostało przez jednego operatora „z ręki”. W analizie SEM głębokość rys korespondowała z wielkością nasypu diamentowego. Autorzy stwierdzili, iż szlifowanie wiertłami, niezależnie od rozmiaru, oraz dyskami ściernymi z drobnym nasypem spowodowało wzrost wytrzymałości tlenku cyrkonu (IV), co było efektem uruchomienia wzmacniającego mechanizmu przemian fazowych. Natomiast szlifowanie dyskami ściernymi z grubym nasypem wpływało na osłabienie tlenku cyrkonu (IV). Badanie XRD pokazało zwiększenie fazy jednoskośnej wraz z wzrostem ziarnistości nasypu diamentowego. Obserwacja korelacji wielkości nasypu diamentowego z przemianą fazową jest spójna z obecnie przeprowadzonym badaniem. Autorzy cytowanego artykułu nie zalecają, z metodycznego punktu widzenia, przeniesienia wyników uzyskanych za pomocą dysków na warunki kliniczne z powodu zbyt dużych rozbieżności. W obecnym badaniu starano się wiernie odtworzyć warunki kliniczne oraz osiągnąć powtarzalne warunki eksperymentu badawczego, stosując zmienne czynniki w kolejnych próbach skrawania tlenku cyrkonu (IV). Dzięki specjalnemu stanowisku i przestrzeganiu reżimom wyniki można interpretować jako wystandaryzowane, z wiarygodnym odniesieniem klinicznym.

Kim i wsp. [178] oceniali wpływ obróbki powierzchni tlenku cyrkonu (IV) przez szlifowanie dyskami diamentowymi 80 (nasyp diamentowy 200  $\mu\text{m}$ ), 120 (162  $\mu\text{m}$ ), 600 (30  $\mu\text{m}$ ), które mają odpowiadać wiertłom stomatologicznym (Komet: 181  $\mu\text{m}$ , 151  $\mu\text{m}$ , 25  $\mu\text{m}$ ), oraz cięcia CAD/CAM na proces sztucznego postarzania w autoklawie. Autorzy

sprawdzali zmiany fazowe po kolejnych dwugodzinnych cyklach postarzania w autoklawie. Zanim analizowany materiał poddano degradacji niskotemperaturowej, dzięki badaniu dyfraktometrycznemu odnotowano ledwie wykrywalne ilości fazy jednoskośnej. Natomiast po cięciu wiertłem określono wartość fazy jednoskośnej na poziomie 5% oraz stwierdzono brak wzrostu dla próbek przygotowanych w CAD/CAM. W procesie postarzania poziom fazy jednoskośnej stopniowo wzrastał, najbardziej dla próbek szlifowanych dyskiem 80 (nasyp diamentowy 200  $\mu\text{m}$ ), w mniejszym stopniu — dla dysku 120 (162  $\mu\text{m}$ ), a najmniejszym — dla próbek opracowanych dyskiem 600 (30  $\mu\text{m}$ ). Jeśli chodzi o próbki CAD/CAM, dla symulacji 10-letniej procent fazy jednoskośnej pozostawał na najniższym poziomie, jednak później dramatycznie wzrastał, dzięki czemu próbka ta zdystansowała pozostałe. Po symulacji 20-letniej poziom fazy jednoskośnej wyglądał następująco: CAD/CAM — 55%, szlifowane 80 i 120 — 20%, szlifowane 600 — 15%.

Karakoca i wsp. [179] porównywali wpływ cięcia wiertłem z nasypem diamentowym 100  $\mu\text{m}$ , któremu to procesowi towarzyszyło chłodzenie wodne, a prędkość wiertła wynosiła 20 krpm, na właściwości tlenku cyrkonu (IV). Autorzy, oceniając wytrzymałość trzech różnych produktów: Cercon (Degudent), DentalCAD (DC), Zirkonzahn (Zirkonzahn) oraz badając w nich zawartość fazy jednoskośnej tlenku cyrkonu (IV), stwierdzili różnice już na poziomie próbek referencyjnych. Wykazali również pewną, zależną od danej próbki, korelację między zawartością fazy jednoskośnej a cięciem wiertłem: jeżeli początkowa wartość była minimalna, to po procesie cięcia wzrastała o około 5% (Cercon i Zirkonzahn), natomiast w przypadku stosunkowo wysokiej zawartości początkowej fazy jednoskośnej po cięciu wiertłem następowała jej redukcja (DentalCAD 7,4%  $\rightarrow$  7,0%). Za każdym razem skrawanie wiertłem powodowało redukcję wytrzymałości tlenku cyrkonu (IV). Powyższe badanie dokumentuje różnice wyjściowych właściwości tlenku cyrkonu (IV) badanych produktów, skutkujące również różnym wpływem procesu skrawania na zmiany strukturalne materiału.

Dostępne na rynku ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV) charakteryzują się, w zależności od procesu synteryzacji, różnymi wielkościami krystalitów oraz inną tendencją, jeśli chodzi o łatwość przemian fazowych, a w związku z tym — odmiennymi parametrami wytrzymałościowymi. Możliwe różnice w budowie badanych próbek tlenku cyrkonu (IV) wraz z różnicami w metodyce badań wpływają na rozbieżność wyników cytowanych autorów [174, 179, 180].

Podczas każdego procesu przetwarzania ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV) powstają rysy na powierzchni materiału, zmniejszające jego wytrzymałość nawet o poł-

wę wartości referencyjnych [168, 169, 181]. Ponadto obecność powierzchniowej warstwy przemian fazowych wpływa na wytrzymałość i trwałość tlenku cyrkonu (IV). W warstwie tej wytwarzane są siły ściskające pomiędzy molekułami, zapobiegające propagacji pęknięć w głąb materiału. Przekroczenie temperatury granicznej dla przemiany fazowej zmniejsza zawartość fazy jednoskośnej w strefie naprężeń ściskających, co redukuje wytrzymałość materiału wygenerowaną wcześniejszym przetwarzaniem.

Wzmacniający mechanizm przemian fazowych, gwarantujący wysoką wytrzymałość z ograniczoną kruchością, ma przeważnie pozytywny aspekt. Zaobserwowano powolną przemianę fazową  $t \rightarrow m$  z metastabilnej fazy tetragonalnej do stabilnej fazy jednoskośnej, zachodzącą w powierzchniowych warstwach kryształitów w wilgotnym środowisku przy relatywnie niskich temperaturach [4]. Klasycznie degradacja niskotemperaturowa (ang. *low temperature degradation*, LTD) rozpoczyna się w powierzchniowych warstwach, a następnie zmierza w głąb materiału. Przemiana jednego z kryształitów skutkuje zwiększeniem objętości, powodując naprężenia między sąsiadującymi kryształitami oraz mikropęknięcia. Następnie penetracja wody przyspiesza proces degradacji. Powiększenie strefy transformacji powoduje powstawanie poważniejszych mikropęknięć, wyciągania kryształitów i schropowacenia powierzchni, co prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości materiału. Oznacza to, że każdy czynnik, który jest szkodliwy dla stabilności fazy tetragonalnej, może sprzyjać degradacji niskotemperaturowej tlenku cyrkonu (IV) [7]. Początkowe nagromadzenie fazy jednoskośnej spowodowane czynnikami fizycznymi i chemicznymi przyczynia się do degradacji niskotemperaturowej tlenku cyrkonu (IV) i może skutkować wcześniejszymi uszkodzeniami materiału, poniżej czasu wymaganego klinicznie.

## 7. Wnioski

Przeprowadzona analiza skrawania powierzchni tlenku cyrkonu (IV), obserwowane zmiany temperaturowe oraz indukowane przemiany fazowe pokazują, że:

- udział poszczególnych pierwiastków w ceramikach na bazie tlenku cyrkonu (IV) jest zróżnicowany w zależności od procesu ich wytwarzania (produkcji);
- zwiększenie siły nacisku skrawającego wiertła na powierzchnię tlenku cyrkonu (IV) indukuje stosunkowo większą przemianę metastabilnej fazy tetragonalnej w fazę jednoskośną;
- istnieje korelacja między wielkością nasypu diamentowego wiertła a generowaną temperaturą;
- temperatury zmierzone podczas procesu skrawania są znacznie niższe: poniżej 40°C z chłodzeniem i poniżej 300°C bez chłodzenia, niż zauważone w piśmiennictwie;
- na podstawie obrazów skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i mikroskopii sił atomowych (AFM) stwierdza się, że im większy jest rozmiar nasypu diamentowego wiertła, tym głębsze rysy powstają na powierzchni materiału;
- skrawanie tlenku cyrkonu (IV) generujące głębsze rysy na powierzchni materiału oraz znacznie redukujące zawartość fazy tetragonalnej skutkuje spadkiem wytrzymałości elementów protetycznych wykonanych z ceramik na bazie tlenku cyrkonu (IV).



## 8. Podsumowanie wyników

Badania przedstawiają praktyczną zależność kliniczną, bowiem dla zachowania jak najlepszych parametrów wytrzymałościowych tlenku cyrkonu (IV) należy podczas jego przetwarzania w procesie skrawania stosować chłodzenie wodą, niewielki nacisk, a w końcowej fazie obróbki używać wiertel z delikatnym nasypem diamentowym. Zarówno przegrzanie struktur z ceramik na bazie tlenku cyrkonu (IV), jak i spowodowanie głębokich rys ma wpływ na utratę jego wytrzymałości mechanicznej. Zatem niewłaściwe przetwarzanie tlenku cyrkonu (IV) może skutkować przedwczesnym pękaniem konstrukcji protetycznych i komplikacją w leczeniu protetycznym. Zastosowanie odpowiedniego protokołu przetwarzania ceramiki na bazie tlenku cyrkonu (IV) pozwala na tworzenie trwalszych konstrukcji protetycznych, a tym samym sprzyja dłuższemu użytkowaniu uzupełnień protetycznych przez pacjenta.

