

dzić, że domieszka tytanu do cementu na osnowie PMMA spowodowała obniżenie maksymalnej temperatury układu polimerizującego o około 30% oraz zmniejszenie skurczu liniowego końcowego o około 10%. Równocześnie właściwości wytrzymałościowe uzyskanego kompozytu nie różniły się w sposób istotny w stosunku do odpowiednich właściwości cementu bez domieszki. Zaobserwowano jedynie wzrost o około 9% modułu sprężystości wyznaczonego w warunkach ściskania cementu modyfikowanego tytanem.

Podziękowania

Badania w tym kierunku kontynuowane są w ramach projektu badawczego KBN Nr 3 T08E 016 29.

Piśmiennictwo

- [1] Polesiński Z., Karaś J.: Cementy kostne i stomatologiczne. W: Błażewicz S., Stoch L.: Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna 2000. Pod red. M. Nałęcza, t. 4, Biomateriały. Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2003, s. 179-209.
- [2] Łukaszczyk J.: Polimerowe i kompozytowe cementy kostne oraz materiały pokrewne. Polimery nr 2, 49, 2004, s. 79-88.
- [3] Balin A.: Materiałowo uwarunkowane procesy adaptacyjne i trwałość cementów stosowanych w chirurgii kostnej. Zeszyty

BADANIA ZACHOWANIA KORROZYJNEGO BIOCERAMICZNYCH WARSTW SiO_2 I $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ NA TYTANIE I STOPIE Ti6Al4V DLA ZASTOSOWAŃ W STOMATOLOGII

JAROSŁAW BIENIAŚ*, ANNA STOCH**, BARBARA SUROWSKA*, MARIUSZ WALCZAK***

*KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, POLITECHNIKA LUBELSKA, LUBLIN

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

***INSTYTUT TECHNOLOGICZNYCH SYSTEMÓW INFORMACYJNYCH, UNIwersytet LUBELSKI, LUBLIN

[Inżynieria Biomateriałów, 58-60,(2006),62-64]

Wprowadzenie

Współczesny rozwój z zakresu biomateriałów stymuluje prowadzenie intensywnych prac naukowo-badawczych związanych z podwyższeniem właściwości, trwałości, odporności na korozję tytanu i jego stopów, poprzez modyfikację składu chemicznego, modyfikację warstwy wierzchniej metalowego podłoża oraz wytwarzanie powłok ceramicznych o korzystnych właściwościach fizyko-chemicznych i

in cement on the mechanical properties of the composite obtained, a static bending test was carried out for samples made of the investigated materials, in accordance with the PN-EN ISO 178:1998 standard and a static compression test, in accordance with the PN-EN ISO 604:2000 standard. The tests were conducted on an Instron 4469 testing machine. The so determined values of bending strength R_g and compression strength R_c , and the values of moduli of elasticity in bending conditions E_g and compression conditions E_c , are juxtaposed in FIG. 2 and 3, respectively.

Based on the research carried out, it can be affirmed that a titanium addition to a PMMA-based cement has caused a ca. 30% reduction of the maximum temperature of the polymerizable system and a ca. 10% reduction of the final linear shrinkage. Simultaneously, the strength properties of the composite obtained do not significantly differ when compared to the respective properties of cement without such addition. Only a ca. 9% increase was observed for the modulus of elasticity determined in the compression conditions of cement modified with titanium.

Acknowledgements

Research in this direction is continued under the research project funded by the State Committee for Scientific Research (KBN) No. 3 T08E 016 29.

References

- Naukowe Politechniki Śląskiej, Hutnictwo z. 69, Gliwice 2004.
- [4] Marciniak J.: Biomateriały w chirurgii kostnej. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1992.
- [5] Encyklopedia Techniki, Materiałoznawstwo. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1975.
- [6] Ślężiona J.: Podstawy technologii kompozytów. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1998.

THE STUDY OF THE CORROSION BEHAVIOR OF SiO_2 AND $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ BIOCERAMIC COATINGS ON TITANIUM AND Ti6Al4V ALLOY IN DENTISTRY

JAROSŁAW BIENIAŚ*, ANNA STOCH**, BARBARA SUROWSKA*, MARIUSZ WALCZAK***,

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

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

***INSTITUTE OF TECHNOLOGICAL INFORMATIVE SYSTEMS, LUBLIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, LUBLIN

[Engineering of Biomaterials, 58-60,(2006),62-64]

Introduction

Nowadays, the development of the range of biomaterials has a stimulating effect on the research work connected with the increase of properties, durability, corrosion resistance of titanium and its alloys via the modification of chemical composition, modification of surface layer of basic metals and producing ceramic coatings with advantageous physical, chemical and mechanical properties [1,2]. In the medicine

mechanicznych [1,2]. Coraz szersze zastosowanie w medycynie i stomatologii znajdują powłoki ceramiczne SiO_2 oraz $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ wykonywanych metodą zol-żel [3-5].

Biomateriały powinny charakteryzować się wysoką bioprzyśwajalnością, a jednym z głównych czynników decydujących o możliwości stosowania materiału w implantacji stomatologicznej jest jego odporność korozyjna w specyficznym środowisku jamy ustnej [2,6].

