

ANALIZA PORÓWNAWCZA WPŁYWU MODYFIKACJI POWIERZCHNI NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI TYTANU I STOPU TYTANU

SUROWSKA B., BIENIAŚ J.

POLITECHNIKA LUBELSKA,
KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
UL. NADBYSTRZYCKA 36, 20-618 LUBLIN, POLSKA
E-MAIL: B.SUROWSKA@POLLUB.PL; J.BIENIAS@POLLUB.PL

Streszczenie

*Modyfikacja powierzchni metali poprzez zastosowanie cienkich warstw ceramicznych jest jedną z nowoczesnych i popularnych metod podwyższania właściwości biomateriałów metalicznych. Artykuł prezentuje możliwości osiągania nowych właściwości tytanu i jego stopu poprzez wytwarzanie złożonych warstw bioceramicznych metodami zol-żel oraz elektroforezy. Jest to krótkie podsumowanie kilkuletnich badań, realizowanych przy współpracy z zespołem badawczym AGH-CM UJ, nad trwałością biomateriałów tytanowych. **Słowa kluczowe:** tytan, stop tytanu, warstwa ceramiczna, metoda zol-żel, zużycie, adhezja [Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 72-76]*

Wprowadzenie

Tytan i jego stopy, jako materiały na implanty, są odporne na korozję, nietoksyczne, nie wywołują alergii ale są podatne na zużycie ściernie. Dodatkowym problemem przy wytwarzaniu implantów metalowo-ceramicznych jest niekontrolowane powstawanie cienkiej warstwy tlenkowej na powierzchni tytanu w procesie samorzutnej pasywacji. Dlatego w szeregu pracach badawczych dąży się do poprawy właściwości fizycznych i chemicznych warstwy wierzchniej metalu aby otrzymać odpowiednie połączenie metal-ceramika [1-4]. Cel ten może być osiągnięty drogą osadzania warstwy pośredniej pomiędzy metalowym podłożem a warstwą zewnętrzną hydroksyapatytową lub z ceramiki stomatologicznej (porcelany).

Do modyfikacji powierzchni tytanu i jego stopów stosowane są różne metody [3,5-8], np.: zol-żel, plazmowe utlenianie elektrolityczne (PEO), osadzanie elektroforetyczne (EPD), próżniowe wyładowanie jarzeniowe, obróbka plazmowa, CVD i in. W szczególności metody zol-żel oraz elektroforeza są procesami ekonomicznymi i elastycznymi, prowadzonymi w niskich temperaturach, umożliwiającymi otrzymanie warstw w szerokim zakresie grubości na podłożach o różnorodnych kształtach i morfologii [6,9-11]. Jednym z przyszłościowych i dynamicznie rozwijanych trendów w tym obszarze jest układ metal-warstwa tlenkowa-hydroksyapatyt, ze względu na połączenie wysokich właściwości fizycznych i mechanicznych stopów tytanu z aktywnością biologiczną hydroksyapatytu (HA) [1,5]. Niestety, warstwy HA mają też wady takie jak niskie właściwości mechaniczne oraz niezadowalającą adhezję do metalowego podłoża [6,7]. Podobny problem związany z niską adhezją pojawia się w implantach stomatologicznych, w których metal łączy się z porcelaną.

W artykule przedstawiono wpływ modyfikacji powierzchni tytanu i stopu tytanu na połączenie metal/porcelana oraz metal/HA jak również na wybrane właściwości takich systemów.

A COMPARATIVE ANALYSIS OF SURFACE MODIFICATION INFLUENCE ON SELECTED PROPERTIES OF TITANIUM AND TITANIUM ALLOY

SUROWSKA B., BIENIAŚ J.

LUBLIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
DEPARTMENT OF MATERIALS ENGINEERING,
36 NADBYSTRZYCKA STREET, 20-618 LUBLIN, POLAND
E-MAIL: B.SUROWSKA@POLLUB.PL; J.BIENIAS@POLLUB.PL

Abstract

The modification of metals surface by thin ceramic layers is one of modern and popular methods of improving properties of metallic biomaterials. The paper presents the possibility of new properties achieved through creating bioceramic composite layers on titanium and titanium alloy by the use of sol-gel and electrophoresis methods. It is the short summary of few years research on durability and biocompatibility of these materials realized in cooperation with AGH - CM UJ research group.

