



Warstwy tlenkowe na tytanie otrzymane metodą anodowania w kwasie siarkowym

Oxide layers on titanium obtained by anodization in sulphuric acid

(1) Michał Wilk*  (2) Leszek Klimek 

Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Wydział Lekarski, ul. Tadeusza Kościuszki 4, 90-419 Łódź, Poland

Informacje o artykule

Zgłoszenie: 6.01.2019
Recenzja: 11.02.2019
Akceptacja: 30.06.2019

Wkład autorów

- (1) Koncepcja, założenia, badania, przygotowanie i redagowanie artykułu
(2) Koncepcja, założenia, badania, zatwierdzenie otrzymanych wniosków, redagowanie artykułu

ORCID iD

- (1) <https://orcid.org/0000-0002-7766-2681>
(2) <https://orcid.org/0000-0003-3617-8225>

Streszczenie

Komercyjnie czysty tytan stanowi jeden z czołowych materiałów biointegrujący się z tkankami przyzębia, co wykorzystuje się na co dzień w protetyce stomatologicznej. Wysoka reaktywność z tlenem, niska rozszerzalność termiczna tytanu i zjawisko pasywacji utrudniają obróbkę tytanu, a w szczególności połączenie z materiałami licującymi, jak ceramika stomatologiczna. Analizując obecne w piśmiennictwie doniesienia, opisujące zarówno pozytywny, jak i negatywny wpływ warstwy tlenkowej na połączenie tytan–ceramika, podjęto próbę elektrochemicznego wytworzenia powłok pasywnych z kąpeli zawierającej H_2SO_4 na komercyjnie czystym tytanie, mogącym stanowić podbudowę koron i mostów protetycznych.

Materiały i metody. Tytanowe walce Grade 2 (śr. 20 mm i wys. 5 mm) szlifowano i wypolerowano. Skład stopu określono metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej. Próbkę podzielono na 3 grupy i poddano oksydacji anodowej w 1M kwasie siarkowym przy stałych napięciach: 120V, 160V, 200V, $t=1$ min. Warstwy tlenkowe poddano badaniu dyfrakcji rentgenowskiej, analizie składu chemicznego oraz obserwacji SEM.

Wyniki. Otrzymano warstwy grubości 1 μm do 7,1 μm . W warstwie anodowanej, oprócz tlenku tytanu, występują domieszki siarki.

Tezy. Wybór napięcia anodowania wpływa na grubość otrzymanych warstw, co determinuje możliwość praktycznego zastosowania. Warstwy ponad 1 μm mogą ulegać łuszczeniu i pękaniu. Co więcej, zbyt cienkie powłoki wykazują ubytki i nie pokrywają całej powierzchni metalu.

Wnioski. Zwiększenie napięcia reakcji nie tylko wpływa na pogrubienie warstwy, ale również na porowatość. Możliwość kontrolowania średnicy porowatości przyłożonym napięciem anodowania może zapewnić poprawę mikroretencji ceramiki stomatologicznej. Biorąc pod uwagę grubość wytworzonych warstw, największe zalety praktyczne wydają się mieć powłoki wytworzone pod napięciem 120V.

Słowa kluczowe: tytan, ceramika stomatologiczna, anodowanie, pasywacja

Article info

Received: 6.01.2019
Reviewed: 11.02.2019
Accepted: 30.06.2019

Abstract

Commercially pure titanium is the leading biointegrating material, which is used in everyday dental prosthetics. High reactivity with oxygen, low thermal expansion and passivation impede titanium processing, especially bonding with veneering materials like dental ceramics. After analyzing the literature with view to positive and negative impact of titanium oxide layer on bonding strength between titanium and dental ceramics, an attempt was made to fabricate the anodic layers by means of electrochemical oxidation in 1M sulphuric acid on CP-Ti which will subsequently be used as a framework of PFM dental prosthesis.

* Autor do korespondencji. Tel.: +48 661 773 656; e-mail: drmichalwilk@gmail.com

* Corresponding author. Tel.: +48 661 773 656; e-mail: drmichalwilk@gmail.com

Authors' contribution

- (1) Concept, assumptions, testing, preparation and editing of the article
- (2) Concept, assumptions, testing, approval of the received conclusions, editing of the article

ORCID iDs

- (1) <https://orcid.org/0000-0002-7766-2681>
- (2) <https://orcid.org/0000-0003-3617-8225>

Materials and methods. Grade 2 Titanium cylinders (20 mm diameter, 5 mm high) were grinded and polished. Chemical composition was determined by X-ray fluorescent analysis. Samples were divided into 3 groups and oxidized in 1M sulphuric acid in DC voltage: 120V, 160V, 200V, $t=1\text{min}$. Oxide layers undergone X-ray diffraction examination, chemical composition analysis and SEM observations.

Results. Layers of 1 μm to 7,1 μm were obtained. Layers is composed not only of titanium oxide but also contains sulphur.

Thesis: Selection of anodizing voltage affects layer thickness thus determinates its practical application. Layers over 1 μm thick may crack and flake off, furthermore, too thin layers show surface loss and do not cover the entire surface of titanium.

