

## **Wpływ powierzchniowej obróbki chemicznej tytanu na jego połączenie z ceramiką dentystyczną.**

### **Streszczenie**

Tytan ze względu na swoje korzystne właściwości, takie jak biogodność, brak działania toksycznego i alergizującego, odporność na korozję i niski ciężar właściwy jest szeroko stosowany w protetyce stomatologicznej oraz implantoprotetyce. Problemem jednak w zastosowaniu tytanu, jako materiału na podbudowy koron i mostów jest jego słabe połączenie z ceramiką dentystyczną. Jest ono o wiele słabsze niż w przypadku innych powszechnie stosowanych stopów metali. Aby wzmocnić adhezję ceramiki dentystycznej do metalu stosuje się obróbkę strumieniowo-ścierną, zwaną powszechnie piaskowaniem. Jednak efektem ubocznym piaskowania są wbite ziarna materiału ściernego, którym najczęściej jest ziarno korundowe. W piśmiennictwie zarówno krajowym, jak i zagranicznym brak jest badań, które jednoznacznie wyjaśniłyby, jaki jest wpływ wbitych ziaren na siłę połączenia tytanu z ceramiką i jak zmieni się wytrzymałość tego połączenia, jeśli ziarna zostaną usunięte z powierzchni tytanu. Aby usunąć ziarna, można zastosować obróbkę chemiczną powierzchni tytanu - wytrawianie.

### **Cel pracy**

Postanowiono zbadać, czy usunięcie z powierzchni tytanu ziaren korundowych wbitych w trakcie procesu piaskowania, potwierdzone badaniami mikroskopowymi doprowadzi do zmiany wytrzymałości układu tytan - ceramika. Postawiono, zatem następujący cel pracy:

Ocena wpływu usunięcia drogą powierzchniowej obróbki chemicznej wbitych cząstek korundu na wytrzymałość połączenia tytan-ceramika.

W tym celu postawiono następujące, szczegółowe cele pomocnicze:

1. Usunięcie wbitych ziaren korundu za pomocą obróbki chemicznej – dobór odpowiednich odczynników do wytrawiania powierzchni tytanu.
2. Ocena wpływu odczynników trawiących na stan powierzchni tytanu.
3. Analiza zmiany odporności korozyjnej tytanu po zastosowaniu odczynników trawiących.
4. Ocena wpływu obróbki chemicznej tytanu na wytrzymałość połączenia tytan-ceramika.
5. Ocena wpływu szoków termicznych z zastosowaniem termocykli na wytrzymałość połączenia tytanu z ceramiką dentystyczną.

## **Materiały i metody**

Materiałem badawczym były krążki komercyjnie czystego tytanu CpTi 1 firmy Dentaurum o średnicy 21 mm i grubości 5 mm. Krążki szlifowano kolejno papierami ściernymi SiC o gradacjach 220, 400, 600 i 800. Krążki wypłukane zostały wodą destylowaną i osuszone sprężonym powietrzem. Tak przygotowane próbki zostały poddane obróbce strumieniowo-ściernej ziarnami korundowymi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Zastosowano następujące parametry obróbki:

- wielkość ziarna 110  $\mu\text{m}$ ,
- ciśnienie robocze 4 bar,
- kąt padania strumienia 45°,
- odległość robocza 10 mm.

Każda próbka (z wyjątkiem próbek z grupy kontrolnej) poddana została trawieniu za pomocą określonego czynnika trawiącego. Próbki podzielono na 8 grup badanych:

- **Grupa kontrolna:** po piaskowaniu i oczyszczeniu, bez wytrawiania,
- **Grupa I:** roztwór wodny 30%  $\text{HNO}_3$  + 3% HF,
- **Grupa II:** 1 część objętościowa  $\text{HNO}_3$  + 2 części objętościowe HF + 3 części objętościowe gliceryny,
- **Grupa III:** 4% roztwór HF w  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,
- **Grupa IV:** 4% roztwór HF w  $\text{H}_2\text{O}$ ,

- **Grupa V:** mieszanina kwasów HCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w wodzie (kwasy stanowią 20% roztworu),
- **Grupa VI:** 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w wodzie,
- **Grupa VII:** 10% HCl w wodzie,
- **Grupa VIII:** 50% NaOH w wodzie.

Po trawieniu przystąpiono do przeprowadzenia badań mających na celu ocenę stanu powierzchni po zastosowanych obróbkach. Pierwszym etapem były badania wstępne, a więc obserwacja w skaningowym mikroskopie elektronowym oraz ocena profilu chropowatości. Kolejnym etapem były badania właściwe, a więc pomiar swobodnej energii powierzchniowej próbek, badania korozyjne oraz badania wytrzymałościowe (test ścinania) po napaleniu ceramiki dentystycznej, także z zastosowaniem termocykli.