Efektywne skrawanie tlenku cyrkonu (IV) jest wykorzystywane, gdy zachodzi konieczność zdjęcia konstrukcji protetycznej. Do przecięcia należy stosować wiertła diamentowe o agresywnym nasypie, korzystając przy tym z chłodzenia wodnego. Chłodzenie jest o tyle istotne, że temperatura wygenerowana podczas skrawania może spowodować stopienie spoiwa łączącego nasyp diamentowy wiertła z metalowym trzonkiem. Dzięki chłodzeniu nie dojdzie do utraty wartości skrawania wiertła.

## 9. Streszczenie

Właściwości fizyczne i chemiczne oraz biogodność tlenku cyrkonu (IV) sprawiły, że jest on szeroko stosowanym materiałem w protetyce stomatologicznej. Początkowe problemy z przetwarzaniem tlenku cyrkonu (IV) zostały rozwiązane wraz z rozwojem nowych technologii komputerowo wspomaganego projektowania i komputerowo wspieranego wykonania (ang. *computer aided design/computer assisted manufacturing, CAD/CAM*). Jednak niewłaściwe przetwarzanie struktur może spowodować zmiany mikrostrukturalne tlenku cyrkonu (IV). Z punktu widzenia właściwości mechanicznych i trwałości zmiana fazowa tlenku cyrkonu (IV) z tetragonalnej w jednoskośną, indukowana obróbką mechaniczną, może przyczynić się do osłabienia struktur protetycznych. W obecnym badaniu przemiany fazowe tlenku cyrkonu (IV) stabilizowanego itrem, do których doszło na skutek przetwarzania mechanicznego, zostały sprawdzone za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Napięcie mechaniczne zostało indukowane skrawaniem wiertłem diamentowym z różnym rozmiarem nasypu diamentowego. Jednocześnie podczas procesu skrawania zmierzono za pomocą kamery termowizyjnej generowaną temperaturę na powierzchni próbki. Ocena powierzchni została przeprowadzona przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. Analiza dyfrakcyjna pozwoliła określić wpływ temperatury i przetwarzania mechanicznego na skalę wprowadzonych zmian. Obserwowana przemiana fazowa w kierunku fazy jednoskośnej została skorelowana ze ściśle określonymi warunkami skrawania tlenku cyrkonu (IV). Wyniki prezentowanego badania potwierdzają, że dla zachowania jak najlepszych parametrów wytrzymałościowych tlenku cyrkonu (IV) należy podczas jego przetwarzania w procesie skrawania stosować chłodzenie wodą, niewielki nacisk, a w końcowej fazie obróbki używać wiertel z delikatnym nasypem diamentowym. Zarówno przegrzanie struktur z ceramik na bazie tlenku cyrkonu (IV), jak i spowodowanie głębokich rys ma wpływ na utratę jego wytrzymałości. Zatem błędne przetwarzanie tlenku cyrkonu (IV) może skutkować przedwczesnym pękaniem konstrukcji protetycznych i komplikacją leczenia protetycznego.

## 10. Abstract

Thanks to mechanical and physical properties, and biocompatibility of zirconium oxide (IV), it has been widely used in dental prosthetics. Initial problems with material processing were solved due to development of computer aided design/computer assisted manufacturing technology. However, the improper mechanical treatment can induce changes in the microstructure of zirconium oxide (IV). From the viewpoint of mechanical properties and performance, the phase transitions of zirconium oxide (IV) from the tetragonal to the monoclinic phase induced by mechanical processing, are particularly undesirable. In this study, the phase transitions of yttrium stabilized zirconium oxide (IV) induced by mechanical treatment are investigated by the powder diffraction (XRD). Mechanical stress was induced by different types of burs used presently in dentistry. At the same time the surface temperature was monitored during milling using a thermal imaging camera. With scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) surface examination was performed. Diffraction analysis allowed determination of the effect of temperature and mechanical processing on the scale of induced changes. The observed phase transition to the monoclinic phase was correlated with the methods of mechanical processing. The results of present study show that for better material strength, processing should be performed with water cooling, light pressure and in the final stage with gentle diamond grit burs. Overheating and deep grooves on the material surface are reason of strength degradation. Therefore improper zirconia oxide (IV) processing may cause premature prosthetic structures fracture, and treatment complication.

## 11. Bibliografia

1. Gupta TK, Bechtold JH, Kuznicki RC, Cadoff LH, Rossing BR. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. *J Mater Sci*. 1977;12(12):2421–2426.
2. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*. 1999;20(1):1–25.
3. Hannink RHJ, Kelly PM, Muddle BC. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J Am Ceram Soc*. 2000;83(3):461–487.
4. Kelly JR, Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. *Dent Mater*. 2008;24(3):289–298.
5. Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? *Nature*. 1975;258(5537):703–704.
6. Pittayachawan P, McDonald A, Young A, Knowles JC. Flexural strength, fatigue life, and stress-induced phase transformation study of Y-TZP dental ceramic. *J Biomed Mater Res B*. 2009;88(2):366–377.
7. Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*. 2006;27(4):535–543.
8. Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *J Dent*. 2007;35(11):819–826.
9. Piconi C, Burger W, Richter HG, Cittadini A, Maccauro G, Covacci V, Bruzzese N, Ricci GA, Marmo E. Y-TZP ceramics for artificial joint replacements. *Biomaterials*. 1998;19(16):1489–1494.
10. Ichikawa Y, Akagawa Y, Nikai H, Tsuru H. Tissue compatibility and stability of a new zirconia ceramic in vivo. *J Prosthet Dent*. 1992;68(2):322–326.
11. Scarano A, Di Carlo F, Quaranta M, Piattelli A. Bone response to zirconia ceramic implants: an experimental study in rabbits. *J Oral Implantol*. 2003;29(1):8–12.
12. Torricelli P, Verné, E, Brovarone CV, Appendino P, Rustichelli F, Krajewski A, Ravaglioli A, Pierini G, Fini M, Giavaresi G, Giardino R. Biological glass coating on ceramic materials: in vitro evaluation using primary osteoblast cultures from healthy and osteopenic rat bone. *Biomaterials*. 2001;22(18):2535–2543.
13. Lohmann ChH, Dean DD, Köster G, Casasola D, Buchhorn GH, Fink U, Schwartz Z, Boyan BD. Ceramic and PMMA particles differentially affect osteoblast phenotype. *Biomaterials*. 2002;23(8):1855–1863.
14. Josset Y, Oum'Hamed Z, Zarrinpour A, Lorenzato M, Adnet JJ, Laurent-Maquin D. In vitro reactions of human osteoblasts in culture with zirconia and alumina ceramics. *J Biomed Mater Res*. 1999;47(4):481–493.

15. Silva VV, Lameiras FS, Lobato ZIP. Biological reactivity of zirconia-hydroxyapatite composites. *J Biomed Mater Res.* 2002;63(5):583–590.
16. Covacci V, Bruzzese N, Maccauro G, Andreassi C, Ricci GA, Piconi C, Marmo E, Burger W, Cittadini A. In vitro evaluation of the mutagenic and carcinogenic power of high purity zirconia ceramic. *Biomaterials.* 1999;20(4):371–376.
17. Warashina H, Sakano S, Kitamura S, Yamauchi KI, Yamaguchi J, Ishiguro N, Hasegawa Y. Biological reaction to alumina, zirconia, titanium and polyethylene particles implanted onto murine calvaria. *Biomaterials.* 2003;24(21):3655–3661.
18. Degidi M, Artese L, Scarano A, Perrotti V, Gehrkec P, Piattelli A. Inflammatory infiltrate, microvessel density, nitric oxide synthase expression, vascular endothelial growth factor expression, and proliferative activity in peri-implant soft tissues around titanium and zirconium oxide healing caps. *J Periodontol.* 2006;77(1):73–80.
19. Rinke S, Fornefett D, Gersdorff N, Lange K, Roediger M. Multifactorial analysis of the impact of different manufacturing processes on the marginal fit of zirconia copings. *Dent Mater J.* 2012;31(4):601–609.
20. Miyazaki T, Hotta Y. CAD/CAM systems available for the fabrication of crown and bridge restorations. *Aust Dent J.* 2011;56:97–106.
21. Vagkopoulou T, Koutayas SO, Koidis P, Strub JR. Zirconia in dentistry. Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic. *Eur J Esthet Dent.* 2009;4(2):130–151.
22. Chen YW, Moussi J, Drury JL, Wataha JC. Zirconia in biomedical applications. *Expert Rev Med Devices.* 2016;13(10):945–963.
23. Koutayas SO, Vagkopoulou T, Pelekanos S, Koidis P, Strub JR. Zirconia in dentistry. Part 2. Evidence-based clinical breakthrough. *Int J Esthet Dent.* 2009;4(4):348–380.
24. Al-Amleh B, Lyons K, Swain M. Clinical trials in zirconia: a systematic review. *J Oral Rehabil.* 2010;37(8):641–652.
25. Miyazaki T, Nakamura T, Matsumura H, Ban S, Kobayashi T. Current status of zirconia restoration. *J Prosthodont Res.* 2013;57(4):236–261.
26. Scarano A, Piattelli M, Caputi S, Favero GA, Piattelli A. Bacterial adhesion on commercially pure titanium and zirconium oxide disks: an in vivo human study. *J Periodontol.* 2004;75(2):292–296.
27. Rimondini L, Cerroni L, Carrassi A, Torriceni P. Bacterial colonization of zirconia ceramic surfaces: an in vitro and in vivo study. *Int J Oral Maxillofac Implants.* 2002;17(6):793–798.
28. Walton TR. An up to 15-year longitudinal study of 515 metal-ceramic FPDs. Part 1. Outcome. *Int J Prosthodont.* 2002;15(5):439–445.
29. Walton TR. An up to 15-year longitudinal study of 515 metal-ceramic FPDs. Part 2. Modes of failure and influence of various clinical characteristics. *Int J Prosthodont.* 2003;16(2):177–182.
30. Holm Ch, Tidehag P, Tillberg A, Molin M. Longevity and quality of FPDs: a retrospective study of restorations 30, 20, and 10 years after insertion. *Int J Prosthodont.* 2003;16(3):283–289.

