

- [1] Chłopek J., Kmita G.: Non-metallic composite materials for bone surgery, *Engineering Transaction* (2003), vol. 51 iss. 2-3:307-323.
- [2] An Y.H., Woolf S.K., Friedman R.J.: Pre-clinical in vivo evaluation of orthopaedic bioabsorbable devices, *Biomaterials* (2000), 21:2635-52.
- [3] Seal B.L., Otero T.C., Panitch A.: Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration, *Mat.Sci.Eng.R.* (2001), 34:147-230.
- [4] Chłopek J., Pamuła E., Błażewicz M., Makinen K.: Composite materials from a new biodegradable glycolide-lactide copolymer for medical applications, *Inżynieria Biomateriałów* (2000), R.3 nr 12:23-28.
- [5] Pitt C.G., Gratzel M.M., Kimmel G.L., Surles J., Schindler A.: Aliphatic polyesters. 2. The degradation of poly(DL-lactide), poly(e-caprolactone) and the copolymers in vivo, *Biomaterials* (1981), 2:215-20.

## WPŁYW WARSTW POŚREDNICH $\text{SiO}_2$ I $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ NA PRZYCZEPNOŚĆ STOP TYTANU $\text{Ti6Al4V}$ -PORCELANA DENTYSTYCZNA

JAROSŁAW BIENIAŚ\*, BARBARA SUROWSKA\*,  
MARIUSZ WALCZAK\*, ANNA STOCH\*\*, HALINA MATRASZEK\*\*\*

\*KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, POLITECHNIKA LUBELSKA, LUBLIN

\*\*WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI, AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW

\*\*\*KATEDRA PROTETYKI STOMATOLOGICZNEJ, COLLEGIUM MEDICUM, UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI, KRAKÓW

[*Inżynieria Biomateriałów*, 47-53,(2005),202-204]

### Wprowadzenie

W ostatnich latach w zakresie biomateriałów stomatologicznych prowadzone są intensywne prace badawcze związane z kształtowaniem warstwy wierzchniej implantu m.in. poprzez wytworzenie warstw pośrednich pomiędzy metalem bazowym a porcelaną dentystyczną o korzystnych właściwościach chemicznych i fizycznych. Wynika to głównie z odnotowywanej, niewystarczającej przyczepności powłoki porcelanowej do metalu bazowego, głównie tytanu i jego stopów [1,2].

Coraz szersze zastosowanie znajdują bioceramiczne powłoki  $\text{SiO}_2$  i  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  wytwarzane metodą zol-żel, odznaczające się szeregiem zalet tj.: możliwość wytwarzania powłok jedno jak i wieloskładnikowych oraz wielowarstwowych, niska grubość, wysoka homogeniczność struktury, a także stabilność chemiczna i mechaniczna [3,4].

W pracy przedstawiono wyniki badań przyczepności układu: stop  $\text{Ti6Al4V}$ -niskotopliwa porcelana dentystyczna z zastosowaniem warstw pośrednich  $\text{SiO}_2$  i  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  wytworzonych metodą zol-żel.

### Materiał i metody

Badania przyczepności przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 9693 metodą trzypunktowego zginania. Do badań jako metal bazowy wykorzystano stop  $\text{Ti6Al4VELI}$  (ASTM-grade 5) o wymiarach  $25 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}$ . Na powierzchni stopu wytworzono warstwy pośrednie  $\text{SiO}_2$  oraz  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

- [6] Rizzi S.C., Heath D.J., Coobes A.G., Bock N., Textor M., Downes S.: Biodegradable polymer/hydroxyapatite composites: surface analysis and initial attachment of human osteoblast, *J.Bio-med.Mater.Res.* (2001), 55:475-86.
- [7] Furukawa T., Matsusue Y., Yasunaga T., Shikunami Y., Okuno M., Nakamura T.: Biodegradation behaviour of ultra-high-strength hydroxyapatite/poly(L-lactide) composite rods for internal fixation of bone fractures, *Biomaterials* (2000), 21:889-98.
- [8] Błażewicz M.: Carbon materials in the treatment of soft and hard tissue injuries, *European Cells and Materials* (2001), 2:21-29.
- [9] J.Chłopek, A.Morawska, L.Umańska, C.Paluszkiwicz: Badanie procesu degradacji kompozytów z polimerów resorbowalnych w warunkach in vitro, *Inżynieria Biomateriałów* (2004), Nr38-42:132-136.

