

BADANIA RENTGENOGRAFICZNE ŻELI I POWŁOK KRZEMIANOWYCH I KRZEMIANOWO- FOSFORANOWYCH

A. ADAMCZYK, M. HANDKE, M. ROKITA, A. BROŻEK
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI AGH
30-059 KRAKÓW, AL. MICKIEWICZA 30

[*Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),58-60*]

Współczesna medycyna korzysta w bardzo szerokim zakresie z różnego typu implantów, wśród których szeroką grupę stanowią implanty tytanowe oraz z pochodnych stopów tytanowych. Aby wprowadzenie implantu, czyli obcego elementu, do organizmu mogło przynieść oczekiwane, korzystne rezultaty, musi on spełniać wiele wymagań, wśród których jednymi z ważniejszych są dobre przyleganie otaczających implant tkanek do jego powierzchni oraz jego bioaktywność. Wymienione właściwości mogą być modyfikowane poprzez pokrywanie implantów różnorodnymi powłokami w trakcie takich procesów jak: napylenie plazmowe, elektroforeza czy metoda zol- żel. Coraz częstsze wykorzystanie tej ostatniej podyktowane jest znacznymi możliwościami modyfikowania właściwości nakładanych warstw poprzez zmianę ich składu chemicznego, a co za tym idzie zmiany struktury powłoki i jej składu fazowego. Metoda zol-żel umożliwia również nakładanie sekwencji warstw w celu polepszenia wytrzymałości mechanicznej powłoki, zwiększenia przyczepności między powłoką a powierzchnią implantu czy zainicjowania jej bioaktywności. Warto także przypomnieć o znacznie niższych temperaturach, w jakich otrzymuje się ceramiczne powłoki żelowe w porównaniu z innymi technikami (badane warstwy wygrzewane były w temperaturach nie przekraczających 900°C).

Jak można zaobserwować, ważnym etapem badania powłoki jest zdefiniowanie jej składu fazowego i struktury, pozwalające wyciągać, na podstawie obecności konkretnych faz, wstępne wnioski na temat takich cech jak wytrzymałość mechaniczna, odporność chemiczna, bioaktywność czy określić stopień przekształcenia warstwy (lub jej amorficzność). W celu przeprowadzenia analizy fazowej materiałów krystalicznych syntezowanych w postaci powłok na różnego typu podłożach, najkorzystniej jest zastosować niskokątowe pomiary rentgenograficzne otrzymywane z wykorzystaniem optyki wiązki równoległej (konfiguracja GID). Przyjęcie stałego, niewielkiego kąta padania ω ($\omega \leq 3^\circ$) pozwala wydłużyć drogę wiązki padającej w warstwie powierzchniowej materiału, a więc w badanej powłoce, co prowadzi do zminimalizowania efektów pochodzących od samego podłoża. W rezultacie na dyfraktogramie dominują refleksy związane z powłoką przy jednoczesnym obniżeniu intensywności bądź całkowitemu wyeliminowaniu refleksów pochodzących od podłoża. Jest to również ważne z powodu najczęściej niskiego stopnia krystaliczności powłok bądź obecności fazy amorficznej, co również wpływa na pogorszenie jakości mierzonego dyfraktogramu.

Do syntezowania powłok, badanych w niniejszej pracy stosowano jako wyjściowe następujące komponenty: alkoholowy roztwór azotanu wapnia, zol krzemionkowy, zol cyrkonowy oraz zol krzemionkowy z roztworem azotanu wapnia i prekursorem fosforu. Powłoki otrzymywano metodą zol-żel poprzez nałożenie trzech warstw, przy czym przed nałożeniem kolejnej warstwy poprzez zanurzeniem próbki w odpowiednim zolu poprzednia warstwa była suszona przez 15 minut. Kolejnym etapem było wygrzewanie warstw w temperaturach dochodzących maksymalnie do 900°C przez

THE X-RAY STUDIES OF SILICATE AND PHOSPHOSILICATE GELS AND COATINGS

A. ADAMCZYK, M. HANDKE, M. ROKITA, A. BROŻEK
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS
AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 CRACOW, POLAND

[*Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),58-60*]