31. Creugers NHJ, Käyser AF, van't Hof MA. A meta-analysis of durability data on conventional fixed bridges. *Community Dent Oral Epidemiol.* 1994;22(6):448–452.
32. Sundh B, Ödman P. A study of fixed prosthodontics performed at a university clinic 18 years after insertion. *Int J Prosthodont.* 1997;10(6):513–519.
33. Näpänkangas R, Salonen-Kemppi MAM, Raustia AM. Longevity of fixed metal ceramic bridge prostheses: a clinical follow-up study. *J Oral Rehabil.* 2002;29(2):140–145.
34. Lindquist E, Karlsson S. Success rate and failures for fixed partial dentures after 20 years of service. Part 1. *Int J Prosthodont.* 1998;11(2):133–138.
35. Magne P, Magne M, Belser U. The esthetic width in fixed prosthodontics. *J Prosthodont.* 1999;8(2):106–118.
36. Christensen GJ. Ceramic vs. porcelain-fused-to-metal crowns: give your patients a choice. *J Am Dent Assoc.* 1994;125(3):311–314.
37. Jung RE, Sailer I, Hammerle CHF, Attin T, Schmidlin P. In vitro color changes of soft tissues caused by restorative materials. *Int J Periodontics Restorative Dent.* 2007;27:251–257.
38. Anusavice KJ. Recent developments in restorative dental ceramics. *J Am Dent Assoc.* 1993;124(2):72–83.
39. Gracis S, Thompson VP, Ferencz JL, Silva NRFA, Bonfante EA. A new classification system for all-ceramic and ceramic-like restorative materials. *Int J Prosthodont.* 2015;28(3):227–235.
40. Kelly JR, Nishimura I, Campbell SD. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. *J Prosthet Dent.* 1996;75(1):18–32.
41. Wildgoose DG, Johnson A, Winstanley RB. Glass/ceramic/refractory techniques, their development and introduction into dentistry: a historical literature review. *J Prosthet Dent.* 2004;91(2):136–143.
42. Castellani D, Baccetti T, Giovannoni A, Bernardini UD. Resistance to fracture of metal ceramic and all-ceramic crowns. *Int J Prosthodont.* 1994;7(2):149–154.
43. Gemalmaz D, Ergin Ş. Clinical evaluation of all-ceramic crowns. *J Prosthet Dent.* 2002;87(2):189–196.
44. Hung SH, Hung KS, Eick JD, Chappell RP. Marginal fit of porcelain-fused-to-metal and two types of ceramic crown. *J Prosthet Dent.* 1990;63(1):26–31.
45. Rosenblum MA, Schulman A. A review of all-ceramic restorations. *J Am Dent Assoc.* 1997;128(3):297–307.
46. Raigrodski AJ, Chiche GJ. The safety and efficacy of anterior ceramic fixed partial dentures: a review of the literature. *J Prosthet Dent.* 2001;86(5):520–525.
47. Pröbster L. Survival rate of in-ceram restorations. *Int J Prosthodont.* 1993;6(3):259–263.
48. Christensen GJ. Why all-ceramic crowns? *J Am Dent Assoc.* 1997;128(10):1453–1455.
49. Griggs JA. Recent advances in materials for all-ceramic restorations. *Dent Clin North Am.* 2007;51(3):713–727.

50. Höland W, Rheinberger V, Apel E, van't Hoen Ch, Höland M, Dommann A, Obrecht M, Mauth C, Graf-Hausner U. Clinical applications of glass-ceramics in dentistry. *J Mater Sci Mater Med.* 2006;17(11):1037–1042.
51. Höland W, Schweiger M, Watzke R, Peschke A, Kappert H. Ceramics as biomaterials for dental restoration. *Expert Rev Med Devices.* 2008;5(6):729–745.
52. Sadan A, Blatz MB, Lang B. Clinical considerations for densely sintered alumina and zirconia restorations. Part 1. *Int J Periodontics Restorative Dent.* 2005;25(3):213–219.
53. Sadan A, Blatz MB, Lang B. Clinical considerations for densely sintered alumina and zirconia restorations. Part 2. *Int J Periodontics Restorative Dent.* 2005;25(4):343–349.
54. Zarone F, Russo S, Sorrentino R. From porcelain-fused-to-metal to zirconia: clinical and experimental considerations. *Dent Mater.* 2011;27(1):83–96.
55. Tinschert J, Zwez D, Marx R, Anusavice KJ. Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics. *Int J Dent.* 2000;28(7):529–535.
56. Curtis AR, Wright AJ, Fleming GJP. The influence of simulated masticatory loading regimes on the bi-axial flexure strength and reliability of a Y-TZP dental ceramic. *J Dent.* 2006;34(5):317–325.
57. Kassardjian V, Varma S, Andiappan M, Creugers NHJ, Bartlett D. A systematic review and meta analysis of the longevity of anterior and posterior all-ceramic crowns. *J Dent.* 2016;55:1–6.
58. Chitmongkolsuk S, Heydecke G, Stappert C, Strub JR. Fracture strength of all-ceramic lithium disilicate and porcelain-fused-to-metal bridges for molar replacement after dynamic loading. *Eur J Prosthodont Restor Dent.* 2002;10(1):15–22.
59. Sundh A, Molin M, Sjögren G. Fracture resistance of yttrium oxide partially-stabilized zirconia all-ceramic bridges after veneering and mechanical fatigue testing. *Dent Mater.* 2005;21(5):476–482.
60. Christensen RP, Ploeger BJ. A clinical comparison of zirconia, metal and alumina fixed-prosthesis frameworks veneered with layered or pressed ceramic. *J Am Dent Assoc.* 2010;141(11):1317–1329.
61. Hankinson JA, Cappetta EG. Five years' clinical experience with a leucite-reinforced porcelain crown system. *Int J Periodontics Restorative Dent.* 1994;14(2):139–153.
62. Fradeani M, Redemagni M. An 11-year clinical evaluation of leucite-reinforced glass-ceramic crowns: a retrospective study. *Quintessence Int.* 2002;33(7):503–510.
63. Brochu JF, El-Mowafy O. Longevity and clinical performance of IPS-Empress ceramic restorations — a literature review. *J Can Dent Assoc.* 2002;68(4):233–238.
64. Blatz MB. Long-term clinical success of all-ceramic posterior restorations. *Quintessence Int.* 2002;33(6):415–426.
65. Della Bona A, Kelly JR. The clinical success of all-ceramic restorations. *J Am Dent Assoc.* 2008;139:8S–13S.

66. Sjögren G, Lantto R, Granberg Å, Sundström BO, Tillberg A. Clinical examination of leucite-reinforced glass-ceramic crowns (Empress) in general practice: a retrospective study. *Int J Prosthodont*. 1999;12(2):122–128.
67. Swain MV. Unstable cracking (chipping) of veneering porcelain on all-ceramic dental crowns and fixed partial dentures. *Acta Biomater*. 2009;5(5):1668–1677.
68. Pjetursson BE, Sailer I, Zwahlen M, Hämmerle ChHF. A systematic review of the survival and complication rates of all-ceramic and metal-ceramic reconstructions after an observation period of at least 3 years. Part 1. Single crowns. *Clin Oral Implants Res*. 2007;18:73–85.
69. Raigrodski AJ. Contemporary materials and technologies for all-ceramic fixed partial dentures: a review of the literature. *J Prosthet Dent*. 2004;92(6):557–562.
70. Waltimo A, Könönen M. Maximal bite force and its association with signs and symptoms of craniomandibular disorders in young Finnish non-patients. *Acta Odontol Scand*. 1995;53(4):254–258.
71. Studart AR, Filser F, Kocher P, Gauckler LJ. Fatigue of zirconia under cyclic loading in water and its implications for the design of dental bridges. *Dent Mater*. 2007;23(1):106–114.
72. Studart AR, Filser F, Kocher P, Gauckler LJ. In vitro lifetime of dental ceramics under cyclic loading in water. *Biomaterials*. 2007;28(17):2695–2705.
73. Mierzwińska-Nastalska E, Szczyrek P. Uzupełnienia ceramiczne. Postępowanie kliniczne i wykonawstwo laboratoryjne. *Otwork: Med Tour Press International*; 2011. Rozdziały 2 i 3.
74. Conrad HJ, Seong WJ, Pesun IJ. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: a systematic review. *J Prosthet Dent*. 2007;98(5):389–404.
75. Tinschert J, Zwez D, Marx R, Anusavice KJ. Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics. *J Dent*. 2000;28(7):529–535.
76. Giordano RA, Pelletier L, Campbell S, Pober R. Flexural strength of an infused ceramic, glass ceramic, and feldspathic porcelain. *J Prosthet Dent*. 1995;73(5):411–418.
77. Seghi RR, Denry IL, Rosenstiel SF. Relative fracture toughness and hardness of new dental ceramics. *J Prosthet Dent*. 1995;74(2):145–150.
78. Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part 1. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. *Dent Mater*. 2004;20(5):441–448.
79. Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part 2. Zirconia-based dental ceramics. *Dent Mater*. 2004;20(5):449–456.
80. Lüthy H, Filser F, Loeffel O, Schumacher M, Gauckler LJ, Hammerle ChHF. Strength and reliability of four-unit all-ceramic posterior bridges. *Dent Mater*. 2005;21(10):930–937.
81. Tinschert J, Natt G, Mautsch W, Augthun M, Spiekermann H. Fracture resistance of lithium disilicate-, alumina-, and zirconia-based three-unit fixed partial dentures: a laboratory study. *Int J Prosthodont*. 2001;14(3):231–238.