## THE INFLUENCE OF $\text{SiO}_2$ AND $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ INTERMEDIATE COATINGS ON ADHESION OF $\text{Ti6Al4V}$ TITANIUM ALLOY - DENTAL PORCELAIN

JAROSŁAW BIENIAŚ\*, BARBARA SUROWSKA\*,  
MARIUSZ WALCZAK\*, ANNA STOCH\*\*, HALINA MATRASZEK\*\*\*

\*DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE, LUBLIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, LUBLIN

\*\*FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS, UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY, KRAKÓW

\*\*\*DEPARTMENT OF ESTABLISHMENT OF DENTAL PROSTHETICS, COLLEGIUM MEDICUM, JAGIELLONIAN UNIVERSITY, KRAKÓW

[*Engineering of Biomaterials*, 47-53,(2005),202-204]

### Introduction

In the recent years, within the range of dentistry biomaterials intensive study is being conducted on the modification of surface layer of implants including production by intermediate coatings with advantageous chemical and physical properties between substrate metals and dental porcelain. This arises mainly from the observed insufficient adhesion of porcelain coating to substrate metal particularly of titanium and titanium alloys [1,2].

At present,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  bioceramic coatings produced by sol-gel method find wide application. These intermediate coatings are characterised by the possibility to manufacture both mono- and multicomponents also multilayers, low thickness, high homogeneity, and mechanical and chemical stability [3,4].

The aim of this work is to present a study of adhesion of:  $\text{Ti6Al4V}$  alloy-low-fusing dental porcelain with the use of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  intermediate coatings produced by sol-gel method.

### Material and method

The adhesion tests according to PN-EN ISO 9693 standards three-point bending test were investigated. Titanium  $\text{Ti6Al4VELI}$  alloy (ASTM-grade 5) was used. The  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  intermediate coatings on the surface of alloy (samples  $25 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}$ ) by sol-gel method were manufactured. Next, in the middle part of samples ( $8 \times 3 \times 1 \text{ mm}$ ) Triceram

metodami zol-żel, a następnie w części środkowej próbki (8×3×1mm) napalono niskotopliwą porcelanę dentystyczną Triceram (firmy Dentaurum). Testy wytrzymałościowe prowadzono z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick Z100 (obciążenie 0.6N, posuw 1.5 mm/min). Wytrzymałość połączenia ( $\tau_b$ ) określono z zależności:

$$\tau_b = k F_{fail} \quad (1)$$

gdzie: k jest współczynnikiem zależnym od grubości metalu bazowego i modułu Younga (dla Ti6Al4VELI wynosi on 4.7), a  $F_{fail}$  jest siłą powodującą utratę połączenia metal-ceramika.

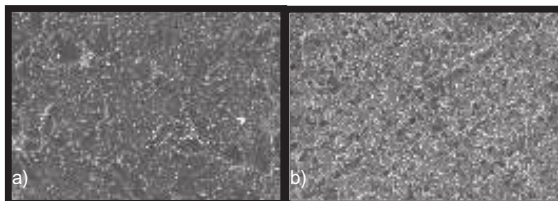
## Wyniki badań i dyskusja

Mikrostrukturę powłok  $SiO_2$  i  $SiO_2-TiO_2$  wytworzonych metodą zol-żel na stopie tytanu Ti6Al4V przedstawia RYS. 1. Struktura powłok  $SiO_2$  i  $SiO_2-TiO_2$  jest zwarta i jednorodna chemicznie. W powłoce  $SiO_2$  widoczne są liczne pęknięcia. Grubość warstw przejściowych waha się od 3 do 5  $\mu m$ . Chropowatość ( $R_a$ ) powłoki  $SiO_2$  wynosi 0.63 $\mu m$ , a  $SiO_2-TiO_2$  - 0.82 $\mu m$ .