Keywords: titanium, titanium alloy, ceramic layer, sol-gel method, wear, adhesion [Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 72-76]

Introduction

Titanium and its alloys as materials for implants are corrosion-resistant, non-allergenic and relatively non-toxic but very susceptible to abrasion. The non-controlled thin oxide film creating on metallic substrate by spontaneous passivation process is the next problem in the case of the metal-ceramic implants manufacture. Therefore, a great deal of research has been carried out to improve physical and chemical properties of the surface structure of metallic substrate and to obtain the suitable metal-ceramic bonding as well [1-4]. This goal may be reached through the deposition of intermediate layers between metal substrate and final layer, hydroxyapatite or porcelain, respectively.

Various methods of surface modification of titanium and titanium alloys are used [3,5-8] e.g. sol-gel, plasma electrolytic oxidation (PEO), electrophoretic deposition (EPD), vacuum glow discharge, plasma treatment, chemical vapour deposition (CVD). Particularly the processes of manufacturing of sol-gel and electrophoretic coatings are economical and flexible, conducted in low temperatures with the possibility obtaining a wide ranges of thickness' and the prospect of formation of layers on substrate in complex shape or morphology [6,9-11]. One of the prospective and dynamic trends in this field is metal-oxides-hydroxyapatite system, which are particularly advantageous because of high physical and mechanical properties of titanium alloys with hydroxyapatite layer (HA), which has a positive effect on their biological activity [1,5]. On the other hand, HA layers have certain disadvantages, such as poor mechanical properties and insufficient bonding to the substrate materials [6,7]. The similar problem of poor porcelain adhesion to metallic substrate appears in dental implants.

In this paper the effects of a titanium and titanium alloy surface modification on achievement the adhesive bonding metal/porcelain and metal/HA as well as on selected properties of these materials are discussed.

Modyfikacja powierzchni metodą zol-żel

Do badań zastosowano tytan czystości technicznej cpTi (ASTM-grade 2) oraz stop tytanu Ti6Al4V (ASTM-grade 5), których powierzchnię przygotowywano wstępnie przez szlifowanie i polerowanie papierem ściernym, mycie ultradźwiękowe w acetonie i alkoholu etylowym oraz trawienie mieszaniną kwasów fluorowodorowego i azotowego. Następnie na próbkach wytwarzano warstwy żelu z zoli ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ i $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ stosując technikę wynurzania (z suszeniem na powietrzu). Osadzone warstwy poddawano obróbce cieplnej w atmosferze argonu, jednostopniowej w temperaturze 773 K (500°C) lub dwustopniowej: pierwszy etap wygrzewania w temperaturze 773 K (500°C) przez 0,5 h i drugi w 1023 K (750°C) przez 0,5 h. Wygrzewanie powoduje usunięcie wody i resztek substancji organicznych z warstwy oraz wzrost skuteczności połączenia z podłożem.

Osadzanie hydroksyapatytu

Nanowarstwę hydroksyapatytu wytwarzano metodą elektroforezy z zawiesiny HA (Chema-Elektromet Co., Poland and Aldrich Co.) w etanolu, przy potencjale 10-30 V w czasie 10-30 s oraz wygrzewano w temperaturze 1023 K (750°C). Grubość warstwy kontrolowano czasem depozycji oraz parametrami elektrycznymi procesu elektroforezy [9,10].

Napalanie porcelany

Niskotopliwą porcelanę Triceram (Dentaurum, Germany) napalano na środkową część powierzchni próbek o wymiarach 8 mm × 3 mm × 1 mm, wykonanych z cpTi oraz stopu Ti6Al4V z warstwami pośrednimi SiO_2 oraz $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Porcelana nakładana była w kolejności: Bond, opaker (1), opaker (2), dentyna, szkliwo, zgodnie z zaleceniami producenta. Parametry wypalania były kontrolowane automatycznie w piecyku stomatologicznym (Multimat Mach 2, Dentsply, USA). W celach porównawczych porcelanę napalono również na podłoża metalowe bez warstwy pośredniej, przygotowane standardowo piaskowaniem. Piaskowanie wykonano stosując proszek Al_2O_3 o granulacji 150 μm pod ciśnieniem 0,25 MPa. Próbkę płukano w parze wodnej. Przed napaleniem porcelany mierzono chropowatość powierzchni.