82. Pilathadka S, Vahalová D. Contemporary all-ceramic materials. Part 1. *Acta Medica (Hradec Kralove)*. 2007;50(2):101–104.
83. Yilmaz H, Aydin C, Gul BE. Flexural strength and fracture toughness of dental core ceramics. *J Prosthet Dent*. 2007;98(2):120–128.
84. Chen YM, Smales RJ, Yip KHK, Sung WJ. Translucency and biaxial flexural strength of four ceramic core materials. *Dent Mater*. 2008;24(11):1506–1511.
85. Tinschert J, Natt G, Mohrbotter N, Spiekermann H, Schulze KA. Lifetime of alumina- and zirconia ceramics used for crown and bridge restorations. *J Biomed Mater Res B*. 2007;80(2):317–321.
86. Guazzato M, Albakry M, Quach L, Swain MV. Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of Y-TZP dental ceramic. *J Dent*. 2005;33(1):9–18.
87. Roediger M, Gersdorff N, Huels A, Rinke S. Prospective evaluation of zirconia posterior fixed partial dentures: four-year clinical results. *Int J Prosthodont*. 2010;23(2):141–148.
88. Sailer I, Pjetursson BE, Zwahlen M, Hämmerle ChHF. A systematic review of the survival and complication rates of all-ceramic and metal-ceramic reconstructions after an observation period of at least 3 years. Part 2. Fixed dental prostheses. *Clin Oral Implants Res*. 2007;18:86–96.
89. Leinfelder KF, Isenberg BP, Essig ME. A new method for generating ceramic restorations: a CAD-CAM system. *J Am Dent Assoc*. 1989;118(6):703–707.
90. Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater*. 2008;24(3):299–307.
91. Andersson M, Carlsson L, Persson M, Bergman B. Accuracy of machine milling and spark erosion with a CAD/CAM system. *J Prosthet Dent*. 1996;76(2):187–193.
92. May KB, Russell MM, Razzoog ME, Lang BR. Precision of fit: the Procera AllCeram crown. *J Prosthet Dent*. 1998;80(4):394–404.
93. Persson M, Andersson M, Bergman B. The accuracy of a high-precision digitizer for CAD/CAM of crowns. *J Prosthet Dent*. 1995;74(3):223–229.
94. Sulaiman F, Chai J, Jameson LM, Wozniak WT. A comparison of the marginal fit of In-Ceram, IPS Empress, and Procera crowns. *Int J Prosthodont*. 1997;10(5):478–484.
95. Amer R, Kürklü D, Kateeb E, Seghi RR. Three-body wear potential of dental yttrium-stabilized zirconia ceramic after grinding, polishing, and glazing treatments. *J Prosthet Dent*. 2014;112(5):1151–1155.
96. Preis V, Behr M, Handel G, Schneider-Feyrer S, Hahnel S, Rosentritt M. Wear performance of dental ceramics after grinding and polishing treatments. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2012;10:13–22.
97. Kim HJ, Lim HP, Park YJ, Vang MS. Effect of zirconia surface treatments on the shear bond strength of veneering ceramic. *J Prosthet Dent*. 2011;105(5):315–322.
98. Nothdurft FP, Pospiech PR. Zirconium dioxide implant abutments for posterior single-tooth replacement: first results. *J Periodontol*. 2009;80(12):2065–2072.

99. Özkurt Z, Kazazoğlu E. Zirconia dental implants: a literature review. *J Oral Implantol.* 2011;37(3):367–376.
100. Guess PC, Att W, Strub JR. Zirconia in fixed implant prosthodontics. *Clin Implant Dent Relat Res.* 2012;14(5):633–645.
101. Koutayas SO, Vagkopoulou T, Pelekanos S, Koidis P, Strub JR. Zirconia in dentistry. Part 2. Evidence-based clinical breakthrough. *Eur J Esthet Dent.* 2009;4(4):348–380.
102. Shi JY, Zhang XM, Qiao ShCh, Qian ShJ, Mo JJ, Lai HCh. Hardware complications and failure of three-unit zirconia-based and porcelain-fused-metal implant-supported fixed dental prostheses: a retrospective cohort study with up to 8 years. *Clin Oral Implants Res.* 2017;28(5):571–575.
103. Pieralli S, Kohal RJ, Jung RE, Vach K, Spies BC. Clinical outcomes of zirconia dental implants: a systematic review. *J Dent Res.* 2017;96(1):38–46.
104. Steinemann SG. Titanium — the material of choice? *Periodontol 2000.* 1998;17(1):7–21.
105. Gomes AL, Montero J. Zirconia implant abutments: a review. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal.* 2011;16(1):50–55.
106. Ferrari M, Carrabba M, Vichi A, Goracci C, Cagidiaco MC. Influence of abutment color and mucosal thickness on soft tissue color. *Int J Oral Maxillofac Implants.* 2017;32(2):393–399.
107. Adatia ND, Bayne SC, Cooper LF, Thompson JY. Fracture resistance of yttria-stabilized zirconia dental implant abutments. *J Prosthodont.* 2009;18(1):17–22.
108. Sailer I, Zembic A, Jung RE, Hämmerle ChHF, Mattioli A. Single-tooth implant reconstructions: esthetics factors influencing the decision between titanium and zirconia abutments in anterior regions. *Eur J Esthet Dent.* 2007;2(3):296–310.
109. Zembic A, Bösch A, Jung RE, Hämmerle ChHF, Sailer I. Five-year results of a randomized controlled clinical trial comparing zirconia and titanium abutments supporting single-implant crowns in canine and posterior regions. *Clin Oral Implants Res.* 2013;24(4):384–390.
110. Glauser R, Sailer I, Wohlwend A, Studer S, Schibli M, Schärer P. Experimental zirconia abutments for implant-supported single-tooth restorations in esthetically demanding regions: 4-year results of a prospective clinical study. *Int J Prosthodont.* 2004;17(3):285–290.
111. Att W, Kurun S, Gerds T, Strub JR. Fracture resistance of single-tooth implant-supported all-ceramic restorations after exposure to the artificial mouth. *J Oral Rehabil.* 2006;33(5):380–386.
112. Att W, Kurun S, Gerds T, Strub JR. Fracture resistance of single-tooth implant-supported all-ceramic restorations: an in vitro study. *J Prosthet Dent.* 2006;95(2):111–116.
113. Sailer I, Sailer T, Stawarczyk B, Jung RE, Hämmerle CH. In vitro study of the influence of the type of connection on the fracture load of zirconia abutments with internal and external implant-abutment connections. *Int J Oral Maxillofac Implants.* 2009;24(5):850–858.
114. Nakamura K, Kanno T, Milleding P, Örtengren U. Zirconia as a dental implant abutment material: a systematic review. *Int J Prosthodont.* 2010;23(4):299–309.

