

STRUKTURA POWŁOK SiO_2 ORAZ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ WYTWARZANYCH METODĄ ŻOL-ŻEL

STRUCTURE OF SiO_2 AND $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ COATINGS PRODUCED BY SOL-GEL METHOD

W pracy przedstawiono rezultaty badań powłok przejściowych krzemionkowych i krzemionkowo – tytanowych na czystym technicznie tytanie oraz jego stopie Ti6Al4VELI. Powłoki SiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ były nanoszone na tytanowe podłoże metodą żol-żel. Do badania składu i morfologii warstwy ceramicznej użyto mikroskopii skaningowej i analizy chemicznej EDX. Na podstawie przeprowadzonych badań oraz analizy studiów literatury można stwierdzić, że powłoki żol-żel wykazują dobre połączenie z materiałem podłoża, są jednorodne chemicznie i charakteryzują się stosunkowo dużą chropowatością.

Słowa kluczowe: proces żol-żel, powłoki ceramiczne, tytan, morfologia powłok żol-żel

Results of a study of silica and silica-titania coatings for the creation of intermediate interfaces between commercially-pure Ti or titanium alloy Ti6Al4VELI are presented. Coatings of SiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ on base titanium were deposited using sol-gel method. Surface morphology and chemical compositions of the coatings were studied by using scanning electron microscopy with electron diffraction spectroscopy. It is found that: coatings obtained by the sol-gel method are compact, chemically homogeneous and relatively rough.

Keywords: sol-gel process, ceramic coatings, titanium, sol-gel surface morphology.

1. Wprowadzenie

Tytan i jego stopy są atrakcyjnymi biomateriałami stosowanymi w medycynie [1]. Jego korzystne właściwości takie jak: odporność na korozję, niski ciężar właściwy, dobre właściwości mechaniczne i biogodność sprawiają, że jest on powszechnie stosowany w protetyce dentystycznej [2]. Obecnie są to najpopularniejsze materiały do produkcji implantów, koron i mostów [2-4]. Na rys. 1 przedstawiono potencjalne wykorzystanie tytanowych materiałów.

W wykonawstwie laboratoryjnym metalowych konstrukcji protetycznych z metalu, powierzchnię metalu poddaje się piaskowaniu a następnie licuje się porcelaną. W wyniku tego, pomiędzy ceramiczną porcelaną a metalem, tworzy się warstwa pośrednia, która jest odpowiedzialna za przyczepność porcelany do metalowego podłoża. Jednakże czasami warstwa ta nie wytwarza się w sposób równomierny na całej powierzchni. Wówczas konstrukcja protetyczna posiada niewystarczającą wytrzymałość mechaniczną i porcelana ma wtedy skłonności do odpadania [5].

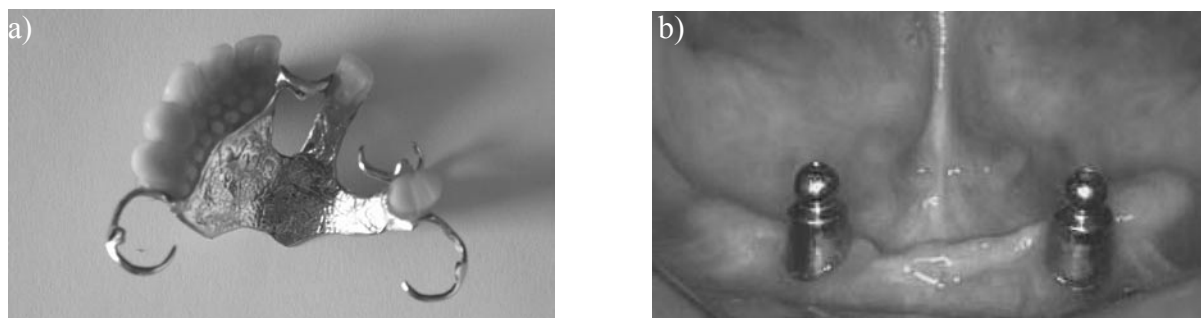
Jedną z metod używaną w medycynie do wytwarzania warstw pośrednich jest proces żol-żel. Warstwy żol-żel charakteryzują się niską grubością (dochodzącą do kilku μm), wysoką homogeniczno-

ścią oraz stabilnością chemiczną i mechaniczną [4-9]. Ponadto prowadzone badania przez autorów publikacji [8, 9] wskazują na dobre właściwości adhezyjne tych powłok do materiału podłoża jak i do porcelany dentystycznej. Prezentowana praca dotyczy badań mikrostruktury i morfologii powłok krzemionkowych i krzemionkowo – tytanowych na czystym technicznie tytanie oraz jego stopie, jako potencjalnych powłok zwiększających trwałość połączenia konstrukcji metal – porcelana.