The contemporary medicine make use of different type implants very widely, among which titanium and titanium alloys ones create a large group. If the implantation of a strange element is to bring positive results, the implant should fulfill a lot of requirements, among which two are very important: a good adhesion of surrounding tissues to the implant surface and its bioactivity. The properties mentioned above can be modify by covering of the implant surface with different type coatings during processes as plasma spraying, electrophoresis or sol-gel method. The last one is used more and more often because of large possibilities of properties modification of coatings by their chemical composition changes and thus changes in structure and phase compositions of coatings synthesized. The sol-gel method also enables to apply a few coatings in order to improve a mechanical strength and an adhesion as well as to initiate a bioactivity of an implant surface. It is also worth to recall of much lower temperatures of synthesis in sol-gel method in comparison with other processes (the layers studied were annealed up to 900°C).

As one can observe, the examination of a structure and a phase composition of coating is an important stage, allowing to draw initial conclusions on properties like a mechanical strength, a chemical resistance, a bioactivity or a crystallization rate of coating, basing on the presence of particular phases.

To conduct a phase analysis of material in form of coating on different type of base obtained, one can use a parallel beam optics (GID configuration). The applying of a stable incident angle ω ($\omega \leq 3^\circ$) allows to elongate the incident beam path in the superficial layer what results in the minimization of base effects. Thus peaks due to the coating predominate in the diffraction patterns simultaneously with the reducing of an intensity of peaks connected with the base. The elongation of beam path is also important because of poor crystallization or the presence of amorphous phase in the coating as a rule, what can also influence on the XRD pattern quality.

As raw materials for samples studied in this work, the following components were used: silica sol, zirconia sol, alcohol solution of calcium nitrate, and silica sol with calcium nitrate and Ca precursor. The layers were obtained using sol-gel method, by three times coat deposition. Each deposit was dried in 15 minutes before the next coating by dipping the sample in the proper gel. Then the whole coating was annealed up to 900°C in 3 to 6 hours. In this way prepared samples were then examined by GID (grazing incidence reflection) measurements with $\omega=1.5^\circ$ in the range of 20-60° [2 θ]. At the same time, the gel samples of analogical compositions, under the same conditions, were obtained in the form of powders of a different graining.

The phase analysis was also carried out for this type of material basing on a standard DSH method measurements. The comparison of phase analysis of selected coating and analogical gel samples is shown in the FIG.1.

In the diffraction pattern of the layer (FIG.1a), the reflec-

aktywności, cechującej się jednocześnie dobrą wytrzymałością mechaniczną, związaną z kolei z obecnością faz zawierających cyrkon.

Analogiczne badania przeprowadzone zostały i są nadal kontynuowane dla powłok zawierających fazę hydroksyapatytową, nakładanych na implanty z tytanu oraz jego stopów [3].

ODDZIAŁYWANIE NANOPOWŁOK KRZEMIONKOWO-TYTANOWYCH ZE STOPEM DENTYSTYCZNYM REMANIUM 2000

ANNA STOCH*, JERZY STOCH**, MACIEJ MIKOŁAJCZYK**, ELŻBIETA DŁUGOŃ*

*AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW

**INSTYTUT KATALIZY I FIZYKOCHEMII POWIERZCHNI,
POLSKA AKADEMIA NAUK,
UL. NIEZAPOMINAJEK 8, 30-239 KRAKÓW

[Inżynieria Biomateriałów, 47-535,(2005),60-62]

Wprowadzenie

Tytan i jego stopy, jak i inne metale cechuje wytrzymałość, sztywność, twardość i odporność na uderzenie, czyli są to właściwości które są szczególnie ważne dla zastosowań w protetyce stomatologicznej jak również w urządzeniach pracujących pod dużym obciążeniem jak np. w protezach stawowych. W medycynie i stomatologii zwykle używa się: czysty tytan (cpTi) i jego stopy (przeważnie Ti-6Al4V, Ti-Al-Nb), stopy kobaltu (głównie Co-Cr-Mo, Co-Ni-Cr-Mo, Co-Cr-W-Ni), stal nierdzewną, np. typu 316L, stopy Ni-Ti, metale bazujące na złocie, amalgamat dentystyczny (stopy Ag-Sn) [1].