115. Piosik A, Gajdus P, Hędzelek W. Zastosowanie łączników cyrkonowych w leczeniu implantoprotetycznym. Część I — przegląd piśmiennictwa. *Protet Stomatol.* 2013;63(6):459–465.
116. Piosik A, Gajdus P, Niedźwiedzki T, Hędzelek W. Zastosowanie łączników cyrkonowych w leczeniu implantoprotetycznym. Część II — opis przypadków klinicznych. *Protet Stomatol.* 2016;66(1):33–40.
117. Sumi T, Braian M, Shimada A, Shibata N, Takeshita K, Vandeweghe S, Coelho PG, Wennerberg A, Jimbo R. Characteristics of implant-CAD/CAM abutment connections of two different internal connection systems. *J Oral Rehabil.* 2012;39(5):391–398.
118. Baixe S, Fauxpoint G, Arntz Y, Etienne O. Microgap between zirconia abutments and titanium implants. *Int J Oral Maxillofac Implants.* 2010;25(3):455–460.
119. de Morais Alves da Cunha T, de Araújo RPC, da Rocha PVB, Amoedo RMP. Comparison of fit accuracy between Procera® custom abutments and three implant systems. *Clin Implant Dent Relat Res.* 2012;14(6):890–895.
120. Vigolo P, Fonzi F, Majzoub Z, Cordioli G. An in vitro evaluation of titanium, zirconia, and alumina procera abutments with hexagonal connection. *Int J Oral Max Impl.* 2006;21(4):575–580.
121. Glauser R, Schüpbach P, Gottlow J, Hämmerle ChHF. Periimplant soft tissue barrier at experimental one-piece mini-implants with different surface topography in humans: a light-microscopic overview and histometric analysis. *Clin Implant Dent Relat Res.* 2005;7 Suppl 1:S44–51.
122. Stefano T, Zizzari VL, Borelli B, De Colli M, Susi Z, Sorrentino R, Scarano A, Gherlone E, Cataldi A, Zarone F. Proliferation and adhesion capability of human gingival fibroblasts onto zirconia, lithium disilicate and feldspathic veneering ceramic in vitro. *Dent Mater J.* 2014;33(1):7–15.
123. Gómez-Florit M, Ramis JM, Xing R, Taxt-Lamolle S, Haugen HJ, Lyngstadaas SP, Monjo M. Differential response of human gingival fibroblasts to titanium- and titanium-zirconium-modified surfaces. *J Periodontal Res.* 2014;49(4):425–436.
124. Tuna T, Wein M, Swain M, Fischer J, Att W. Influence of ultraviolet photofunctionalization on the surface characteristics of zirconia-based dental implant materials. *Dent Mater.* 2015;31(2):14–24.
125. Roy M, Pompella A, Kubacki J, Piosik A, Psiuk B, Klimontko J, Szade J, Roy RA, Hedzelek W. Photofunctionalization of dental zirconia oxide: surface modification to improve bio-integration preserving crystal stability. *Colloids Surf B Biointerfaces.* 2017;156:194–202.
126. Roy M, Pompella A, Kubacki J, Szade J, Roy RA, Hedzelek W. Photofunctionalization of titanium: an alternative explanation of its chemical-physical mechanism. *PloS One.* 2016;11(6):e0157481.
127. Roy M, Roy RA, Hedzelek W, Szade J, Pompella A. Photofunctionalization: a valid method to enhance the titanium surface characteristics. *Clin Oral Implants Res.* 2015;26:82.

128. Anssari MD, Hassan B, Wismeijer D. A novel approach for custom three-dimensional printing of a zirconia root analogue implant by digital light processing. *Clin Oral Implants Res.* 2017;28(6):668–670.
129. Gamborena I, Blatz M. Fluorescence — mimicking nature for ultimate esthetics in implant dentistry. *Quintessence Dent Technol.* 2011;34:7–23.
130. Nakamura K, Harada A, Ono M, Shibasaki H, Kanno T, Niwano Y, Adolfsson E, Milleding P, Örtengren U. Effect of low-temperature degradation on the mechanical and microstructural properties of tooth-colored 3Y-TZP ceramics. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2016;53:301–311.
131. Spyropoulou PE, Giroux EC, Razzoog ME, Duff RE. Translucency of shaded zirconia core material. *J Prosthet Dent.* 2011;105(5):304–307.
132. Shah K, Holloway JA, Denry IL. Effect of coloring with various metal oxides on the microstructure, color, and flexural strength of 3Y-TZP. *J Biomed Mater Res B.* 2008;87(2):329–337.
133. Pittayachawan P, McDonald A, Petrie A, Knowles JC. The biaxial flexural strength and fatigue property of Lava™ Y-TZP dental ceramic. *Dent Mater.* 2007;23(8):1018–1029.
134. Flinn BD, Raigrodski AJ, Mancl LA, Toivola R, Kuykendall T. Influence of aging on flexural strength of translucent zirconia for monolithic restorations. *J Prosthet Dent.* 2017;117(2):303–309.
135. Hmaidouch R, Müller WD, Lauer HCh, Weigl P. Surface roughness of zirconia for full-contour crowns after clinically simulated grinding and polishing. *Int J Oral Sci.* 2014;6(4):241–246.
136. Preis V, Schmalzbauer M, Bougeard D, Schneider-Feyrer S, Rosentritt M. Surface properties of monolithic zirconia after dental adjustment treatments and in vitro wear simulation. *J Dent.* 2015;43(1):133–139.
137. Kern M. Controlled airborne-particle abrasion of zirconia ceramic restorations. *J Prosthet Dent.* 2010;103(2):127–128.
138. Kim BK, Bae HEK, Shim JS, Lee KW. The influence of ceramic surface treatments on the tensile bond strength of composite resin to all-ceramic coping materials. *J Prosthet Dent.* 2005;94(4):357–362.
139. Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dent Mater.* 1998;14(1):64–71.
140. Xible AA, de Jesus Tavaréz RR, de Araujo CRP, Bonachela WC. Effect of silica coating and silanization on flexural and composite-resin bond strengths of zirconia posts: an in vitro study. *J Prosthet Dent.* 2006;95(3):224–229.
141. Blatz MB, Sadan A, Martin J, Lang B. In vitro evaluation of shear bond strengths of resin to densely-sintered high-purity zirconium-oxide ceramic after long-term storage and thermal cycling. *J Prosthet Dent.* 2004;91(4):356–362.

142. Zhang Z, Guazzato M, Sornsuan T, Scherrer SS, Rungsiyakull Ch, Li W, Swain MV, Li Q. Thermally induced fracture for core-veneered dental ceramic structures. *Acta Biomater.* 2013;9(9):8394–8402.
143. Ban S, Okuda Y, Noda M, Tsuruki J, Kawai T, Kono H. Contamination of dental zirconia before final firing: effects on mechanical properties. *Dent Mater J.* 2013;32(6):1011–1019.
144. Luthardt RG, Holzhüter MS, Rudolph H, Herold V, Walter MH. CAD/CAM-machining effects on Y-TZP zirconia. *Dent Mater.* 2004;20(7):655–662.
145. Lee JH, Lee CH. Effect of the surface treatment method using airborne-particle abrasion and hydrofluoric acid on the shear bond strength of resin cement to zirconia. *Dent J.* 2017;5(3):23.
146. Cho JH, Kim SJ, Shim JS, Lee KW. Effect of zirconia surface treatment using nitric acid-hydrofluoric acid on the shear bond strengths of resin cements. *J Adv Prosthodont.* 2017;9(2):77–84.
147. Ansari S, Jahedmanesh N, Cascione D, Zafarnia P, Shah KC, Wu BM, Moshaverinia A. Effects of an etching solution on the adhesive properties and surface microhardness of zirconia dental ceramics. *J Prosthet Dent.* 2018;120(3):447–453.
148. Her SB, Kim KH, Park SE, Park EJ. The effect of zirconia surface architecturing technique on the zirconia/veneer interfacial bond strength. *J Adv Prosthodont.* 2018;10(4):259–264.
149. Żurowski K, Piosik A, Ciechacki R. FDM rapid prototyping method in the construction of portable test stand. *J Agric Eng Res.* 2013;58(1):199–202.
150. Tanaka H, Sawai S, Morimoto K, Hisano K. Measurement of spectral emissivity and thermal conductivity of zirconia by thermal radiation calorimetry. *J Thermal Anal Calorim.* 2001;64(3):867–872.
151. Gentleman MM, Lughì V, Nychka A, Clarke DR. Noncontact methods for measuring thermal barrier coating temperatures. *Int J Appl Ceram Technol.* 2006;3(2):105–112.
152. Glazman MS, Landa YA, Litovskii EY, Puchkelevich NA. Spectral emissivity of refractories (review article). *Refractories.* 1989;30:312–319.
153. Minkina W, Dudzik S. *Infrared thermography: errors and uncertainties.* Chichester: John Wiley and Sons, Inc.; 2009.
154. Garvie RC, Nicholson PS. Structure and thermomechanical properties of partially stabilized zirconia in the CaO-ZrO<sub>2</sub> system. *J Am Ceram Soc.* 1972;55(3):152–157.
155. Alghazzawi TF, Janowski GM. Evaluation of zirconia-porcelain interface using X-ray diffraction. *Int J Oral Sci.* 2015;7(3):187–195.
156. Gauna MR, Conconi MS, Gomez S, Suarez G, Aglietti EF, Rendtorff NM. Monoclinic-tetragonal zirconia quantification of commercial nanopowder mixtures by XRD and DTA. *Ceram-Silik.* 2015;59(4):318–325.
157. Silva FT, Zacché MAN, Amorim HS. Influence of different surface treatments on the fracture toughness of a commercial ZTA dental ceramic. *Mater Res.* 2007;10(1):63–68.