2. Metodyka badań

Do badań jako materiał podłoża wykorzystano czysty technicznie tytan Ti (ASTM-grade 2) i jego stop Ti6Al4VELI (ASTM-grade 5). Materiały te były gorącowałowane, przy czym Ti był wyżarzany a Ti-6Al4VELI przesycany (obróbka cieplna T4). Próbkę miały postać prostopadłościennych płytek o wym. 20x10x0.5 mm.

Jako powłoki zastosowano dwa rodzaje zoli: SiO_2 oraz $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Powłoki nakładano metodą żol-żel. Żol krzemionkowy otrzymano przez hydrolizę czteroetoksylanu $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) z dodatkiem HCl jako katalizatora. TEOS rozcieńczano alkoholem etylowym a następnie dodawano wodę w proporcji H_2O :



Rys. 1. Zastosowanie dentystycznych materiałów tytanowych - zdjęcia: a) protezy, b) wszczepów implantów dentystycznych [10]

Fig. 1. Application of dental titanium materials – photographs: a) dental prosthetics, b) oral implants [10]

TEOS = 4 : 1. Końcowe stężenie krzemionki wynosiło 3 ÷ 5 % wagowych. Natomiast zol krzemionkowo – tytanowy otrzymano przez hydrolizę propoksylowej pochodnej $Ti(C_3H_7O)_4$ i TEOS z dodatkiem HCl jako katalizatora. Końcowe stężenie $TiO_2 + SiO_2$ wynosiło 7.63 % wagowych.

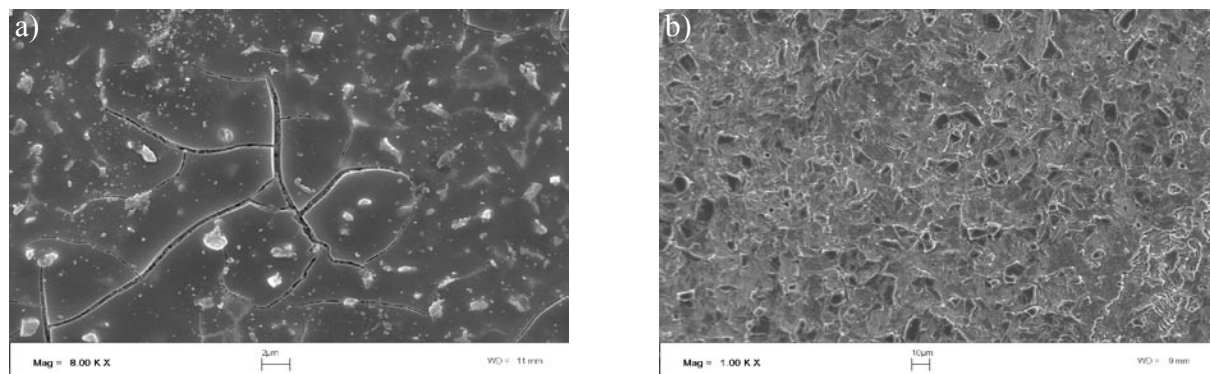
Próbki tytanu pokrywano techniką wynurzeniową ze stałą prędkością wynoszącą 3.3 mm/s, a grubość powłoki regulowano przez stosowanie wielokrotnego wynurzenia. Po nałożeniu filmu próbki suszono i wygrzewano w temp. ok. 600°C w atmosferze argonu. Obróbka cieplna usuwa wodę i zagęszcza powłokę,

zwiększając trwałość wiązania pomiędzy powłoką a podłożem.

Do badań powierzchni powłok wykorzystano mikroskop skaningowy LEO 1430VP z EDX – Roentec.