Właściwości mechaniczne

Wytrzymałość połączenia metal-porcelana badano zgodnie z normą ISO 9693 metodą trójpunktowego zginania [4,12]. Odporność na zużycie w naturalnym środowisku (powietrze) i w płynie fizjologicznym (SBF) badano metodą pin-on-disc (ASTM G 99-04). Jako pin zastosowano kulkę z WC o średnicy 0,5 mm. Kulkę dociskano do dysku (próbki) obciążeniem 50 g. Długość toru pomiarowego wynosiła około 750 m. Wielkość zużycia obliczano na podstawie pomiaru profilu wytarcia profilometrem Taylor-Hobson [13,14].

Badania bioaktywności

Badania bioaktywności warstw złożonych prowadzono w środowisku SBF w temperaturze 310K (37°C) przez 30 dni. Skład chemiczny SBF (wg. Kokubo, w g/cm³) wynosił: 0.35 NaHCO₃, 0.07 Na₂SO₄, 0.3 KCl, 0.17 K₂HPO₄, 0.28 CaCl₂, 8 NaCl, 0.3 MgCl₂·6H₂O, 6.05 C₄H₁₁NO₃. Ponadto przeprowadzono test biologiczny z zastosowaniem Staphylococcus epidermidis [15].

Surface modification by sol-gel method

The commercial pure titanium cpTi (ASTM-grade 2) and Ti6Al4V alloy (ASTM-grade 5) were used as the metal substrate, then grinded and polished with SiC paper, washed ultrasonically in acetone and ethyl alcohol and etched in hydrofluoric and nitric acid mixture. Next, the specimens were precovered with silica sol layer or titanium silica sol layer ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ using dip-withdrawing technique (dipping separated by drying in air). The layers were heat treated in argon atmosphere at 773 K (500°C) or using two steps of heating: the first step was conducted at 773 K (500°C) for 0.5 h and the second one at 1023 K (750°C) for 0.5 h. The heating removed water and residual organic substances from the layer and increased the extent of its bonding with the substrate.

Hydroxyapatite deposition

Hydroxyapatite nano-film produced by electrophoresis method in ethanol HA (Chema-Elektromet Co., Poland and Aldrich Co.) suspension, with 10 - 30 V voltage in 10-30 s time, was repositioned and annealed at 1023 K (750°C). The thickness of the layer was controlled by selecting the depositing time and electric parameters of electrophoretic process [9,10].

Porcelain firing

Triceram (Dentaurum, Germany) low-fusing dental porcelain was fired on cpTi and Ti6Al4V alloy with SiO_2 or $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ intermediate layer in the middle of the specimens (8 mm × 3 mm × 1 mm). The dental porcelain was deposited in the following order: bond, opaque (1), opaque (2), dentin, glaze according to the manufacturer's recommendations. The parameters for porcelain firing were controlled automatically with a dental porcelain furnace (Multimat Mach 2, Dentsply, USA). For comparison, the substrates without intermediate coatings were prepared and subjected to conventional sandblasting. Sandblasting was performed using Al_2O_3 particles of 150 μm at the pressure of 0.25 MPa and the specimens were rinsed with water vapour. Before porcelain firing the surface roughness R_a of the materials investigated was measured.

Mechanical properties

The metal-porcelain bond strength was investigated according to ISO 9693 standard using the three-point flexure bond test [4,12]. Wear resistance in environmental conditions (laboratory air) and in simulated body fluid (SBF) were carried out by pin-on-disc method (ASTM G 99-04). The WC ball with 0.5 mm diameter was used as a pin. The pin was pressed against the disk (the specimen) at the load of 50 g. The sliding distance was about 750 m. The wear test was evaluated from the cross-section profiles of the wear tracks measured by means of a Taylor-Hobson profilometer [13,14].

Bioactivity tests

The study of bioactivity of composite layers was carried out in simulated body fluid environment (SBF) at 310 K (37°C) for 30 days. The chemical composition of SBF (according to Kokubo, in g/cm³) is: 0.35 NaHCO₃, 0.07 Na₂SO₄, 0.3 KCl, 0.17 K₂HPO₄, 0.28 CaCl₂, 8 NaCl, 0.3 MgCl₂·6H₂O, 6.05 C₄H₁₁NO₃. Therefore the biological test with Staphylococcus epidermidis was carried out [15].