Badanie szoków termicznych (termocykle) przeprowadzone zostało na połowie próbek przeznaczonych do testów wytrzymałościowych. Zastosowano 10000 cykli. Każdy cykl trwał 50 sekund i składał się z następujących etapów:

- **etap pierwszy:** zanurzenie próbki w kąpielu w zimnej wodzie o temperaturze + 5°C. Etap ten trwał 20 sekund.
- **etap drugi:** przeniesienie próbki pomiędzy wanną z zimną wodą a wanną z ciepłą wodą i osuszenie próbki. Etap ten trwał 5 sekund.
- **etap trzeci:** zanurzenie próbki w kąpielu w wannie z ciepłą wodą o temperaturze + 60°C. Etap ten trwał 20 sekund.
- **etap czwarty:** przeniesienie próbki z wanny z ciepłą wodą, aby powrócić do wanny z wodą zimną i rozpocząć kolejny cykl - etap ten trwał 5 sekund.

Po wykonaniu testów zerwania połączenia metodą ścinania, przełomy próbek poddano obserwacjom w elektronowym mikroskopie skaningowym - przeprowadzone zostały badania fraktograficzne oraz badania mikroskopowe jakości połączenia tytanu z ceramiką.

## **Wyniki badań**

Wyniki badań mikroskopowych wykazały, że próbki spośród grup I - IV po czasie trawienia wynoszącym 3 minuty, nie zawierały już wbitych ziaren korundowych. Potwierdza to obserwacja mikroskopowa w kontraście

materiałowym (BSE). Próbkę z pozostałych grup: V, VI, VII oraz VIII po 60 minutach trawienia, ciągle zawierały na swojej powierzchni wbite cząstki trójtlenku aluminium. Zastosowane w tych grupach (V-VIII) odczynniki są więc nieskuteczne i nie doprowadzają do usunięcia wbitych ziaren korundowych. Analizując wyniki profilometryczne można stwierdzić, że obróbka chemiczna nie zmieniła znacząco parametrów chropowatości, tylko w grupie III odnotowano niewielki spadek tych parametrów. Na tym etapie, do dalszych badań (właściwych) przeznaczone zostały próbki z grup: I, II oraz III.

Wyniki badań korozyjnych wykazały, że trawienie wpływa na właściwości korozyjne badanych próbek, w przypadku każdej z badanych grup następuje obniżenie potencjału korozyjnego. Nie dochodzi także do wzrostu szybkości korozji w przypadku próbek z grup I, II oraz III w odniesieniu do próbki z grupy kontrolnej. Wartości oporu polaryzacyjnego oraz charakterystyki potencjodynamiczne wskazują, że najlepszą odporność korozyjną wykazują próbki po trawieniu w mieszaninie 4% roztworu HF w H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (grupa III). Wykazywały one bardzo dobre spasywowanie powierzchni.

Wytrawianie nie zmieniło w znaczący sposób wartości swobodnej energii powierzchniowej, z wyjątkiem grupy III, w której doszło do niewielkiego jej spadku.

Wyniki badań wytrzymałościowych wykazały, że w grupach I, II oraz III doszło do znacznego pogorszenia wytrzymałości połączenia tytanu z ceramiką. W grupach poddanych termocyklom przed testami ścinania doszło do znacznego pogorszenia wytrzymałości połączenia tytanu z ceramiką zarówno w przypadku próbek z grup trawionych, jak i próbek z grupy kontrolnej.

Badania mikroskopowe połączenia tytan – ceramika wykazały, że w przypadku próbek ze wszystkich trzech grup trawionych, a także próbki z grupy kontrolnej, ceramika dobrze zapłynęła we wszystkie zagłębienia powierzchni tytanu. Brak jest pustych przestrzeni na granicy faz, które mogłyby wpływać na osłabienie wytrzymałości połączenia. Połączenie jest jednolite, nie wykazuje widocznych wad ani nieciągłości.

Badania fraktograficzne przeprowadzone po testach zerwania połączenia metodą ścinania, wykazały, że charakter przełomów powstałych po badaniach wytrzymałościowych jest zbliżony dla wszystkich próbek spośród grup trawionych. Można zaobserwować, że wiązanie jest zerwane na granicy tytanu

i ceramiki. Potwierdza to dane uzyskane w testach wytrzymałościowych, że połączenie tytanu z ceramiką dentystyczną po trawieniu wszystkimi spośród trzech zastosowanych odczynników jest słabe.