Findings: Increased voltage not only results in layer thickening but also affects porosity. Pore size control may contribute to enhanced porcelain microretention. Considering layers thickness and practical application, 120V layers seem to have the most advantages.

Keywords: titanium, dental ceramics, anodization, passivation

1. WPROWADZENIE

Właściwości tytanu zostały docenione w licznych gałęziach gospodarki, zarówno w usługach, jak i przemyśle ciężkim. Elementy tytanowe znaleźć można w silnikach rakietowych, elementach budowlanych, biżuterii czy artykułach sportowych. Materiały tradycyjne wypierane są z powodu braku odporności na zmieniające się warunki atmosferyczne, zanieczyszczenia środowiska, niewystarczające właściwości eksploatacyjne i biologiczne [1]. Rozwój technologii wykorzystujących tytan nie jest obcy również w medycynie ogólnej i stomatologii. Tak popularne w protetyce stopy niklowo-chromowe, kobaltowo-chromowe, z których na co dzień wykonuje się niezliczone korony i mosty mają długoterminowo negatywny wpływ na tkanki przyzębia, z uwagi na obecne w nich takie dodatki stopowe, jak wanad czy beryl [2]. Z tego powodu od lat poszukuje się materiałów biologicznych, które wyeliminowałyby problem zapaleń przyzębia związanego z kontaktem z obcym metalem. Komercyjnie czysty tytan zawierający ponad 99% Ti stanowi jeden z czołowych materiałów. Pomimo lat badań nad tytanem, dostępności technologii CAD/CAM eliminującej problem odlewania, do dziś w codziennej praktyce protetycznej niezwykle rzadko spotkać można podbudowy koron i mostów protetycznych wykonane z tego materiału. Jedną z unikalnych właściwości tytanu i jego stopów jest odporność korozyjna wynikająca z samopokrywania warstwami własnych tlenków, czyli pasywacja [3]. Dzięki temu nawet bez specjalistycznej obróbki tytan jest materiałem

1. INTRODUCTION

The properties of titanium have been appreciated in numerous sectors of the economy like private services or heavy industry. Titanium parts can be found not only in rocket engines and construction parts but also jewelry and sport articles. Traditional materials are nowadays being ousted due to their low resistance to diverse atmospheric conditions, pollution and insufficient tribological and biological properties [1]. Dental practitioners are also taking advantage of titanium and what is more they are developing its properties for medical usage. Chromium-molybdenum and nickel-chrome alloys, such popular in dental prosthetics are used every day to produce PFM crowns and bridges, however these metals can be harmful to periodontium because of additional alloying elements: vanadium and beryllium [2]. Because of this reason, for years one is seeking the biological materials which will eliminate the problem of metal-induced periodontitis. Commercially pure titanium containing 99% of Ti is the head of biocompatible metals. Despite many years of research and accessibility to CAD/CAM, resolving the issues of casting, it is still uncommon to see titanium frameworks for dental crowns and bridges on a daily basis. One of the titanium unique properties is corrosion resistance, resulting from self-oxidation called passivation [3]. Due to the fact of that, titanium is biocompatible, well tissue-integrating material, even without specialized processing. Full titanium dental prostheses can be used

biozgodnym, dobrze integrującym się z żywymi tkankami ludzkiego ustroju. Jednolite odbudowy tytanowe mają zastosowanie jedynie w bocznych odcinkach łuków zębowych. W przednim odcinku uzębienia, niezbędne jest pokrycie powierzchni metalu materiałem imitującym naturalny ząb. W tym celu, w protetyce najczęściej stosuje się porcelanę stomatologiczną.

Wysoka reaktywność z tlenem, niska rozszerzalność termiczna tytanu i zjawisko pasywacji utrudniają adhezję tytan–ceramika. Stosowane w przypadku stopów niklowo-chromowych czy kobaltowo-chromowych wstępne utlenianie termiczne nie ma zastosowania dla tytanu. Z uwagi bowiem na jego wysokie powinowactwo do tlenu nie jest możliwe otrzymanie ciągłej, zwartej warstewki tlenkowej o niezbyt dużej grubości (poniżej 1 μm), jak to jest w przypadku wcześniej wymienionych stopów. Użycie do licowania dedykowanych, ultraniskotopliwych ceramik licujących ($T_{\text{napalania}} < 850^\circ\text{C}$) rozwiązuje problem różnic w rozszerzalności termicznej obu materiałów [4], jednak problem otrzymywania warstewki tlenkowej, która wykazywałaby wzajemną rozpuszczalność z tlenkami ceramiki nadal pozostaje otwarty [5]. Zaprojektowanie idealnego połączenia tytan–ceramika wymaga wytworzenia warstwy tlenkowej, której struktura i skład będą termicznie stabilne i zaowocują doskonałym połączeniem podbudowy i lica. Dzięki wykorzystaniu utleniania elektrochemicznego można w szerokim stopniu sterować grubością i składem warstwy, tym samym wpływać na jej właściwości [6].