Wyniki i dyskusja

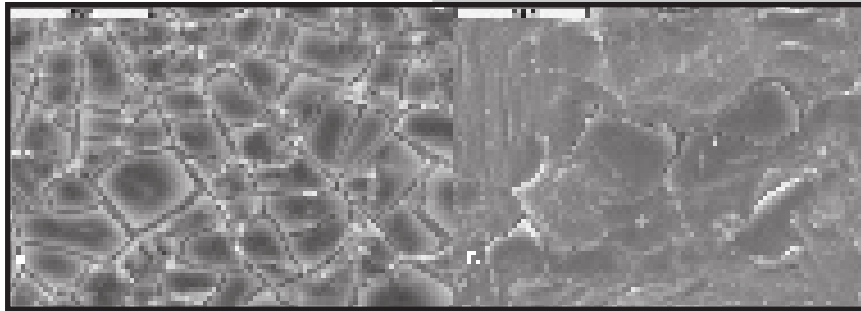
Typowe mikrostruktury warstw SiO_2 na cpTi oraz na stopie Ti6Al4V przedstawiono na RYS. 1 i 2. Można zauważyć, że morfologia warstwy SiO_2 silnie zależy od technologii. Jeśli liczba wynurzeń była mała, warstwa jest bardzo cienka i zawiera mikropęknięcia (RYS. 1a, 2a) powstające w wyniku obróbki cieplnej. Ta cienka warstwa ma wygląd popękanej kry. Niektóre pęknięcia dochodzą do podłoża. Mikrostruktura warstw dwufazowych SiO_2 - TiO_2 jest podobna (RYS. 3). Warstwy te zbudowane są z cząstek SiO_2 w osnowie TiO_2 . Jeśli liczba wynurzeń jest większa, warstwa jest grubsza i bardziej zwarta (RYS. 1b, 2b).

Przyczyną pęknięcia tlenków a także HA jest prawdopodobnie różnica w współczynnikach rozszerzalności cieplnej (CTE) pomiędzy warstwą ceramiczną a podłożem (CTE tytanu stanowi około 60% CTE hydroksyapatytu) i zmiana objętości ceramiki podczas dwustopniowej obróbki cieplnej [1,16].

Jednakże dalsze badania wykazały, że grube, zwarte warstwy krzemionki a także SiO_2 - TiO_2 charakteryzują się słabą adhezją do podłoża. Ponadto na gęstych warstwach tlenkowych otrzymuje się niską efektywność wytwarzania warstwy HA metodą elektroforyzy. Z tego względu następane etapy badań były prowadzone na próbkach z warstwami po dwukrotnym wynurzeniu.

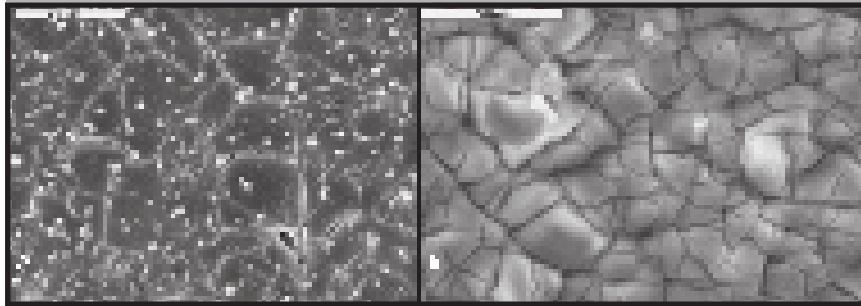
Warstwa hydroksyapatytu wytworzona metodą elektroforyzy na warstwie tlenkowej jest cienka i częściowo przezroczysta (RYS. 4a).

Badania porównawcze bioaktywności warstw złożonych w SBF wykazały, że hydroksyapatyt narasta na powierzchni próbek (RYS. 4b). Z punktu widzenia potencjalnego zastosowania, możliwość wzrostu HA w warunkach fizjologicznych jest ważniejsza niż jego wcześniejsza obecność na powierzchni implantu. Ponadto wstępne testy biologiczne wykazują, że warstwa SiO_2 - TiO_2 na Ti6Al4V ogranicza ryzyko adhezji bakterii i tworzenia się biofilmu na próbkach [14].