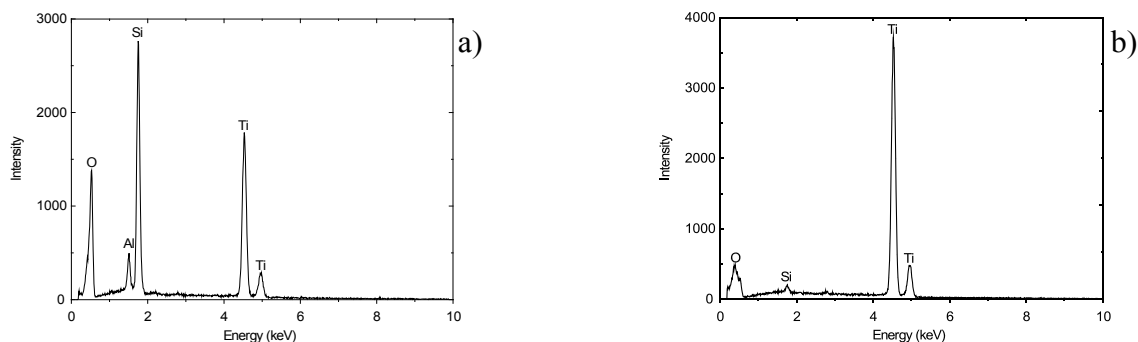
3. Rezultaty i dyskusja

Zdjęcia mikrostruktur powłok SiO_2 i SiO_2-TiO_2 przedstawiono na rys. 2. Powłoki te są zwarte, dobrze przylegają do podłoża i są jednorodnie chemicznie [11]. Na powierzchni powłoki SiO_2 widoczne są mikropęknięcia (Rys. 2a). Natomiast mikrostruktura



Rys. 2. Mikrostruktura powłok: a) SiO_2 , b) SiO_2-TiO_2 – zdjęcia SEM

Fig. 2. SEM microphotographs of surfaces of different coatings: (a) SiO_2 and (b) SiO_2-TiO_2