2. CEL PRACY

Analizując obecne w piśmiennictwie doniesienia opisujące zarówno pozytywny, jak i negatywny wpływ warstwy tlenkowej na połączenie tytan–ceramika, podjęto próbę elektrochemicznego wytworzenia powłok anodowych w kąpeli zawierającej H_2SO_4 na komercyjnie czystym tytanie mogącym stanowić podbudowę złożonej pracy protetycznej.

only in lateral parts of dental arches. In anterior region it is obligatory to cover metal framework with cosmetic to imitate the appearance of vital teeth. To this end, the dental ceramics shall be applied.

High reactivity with oxygen, low thermal expansion and passivation are common phenomena, resulting in poor Ti-ceramics adhesion. Thermal processing which provide pre-oxidation of traditional metal alloys, is unusable in case of CP-Ti. It is impossible to achieve the continuous, thin ($< 1 \mu\text{m}$) layer, according to previously mentioned alloys given its affinity to oxygen, especially in higher temperatures. Utilization of the ultralow-fusing ceramics dedicated for titanium alloys ($T_{\text{fusing}} < 850^\circ\text{C}$) solves the problem related to ratio of coefficients of thermal expansion between materials [4], however fabrication of titanium oxide layer which enables the reciprocal dissolution with silicon oxides is still the unknown [5]. To achieve the ultimate Ti-ceramics bonding strength it is necessary to create oxide layer characterized by appropriate chemical composition and structure which are both thermally stable. By means of anodic oxidation it is possible to manipulate the thickness and composition in order to affect its final properties [6].

2. AIM OF RESEARCH

After analyzing the literature with view to positive and negative impact of titanium oxide layer on boning strength between titanium and dental ceramics, an attempt was made to fabricate the anodic layers by means of electrochemical oxidation in 1M sulphuric acid on CP-Ti which will subsequently be used as a framework of PFM dental prosthesis.

3. MATERIAŁY ORAZ METODY BADAWCZE

Do badań wykorzystano próbki w kształcie walców o średnicy 20 mm i grubości 5 mm. Wykonane z komercyjnie czystego tytanu Grade 2. Skład stopu określony metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej na spektrometrze ARL PERFORM'X firmy THERMO SCIENTIFIC przedstawiono w tab. 1.

3. MATERIAL AND METHODS

Cylindrical Grade 2, CP-titanium samples 20 mm diameter, 5 mm high were used. The composition of the alloy was determined using X-ray spectroscopy using ARL PERFORM'X spectrometer by THERMO SCIENTIFIC. The results are shown in Tab.. 1.

Tab. 1. Skład chemiczny próbek tytanowych [%wagowo]

Tab. 1. Chemical composition of titanium assigned for the tests [% wt.]

Pierwiastek Element	Al	Mo	Si	Sn	V	Fe	Ni	W	Ti
Zawartość Content	0,009	0,002	0,096	0,032	0,017	0,149	0,012	0,019	reszta remining

Powierzchnie czołowe walców oszlifowano za pomocą szlifierki obrotowej, papierami ściernymi o zmniejszających się kolejno gradacjach, począwszy od papieru o numerze 180, a kończąc na papierze o numerze 4000. Celem tych obróbek było uzyskania w końcowym etapie gładkiej, połyskującej powierzchni bez zarysowań. Po tym etapie powierzchnie próbek odłuszczone acetonem i poddano oksydacji anodowej metodą potencjostatyczną w 1M kwasie siarkowym. Oksydowano trzy grupy próbek każdą przy innym napięciu 120V (grupa 1), 160V (grupa 2), 200V (grupa 3). Przebieg anodowania wyglądał następująco: w elektrolicie zanurzono anodę w postaci krążka tytanowego oraz katodę platynową. Układ przyłączono do zewnętrznej baterii utrzymującej stałe napięcie reakcji. Proces, w każdym przypadku, prowadzono przez 1 minutę.

Tak przygotowane próbki poddano następującym badaniom:

- dyfrakcji rentgenowskiej na dyfraktometrze rentgenowskim Empyrean firmy PANalytical – w celu określenia składu fazowego warstwy anodowanej; badania wykonano w zakresie kątów 2θ od 20 do 100 deg;
- analizie składu chemicznego w spektrometrze optycznym ze wzbudzeniem jarzeniowy GDOES 750 firmy LECO – w celu określenia grubości i składu chemicznego otrzymanych warstw;

Top surface of each sample underwent polishing by means of a rotary grinder using dedicated sand paper of the following successive granularities of 180 to 4000. The aim of this processing was to achieve free from scratches, smooth and reflective surface. Secondly, the samples were submerged in acetone to wash out remaining grease and subsequently potentiostatic anodic oxidation in 1M sulphuric acid was performed. The samples were divided into 3 groups to be oxidized in different voltages: 120V (group 1), 160V (group 2), 200V (group 3). Anodizing was performed as follows- titanium sample (anode) and platinum cathode were submerged in electrolyte. The setup was then connected to the external power supply, which kept the constant voltage. Every process continued for 1min.