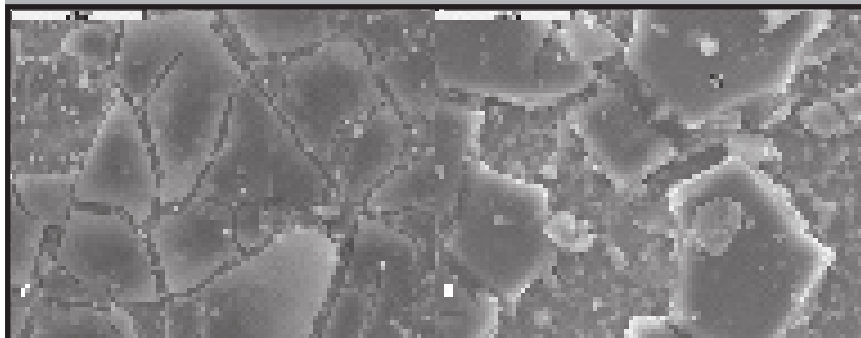
RYS. 1. Mikrostruktura warstwy SiO_2 na cpTi: a) dwukrotne wynurzenie, b) ośmiokrotne wynurzenie; SEM.

FIG. 1. Microstructure of SiO_2 layer on cpTi: a) two-time withdrawing, b) eight-time withdrawing; SEM.



RYS. 2. Mikrostruktura warstwy SiO_2 na Ti6Al4V: a) dwukrotne wynurzenie, b) ośmiokrotne wynurzenie; SEM.

FIG. 2. Microstructure of SiO_2 layer on Ti6Al4V: a) two-time withdrawing, b) eight-time withdrawing; SEM.



RYS. 3. Mikrostruktura warstwy SiO_2 - TiO_2 na: a) cpTi, b) Ti6Al4V; dwukrotne wynurzenie, SEM.

FIG. 3. Microstructure SiO_2 - TiO_2 layer on: a) cpTi, b) Ti6Al4V; two-time withdrawing, SEM.

Results and discussion

The typical microstructures of SiO_2 layers on cpTi and Ti6Al4V alloy are presented in FIGs. 1 and 2. It may be observed that morphology of SiO_2 layer strongly depends on technology. If small number of withdrawing are realized the layer is very thin and contains visible microcracks (see FIGs. 1a, 2a) formed as a result of heat treatment. This thin layer looks like "ice floe". Some cracks are approaching the substrate. The microstructure of two-phase layers SiO_2 - TiO_2 is similar (see FIG. 3). These layers consist of SiO_2 particles in the TiO_2 matrix. If number of withdrawing is higher the layer is thicker and more continuous (see FIGs. 1b, 2b).

The causes of cracking of oxide and HA layers are probably mismatching the coefficient of thermal expansion (CTE) between the ceramic layer and substrates (CTE of titanium amounts

to only 60% of that HA) and the change of ceramic volume during two-steps heat treatment [1,16].

However, the further study revealed that thick compact layers both silica and silica-titania are characterized by poor adhesion to substrate. Moreover the low efficiency of HA produced by electrophoresis was achieved on dense oxide layers. Therefore the next stages of study were carried out with two-time withdrawing layers.

The hydroxyapatite layer produced by electrophoresis on oxide layer is thin, partially transparent (see FIG. 4a).

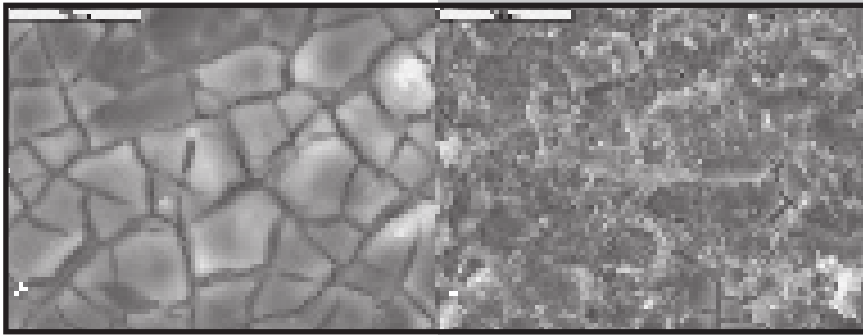
The comparative studies of bioactivity of composite layers in simulated body fluid environment indicated that hydroxyapatite grows on specimen surface (FIG. 4b). From the point of view of potential bio-applications, the possibility of HA growth in the physiological environment is more significant that the fact of its presence on the surface of an implant. Moreover the preliminary biological tests show that SiO_2 - TiO_2 layer on Ti6Al4V alloy limits the risk of bacterial adhesion and bacterial biofilm formation [14].