W pracy przedstawiono ocenę odporności korozyjnej w warunkach *in vitro* tytanu i stopu Ti6Al4V oraz warstw ceramicznych SiO_2 oraz $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Material i metody

Materiał badawczy stanowił czysty technicznie tytan (ASTM-grade 2) i stop Ti6Al4VELL (ASTM-grade 5) z wytworzonymi metodą zol-żel warstwami bioceramicznymi SiO_2 oraz $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Podatność na korozję badanych materiałów określono za pomocą przyspieszonych badań elektrochemicznych metodą potencjodynamiczną w roztworze sztucznej śliny (pH=5,3; temp. 37°C, w odniesieniu do elektrody platynowej) przy użyciu automatycznego systemu pomiarowego. Skład chemiczny sztucznej śliny przedstawia TABELA 1. Morfologię i strukturę powierzchni badanych materiałów po przeprowadzonych badaniach korozyjnych oceniano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego LEO 1430VP z mikroanalizatorem EDX-Roentec.

NaCl [g]	KCl [g]	CaCl ₂ ·H ₂ O [g]	NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O [g]	Na ₂ S·9H ₂ O [g]	Mocznik [g]	H ₂ O [ml]	pH
0,4	0,4	0,795	0,78	0,005	1	1000	5,2-5,5

TABELA 1. Skład chemiczny sztucznej śliny (wg ISO 10271).

TABLE 1. Chemical composition of artificial saliva (according to ISO 10271).

Wyniki

Zmiany potencjału korozji E_{corr} (dla obwodu otwartego) badanych materiałów oraz charakterystyczne krzywe polaryzacji w środowisku sztucznej śliny przedstawiono na RYS.1.

Z przebiegu krzywych potencjału korozji E_{corr} oraz krzywych polaryzacji można wnioskować o wysokiej odporności korozyjnej badanych materiałów. Odporność korozyjna biomateriałów jest ściśle uwarunkowana z warstwą wierzchnią, a stabilny stan na powierzchni tytanu i stopu Ti6Al4V wynika z obecnością szybko tworzącej się, ochronnej, pasywnej warstewki tlenków, mocno związanej z osnową metalu podstawowego i uniemożliwiającej bezpośredni kontakt metalu z elektrolitem [1,2]. Wysoka odporność korozyjna warstw SiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ może być związana z częściową amorficzną strukturą warstw. Charakterystyczną cechą wytwarzania powłok metodami zol-żel jest możliwość „sterowania” krystalicznością bądź amorficznością warstw. Dla powłok krystalicznych istotną jest szczelność, ponieważ powłoki nieszczelne o niskiej grubości mogą powodować obniżenie się odporności korozyjnej w wyniku tworzenia się mikroogniw stężeniowych [7].

Na RYS.2 przedstawiono mikrostrukturę powierzchni badanych materiałów po badaniach korozyjnych.

Przeprowadzone obserwacje SEM po wykonanych badaniach korozyjnych w warunkach *in vitro*, w środowisku sztucznej śliny nie wykazały na powierzchniach tytanu i sto-

and dentistry the wide application of SiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ceramic coatings deposited by sol-gel method is in use.

While the biomaterials should be characterized by high bioassimilability, one of the key factors determining the possibility of application of dental implants made of certain materials is corrosion resistance in specific environment of oral cavity.

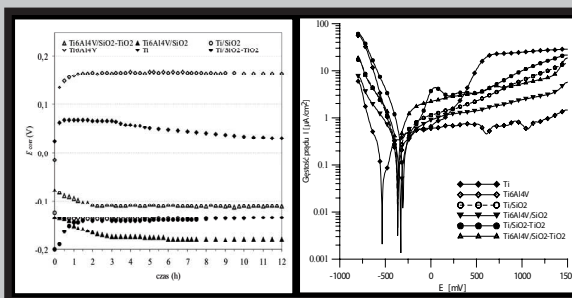
The corrosion resistance of titanium and Ti6Al4V alloy in addition to SiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ceramic coatings in *in vitro* environment are presented in this paper.

Material and methods

Commercially pure titanium (ASTM-grade 2) and Ti6Al4VELL alloy (ASTM-grade 5) with SiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ bioceramic sol-gel coatings were used. The corrosion susceptibility research were carried out by accelerated electrochemical studies with the use of potentiodynamic method in artificial saliva solution (pH 5.3 at 37°C, with Pt counter-electrode) under the control of automatic measuring equipment. Chemical composition of artificial saliva is presented in TABLE 1. The morphology and microstructure of materials' surface having conducted corrosion tests were studied using a scanning electron microscope (LEO 1430VP) with EDX-Roentec microanalyzer.

Results

The variation of corrosion potential E_{corr} (open circuit potential) in studied materials and characteristic potentiodynamic polarization curves in artificial saliva environment are presented in FIGURE 1.