Afterwards the samples were subjected to the following tests:

- X-ray diffraction performed on an X-ray diffractometer Empyrean by PANalytical – in order to determine phase-composition; the research was performed at 2θ angles in the range of 20 to 100 deg;
- analysis of the element distribution from the surface towards the inside of the materials on an optical spectrometer with fluorescent excitation GDOES 850 by LECO; the research aimed at determining the changes in the chemical composition of the layer, as well as the thickness of the particular layers;

– obserwacji powierzchni oraz przekrojów poprzecznych w elektronowym mikroskopie skaningowym – w celu określenia ich budowy i morfologii.

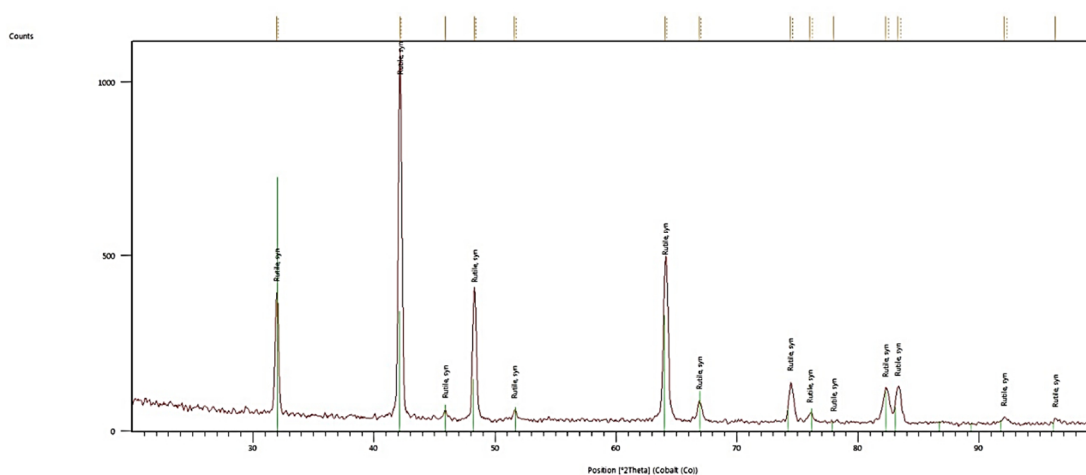
– tests performed with a scanning microscope aimed at the determination of the morphology of the obtained layers; the surface oxidation and the cross-sections of the samples were observed.

4. WYNIKI BADAŃ

Na rys. 1 przedstawiono przykładowy dyfraktogram warstwy tlenkowej próbki z grupy nr 2.

4. RESULTS

Fig. 1. shows diffraction pattern of a sample from group 2.



Rys. 1. Dyfraktogram próbki z grupy nr 2

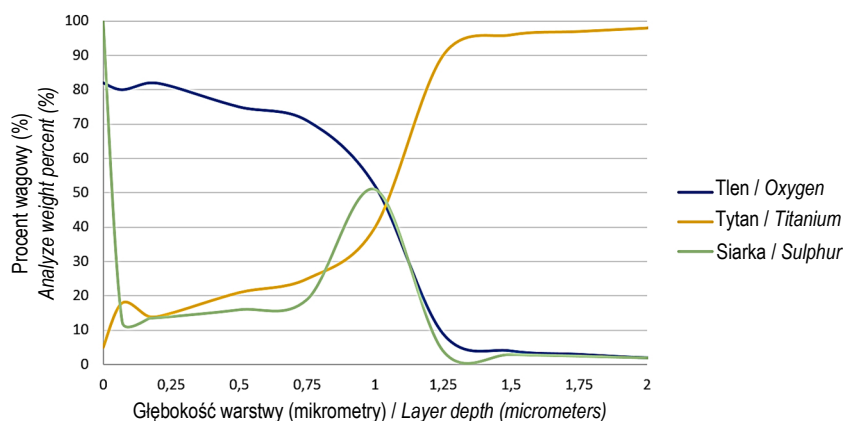
Fig. 1. Diffraction pattern of a sample from group 2

Dyfraktogramy z próbek z grup 1 i 3 były analogiczne, różniły się tylko intensywnością, co wynikało z różnej grubości uzyskanych warstw. Na dyfraktogramach widoczne są tylko refleksy od tytanu – podłoża i warstwy tlenkowej o strukturze rutyli.

Diffraction patterns of groups 1 and 3 were analogous and differed only in intensity, due to different thickness of obtained layers. The diagram shows only the reflections from titanium – the base and the oxide layer present rutile structure.