Wiadomym jest, że tytan i stopy tytanu cechują się niską odpornością na zużycie mechaniczne. Warstwa ceramiczna powinna sprzyjać odporności na zużycie ściernie i wytrzymałości zmęczeniową w różnych środowiskach. Badane podłoża (titan i stop tytanu) silnie zużywają się w obu badanych środowiskach – powietrzu laboratoryjnym i SBF (TABELA 1). Ceramiczna warstwa tlenkowa charakteryzuje się wyższą odpornością na ścieranie w SBF. Zużycie warstwy wierzchniej w SBF jest około 40 razy niższe niż zużycie tytanu i około 100 razy niższe niż stopu tytanu (TABELA 1). Wpływ warstwy HA na wielkość zużycia nie został zaobserwowany.

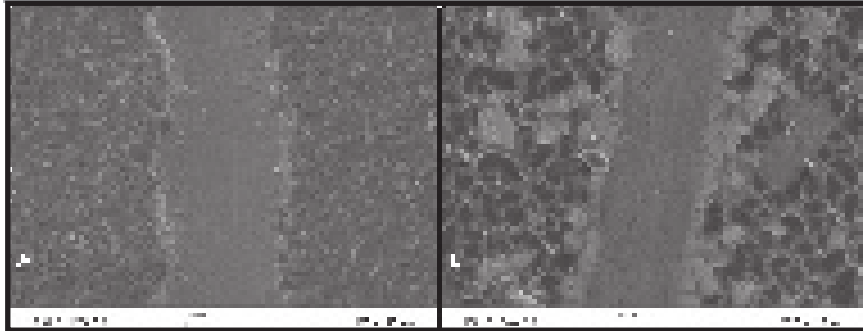
Tor zużycia jest bardzo wąski i płytki (RYS. 5) po teście w środowisku SBF. Współczynnik tarcia dla pary tarczej kulka ceramiczna – warstwa ceramiczna jest bardzo niski w środowisku wodnym i niższy niż w powietrzu dla obu typów podłoży (RYS. 6).

Zarówno współczynnik tarcia jak i zużycie ściernie dwufazowego stopu tytanu z warstwą ceramiczną są niższe niż dla czystego tytanu.

Obie warstwy ceramiczne (SiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) podwyższają wytrzymałość połączenia metal – porcelana (TABELA 2) ale warstwa $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ jest bardziej efektywna. W grupie z podłożem tytanowym po zastosowaniu warstwy SiO_2 wytrzymałość połączenia wzrosła o 21% w porównaniu do połączenia cpTi-porcelana bez warstwy pośredniej. Dla warstwy $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ wzrost wynosi 25%. W grupie z podłożem ze stopu Ti6Al4V wytrzymałość wzrosła odpowiednio o 14% i 28%. Dla wszystkich badanych połączeń z podłożem ze stopu tytanu wyniki były lepsze [4]. Minimalna wartość wytrzymałości połączenia wg ISO 9693 wynosi 25 MPa. Otrzymane wyniki zdecydowanie przewyższają tą granicę.



RYS. 4. Warstwa hydroksyapatytu na Ti6Al4V/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ wytwarzana metodą: a) elektroforezy, b) biomimetyczną w SBF; SEM.
FIG. 4. Hydroxyapatite layer on Ti6Al4V/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ deposited by: a) electrophoresis, b) biomimetic method in SBF; SEM.



RYS. 5. Tor zużycia po teście w SBF: a) Ti/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ /HA, b) Ti6Al4V/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ /HA.
FIG. 5. The wear track after test in SBF: a) Ti/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ /HA, b) Ti6Al4V/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ /HA.

resistance is not observed.

The wear track is very narrow and shallow (FIG. 5) after the tests in the SBF environment. The friction coefficient for the ceramic ball – ceramic layer couple is very low in the wet environment and lower than in the air for both substrate (FIG. 6).

The coefficient of friction as well as wear resistance of two-phase titanium alloy with ceramic layer are lower than those for pure titanium.