## **Wnioski**

W odniesieniu do celów założonych i zrealizowanych w trakcie przeprowadzonych badań, można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Nie wszystkie odczynniki stosowane do trawienia tytanu usuwają, w akceptowalnym czasie, ziarna korundu wbite w powierzchnię tytanu w trakcie obróbki strumieniowo-ściernej.
2. Do odczynników trawiących tytan, które usuwają wbite ziarna korundowe należą: roztwór wodny 30%  $\text{HNO}_3$  + 3% HF, roztwór składający się z 1 części objętościowej  $\text{HNO}_3$  + 2 części objętościowe HF + 3 części objętościowe gliceryny, 4% roztwór HF w  $\text{H}_2\text{O}_2$  oraz 4% roztwór HF w  $\text{H}_2\text{O}$ .
3. Wytrawianie powierzchni tytanu wymienionymi powyżej odczynnikami zmienia w pewnym zakresie topografię oraz strukturę powierzchni tytanu w odniesieniu do próbki kontrolnej.
4. Wytrawianie nie pogarsza odporności korozyjnej próbek tytanowych.
5. Obróbka chemiczna tytanu, doprowadzająca do usunięcia wbitych po piaskowaniu ziaren korundowych wpływa na wytrzymałość połączenia tytan-ceramika. W każdej spośród trzech trawionych grup następuje zmniejszenie wytrzymałości połączenia.
6. Zastosowanie szoków termicznych z wykorzystaniem termocykli wpływa na wytrzymałość połączenia tytanu z ceramiką dentystyczną. Zarówno w przypadku próbek z grup trawionych, jak i próbek z grupy kontrolnej dochodzi do osłabienia wytrzymałości połączenia tytan – ceramika po zastosowaniu termocykli.

## **Summary**

Titanium, due to its favourable properties such as biocompatibility, absence of toxic and allergenic reactions, resistance to corrosion and low specific gravity is widely used in dental prosthetics and implantology. The problem, however, with the use of titanium as foundation material for crowns and bridges is its poor bonding to dental ceramic. The bonding properties are much worse than in case of other commonly used metal alloys. To improve adhesion of dental ceramic to metal, air abrasion commonly referred to as sandblasting is used. The side effect of sandblasting, however, is the presence of embedded abrasive material grains, which most commonly are corundum (alumina) grains. In Polish and foreign literature there are no studies that would conclusively explain what effect the embedded particles have on the strength of titanium to ceramic bonding and, additionally, how the bond strength is affected if corundum grains are removed from titanium surface. The grains can be removed with chemical treatment of titanium surface - etching.

### **Aim of the study**

To evaluate whether the removal of corundum grains embedded into titanium surface as a result of sandblasting, confirmed by microscopic examinations, affects titanium-ceramic bond strength. Thus, the following aim of the study was established:

The effect of chemical surface treatment removal of embedded corundum particles on titanium-ceramic bond strength. To achieve the above mentioned aim, the supplementary, more detailed objectives were established:

- 1.** Removal of embedded corundum particles by means of chemical treatment-selection of suitable reagents for etching titanium surface.
- 2.** Effect of etching reagents on titanium surface
- 3.** Analysis of titanium resistance change to corrosion after using etching reagents.
- 4.** Effect of chemical treatment of titanium on titanium-ceramic bond strength.

5. Effect of thermal shocks with the use of thermal cycles on titanium-ceramic bond.

### **Material and methods**

The material for the study were commercially pure titanium CpTi 1 discs from Dentaurum with a diameter of 21 mm and thickness of 5 mm. The discs were ground with SiC abrasive paper of 220, 400, 600 and 800 gradations. The discs were rinsed with distilled water and dried with compressed air. The prepared samples were subjected to abrasive blasting with corundum grains ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

The following processing parameters were used:

- grain size of 110  $\mu\text{m}$ ,
- working pressure of 4 bar,
- stream incident angle 45°,
- working distance of 10 mm.

Each sample, except for control group, was subjected to etching with specific etching agent. The samples were divided into 8 study groups:

- **Control group:** sandblasted and cleaned, without etching,
- **Group I:** 30% aqueous solution of  $\text{HNO}_3$  + 3% HF,
- **Group II:** 1 part by volume of  $\text{HNO}_3$  + 2 parts by volume of HF + 3 parts by volume of glycerol,
- **Group III:** 4% solution of HF in  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,
- **Group IV:** 4% solution of HF in  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- **Group V:** mixture of acids, HCl +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in water (the acids constitute 20% of the solution),
- **Group VI:** 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in water,
- **Group VII:** 10% HCl in water,
- **Group VIII:** 50% NaOH in water.

