



**Michał Wilk**

**Modyfikowanie powierzchni tytanu  
pod kątem połączenia z ceramiką  
dentystyczną.**

---

**Praca doktorska**

**Promotor: prof. dr hab. inż. Leszek Klimek**

**Promotor pomocniczy: dr hab. Beata Śmielak**

**Katedra Stomatologii Odtwórczej UM w Łodzi**

**Łódź 2021**

## Streszczenie

Tytan jest podstawowym materiałem we współczesnej stomatologii ze względu na doskonałą integrację tkankową. Jednak istnieją inne zalety tytanu, które można wykorzystać w stomatologii. Przykładem są warstwy tlenkowe użyte do poprawy połączenia tytanu z materiałami licującymi. Dotychczas podstawowym sposobem na wzmocnienie tego połączenia jest fizyczna obróbka powierzchni metalu, głównie w postaci piaskowania metalu. W niniejszej rozprawie, podjęto próbę stworzenia powłok anodowych na próbkach komercyjnie czystego tytanu jako metodę przygotowania powierzchni metalu, celem poprawy wytrzymałości połączenia tytan-ceramika.

Jako priorytet tej pracy wyznaczono następujące cele:

- Ocenę morfologii, składu i scharakteryzowanie powierzchni warstw tlenkowych.
- Określenie wpływu parametrów elektrolizy potencjostatycznej na charakter powstałych powłok.
- Dobór optymalnych parametrów anodowania dla uzyskania maksymalnej siły połączenia tytan-ceramika.

Jako materiał badawczy wykorzystano pręt tytanowy- komercyjnie czysty (CP - Commercial Pure, Grade II) o średnicy 20mm, który pocięto na próbki grubości 5mm. Skład chemiczny materiału wykonany metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej XRF za pomocą spektrometru ARL PERFORM'X firmy THERMO SCIENTIFIC przedstawiono w tabeli 1. Zanim przystąpiono do utleniania anodowego, powierzchnie próbek przeznaczone do badania szlifowano na mokro przy użyciu szlifierki obrotowej Metasinx z montowanymi papierami ściernymi z nasypem węgla krzemu-SiC o kolejnych granulacjach: 180, 360, 600, 800, 1200, 2400, 5000.

Próbki podzielono na cztery grupy utleniane w różnych kąpielach. Reakcje utleniania anodowego metodą potencjostatyczną przeprowadzono przy użyciu czterech elektrolitów:

**Grupa A** – 1 molowego kwasu fosforowego (V)

**Grupa B** – 1 molowego kwasu siarkowego (VI)

**Grupa C** – mieszaniny 1 molowej powyższych kwasów

**Grupa D** – 2%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  o pH = 13,1

Grupę odniesienia **0**, stanowiły polerowane próbki tytanu bez obróbki powierzchniowej. Dla mieszanin kwasów 1 – 3 grupę podzielono na trzy podgrupy w zależności od zastosowanego napięcia: 120V, 160V, 200V, dla mieszaniny nr 4 – na 5 podgrup próbek o napięciach 230, 270, 300, 350 i 400V. Parametry przeprowadzonych reakcji zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1 Parametry napięciowe w zależności od zastosowanego elektrolitu.

Elektrolit	GRUPA A 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			GRUPA B 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			GRUPA C mieszanina			GRUPA D 2% Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>					
Napięcie [V]	120	160	200	120	160	200	120	160	200	230	270	300	350	400	450

Przed procesem anodowania próbki odtłuszczano przez 5 min w kąpieli o składzie:

- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -60g/dm<sup>3</sup>,
- NaOH - 40g/dm<sup>3</sup>,
- Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - 30g/dm<sup>3</sup>,

następnie przemywano bieżącą wodą i bez trawienia anodowano.

Wykonano następujące badania:

1. Obserwacja topografii w skaningowym mikroskopie elektronowym SEM Hitachi S-3000N w kontraście SE oraz BSE.
2. Badanie profilometryczne metodą stykową za pomocą urządzenia Mitutoyo SJ-410 i dedykowanego oprogramowania.
3. Badanie swobodnej energii powierzchniowej metodą Owens'a-Wendt'a.
4. Analizę rozkładu pierwiastków od powierzchni w głąb materiału. Badania wykonano na spektrometrze optycznym ze wzbudzeniem jarzeniowy GDOES 750 firmy LECO. Miało ono na celu określenie zmian składu chemicznego w warstwie, a także określenie grubości poszczególnych warstw.
5. Dyfrakcji rentgenowskiej – w celu określenia składu fazowego warstwy anodowanej.
6. Obserwacja przekrojów połączenia tytan-warstwa tlenkowa.