Wyniki przeprowadzonych badań przyczepności układu metal-warstwa przejściowa-porcelana przedstawia TABELA 1. Zgodnie z normą PN-EN ISO 9693 porcelana dentystyczna napalana na metalowe podłoże powinna osiągnąć wartość minimalną wytrzymałości połączenia wynoszącą 25 MPa. Najwyższe wartości wytrzymałości połączenia metal-porcelana uzyskano stosując na stopie Ti6Al4V warstwę przejściową  $SiO_2-TiO_2$ , najniższe natomiast w przypadku stopu tytanu poddanemu jedynie konwencjonalnemu przygotowaniu podłoża-piaskowaniu. W przypadku powłoki  $SiO_2-TiO_2$  uzyskano 28% wzrost wytrzymałości połączenia w stosunku do układu Ti6Al4V-porcelana bez warstw przejściowych, natomiast w przypadku powłoki  $SiO_2$  wzrost ten wynosi 14%.

Dane literaturowe [5] wskazują, że na zmniejszenie przyczepności połączenia pomiędzy metalowym podłożem-tytanem a porcelaną dentystyczną (odnotowaną również w przeprowadzonych badaniach) wpływ odgrywa głównie nieodpasowanie współczynników rozszerzalności cieplnej porcelany i tytanu, a także reaktywność tytanu z tlenem podczas procesu napalania porcelany (tworzenie się na jego powierzchni warstwy  $TiO_2$  powodującej obniżenie wytrzymałości połączenia tytan-porcelana).

Według badań własnych autorów oraz danych literaturowych [6-8] warstwy  $SiO_2$  i  $SiO_2-TiO_2$  wykonane metodą zol-żel wykazują charakter dyfuzyjny, co wpływa pozytywnie na osiągnięcie dobrej przyczepności do metalu bazowego. W przypadku powłoki  $SiO_2$  występujące na jej powierzchni pęknięcia, powstające na skutek skurczu podczas przeprowadzonej obróbki cieplnej stanowią dodatkowo mogą miejsca mechanicznych szczytów pomiędzy warstwą przejściową a napalaną porcelaną. Ponadto amorficzny lub bardzo nisko krystaliczny charakter nakładanych powłok  $SiO_2$  po-



RYS. 1. Mikrostruktura warstw przejściowych na stopie Ti6Al4V; (a)  $SiO_2$  i (b)  $SiO_2-TiO_2$ .  
FIG. 1. Microstructure of intermediate coatings on Ti6Al4V alloy; (a)  $SiO_2$  and (b)  $SiO_2-TiO_2$ .

(Dentaurum) low-fusing dental porcelain were fired. The bond test was performed with the use of Zwick Z100 universal testing machine (force: 0.6N, feed: 1.5 mm/min).

The bond strength ( $\tau_b$ ) was calculated using the equation:

$$\tau_b = k F_{fail} \quad (1)$$

where: the coefficient k is a function of the thickness of the metal substrate and the value of Young's modulus (for Ti6Al4V is 4.7). Then  $F_{fail}$  is fracture force causing the loss of joint of metal-porcelain.

## Results and discussion

The microstructures of the  $SiO_2$  and  $SiO_2-TiO_2$  coatings on Ti6Al4V alloy are presented in FIG. 1. The  $SiO_2$  and  $SiO_2-TiO_2$  coatings are compact and chemically homogeneous. In the microstructure of  $SiO_2$  coating, numerous microcracks were observed. The thickness of the intermediate coatings were about 3-5  $\mu m$ . The coatings have the value of the roughness factor  $R_a$  equal to 0.63  $\mu m$  for  $SiO_2$  and 0.82  $\mu m$  for  $SiO_2-TiO_2$ .