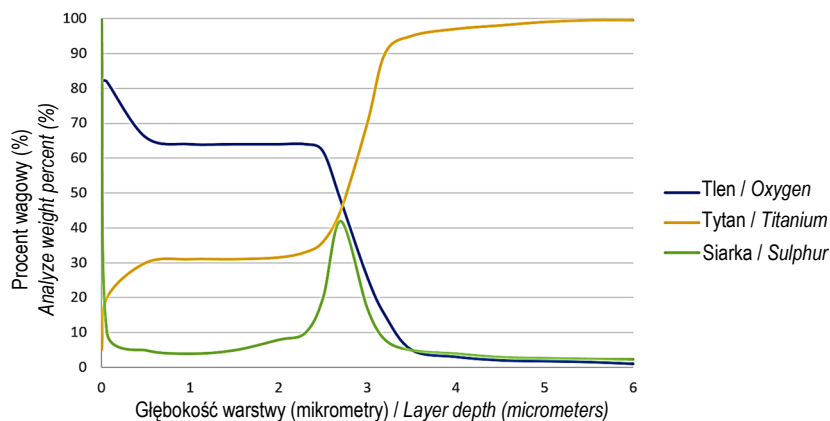
Na rys. 2–4 przedstawiono rozkłady pierwiastków na przekrojach poszczególnych warstw.

Fig. 2–4 show elements distribution in the depth function.



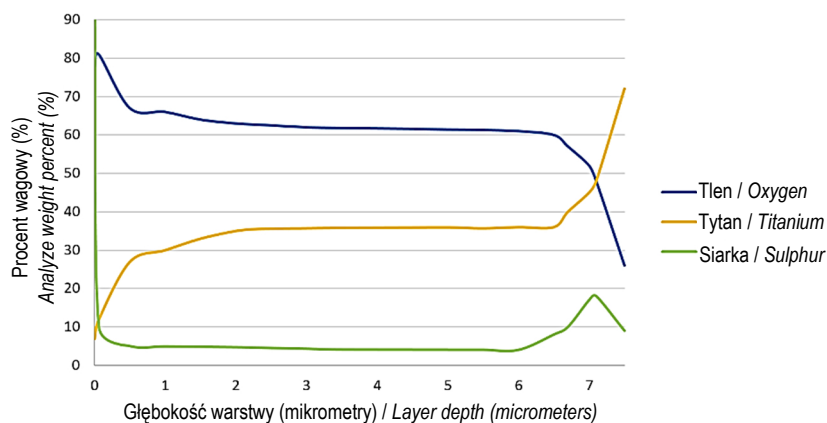
Rys. 2. Rozkład pierwiastków w warstwie tlenkowej dla próbki z grupy 1

Fig. 2: Element distribution in the oxide layer for a sample from group 1



Rys. 3. Rozkład pierwiastków w warstwie tlenkowej dla próbki z grupy 2

Fig. 3. Element distribution in the oxide layer for a sample from group 2



Rys. 4. Rozkład pierwiastków w warstwie tlenkowej dla próbki z grupy 3

Fig. 4. Element distribution in the oxide layer for a sample from group 3

Z przedstawionych wykresów widać, że w warstwie anodowanej – oprócz tytanu i tlenu – występuje jeszcze siarka. Jej pochodzenie można wytłumaczyć przejściem z kąpeli anodującej. Na podstawie zamieszczonych wykresów określono także grubości warstw otrzymane przy poszczególnych napięciach anodowania. Wyniki przedstawiono w tab. 2.

In the above charts one can see anodic layers are composed not only of titanium and oxygen but also sulfur which originates from electrolyte itself. Above diagrams also present the thickness of particular layers in relation to applied voltage. Result are presented in Tab. 2.

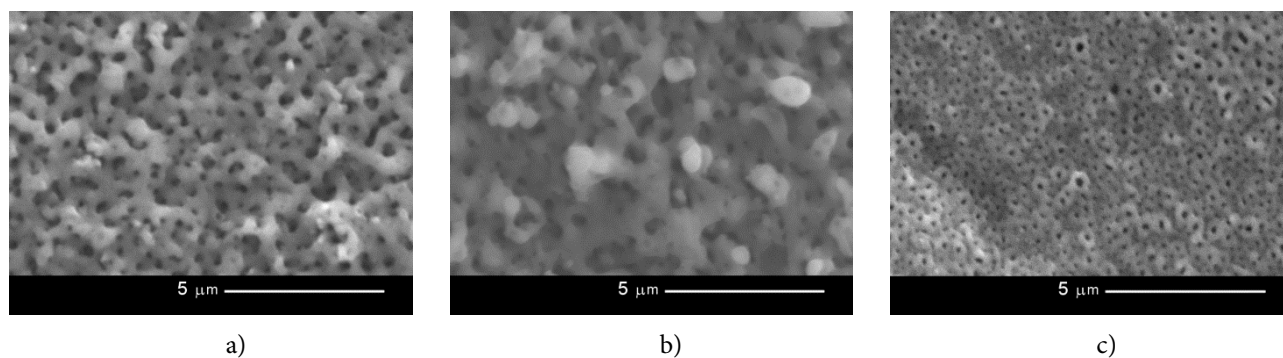
Tab. 2. Grubości warstw tlenkowych dla poszczególnych napięć procesu anodowania

Tab. 2. Oxide layers thicknesses in different DC voltages

Napięcie anodowania / Voltage	120 V	160 V	200V
Grubość warstwy / Layer thickness	1,0 μm	2,7 μm	7,1 μm

Na rys. 5a–5c przedstawiono obrazy mikroskopowe powierzchni otrzymanych warstw, natomiast na rys. 6a–6c obrazy przekrojów poprzecznych.