Przeprowadzone badania wykazały, że możliwe jest uzyskanie tlenkowych warstw anodowanych na tytanie o grubości 0,25 – 7,10  $\mu\text{m}$ . W miarę wzrastania napięcia anodowania ich grubość rośnie. Jak wykazują dane literaturowe grubość warstw anodowanych na tytanie raczej nie zależy od czasu tylko od zastosowanego napięcia podczas procesu anodowania oraz elektrolitu. Podczas pierwszych kilkunastu sekund reakcji, ma miejsce intensywne nawarstwianie, po czym zauważalny jest spadek szybkości anodowania. Po około 1 minucie reakcja przechodzi w stan równowagi, która charakteryzuje się jednoczesnym nawarstwianiem i roztwarzaniem powłoki utleniania. Wynika z tego, że sterowanie ich grubością przy tak wysokich napięciach, powinno być realizowane poprzez dobór potencjału anodowania, nie przez wydłużanie czasu reakcji.

Występujące na dyfraktogramach refleksy od tytanu pochodzą z podłoża. Przy zastosowanej geometrii badań dyfrakcyjnych sygnał pochodzi z głębokości kilkunastu mikrometrów, a więc przy tak niewielkiej grubości warstw mamy refleksy zarówno z podłoża, jak i z warstwy. Badania spektrometryczne wykazały, że zawartość tytanu i tlenu w warstwie nie jest stała, świadczy to o tym, że powstała warstwa nie ma ściśle stechiometrycznego składu  $\text{TiO}_2$ , a raczej  $\text{TiO}_{2-x}$ . Oprócz tych dwóch pierwiastków zaobserwowano również obecność siarki i fosforu. Jego obecność wynika z przejścia tego pierwiastka z danego elektrolitu. Otrzymane warstwy mają budowę porowatą i jak wynika z otrzymanych obrazów mikroskopowych ich powierzchni i przekrojów dobierając odpowiednie napięcie anodowania można również sterować ich wielkością. Biorąc pod uwagę potencjalne zastosowanie tych warstw jako pośrednich przy napalaniu ceramiki (podobnie jak w protetycznych stopach kobaltowych czy niklowych), taka budowa wydaje się korzystna. Istotne jest tylko żeby warstwy nie były zbyt grube, a porowatość niezbyt wielka. W stopach kobaltowych i niklowych utleniane warstwy pośrednie mają grubości 0,5 do 1  $\mu\text{m}$ . Zbyt duże pory spowodują znaczne zmniejszenie spoiwości, a tym samym właściwości mechanicznych warstwy. Obecność por zapewni zapływanie ciekłej ceramiki podczas jej napalania i może ułatwić wzajemne rozpuszczanie się tlenków zawartych w ceramice i tlenku tytanu, co powinno spowodować poprawę jakości połączenia ceramiki licującej z podłożem tytanowym. Trudno jednak powiedzieć, jaki wpływ może mieć obecność fosforu w warstwie na późniejsze połączenie ceramiki licującej z podłożem tytanowym. zbyt gruba warstwa tlenku wpływa degradująco na połączenie z ceramiką. Dlatego do napalania ceramiki wybrano warstwy o grubości nie większej niż 1,00 $\mu\text{m}$ .