Results of the three-point bending test of metal-intermediate coating-dental porcelain are presented in TABLE 1. According to PN-EN ISO 9623 standards, the bond strength of the ceramic should be greater than 25 MPa. The highest value of bond strength of metal-dental porcelain, was observed with the use of  $SiO_2-TiO_2$  intermediate coating, on Ti6Al4V alloy, whereas, in the case sand blasted titanium alloy the lowest value were observed. In the case of  $SiO_2-TiO_2$  intermediate coating, 28% increase of bond strength was achieved in comparison with Ti6Al4V-dental porcelain without intermediate coatings, whereas in the case of  $SiO_2$  coating the increase of 14% was observed.

According to [5], the decrease of the bond strength between metal substrate-titanium and dental porcelain was caused mainly by (also in this study) the influence the mismatch of coefficients of thermal expansion titanium and dental porcelain, and the reactivity of titanium with oxygen during the firing of dental porcelain. On the surface of titanium the layer of  $TiO_2$  is formed causing the decrease of bond strength titanium-porcelain.

According to the author's study and literature data [6-8],  $SiO_2$  and  $SiO_2-TiO_2$  coatings manufactured by sol-gel method show diffusive character, which has a positive influence on influence on the adhesion to metal substrate. Numerous microcracks observed in the microstructure of  $SiO_2$  coating, formed due to shrinkage in the process of thermal treatment, can become the points of "mechanical interlocking" between intermediate coating and dental porcelain. The amorphous or very low crystalline character of silica deposits favours their high chemical reactivity with the porcelain enamel, ensuring bonds of high mechanical strength [8].

The higher value of the roughness of  $SiO_2-TiO_2$  coatings has an influence on the increase of bond strength of metal-

	Wartość siły Fracture force $F_{fail}$ [N]	Wytrzymałość połączenia Bond strength [MPa]
Ti6Al4V	6 ±0.8	28.2 ±3.7
Ti6Al4V/ $SiO_2$	6.8 ±0.5	32.2 ±2.1
Ti6Al4V/ $SiO_2-TiO_2$	7.7 ±0.5	36.1 ±2.6

TABELA 1. Wyniki badań przyczepności układu: stop Ti6Al4V-porcelana.

TABLE 1. Results of the three-point bending test Ti6Al4V alloy-dental porcelain.

woduje ich dobrą reaktywność chemiczną z szklivem porcelany, zapewniając połączenie o dużej wytrzymałości mechanicznej [8]. Uzyskanie większej chropowatości w przypadku powłok  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , a tym samym większe rozwinięcie powierzchni, wpływa na wzrost wytrzymałości połączenia układu tytan-warstwa przejściowa-porcelana. Korzystną cechą wpływającą na otrzymanie trwałego połączenia układu  $\text{Ti6Al4V/SiO}_2\text{-TiO}_2$ /porcelana wydaje się być także uzyskanie struktury kompozytowej warstwy przejściowej  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  składającej się z cząsteczek  $\text{SiO}_2$  w osnowie  $\text{TiO}_2$ . Obserwacje SEM (RYS.2) po przeprowadzonych badaniach przyczepności wskazują na uzyskanie połączenia o dobrych właściwościach adhezyjnych stop tytanu-warstwa przejściowa-porcelana. Utratę połączenia (pęknięcia) odnotowano na powierzchni rozdziału warstwa przejściowa-porcelana (opaker).

## Wnioski

(1) zastosowanie warstw przejściowych  $\text{SiO}_2$  i  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  wytworzonych metodą zol-żel na stopie tytanu  $\text{Ti6Al4V}$  wpływa korzystnie na zwiększenie wytrzymałości połączenia metal-porcelana w porównaniu do stopu tytanu poddanego standardowej obróbce piaskowania. Dla powłoki  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  wzrost wynosi 28%, a dla warstwy przejściowej  $\text{SiO}_2$  14%.