158. Hannink RHJ, Swain MV. Metastability of the martensitic transformation in a 12 mol% ceria-zirconia alloy: I, Deformation and fracture observations. *J Am Ceram Soc.* 1989;72(1):90–98.
159. Swain MV, Hannink RHJ. Metastability of the martensitic transformation in a 12 mol% ceria-zirconia alloy: II, Grinding studies. *J Am Ceram Soc.* 1989;72(8):1358–1364.
160. Gromada M, Świder J. Szlifowanie obwiedniowe profili spieków ceramicznych. *Mechanik.* 2013;8–9:160–173.
161. Bona AD, Pecho OE, Alessandretti R. Zirconia as a dental biomaterial. *Materials.* 2015;8(8):4978–4991.
162. Li M, Feng Z, Xiong G, Ying P, Xin Q, Li C. Phase transformation in the surface region of zirconia detected by UV Raman spectroscopy. *J Phys Chem B.* 2001;105(34):8107–8111.
163. Srinivasan R, De Angelis RJ, Ice G, Davis BH. Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source. *J Mat Res.* 1991;6(6):1287–1292.
164. Kosmač T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dent Mater.* 1999;15(6):426–433.
165. Kosmač T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics. *J Biomed Mater Res.* 2000;53(4):304–313.
166. Ryan DPO, Fais LMG, Antonio SG, Hatanaka GR, Candido LM, Pinelli LAP. Y-TZP zirconia regeneration firing: microstructural and crystallographic changes after grinding. *Dent Mater J.* 2017;36(4):447–453.
167. Lee KR, Choe HCh, Heo YR, Lee JJ, Son MK. Effect of different grinding burs on the physical properties of zirconia. *J Adv Prosthodont.* 2016;8(2):137–143.
168. Aboushelib MN, Wang H. Effect of surface treatment on flexural strength of zirconia bars. *J Prosthet Dent.* 2010;104(2):98–104.
169. Aboushelib MN. Long term fatigue behavior of zirconia based dental ceramics. *Materials.* 2010;3(5):2975–2985.
170. İşeri U, Özkurt Z, Yalınz A, Kazazoğlu E. Comparison of different grinding procedures on the flexural strength of zirconia. *J Prosthet Dent.* 2012;107(5):309–315.
171. Mohammadi-Bassir M, Jamshidian M, Rezvani MB, Babasafari M. Effect of coarse grinding, overglazing, and 2 polishing systems on the flexural strength, surface roughness, and phase transformation of yttrium-stabilized tetragonal zirconia. *J Prosthet Dent.* 2017;118(5):658–665.
172. Ho CJ, Liu HC, Tuan WH. Effect of abrasive grinding on the strength of Y-TZP. *J Eur Ceram Soc.* 2009;29(12):2665–2669.
173. Wang H, Aboushelib MN, Feilzer AJ. Strength influencing variables on CAD/CAM zirconia frameworks. *Dent Mater.* 2008;24(5):633–638.
174. Juy A, Anglada M. Surface phase transformation during grinding of Y-TZP. *J Am Ceram Soc.* 2007;90(8):2618–2621.

175. Muñoz-Tabares JA, Jiménez-Piqué E, Reyes-Gasga J, Anglada M. Microstructural changes in ground 3Y-TZP and their effect on mechanical properties. *Acta Mater.* 2011;59(17):6670–6683.
176. Curry AC, Shih AJ, Kong J, Scattergood RO, McSpadden SB. Grinding temperature measurements in magnesia-partially-stabilized zirconia using infrared spectrometry. *J Am Ceram Soc.* 2003;86(2):333–341.
177. Pereira GKR, Amaral M, Simoneti R, Rocha GC, Cesar PF, Valandro LF. Effect of grinding with diamond-disc and -bur on the mechanical behavior of a Y-TZP ceramic. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2014;37:133–140.
178. Kim JW, Covell NS, Guess PC, Rekow ED, Zhang Y. Concerns of hydrothermal degradation in CAD/CAM zirconia. *J Dent Res.* 2010;89(1):91–95.
179. Karakoca S, Yilmaz H. Influence of surface treatments on surface roughness, phase transformation, and biaxial flexural strength of Y-TZP ceramics. *J Biomed Mater Res B.* 2009;91(2):930–937.
180. Ruiz L, Readey MJ. Effect of heat treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP. *J Am Ceram Soc.* 1996;79(9):2331–2340.
181. Luthardt RG, Holzhüter M, Sandkuhl O, Herold V, Schnapp JD, Kuhlisch E, Walter M. Reliability and properties of ground Y-TZP-zirconia ceramics. *J Dent Res.* 2002;81(7):487–491.

## 12. Spis tabel, rycin i wykresów

### Tabele

<b>Tabela 1.</b> Wybrane właściwości tlenku cyrkonu (IV) stabilizowanego itrem [3] . . . . .	9
<b>Tabela 2.</b> Szereg wytrzymałości ceramik stosowanych w protetyce stomatologicznej [78, 79] .	17
<b>Tabela 3.</b> Parametry pierwszego i drugiego eksperymentu. . . . .	29
<b>Tabela 4.</b> Porównanie parametrów odczytanych z modelu złożeniowego SolidWorks . . .	33
<b>Tabela 5.</b> Wybrane parametry pomiaru termowizyjnego . . . . .	35
<b>Tabela 6.</b> Wyniki pomiaru termowizyjnego . . . . .	43

### Ryciny

<b>Rycina 1.</b> Schematyczne przedstawienie faz tlenku cyrkonu (IV): a) faza regularna; b) faza tetragonalna; c) faza jednoskośna . . . . .	10
<b>Rycina 2.</b> Schemat przedstawiający indukcję przemiany fazowej przez postępujące w głąb materiału pęknięcie . . . . .	11
<b>Rycina 3.</b> Przykład zeskanowanego modelu uzębienia pacjenta wraz ze skan-markerami zamontowanymi do replik technicznych implantów w pozycji 16, 25, 26 oraz ti-base'ów (baza dla łączników hybrydowych) przymocowanych do replik technicznych implantów w pozycji 14 i 13. Fotografia ze zbiorów autora . . . . .	20
<b>Rycina 4.</b> Opracowane pod korony protetyczne zęby filarowe oraz łączniki implantologiczne zamontowane do odpowiadających implantów: a) widok okluzyjny klinicznie; b) widok okluzyjny na odłach gipsowych; c) widok frontowy klinicznie; d) widok frontowy na modelach gipsowych. Fotografie ze zbiorów autora . . . . .	21
<b>Rycina 5.</b> Widok kompletnej pracy protetycznej: korony protetyczne zblokowane, wykonane z tlenku cyrkonu (IV), licowane porcelaną skaleniową 16i-15-14i-13i, 12-11-21-22-23-24, 25i-26i wraz z łącznikami implantologicznymi 16, 14, 13, 25, 26: a) widok frontowy zblokowanych koron protetycznych; b) widok zblokowanych koron protetycznych od wewnątrz; c) łączniki indywidualne tytanowe 16, 25, 26 oraz indywidu-	



alne hybrydowe tytanowo-cyrkonowe 14, 13; d) most cyrkonowo-porcelanowy 16i-15-14i-13i z odpowiadającymi łącznikami implantologicznymi; e) korony zblokowane 25i-26i z odpowiadającymi łącznikami implantologicznymi. Fotografie ze zbiorów autora . . . . .	22
<b>Rycina 6.</b> Wiertła diamentowe (881/016, Drux) o różnym nasypie diamentowym; od lewej: K0 = 15 $\mu\text{m}$ , K1 = 30 $\mu\text{m}$ , K2 = 50 $\mu\text{m}$ , K4 = 135 $\mu\text{m}$ . . . . .	27
<b>Rycina 7.</b> Stanowisko badawcze. Na pierwszym planie widać kamerę termowizyjną (oznaczona strzałką niebieską), na drugim — statyw z układem skrawającym (oznaczone strzałką czerwoną). W układzie skrawającym widoczne jest wiertło przylegające do próbki tlenku cyrkonu (IV). Wiertło zostało zamontowane do unieruchomionej w statywie kątnicy przyspieszającej 1:5 . . . . .	27
<b>Rycina 8.</b> a) Schemat przedstawiający kinematykę próbki na stanowisku badawczym. Strzałka niebieska pokazuje kierunek docisku kątnicy z wiertłem do próbki. Strzałka zielona prosta dwustronna pokazuje kierunek ruchu posuwisto-zwrotnego próbki na części ruchomej statywu. Strzałka zielona okólnikowa pokazuje kierunek ruchu obrotowego wiertła skrawającego — wiertło jest symbolizowane brązowym prostokątem. b) Część stanowiska badawczego z widocznym statywem (strzałka czarna) dla badanych próbek tlenku cyrkonu (IV) (strzałka biała), z przystawionym wiertłem (strzałka niebieska) na kątnicy przyspieszającej 1:5 (strzałka czerwona). Statyw został zamontowany na szynie zapewniającej ruch posuwisto-zwrotny (kierunek ruchu jest symbolizowany żółtą strzałką dwustronną) . . . . .	28
<b>Rycina 9.</b> Proces skrawania tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus wiertłem diamentowym, pierwszy etap badania; czerwona strzałka przedstawia ruch posuwisto-zwrotny próbki tlenku cyrkonu (IV): a) wiertło skrawa około 75% szerokości powierzchni próbki; b) próbka tlenku cyrkonu (IV) z uwidocznionym zagłębieniem wiertła w materiale próbki; c) obrót próbki tlenku cyrkonu (IV) w statywie stanowiska skrawającego o 180°; d) wyrównanie pozostałego obszaru skrawania próbki tlenku cyrkonu (IV) do płaszczyzny, zaznaczony skrawany równomiernie centralny obszar próbki tlenku cyrkonu (IV). Skrawanie przeprowadzono na tej samej powierzchni z dwóch stron w celu wyeliminowania ewentualnych niedokładności geometrycznych powierzchni kolejnych skrawanych próbek tlenku cyrkonu (IV). Szacunkowo średnia grubość skrawania wynosiła 100 $\mu\text{m}$ . . . . .	29
<b>Rycina 10.</b> Wpływ ruchu posuwisto-zwrotnego próbki tlenku cyrkonu (IV) na zagłębienie się wiertła w powierzchnię skrawanego materiału: a) układ idealny; b) układ rzeczywisty . . . . .	31
<b>Rycina 11.</b> Schemat wykorzystany do obliczeń masy i momentu bezwładności dla oceny wpływu zmiany układu kinematycznego ramienia statywu, na którym montowana była kątnica przyspieszająca z wiertłem skrawającym: a) wariant pierwszy: w układzie stopień swobody pozwalający na docisk wiertła do próbki uzyskiwany jest po-	

przez połączenie sworzniowe (zawias) — oś  $x$  oznaczona czerwoną strzałką w układzie współrzędnych  $xyz$ ; b) wariant drugi: w układzie stopień swobody pozwalający na docisk wiertła do próbki uzyskiwany jest poprzez połączenie systemowe (grzybek systemu łączenia profili aluminiowych) — oś  $x$  oznaczona czerwoną strzałką w układzie współrzędnych  $xyz$ . . . . . 32