Jako materiał licujący wybrano ceramikę CeraMotion® Ti firmy Dentaaurum. Materiał napalono w piecu firmy Ivoclar Vivadent Programat P500/G2 stosując 3 warstwy: bonder, opaker, dentyna nie przekraczając zalecanych przez producenta 2mm grubości. Aby uzyskać powtarzalność kształtu i grubości lica, do nakładania pasty ceramicznej wykorzystano formę silikonową. Wytrzymałość połączenia przeanalizowano stosując dwa rodzaje badań:

- Testu ścinania Zwick/Roell Z005
- Badaniu szoków termicznych w 10000 termocyklach 5°C-55°C

Analiza statystyczna powyższych wykazała, że zastosowanie utleniania anodowego wpływa na zwiększenie naprężenia połączenia w stosunku do grupy kontrolnej próbek nie poddanych anodowaniu. Najwyższą wytrzymałość uzyskano w przypadku próbek grup **A** oraz **B**. W przypadku próbek niepoddanych szokom termicznym uzyskano średni wzrost naprężenia w stosunku do grupy kontrolnej od 6,54 MPa (Grupa **D**) do 9,75 MPa (Grupa **B**). Wśród próbek poddanych termocyklom od 3,66 MPa (Grupa **D**) do 6,2 MPa (Grupa **A**). Istnieje istotny statystyczny spadek wartości naprężenia wśród próbek poddanych szokom termicznym w stosunku do grupy bez termocykli. Badanie wskazuje, że poddanie próbek oksydacji anodowej wpływa na poprawę adhezji tytan-ceramika w stosunku do grupy kontrolnej próbek polerowanych.

Porównując wytrzymałość połączenia próbki poddanej polerowaniu z próbką poddana polerowaniu i utlenianiu obserwuje się ponad dwukrotny wzrost wytrzymałości połączenia dla próbek utlenianych w kwasach  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  oraz ich mieszaninie, i nieco mniej niż dwukrotny w 2%  $Na_2SiO_3$ . Należy się więc spodziewać, że utlenianie próbek po obróbce strumieniowo-ściernej da podobny efekt poprawy połączenia ceramiki z podbudową metalową. Jednak, aby jednoznacznie określić jaki będzie to wzrost konieczne są dalsze badania na próbkach piaskowanych, które następnie będą poddane oksydacji anodowej.

Wnioski:

1. Zastosowanie obróbki powierzchniowej tytanu w postaci anodowania poprawia wytrzymałość połączenia tytan – ceramika.
2. Szoki termiczne osłabiają połączenie tytan – ceramika,
3. Pękanie połączenia tytan – ceramika ma charakter mieszany, tzn. przebiega zarówno na granicy połączenia, jak również, aczkolwiek w niewielkim stopniu, przez tytan i ceramikę

## Abstract

Titanium is one of the most used metal in dentistry nowadays, due to its biocompatible properties. However, there are another beneficial aspect of material, which can be useful in medical applications. One of these are oxide layers used to enhance the adhesion strength between titanium and veneering materials. Nowadays, the most common way to improve the adhesion is sandblasting. In this publication, an attempt was made to produce specific oxide layers on commercially pure titanium as a method to improve the adhesion between titanium and ceramics.

The following goals have been set:

- Evaluation of the morphology, composition to characterize each layer.
- Determination the impact of various oxidation parameters.
- Selection of optimal oxidation parameters to improve adhesion.

As the research material cylindrical commercially pure titanium were used (CP-Commercial Pure, Grade II) diameter = 20mm, thickness = 5mm. The chemical composition was examined using fluorescent x-ray spectrometry XRF ARL PERFORM'X from THERMO SCIENTIFIC. The surfaces were wet grinded with Metasinex rotary grinder using 180, 360, 600, 800, 1200, 2400, 5000 SiC sandpapers. Samples were divided into four groups and underwent anodic oxidation in four different electrolytes:

**Group A** – 1M phosphoric acid (V)

**Group B** – 1M sulfuric acid (VI)

**Group C** – 1M mixture of the mentioned acids.

**Group D** – 2% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, pH = 13,1

Group **0** consisted of wet polished samples with no oxidation. Groups **A**, **B** and **C** were divided into three subgroups according to applied voltage: 120V, 160V, 200V. Group **D** was divided into five subgroups: 230V, 270V, 300V, 350V, 400V. Oxidation voltage for each electrolyte is shown in Table 1.

Table 1 Oxidation parameters for each electrolyte.

Electrolyte	Group A 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			Group B 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			Group C 1M acids mixture			Group D 2% Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>					
	120	160	200	120	160	200	120	160	200	230	270	300	350	400	450
Voltage [V]															

Prior to oxidation, the samples were defeated for 5 min in the mixture of:

- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -60g/dm<sup>3</sup>,
- NaOH - 40g/dm<sup>3</sup>,
- Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - 30g/dm<sup>3</sup>,

The samples were rinsed with purified water and anodized with no additional etching.