W procesie przygotowywania metalowych aparatów protezycznych, na początku ich powierzchnię się piaskuje a następnie licuje się porcelaną w podwyższonej temperaturze. W rezultacie obróbki termicznej, pomiędzy porcelaną a metalem wytwarza się warstwa pośrednia. Istnienie tej warstwy jest konieczne dla uzyskania dobrej adhezji porcelany pomiędzy porcelaną a metalem. Jednakże czasem zdarza się, że taka warstwa nie powstanie i porcelana odpada. W celu wykreowania warunków dobrej adhezji, w prezentowanych badaniach próbki stopu kobaltowego (Remanium 2000) zostały pokryte powłoką krzemionkowo-tytanową metodą zol-żel [2,3], po czym zostały wygrzane w temperaturze 850°C a następnie licowane porcelaną. W ten sposób wytworzono nową warstwę pośrednią pomiędzy metalem i porcelaną. Warstwa krzemionkowo-tytanowa, podczas wygrzewania funkcjonuje jako warstwa łącząca (joint layer) pomiędzy metalem a porcelaną co zapewnia dobrą adhezję porcelany do metalu.

Celem tej pracy jest badanie zmian jakie zachodzą w warstwie krzemionkowo-tytanowej nałożonej na stop kobaltowy podczas wygrzewania w temperaturze 850°C. Oczeku-

Piśmiennictwo

- [1] R. C. Pullar, M. D. Taylor, A. K. Bhattacharya, "The manufacture of partially-stabilised and fully-stabilised zirconia fibres blow spun from an alkoxide derived aqueous sol-gel precursor", *J. of the Europ. Soc.* 21 (2001) 19-17.
[2] R. Guinebreteiere, A. Dauger, A. Lecomte, H. Vesteghem "Tetragonal zirconia powders from the zirconium n-propoxide-acetylacetonate-water-isopropanol system".
[3] A. Stoch, W. Jastrzębski, E. Długoń, W. Lejda, B. Trybalska, G. J. Stoch, A. Adamczyk "Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium and its alloy Ti6Al4V" *J. Mol. Str.* 744-747 (2005) 633-640.

References

SILICA - TITANIA NANODEPOSITS INTERACTION WITH DENTAL ALLOY REMANIUM 2000

ANNA STOCH*, JERZY STOCH **, MACIEJ MIKOŁAJCZYK**, ELŻBIETA DŁUGOŃ*

*AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW

**INSTITUTE OF CATALYSIS AND SURFACE CHEMISTRY,
POLISH ACADEMY OF SCIENCES,
UL. NIEZAPOMINAJEK 8, 30-239 KRAKÓW

[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),60-62]

Introduction

Titanium and its alloys, like other metals have the attributes of strength, stiffness, toughness and impact resistance, properties which are accurately important for dental and for load - bearing applications such as total joint replacements. Major metals used in medical and dental applications today include: commercially pure titanium (c.p. Ti) and its alloys (largely Ti-6Al-4V, Ti-Al-Nb), cobalt-based alloys (primarily cast Co-Cr-Mo, Co-Ni-Cr-Mo, Co-Cr-W-Ni), stainless steel (primarily type 316L), Ni-Ti alloys, Au-based materials and dental amalgam (Ag-Sn alloys) [1].

In the preparation course of metal prosthetic devices, their surface initially is sand-blasted and then, is faced with ceramic porcelain at elevated temperatures. As a result of its thermal hardening, an intermediate layer between ceramic porcelain and metal is formed. This layer is necessary for good adhesion between porcelain and supporting metal. However, sometimes it is not well developed and then, the porcelain gets detached. In order to create conditions of good adhesion, in this study cobalt alloy (Remanium 2000) samples were pre-coated with the silica - titania coating using sol-gel technique [2,3], then they were heated at 850°C and faced with dental porcelain. So, new interface between cobalt alloy and dental porcelain was produced. During its thermal treatment silica-titania layer acts as a joint layer between metal and porcelain.

The aim of presented work was to study changes in chemical state of silica - titania coatings on cobalt alloy samples after firing at elevated temperature (850°C). Chemical interaction between supporting metal and silica - titania layer was expected. The surface composition and relative element contents in the silica- titania layer after firing was studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).