Both ceramic layers (SiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) are increasing the bond strength of both metal-porcelain systems (see TABLE 2) but $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ is more efficient. In the group with commercially pure titanium as the metal substrate, where SiO_2 was used, the bond strength increased by 21% in comparison to the cpTi-porcelain system without intermediate layers. For $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ layer the increase reached 25%. In the group where Ti6Al4V alloy was used as the metal substrate, the bond strength increased by 14% and 28%, respectively. Better results in the bond strength were noted in all the systems studied where Ti6Al4V alloy was used as the metal substrate [4]. The minimal value determined in ISO 9693 is 25 MPa. These results significantly exceed this minimal value.

TABELA 1. Zużycie w środowisku naturalnym oraz w SBF.

TABLE 1. Wear in the environmental conditions and in the SBF.

Material Materials	Zużycie / Wear [μm^2]	
	Powietrze lab. Laboratory air	SBF
Ti	4680	10951
Ti/($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)/HA	4109	257
Ti6Al4V	4283	5945
Ti6Al4V/($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)	3609,68	48,50
Ti6Al4V/($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)/HA	3501	66

TABELA 2. Wytrzymałość połączenia podłoże metalowe –warstwa pośrednia–porcelana Triceram.
TABLE 2. The bond strength of the metal substrate –intermediate layer-Triceram porcelain systems.

Grupa Groups	Wytrzymałość połączenia Bond strength (MPa)	Średnie odchylenie standardowe Mean standard deviation
cpTi	23,04	1,78
cpTi/ SiO_2	27,98	1,60
cpTi/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	28,84	1,17
Ti6Al4V	28,24	3,71
Ti6Al4V/ SiO_2	32,17	2,15
Ti6Al4V/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	36,09	2,57

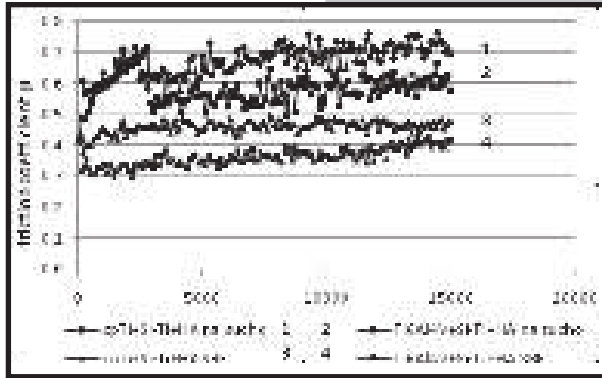
Dobre połączenia warstw pośrednich SiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ z metalowym podłożem widoczne są na przekrojach poprzecznych materiałów po testach zginania na mikrostrukturach w SEM (RYS. 7). Pęknięcia są zlokalizowane w obszarze pomiędzy warstwą pośrednią a porcelaną (RYS. 7a) lub w obszarze porcelany (RYS. 7b). Taki charakter pęknięcia obserwowano dla wszystkich grup z warstwami SiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Wnioski

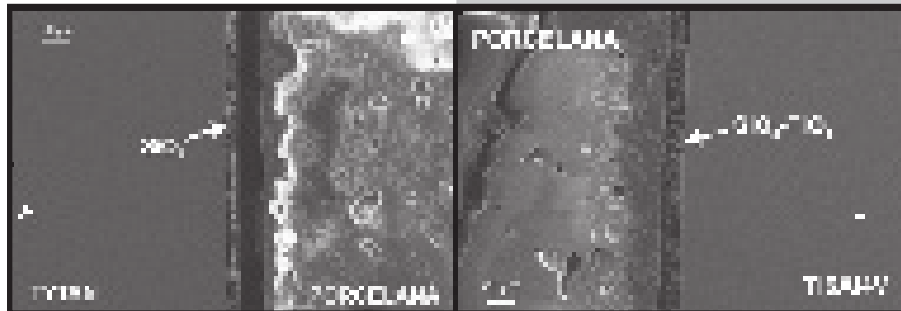
1. Warstwy SiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ na cpTi i stopie Ti6Al4V powinny być cienkie. Mikropęknięcia są dopuszczalne.
2. Warstwy pośrednie SiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ wytwarzane metodą zol-żel są efektywnym sposobem ułatwiania wytwarzania warstwy HA metodą elektroforezy.
3. Ceramiczne warstwy tlenkowe charakteryzują się wyższą odpornością na zużycie i niższym współczynnikiem tarcia w środowisku SBF niż w powietrzu.
4. Zastosowanie pośrednich warstw SiO_2 lub $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ na oby typach podłoża znacząco poprawia wytrzymałość połączenia metal-porcelana w porównaniu do układów z podłożem tylko piaskowanym.
5. Wytrzymałość połączenia stop Ti6Al4V-porcelana z warstwami pośrednimi SiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ jest znacząco wyższa niż w połączeniach z podłożem cpTi.