Following test were performed:

1. Microscope scanning (SEM) using Hitachi S-3000N in SE and BSE imaging, aimed at the determination of the morphology of the obtained layers.
2. Contact profilometry using Mitutoyo SJ-410 and dedicated software.
3. Surface Free Energy determined by Owens-Wendt method.
4. Analysis of the element distribution from the surface towards the inside of the materials. The tests were carried out on an optical spectrometer with fluorescent excitation GDOES 850 by LECO.
5. X-ray diffraction – for the determination of the phase composition of the anodized layer.
6. SEM evaluation of the titanium-ceramic cross-sections.

The tests have shown, it's possible to achieve 0,25 – 7,10 μm anodic layers on commercially pure titanium. The thickness of these layers increases with voltage. Literature data suggest that layer's thickness depend on voltage and electrolyte type rather than the anodization time. In the first several seconds of the reaction, extensive layer build - up takes place. After that the noticeable drop, in reaction activity can be observed. After 1 minute time, oxidation equilibrium is achieved- layer build up and dissolution are equal. One can draw conclusion the layer thickness control in high voltage environment should be achieved by the selection of the electric potential rather than by extending oxidation time.

The reflections from titanium present on the diffraction patterns originate in the base. With the applied diffraction tests' geometry, the signal comes from the depth of a dozen or so micrometers, and so, with such a small thickness of the layers, the reflections come from both the base and the layer. The spectrometric tests showed that the content of titanium and oxygen in the layer is not constant, which proves that the formed layer does not have a strictly stoichiometric composition TiO<sub>2</sub>, but rather TiO<sub>2-x</sub>. Beside those elements, also, the presence of Phosphorus and Sulphur were observed, which results from this element being transferred from the electrolyte. The obtained layers have a porous structure and as can be inferred from the obtained microscopic images, by selecting the appropriate anodizing voltage, one can also steer their size.

Considering the potential application of these layers as intermediate layers during the firing of ceramics such a structure seems advantageous. In cobalt and nickel alloys, the oxidized intermediate layers are 0,5 to 1  $\mu\text{m}$  thick. Too large pores cause a significant reduction of cohesion, and thus of the mechanical properties of the layer. The presence of pores will ensure the flow of the liquid ceramics during its firing and can facilitate the mutual dissolution of the oxides contained in the ceramics and the titanium oxide, which should cause an improvement of the bond quality of the facing ceramics and the titanium base. The literature data shows that too thick oxide layer can degrade titanium-ceramic adhesion due to occurrence of the layer cracks. According to this fact, ceramic firing was than performer on layers not thicker than 1,00 $\mu\text{m}$ .

CeraMotion<sup>®</sup> Ti from Dentaaurum was used as the facing material. 3-layers of ceramic material: bond, opaque, dentine, were fired using Ivoclar Vivadent Programat P500/G2 without exceeding 2mm layer suggested by the producer. In order to keep layer thickness, the same, made by hand silicone mold was used. Adhesion strength was determined by the following test:

- Shear testing: Zwick/Roell Z005
- 10000 thermal shock tests in 5°C-55°C

Statistical analysis revealed that anodic oxidation has a positive impact on titanium-ceramic adhesion comparing to group **O**. Highest bonding strength was achieved in groups **A** and **B**. Non-thermal shock tested samples achieved 6,54 MPa (Group **D**) to 9,75 MPa (Group **B**) bond strength. Thermal shock tested samples achieved 3,66 MPa (Group **D**) to 6,2 MPa (Group **A**). There is a statistically significant difference between thermal shock tested and non-thermal shock tested samples. When comparing polished samples to polished + anodized samples, there is more than two times bond strength increase when using  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  acids and 1M mixture. Little less than two times in 2%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . It is expected the anodic oxidation performed on previously sand-blasted samples will have even more positive effect on the adhesion, however more thorough examination is necessary to prove this statement.

#### Conclusions:

1. Anodic oxidation can improve titanium-ceramic bond strength.
2. Thermal shock test degrades the bond strength.
3. Bond cracking has a mixed nature. The cracks are visible both in the titanium-ceramic inter-layer as well as in the base metal and ceramic facing.