After etching the samples, tests aimed at evaluation of surfaces after various treatments were performed. The first stage were the preliminary tests comprising observation in electron scanning microscope and evaluation of surface roughness. The next stage included the proper tests, which involved the measurement of surface energy of the samples, corrosion and durability tests

(shear bond strength test) following dental ceramic firing, also with the use of thermal cycling.

Thermal shock test (thermal cycling) was performed on half of the samples to be tested for durability. 10,000 cycles were used. Each cycle lasted 50 seconds and comprised the following phases:

- **phase one:** immersing the sample in cold water bath at + 5°C. The phase lasted 20 seconds.
- **phase two:** transferring the sample between cold and warm water baths and drying the sample. The phase lasted 5 seconds.
- **phase three:** immersing the sample in warm water bath at + 60°C. The phase lasted 20 seconds.
- **phase four:** transferring the sample from warm to cold water bath to initiate the next cycle - the phase lasted 5 seconds.

After performing the bond-breaking test by means of the shear bond strength test, the specimens surfaces were inspected under electron scanning microscope - fractographic evaluation and microscopic tests of the quality of titanium-ceramic bond were also performed.

## **Results**

The microscopic tests results showed that samples from groups I-IV after 3-minute etching time did not contain any embedded corundum grains. The finding was confirmed by microscopic observation in material contrast (BSE). Samples from the remaining groups V, VI, VII and VIII after 60-minute etching procedure still contained embedded particles of aluminum oxide on their surfaces. Reagents used in those groups (V-VIII) are therefore ineffective and do not help remove embedded corundum grains. Analyzing profilometric results it can be observed that chemical treatment did not affect roughness parameters significantly, only in group III a slight decrease in those parameters was noted. At this stage of the study, samples from groups I, II and III were subjected to further (proper) studies.

The corrosion test results proved that etching affects the corrosive properties of the studied samples. In case of every investigated group there is



a decrease in corrosion potential. There is also absence of increase in the corrosion rate in samples from groups I, II, III in relation to the control group. The values of polarization resistance and potentiodynamic characteristics indicate that the best corrosion resistance is demonstrated by samples after being etched in mixture of 4% HF solution in  $H_2O_2$  (group III). They exhibited excellent surface adhesion. Etching did not significantly affect the value of free surface energy, except for group III in which a slight decrease of this factor occurred. The bond strength tests showed that in groups I, II and III a significant deterioration in titanium-ceramic bond occurred. In groups that underwent thermal cycling prior to shear test, there was a substantial decrease in titanium-ceramic bond strength both in the etched and control groups.

The microscopic evaluation of titanium to ceramic bond demonstrated that in samples from all etched groups and in control group, ceramic expanded well into all cavities present on the titanium surface. There are no empty spaces at the interface that might weaken the bond strength. The bond is homogenous and does not present any signs of visible defects or discontinuity.

Fractographic evaluation performed after shear bond strength test showed that the characteristics of broken surfaces formed as a result of bond strength tests are approximately the same among all the etched groups. It can be observed that the bond is broken at titanium and ceramic interface. This confirms the data obtained in strength tests suggesting that titanium-ceramic bond subjected to etching with any of the three reagents used is weak.

## **Conclusions**

In terms of the aims that were put forward and achieved during the conducted studies, the following conclusions can be drawn:

1. Not all reagents used in titanium etching remove, in acceptable time, corundum grains embedded into titanium surface during sandblasting.
2. Titanium etching reagents that are capable of removing embedded corundum grains include: aqueous solution of 30%  $HNO_3$  + 3% HF, solution comprising 1 part by volume of  $HNO_3$  + 2 parts by volume of HF + 3 parts by volume of glycerol, 4% solution of HF in  $H_2O_2$  and 4% solution of HF in  $H_2O$ .

3. Etching titanium surface with the above mentioned reagents affects, to some extent, topography and structure of titanium surface in relation to the control sample.
4. Etching does not lower corrosion resistance of titanium samples.
5. Chemical titanium treatment, leading to removal of embedded sandblasted particles of corundum grains affects the titanium-ceramic bond strength. In all of the three etched groups the bond proves to be weaker.
6. Thermal shocks with the use of thermal cycling influence titanium-ceramic bond strength. Both in etched and control groups samples, the decrease in titanium-ceramic bond strength can be observed after thermal cycling.