**Rycina 12.** Przekrój przez uchwyt stanowiska badawczego dla próbki z tlenku cyrkonu (IV). Element dociskający został przedstawiony w kolorze zielonym, a krawędzie bezpośrednio odpowiadające za docisk do badanej próbki zakresłono czerwonymi elipsami: a) przekrój przez kompletny uchwyt stanowiska dla próbki tlenku cyrkonu (IV) w wersji pierwszej; bazę uchwytu oznaczono kolorem szarym, element dociskający — kolorem zielonym, a badaną próbkę — kolorem białym; b) element dociskający w wersji pierwszej oraz c) jego przekrój; krawędzie bezpośrednio odpowiadające za docisk do badanej próbki zakresłono czerwonymi elipsami; d) element dociskający w wersji drugiej oraz e) jego przekrój; krawędzie bezpośrednio odpowiadające za docisk do badanej próbki zakresłono czerwonymi elipsami. . . . . 33

**Rycina 13.** Dyfraktometr proszkowy wykorzystany w badaniach: a) widok na lampę rentgenowską po lewej stronie (strzałka biała), uchwyt z próbką z tlenku cyrkonu (IV) (strzałka czarna) oraz detektor po prawej stronie goniometru (strzałka czerwona); b) zbliżenie na próbkę Lava Plus umieszczoną w statywie dyfraktometru; c) widok próbki zerowej z tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus po badaniu XRD. . . . . 36

**Rycina 14.** a) Widok stanowiska pomiarowego: wiertło diamentowe zamontowane na kątownicy przyspieszającej, przyłożone bezpośrednio do powierzchni próbki tlenku cyrkonu (IV). Próbka tlenku cyrkonu (IV) umieszczona w ruchomym statywie umożliwiającym ruch posuwisto-zwrotny; b) w ramce oznaczono obszar termogramu, w którym rejestrowano przebieg maksimum temperatury w czasie dla skrawającego wiertła oraz próbki tlenku cyrkonu (IV). W trakcie ruchu posuwisto-zwrotnego jest widoczna strefa oddziaływania cieplnego . . . . . 42

**Rycina 15.** Obrazy SEM próbek referencyjnych: a) Lava Plus; b) Cercon Base; c) AZ-03HT . 72

**Rycina 16.** Obrazy SEM próbki Lava Plus skrawanej wiertłem z nasypem diamentowym 135  $\mu\text{m}$ , z naciskiem 9 N, z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą . 73

**Rycina 17.** Obrazy SEM próbki Cercon Base skrawanej wiertłem z nasypem diamentowym 135  $\mu\text{m}$ , z naciskiem 2 N, z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą . . . . . 74

**Rycina 18.** Obrazy SEM próbki AZ-03HT skrawanej wiertłem z nasypem diamentowym 135  $\mu\text{m}$ , z naciskiem 2 N, z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą . 75

**Rycina 19.** Porównanie obrazów SEM próbek tlenku cyrkonu (IV) skrawanych z naciskiem 9 N (Lava Plus) i 2 N (Cercon Base i AZ-03HT), z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą, wiertłami z nasypem diamentowym 135  $\mu\text{m}$  . . . . . 76

<b>Rycina 20.</b> Porównanie obrazów SEM próbek tlenku cyrkonu (IV) skrawanych z naciskiem 9 N (Lava Plus) i 2 N (Cercon Base i AZ-03HT), z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą, wiertłami z nasypem diamentowym 50 $\mu\text{m}$ . . . . .	77
<b>Rycina 21.</b> Porównanie obrazów SEM próbek tlenku cyrkonu (IV) skrawanych z naciskiem 9 N (Lava Plus) i 2 N (Cercon Base i AZ-03HT), z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą, wiertłami z nasypem diamentowym 30 $\mu\text{m}$ . . . . .	78
<b>Rycina 22.</b> Porównanie obrazów SEM próbek tlenku cyrkonu (IV) skrawanych z naciskiem 9 N (Lava Plus) i 2 N (Cercon Base i AZ-03HT), z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą, wiertłami z nasypem diamentowym 15 $\mu\text{m}$ . . . . .	79
<b>Rycina 23.</b> Obrazy AFM próbek referencyjnych: a) Lava Plus; b) Cercon Base; c) AZ-03HT . . . . .	81
<b>Rycina 24.</b> Obrazy AFM próbki Lava Plus skrawanej wiertłem z nasypem: a) 15 $\mu\text{m}$ , b) 30 $\mu\text{m}$ , c) 50 $\mu\text{m}$ , d) 135 $\mu\text{m}$ , z naciskiem 9 N, z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą . . . . .	82
<b>Rycina 25.</b> Obrazy AFM próbki Cercon Base skrawanej wiertłem z nasypem: a) 15 $\mu\text{m}$ , b) 30 $\mu\text{m}$ , c) 50 $\mu\text{m}$ , d) 135 $\mu\text{m}$ , z naciskiem 2 N, z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą . . . . .	83
<b>Rycina 26.</b> Obrazy AFM próbki AZ-03HT skrawanej wiertłem z nasypem: a) 15 $\mu\text{m}$ , b) 30 $\mu\text{m}$ , c) 50 $\mu\text{m}$ , d) 135 $\mu\text{m}$ , z naciskiem 2 N, z prędkością rotacyjną wiertła 40 krpm, bez chłodzenia wodą . . . . .	84

## Wykresy

<b>Wykres 1.</b> Przykładowy zestaw danych dyfrakcyjnych wraz z dopasowaniem: a) dla próbki referencyjnej Lava Plus, źródłowy wykres maksimów dyfrakcyjnych, przedstawiony szarą linią, dostosowany za pomocą funkcji Gaussa (czarne linie), z przypisanymi maksimami dyfrakcyjnymi do konkretnych płaszczyzn sieciowych (hkl): faza tetragonalna $(101)_T$ $2\Theta = 30,2^\circ$ , $(002)_T$ $2\Theta = 34,5^\circ$ i $(110)_T$ $2\Theta = 35^\circ$ ; b) przykład dyfraktogramu dla próbki z silną degradacją fazy tetragonalnej, dopasowanej za pomocą funkcji Gaussa oraz Pearsona. Szczyty intensywności refleksów Bragga oznaczające fazę nietetragonalną ( $2\Theta = 28^\circ, 29,7^\circ, 31,2^\circ$ ) wypełniono kolorem szarym. Szczyty intensywności z zachowaną fazą tetragonalną $(101)_T$ $2\Theta = 30,2^\circ$ , $(002)_T$ $2\Theta = 34,5^\circ$ i $(110)_T$ $2\Theta = 35^\circ$ oznaczono czarną linią z białym wypełnieniem . . . . .	37
<b>Wykres 2.</b> Widmo fluorescencji rentgenowskiej próbki referencyjnej: a) Lava Plus 3M ESPE; b) Cercon Base Degudent; c) AZ-03HT Smedent . . . . .	41
<b>Wykres 3.</b> Procentowy skład pierwiastkowy próbek referencyjnych tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus, Cercon Base i AZ-03HT . . . . .	42
<b>Wykres 4.</b> Obróbka mechaniczna próbek Lava Plus — porównanie skali temperatury w funkcji czasu; obróbka: a) z chłodzeniem wodą; b) bez chłodzenia wodą. Próbki	