Fig. 5a–5c shows SEM micrographs of obtained oxide layers, however Fig. 6a–6c are the cross-sections.

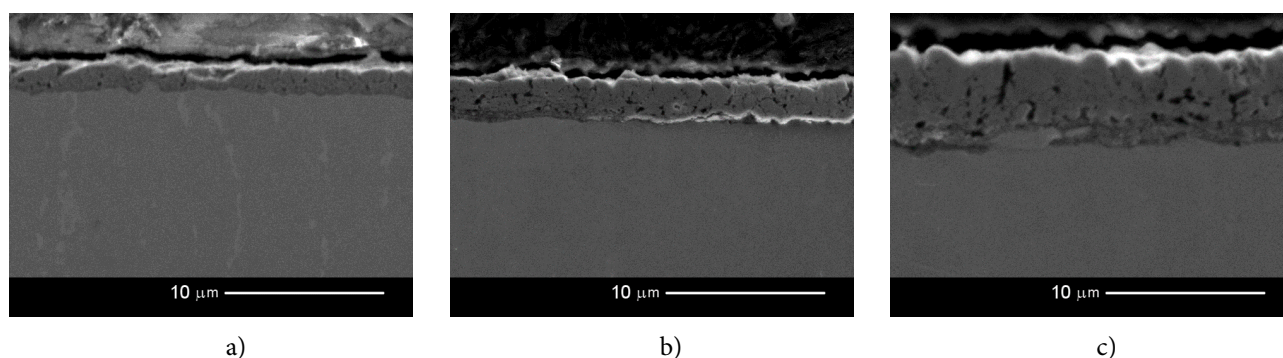


Rys. 5. Mikroskopowe obrazy powierzchni poszczególnych próbek:
a) próbka z grupy 1 (120V), b) próbka z grupy 2 (160V), c) próbka z grupy 3 (200V)

Fig. 5. Microscopic images of the surfaces of the particular samples:
a) Group 1 (120V), b) Group 2 (160V), c) Group 3 (200V)

Badania w elektronowym mikroskopie skaningowym ujawniły przestrzenną budowę otrzymanych powłok tlenkowych szczelnie pokrywających powierzchnię wypolerowanego tytanu. Jak widać na przedstawianych obrazach mikroskopowych, powierzchnia warstw anodowanych jest porowata, a wielkość tych porów można oszacować na kilkaset nm.

SEM observations revealed spatial arrangement of obtained oxide layers which tightly overlaps the adjacent metal. While observing the given SEM micrographs, one might notice the porosity of the layers. Diameter of pores were estimated at few hundreds nm.



Rys. 6. Mikroskopowe obrazy przekrojów poprzecznych poszczególnych próbek:
a) próbka z grupy 1 (120V), b) próbka z grupy 2 (160V), c) próbka z grupy 3 (200V)

Fig. 6 Microscopic images of the cross-sections of the particular samples:
a) Group 1 (120V), b) Group 2 (160V), c) Group 3 (200V)

Mikroskopowe obrazy przekrojów poprzecznych poszczególnych próbek potwierdzają wyniki badań grubości określone z analizy GDOES. Porowatość warstw występuje na całym ich przekroju.

SEM micrographs of the cross-sections of the particular samples shall confirm GDOES analysis results. The porosity is present at the entire cross-section.

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W piśmiennictwie obecne są doniesienia mówiące, iż 1M roztwór H_2SO_4 stanowi optymalny

5. DISCUSSION

There are reports available which states that 1M H_2SO_4 solution is an optimal electrolyte

elektrolit celem otrzymania warstw tlenku tytanu w formie anatazu [7]. Jednak w naszym przypadku analiza dyfrakcyjna wykazała, że otrzymane warstwy mają budowę innej odmiany alotropowej – rutylu. Różnica ta może wynikać z innych warunków napięciowych prowadzenia procesu anodowania. Wydaje się jednak, że z punktu widzenia przewidywanych zastosowań – warstwa pośrednia do licowania ceramiką, nie ma to większego znaczenia, jaka będzie odmiana krystalograficzna powstałego tlenku tytanu. Ci sami autorzy zbadali, jak przebiega proces anodowania w tym roztworze przy zdecydowanie niższych wartościach potencjału wynoszących 10–15V. Powstałe w tych warunkach powłoki charakteryzują się niejednorodnym pokryciem metalu określanymi jako „valleys”. Wyższe wartości potencjału (120–200V) zastosowane w niniejszej pracy pozwalają uzyskać stabilne warstwy tlenkowe o jednolitej budowie przestrzennej. Dodatkowo krótki czas utleniania wynoszący 1 minutę pozwala wykorzystać optymalny moment nawarstwiania powłoki bez ryzyka dalszego rozpuszczania po przejściu reakcji w stan równowagi dynamicznej. Dong i Bell udowodnili, że wytworzenie warstw tlenkowych na stopie tytanu Grade 5 znacząco poprawia odporność na ścieranie oraz zwilżalność [8]. Dodatkową zaletą jest zwiększona odporność korozyjna metali poddanych utlenianiu anodowemu, co pozytywnie wpływa na kondycję okolicznych tkanek [9]. Poprawa zwilżalności wpływa pozytywnie na możliwość pokrywania tak przygotowanych powierzchni płynną ceramiką podczas licowania tytanowej podbudowy.