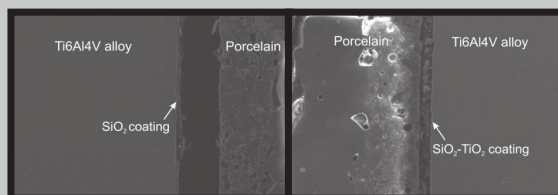
(2) na zwiększenie wytrzymałości połączenia  $\text{Ti6Al4V}$ /warstwa przejściowa-porcelana wpływa topografia powierzchni: chropowatość, drobne pęknięcia, a także struktura warstw przejściowych: amorficzna  $\text{SiO}_2$  i w szczególności kompozytowa warstwa  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

## Podziękowania

*Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2002-2005 jako projekt badawczy 4 T08A 045 23.*

## Piśmiennictwo

- [1] Suansuwan N., Sawin M.V.: Adhesion of porcelain to titanium and a titanium alloy. *Journal of Dentistry* 31, 2003, 509-518.
- [2] Cai Z., Bunce N., Nunc M.E., Okabe T.: Porcelain adherence to dental cast CP titanium: effects of surface modifications. *Biomaterials* 22, 2001, 979-986.
- [3] Matraszek H., Stoch., Paluszkiwicz Cz., Brożek A.: Zastosowanie metody zol-żel w praktyce dentystycznej. *Inżynieria Biomateriałów* 23-25, 2002, 72.
- [4] Viswanath R.N., Ramasamy S., Study of  $\text{TiO}_2$  nanocrystallites in  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  composites, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 133, 1998, 49-56.



**RYS. 2. Struktura połączenia po badaniach przyczepności (a)  $\text{Ti6Al4V/SiO}_2$ /porcelana, (b)  $\text{Ti6Al4V/SiO}_2\text{-TiO}_2$ /porcelana.**

**FIG. 2. Structure of joint after three-point bending test (a)  $\text{Ti6Al4V/SiO}_2$ /porcelain, (b)  $\text{Ti6Al4V/SiO}_2\text{-TiO}_2$ /porcelain.**

intermediate coating-porcelain. What positively affects the durability of joint  $\text{Ti6Al4V/SiO}_2\text{-TiO}_2$ /porcelain could be caused by the composite structure of  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  containing  $\text{SiO}_2$  particles in the  $\text{TiO}_2$  matrix.

SEM analysis (FIG.2), after three-point bending test, indicate that joint with good adhesion properties of titanium alloy-intermediate coating-porcelain was obtained. The loss of joint (cracks) was observed on intermediate coating-porcelain (opacer) interface.

## Conclusions

(1) the application of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  intermediate coatings produced by sol-gel method on  $\text{Ti6Al4V}$  alloy has an advantageous influence on the increase of bond strength of metal-porcelain in comparison with titanium alloy after sand blasting.

(2) the increase of bond strength of  $\text{Ti6Al4V}$ /intermediate coating-porcelain was dependent on the surface topography of intermediate coatings: roughness, fine cracks and the structure of intermediate coating: amorphous  $\text{SiO}_2$  and particularly the composite of  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

## Acknowledgement

*The work was financed by State Committee for Scientific Research (grant No. 4T08A04523).*

## References

- [5] Pang lok-Chao, Gilbert J.L., Chai J., Lautenschlager E.P.: Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium-copper alloy. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 73, 1, 1995, 17-25
- [6] Paluszkiwicz Cz., Stoch A., FT-IR microscopic imaging of metal-ceramics joint. *Vibrational Spectroscopy* 35, 2004, 183-187.
- [7] Michalik R., Łaskawiec J., Klisch M., Powłoki ochronne wytwarzane metodą zol-żel na implantach, *Inżynieria Materiałowa* 5, 2002, 372-375.
- [8] Surowska B., Bieniaś J., Walczak M., Sangwal K., Stoch A.: Microstructure and mechanical properties of ceramic coatings on Ti and Ti-based alloy. *Applied Surface Science* 238, 2004, 288-294.