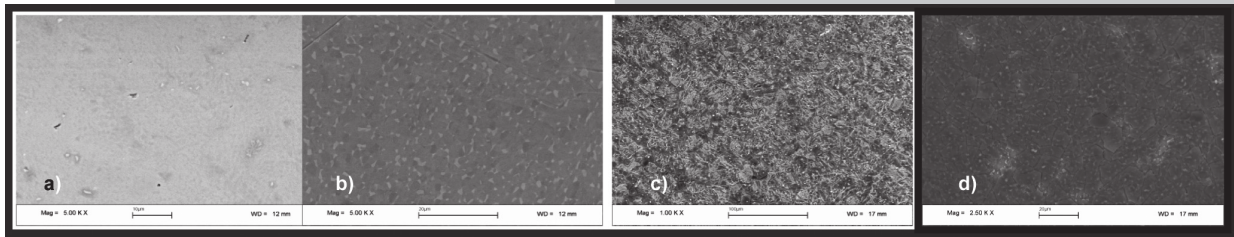


RYS.1. Zmiana potencjału korozji E_{corr} w czasie (a), reprezentatywne krzywe polaryzacji w środowisku sztucznej śliny (b).

FIG.1. The variation of corrosion potential E_{corr} in relation to time (a), potentiodynamic polarization curves in artificial saliva environment (b).

The variation of corrosion potential E_{corr} as well as potentiodynamic polarization curves signify high corrosion resistance of studied materials. Corrosion resistance of biomaterials depends on the surface layers while, surface stability of titanium and Ti6Al4V alloy is determined by the presence of dynamically forming, protective, passive coating of oxides closely related to the base alloy matrix preventing the direct contact between the metal and electrolyte [1,2]. High corrosion resistance of SiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ coatings may be connected to partial amorphous layer structure. The characteristic feature of the production of coatings with the use of sol-gel method is the possibility of “controlling” of crystallite and amorphous structure of the coatings. The tightness of crystallite coatings is crucial for the reason of the possibility of deterioration of tightness of the coatings of low thickness, which may lead to low resistance to corrosion produced by the creation of concentration micro-cells.

The microstructure of surface of the studied materials after corrosion tests are shown in FIGURE 2.



RYS.2. Mikrostruktura powierzchni materiałów po badaniach korozyjnych *in vitro*; (a) tytan, (b) stop Ti6Al4V, (c) warstwa SiO₂, (d) warstwa SiO₂-TiO₂.
FIG.2. Microstructure of materials surface after *in vitro* corrosion studies; (a) titanium, (b) Ti6Al4V alloy, (c) SiO₂ coating, (d) SiO₂-TiO₂ coating.

pu Ti6Al4V oraz na warstwach SiO₂ i SiO₂-TiO₂ znaczących zmian spowodowanych procesami korozji i oddziaływaniem sztucznej śliny.

Podsumowanie

Procesy wykorzystujące metodę zol-żel pozwalają otrzymywać powłoki SiO₂ i SiO₂-TiO₂ 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. Zastosowane bioceramiczne warstwy SiO₂ i SiO₂-TiO₂ na tytanie i stopie Ti6Al4V charakteryzują się wysoką odpornością korozyjną w specyficznym środowisku sztucznej śliny spełniając wymagania stawiane w implantacji stomatologicznej.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006-2009 jako projekt badawczy 3 T08C 054 30.

SEM analysis of the investigated materials having undergone *in vitro* corrosion studies in artificial saliva environment on the surface of titanium and Ti6Al4V alloy as well as SiO₂ and SiO₂-TiO₂ significant change caused by corrosion processes and the influence of artificial saliva were not observed.

Summary

The SiO₂ and SiO₂-TiO₂ coatings created with the use of sol-gel method can be characterized by the possibility of both mono- and multi-component also multilayer manufacturing, low thickness, high homogeneity of structure and mechanical and chemical stability. The SiO₂ and SiO₂-TiO₂ bioceramic coatings on titanium and Ti6Al4V alloy are characterized by high corrosion resistance in specific artificial saliva environment meeting the requirements of dental implants.

Acknowledgements

The scientific work was made possible owing to the 2006-2009 government financial resources as a research project 3 T08C 054 30.

Piśmiennictwo

- [1] Wierzchoń T., Czarnowska E., Krupa D.: Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych. Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.
- [2] Surowska B., Weroński A.: Struktura i właściwości biomateriałów. Wyd. PL, Lublin 1990.
- [3] Walczak M.: Badanie układu wielowarstwowego metal-ceramika-ceramika do zastosowań w protetyce stomatologicznej. Rozprawa doktorska, PL, Lublin 2005.
- [4] Surowska B., Bieniasz 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.

References

- [5] Matraszek H., Stoch A., Paluszkiwicz Cz., Brożek A., Długoń E.: Zastosowanie metody zol-żel w praktyce dentystycznej. Inżynieria Biomateriałów 23-25, 2002, s. 72-74.
- [6] Cai Z., Shafer T., Watanabe I., Nunn M., Okabe T.: Electrochemical characterization of cast titanium alloys. Biomaterials 24, 2003, 213-218.
- [7] Łaskawiec J., Michalik R.: Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach. Wyd. PŚI, Gliwice 2002.