Badania mikroskopowe powierzchni oraz przekrojów otrzymanych powłok wykazały, że mają one budowę porowatą, a tym samym bardzo rozwiniętą powierzchnię. Cecha ta powinna być korzystna, ponieważ przy odpowiedniej zwilżalności ciekłą ceramiką będzie ułatwiała jej napływanie w pory i nierówności (tzw. retencje), będące mikrozaczepami ułatwiającymi mechaniczne połączenie ceramiki z podbudową.

Analiza składu chemicznego otrzymanych powłok potwierdziła, że są one zbudowane z tlenku tytanu. W zależności od warunków prowadzonego procesu anodowania ich grubość wynosi od około 1 μm do około 7 μm . Warstwy z grupy 2 i 3 są zbyt grube, aby można było wyko-

in order to achieve anatase oxide layers [7] However in our research, diffraction analysis revealed that obtained oxide layers consist of another allotropic variant – rutile. The difference can be accounted for another anodization voltage applied in these studies. It seems however, the type of allotropic form is irrelevant in relation to Ti-ceramics bonding strength. The same authors examined, how the anodization process goes at lower voltage, mainly 10–15V. Layers obtained in these conditions are characterized by uneven coverage called “valleys”. Higher DC voltage (120–200V) presented by present article shall produce stable oxide layers showing even spatial configuration. Additionally, a short anodization duration of 1 min takes advantage of optimal time of oxide build up, without a risk of continuous dissolution during state of reaction equilibrium. Dong and Bell proved, the manufacture of oxide layers on Grade 5 titanium distinctly enhances tribological and wetting properties [8]. Furthermore, anodizing proved to enhance corrosion resistance of base metal which has a positive impact on condition of adjacent tissue [9]. The improvement of wettability has a positive effect on covering such prepared surfaces with dental ceramics during the veneering of the titanium framework.

SEM examination of surfaces and cross-sections has shown that obtained layers are porous and well developed. With the help from proper wettability, this characteristic should be beneficial to allow liquid ceramic to fill the pores and depressions which serve as microretentions to enhance bonding strength.

Chemical composition analysis confirmed, the layers are composed of titanium oxides. Depending on the conditions, their thickness varies from 1 μm to 7 μm . Group 2 and 3 present too much thickness in order to be veneered in future. Exceeding 1 μm constitute a risk of oxide

rzystać je w przyszłości do licowania ceramiką. Przekroczenie grubości 1 μm stanowi ryzyko łuszczenia tlenku i uszkodzenie ceramiki licującej. Potwierdzają do wieloletnie doświadczenia z utlenianiem stopów Co-Cr i Ni-Cr oraz doniesienia literaturowe [3].

Kolejne zagadnienie stanowi obecność siarki w każdej z warstw. Pochodzi ona z kąpeli anodującej. Może ona być wbudowana w warstwę lub pozostawać w porach jako resztki niewypłukanego elektrolitu. Istnieją doniesienia, iż obecność siarki może w podwyższonej temperaturze prowadzić do wytworzenia gazowego SO_3 , który będzie dyfundować przez ceramikę powodując degradację jej struktury [10], jednak dokładna ocena wymaga dalszych badań. Ponadto podczas napalania ceramiki licującej można zastosować atmosferę ochronną w postaci gazów obojętnych lub próżni, wtedy nie dojdzie do utleniania siarki, a tym samym do tych niekorzystnych zjawisk.

6. PODSUMOWANIE

Możliwość kontrolowania średnicy porowatości przyłożonym napięciem anodowania może zapewnić poprawę mikroretencji fazy krystalicznej ceramiki, co jest szczególnie ważne na brzegach pracy protetycznej, gdzie grubość porcelany jest niewielka [11]. Biorąc pod uwagę grubość wytworzonych warstw, największe zalety praktyczne wydają się mieć powłoki grupy 1. Można pokusić się o próbę obniżenia napięcia, aby nieco zmniejszyć grubość powstałej warstwy.

PODZIĘKOWANIA

Badania zostały przeprowadzone z zasobów własnych.

LITERATURA

- [1] Adamus. J. 2012. „Perspektywy zastosowania tytanu w nowoczesnych konstrukcjach budowlanych”. *Inżynieria Materiałowa XXXIII* (4): 319–323.

flaking off which shall induce ceramic damage. This is confirmed by long-term research on Co-Cr and Ni-Cr alloys and literature reports [3].

Another issue is the presence of sulfur in each layer. It originates from anodizing bath. Sulfur can be embedded in crystalline structure or remain in pores as unwashed electrolyte. There are reports which state that sulfur may be a substrate to produce SO_3 gas in higher temperatures which can diffuse to ceramic and impair its structure [10], however further profound analysis is necessary. Moreover, during porcelain fusing, protective conditions can be undertaken in the form of vacuum or noble gas atmosphere in order to prevent adverse phenomena.