Podziękowania

Praca była finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego: projekty: 3T08C05430 and NN518326035.



RYS. 6. Współczynnik tarcia badanych materiałów w powietrzu i w SBF.
FIG. 6. Friction coefficient of tested materials in air and SBF.



RYS. 7. Mikrostruktura po teście zginania: a) pęknięcie w obszarze bondu, b) pęknięcie w dentynie; SEM.
FIG. 7. Microstructure after bending test: a) crack in bond, b) crack in dentin; SEM.

Good bonding of SiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ intermediate layers with the metal substrate is demonstrated in the SEM microphotographs of the cross-section of the materials examined after the bond test (see FIG. 7). The fracture line was located at the interface between intermediate layers and porcelain (see FIG. 7a) or in the porcelain area (see FIG. 7b). Similar bond failure characteristics for all groups with SiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ layers were observed.

Conclusions

1. The SiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ layers on cpTi and Ti6Al4V alloy may be thin. The microcracks are acceptable.
2. The SiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ intermediate layers produced by sol-gel are an effective way to improve the efficiency of HA produced by electrophoresis.
3. The ceramic oxide layer is characterized by higher wear resistance

and lower friction coefficient in the SBF than in the air.

4. The application of SiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ intermediate layers to both cpTi and Ti6Al4V alloy significantly improves the bond strength of metal-porcelain systems in comparison to the metal substrate after sandblasting only.

5. The bond strength of Ti6Al4V alloy-porcelain systems with SiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ intermediate layers is considerably higher than in the groups where cpTi was the metal substrate.

Acknowledgements

This work was supported by Ministry of Science and Higher Education: grants 3T08C05430 and NN518326035.

Piśmiennictwo

- [1] Liu X., Chu P.K., Ding Ch., Mater. Sci. Eng. R47 (2004) 49
- [2] Jones F.H., Surf. Sci. Rep. 42 (2001) 75.
- [3] Tirrell M., Kokkoli E., Biesalski M., Surf. Sci. 500 (2002) 61.
- [4] Bienias J., Surowska B., Stoch A., Matraszek H., Walczak M., Dental Materials 25, No. 9 (2009) 1128-1135
- [5] Montenero, Gnappi G., Ferrari F., Cesari M., Salvioli E., Mattogno L., Kaciulis S., Fini M., J. Mater. Sci. 35 (2000) 2791.
- [6] Wei M., Ruys A.J., Milthorpe B.K., Sorrell C.C., Evans J.H., J. Sol-Gel Sci. Techn. 21 (2001) 39.
- [7] Guo L., Li H., Surf. Coat. Tech. 185 (2004) 268.
- [8] Alam M.J., Cameron D.C., J. Sol-Gel Sci. Techn. 25 (2002) 137.
- [9] Surowska B., Bienias J., Walczak M., Sangwal K., Stoch A., Appl. Surf. Sci. 238 (2004) 288.
- [10] Stoch A., Brożek A., Kmita G., Stoch J., Jastrzębski W., Rakowska A., J. Mol. Struct. 596 (2001) 191.

References

- [11] Kaciulis S., Mattogno G., Napoli A., Bemporad E., Ferrari F., Montenero A., Gnappi G., J. Electron. Spectrosc. 95 (1998) 61.
- [12] Walczak M., Badanie układu wielowarstwowego metal-ceramika-ceramika dla zastosowań w protetyce stomatologicznej, Doctoral dissertation, Lublin 2006.
- [13] Surowska B., Bienias J., Wierchoń T., Pszczoła K., Inżynieria Materiałowa 6 (166) (2008) 661-663.
- [14] Walczak M., Surowska B., Bienias J., Przegląd Mechaniczny 5 (2007) 152-155.
- [15] Belcarz A., Bienias J., Surowska B., Ginalska G., Inżynieria Materiałowa 5(171) (2009) 452-454.
- [16] Milella E., Cosentino F., Licciulli A., Massaro C., Biomaterials 22 (2001) 1425-31.