skrawano różnymi nasypami wiertła: 15 $\mu\text{m}$ , 30 $\mu\text{m}$ , 50 $\mu\text{m}$ , 135 $\mu\text{m}$ ; z różną siłą nacisku: 4,5 N, 9 N; z różną prędkością obrotową wiertła: 40 krpm i 200 krpm . . . . .	44
<b>Wykres 5.</b> Obróbka mechaniczna próbek Cercon Base — porównanie skali temperatury w funkcji czasu; obróbka: a) z chłodzeniem wodą; b) bez chłodzenia wodą. Próbki skrawano różnymi nasypami wiertła: 15 $\mu\text{m}$ , 30 $\mu\text{m}$ , 50 $\mu\text{m}$ , 135 $\mu\text{m}$ ; z różną siłą nacisku: 1 N, 2 N; z różną prędkością obrotową wiertła: 40 krpm i 200 krpm . . . . .	45
<b>Wykres 6.</b> Obróbka mechaniczna próbek AZ-03HT — porównanie skali temperatury w funkcji czasu; obróbka: a) z chłodzeniem wodą; b) bez chłodzenia wodą. Próbki skrawano różnymi nasypami wiertła: 15 $\mu\text{m}$ , 30 $\mu\text{m}$ , 50 $\mu\text{m}$ , 135 $\mu\text{m}$ ; z różną siłą nacisku: 1 N, 2 N; z różną prędkością obrotową wiertła: 40 krpm i 200 krpm . . . . .	46
<b>Wykres 7.</b> Porównanie skali zarejestrowanej temperatury w funkcji czasu podczas obróbki mechanicznej próbek: Lava Plus wiertłem z nasypem: a) 15 $\mu\text{m}$ oraz b) 135 $\mu\text{m}$ , Cercon Base wiertłem z nasypem: c) 15 $\mu\text{m}$ oraz d) 135 $\mu\text{m}$ , AZ-03HT wiertłem z nasypem: e) 15 $\mu\text{m}$ oraz f) 135 $\mu\text{m}$ . Próbki były skrawane: z chłodzeniem wodą (W+) i bez chłodzenia wodą (W-); z różną siłą nacisku: 4,5 N i 9 N (Lava Plus), 1 N i 2 N (Cercon Base i AZ-03HT); z różną prędkością obrotową wiertła: 40 krpm i 200 krpm . . . . .	47
<b>Wykres 8.</b> Wykresy XRD zarejestrowane dla próbek skrawanych wiertłami o różnych ziarnistościach nasypu (135 $\mu\text{m}$ , 50 $\mu\text{m}$ , 30 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ ), przy nacisku wiertła do próbki 9 N dla Lava Plus i 2 N dla Cercon Base i AZ-03HT, prędkości obrotowej 40 krpm. Dane zostały przedstawione w stosunku do próbki referencyjnej dla maksimum dyfrakcyjnych na poziomie $2\Theta = 28^\circ, 30,2^\circ, 34,5^\circ, 35^\circ$ : a) Lava Plus z chłodzeniem wodą oraz b) bez chłodzenia wodą; c) Cercon Base z chłodzeniem wodą oraz d) bez chłodzenia wodą; e) AZ-03HT z chłodzeniem wodą oraz f) bez chłodzenia wodą . . . . .	49
<b>Wykres 9.</b> Wartości bezwzględne dopasowanych obszarów dla poszczególnych maksimum dyfrakcyjnych ( $2\Theta = 28^\circ, 30,2^\circ, 34,5^\circ, 35^\circ$ ), przeliczone na wartości procentowe i znormalizowane do 100%. Analiza zmian procentowych została odniesiona do próbki referencyjnej, której nie poddano skrawaniu wiertłem. Dane zarejestrowane dla próbek tlenku cyrkonu (IV) skrawanych wiertłem z nasypem 135 $\mu\text{m}$ , przy nacisku wiertła 4,5 N i 9 N dla Lava Plus i 1 N oraz 2 N dla Cercon Base i AZ-03HT, prędkości obrotowej 40 krpm oraz 200 krpm: a) Lava Plus z chłodzeniem wodą oraz b) bez chłodzenia wodą; c) Cercon Base z chłodzeniem wodą oraz d) bez chłodzenia wodą; e) AZ-03HT z chłodzeniem wodą oraz f) bez chłodzenia wodą . . . . .	51
<b>Wykres 10.</b> Graficzne przedstawienie procentowych zmian zawartości fazy tetragonanej i jednoskośnej w stosunku do próbki referencyjnej dla tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus (3M ESPE) dla maksimum dyfrakcyjnych: a) $2\Theta = 28^\circ$ oraz b) $2\Theta = 30,2^\circ$ w zależności od rodzaju nasypu diamentowego zastosowanego wiertła (135 $\mu\text{m}$ , 50 $\mu\text{m}$ , 35 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ ). Dodatkowo zaprezentowano zakresy zmierzonych podczas tego procesu temperatur: c) maksymalnej oraz d) średniej . . . . .	53

- Wykres 11.** Graficzne przedstawienie procentowych zmian w zawartości fazy tetragonalnej i jednoskośnej w stosunku do próbki referencyjnej dla tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus (3M ESPE) dla maksimów dyfrakcyjnych: a)  $2\Theta = 28^\circ$  oraz b)  $2\Theta = 30,2^\circ$  w zależności od zastosowania chłodzenia wodą lub braku chłodzenia. Dodatkowo zaprezentowano zakresy zmierzonych podczas tego procesu temperatur: c) maksymalnej oraz d) średniej . . . . . 55
- Wykres 12.** Graficzne przedstawienie procentowych zmian w zawartości fazy tetragonalnej i jednoskośnej w stosunku do próbki referencyjnej dla tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus (3M ESPE) dla maksimów dyfrakcyjnych: a)  $2\Theta = 28^\circ$  oraz b)  $2\Theta = 30,2^\circ$  w zależności od prędkości rotacyjnej wiertła 40 krpm i 200 krpm. Dodatkowo zaprezentowano zakresy zmierzonych podczas tego procesu temperatur: c) maksymalnej oraz d) średniej . . . . . 57
- Wykres 13.** Graficzne przedstawienie procentowych zmian w zawartości fazy tetragonalnej i jednoskośnej w stosunku do próbki referencyjnej dla tlenku cyrkonu (IV) Lava Plus (3M ESPE) dla maksimów dyfrakcyjnych: a)  $2\Theta = 28^\circ$  oraz b)  $2\Theta = 30,2^\circ$  w zależności od zastosowanej siły nacisku wiertła 4,5 N i 9 N. Dodatkowo zaprezentowano zakresy zmierzonych podczas tego procesu temperatur: c) maksymalnej oraz d) średniej . . . . 59
- Wykres 14.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertel procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach Lava Plus w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie) wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 4,5 N i 9 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) z chłodzeniem wodą; b) bez chłodzenia wodą . . . . . 61
- Wykres 15.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertel procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach Lava Plus w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie) wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 4,5 N i 9 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) przy nacisku 4,5 N oraz prędkości obrotowej wiertła 40 krpm; b) przy nacisku 4,5 N oraz prędkości obrotowej wiertła 200 krpm; c) przy nacisku 9 N oraz prędkości obrotowej wiertła 40 krpm; d) przy nacisku 9 N oraz prędkości obrotowej wiertła 200 krpm . . . . . 62
- Wykres 16.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertel procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach Lava Plus w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie) wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 4,5 N i 9 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) z chłodzeniem wodą i prędkością obrotową wiertła 40 krpm; b) z chłodzeniem wodą i prędkością obrotową wiertła 200 krpm; c) bez chłodzenia wodą i z prędkością obrotową wiertła 40 krpm; d) bez chłodzenia wodą i z prędkością obrotową wiertła 200 krpm . . . . . 63

- Wykres 17.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertel procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach Cercon Base w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie) wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 1 N i 2 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) z chłodzeniem wodą; b) bez chłodzenia wodą . . . . . 65
- Wykres 18.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertel procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach Cercon Base w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie) wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 1 N i 2 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) przy nacisku 1 N oraz prędkości obrotowej wiertła 40 krpm; b) przy nacisku 1 N oraz prędkości obrotowej wiertła 200 krpm; c) przy nacisku 2 N oraz prędkości obrotowej wiertła 40 krpm; d) przy nacisku 2 N oraz prędkości obrotowej wiertła 200 krpm . . . . . 66
- Wykres 19.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertel procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach Cercon Base w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie) wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 1 N i 2 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) z chłodzeniem wodą i prędkością obrotową wiertła 40 krpm; b) z chłodzeniem wodą i prędkością obrotową wiertła 200 krpm; c) bez chłodzenia wodą i z prędkością obrotową wiertła 40 krpm; d) bez chłodzenia wodą i z prędkością obrotową wiertła 200 krpm . . . . . 67
- Wykres 20.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertel procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach AZ-03HT w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie) wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 1 N i 2 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) z chłodzeniem wodą; b) bez chłodzenia wodą . . . . . 68
- Wykres 21.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertel procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach AZ-03HT w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie) wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 1 N i 2 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) przy nacisku 1 N oraz prędkości obrotowej wiertła 40 krpm; b) przy nacisku 1 N oraz prędkości obrotowej wiertła 200 krpm; c) przy nacisku 2 N oraz prędkości obrotowej wiertła 40 krpm; d) przy nacisku 2 N oraz prędkości obrotowej wiertła 200 krpm . . . . . 69
- Wykres 22.** Odnotowana po szlifowaniu przy użyciu różnych nasypów diamentowych wiertel procentowa zawartość wolumetrycznej fazy tetragonalnej (punkty na wykresie) w próbkach AZ-03HT w odniesieniu do średniej temperatury (linie na wykresie)

wytworzonej podczas szlifowania, z chłodzeniem wodnym i bez niego, z naciskiem 1 N i 2 N, z prędkością obrotową wiertła 40 krpm i 200 krpm: a) z chłodzeniem wodą i prędkością obrotową wiertła 40 krpm; b) z chłodzeniem wodą i prędkością obrotową wiertła 200 krpm; c) bez chłodzenia wodą i z prędkością obrotową wiertła 40 krpm; d) bez chłodzenia wodą i z prędkością obrotową wiertła 200 krpm . . . . . 70