6. SUMMARY

Pore size control may contribute to enhanced porcelain microretention which is particularly crucial on the marginal edge of PFM prostheses where the porcelain is thin [11]. Considering layers thickness and practical application, Group 1 seems to have the most advantages. One might try to lower the voltage to slightly reduce the thickness of the resulting layer.

ACKNOWLEDGEMENTS

The research was carried out with own resources.

REFERENCES

- [1] Adamus. J. 2012. „Perspektywy zastosowania tytanu w nowoczesnych konstrukcjach budowlanych”. *Inżynieria Materiałowa XXXIII* (4): 319–323.

- [2] Antanasova M., P. Jevnikar. 2016. "Bonding of Dental Ceramics to Titanium: Processing and Conditioning Aspects". *Current Oral Health Reports* 3(3): 234–243.
- [3] Vergara L., M.C. Passeggi, J. Ferrón. 2002. "The role of passivation in titanium oxidation: thin film and temperature effects". *Applied Surface Science* 187 (3–4): 199–206.
- [4] Haag P., K. Nilner. 2010. "Bonding between titanium and dental porcelain: a systematic review". *Acta Odontol Scand.* 68 (3): 154–164.
- [5] Atsü S., S. Berksun. 2000. "Bond strength of three porcelains to two forms of titanium using two firing atmospheres". *The Journal of Prosthetic Dentistry* 84 (5): 567–574.
- [6] Krasicka-Cydzik E. 2014. "Warstwy anodowe na stopach tytanu do różnorodnych zastosowań". *Obróbka Plastyczna Metali XXV* (2): 147–156.
- [7] Capek D., M.-P. Gigandet, M. Masmoudi, M. Wery, O. Banakh,. 2008. "Long-time anodisation of titanium in sulphuric acid". *Surface & Coatings Technology* 202: 1379–1384.
- [8] Dong H., T. Bell. 2000. "Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment". *Wear* 238 (2): 131–137.
- [9] Przondziona J., M. Tkocz, M. Wojciechowski, W. Walke, J. Mendala. 2016. „Korozja elektrotechniczna drutów stosowanych w chirurgii twarzowo-szczękowej”. *Obróbka Plastyczna Metali XXVII* (3): 211–222.
- [10] Lazar D.R., C.A. Menezes, V. Ussui, A.H.A. Bressiani, J.O.A. Paschoal. 2002. "The influence of sulphur on the processing of zirconia based ceramics". *Journal of the European Ceramic Society* 22 (16): 2813–2820.
- [11] Aboushelib M.N., W.A. Elmahy, M.H. Ghazy. 2012. "Internal adaptation, marginal accuracy and microleakage of a pressable versus a machinable ceramic laminate veneers". *Journal of Dentistry* 40 (8): 670–677.
- [2] Antanasova M., P. Jevnikar. 2016. "Bonding of Dental Ceramics to Titanium: Processing and Conditioning Aspects". *Current Oral Health Reports* 3(3): 234–243.
- [3] Vergara L., M.C. Passeggi, J. Ferrón. 2002. "The role of passivation in titanium oxidation: thin film and temperature effects". *Applied Surface Science* 187 (3–4): 199–206.
- [4] Haag P., K. Nilner. 2010. "Bonding between titanium and dental porcelain: a systematic review". *Acta Odontol Scand.* 68 (3): 154–164.
- [5] Atsü S., S. Berksun. 2000. "Bond strength of three porcelains to two forms of titanium using two firing atmospheres". *The Journal of Prosthetic Dentistry* 84 (5): 567–574.
- [6] Krasicka-Cydzik E. 2014. "Anodic layers on titanium alloys for diversified applications". *Obróbka Plastyczna Metali XXV* (2): 147–156.
- [7] Capek D., M.-P. Gigandet, M. Masmoudi, M. Wery, O. Banakh,. 2008. "Long-time anodisation of titanium in sulphuric acid". *Surface & Coatings Technology* 202: 1379–1384.
- [8] Dong H., T. Bell. 2000. "Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment". *Wear* 238 (2): 131–137.
- [9] Przondziona J., M. Tkocz, M. Wojciechowski, W. Walke, J. Mendala. 2016. „Electrochemical corrosion of wires used in maxillo-facial surgery ”. *Obróbka Plastyczna Metali XXVII* (3): 211–222.
- [10] Lazar D.R., C.A. Menezes, V. Ussui, A.H.A. Bressiani, J.O.A. Paschoal. 2002. "The influence of sulphur on the processing of zirconia based ceramics". *Journal of the European Ceramic Society* 22 (16): 2813–2820.
- [11] Aboushelib M.N., W.A. Elmahy, M.H. Ghazy. 2012. "Internal adaptation, marginal accuracy and microleakage of a pressable versus a machinable ceramic laminate veneers". *Journal of Dentistry* 40 (8): 670–677.