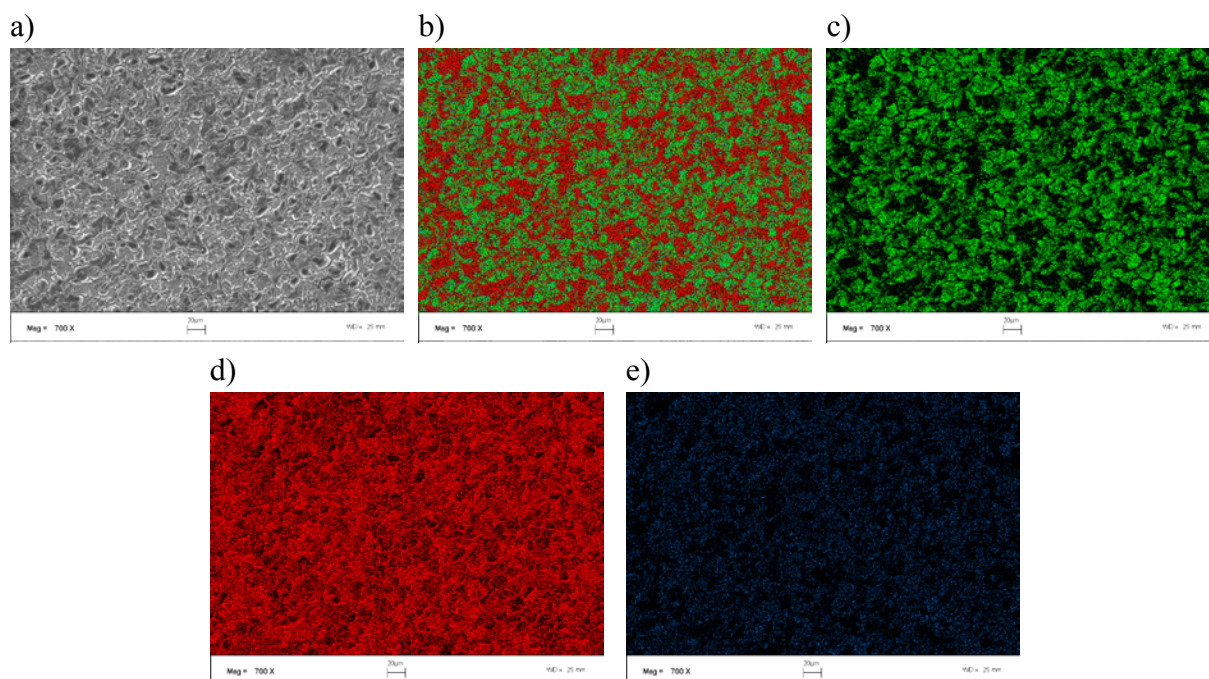


Rys. 3. Mikroanaliza EDX powłok: (a) SiO_2 oraz (b) SiO_2-TiO_2

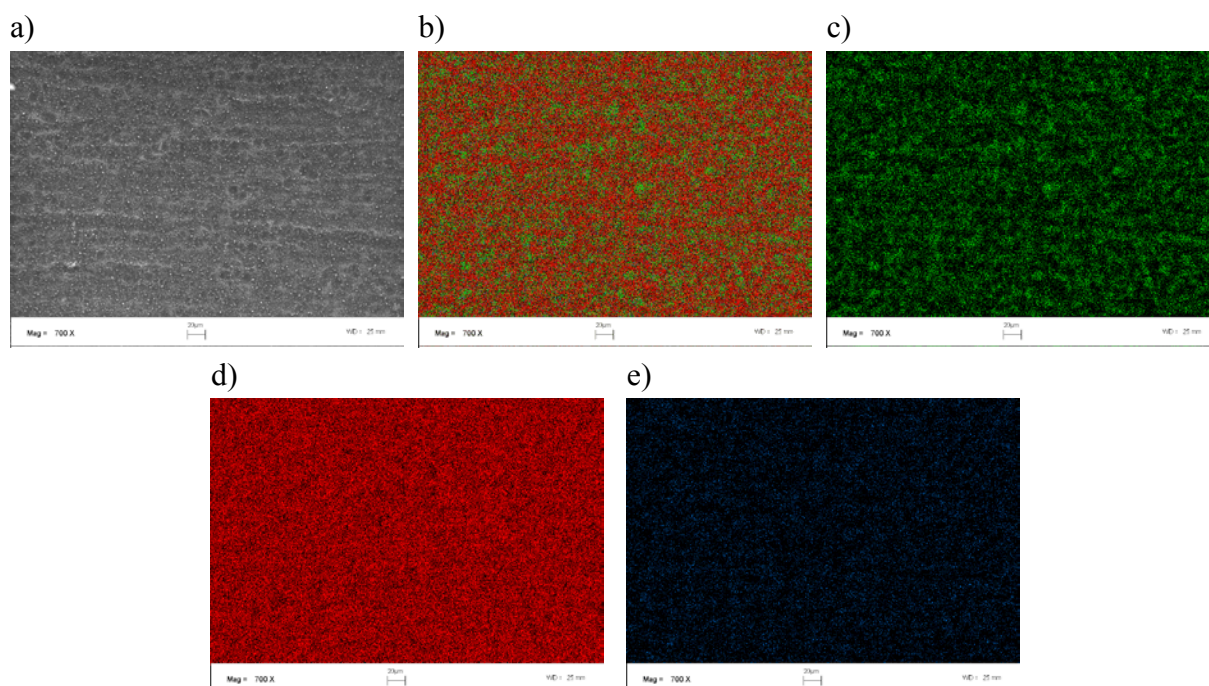
Fig. 3. EDX spectra of different coatings: (a) SiO_2 and (b) SiO_2-TiO_2

warstwy $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ składa się z mieszaniny cząstek SiO_2 otoczonej żelazem TiO_2 , co jest wynikiem suszenia i wygrzewania filmu powłoki. Grubość warstw zol-żel wynosiła ok. $3\ \mu\text{m}$. Parametr wielkości chropowatości R_a dla powłok SiO_2 wynosiła $0.63\ \mu\text{m}$, a dla powłok $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ $0.82\ \mu\text{m}$.

Występujące mikropęknięcia w powłoce SiO_2 są wynikiem obróbki cieplnej. Jednak pęknięcia te nie są głębokie i nie wpływają znacząco na obniżenie właściwości chemicznych i fizycznych, a nawet mogą powodować lepsze „zakotwiczenie” się porcelany podczas procesu napalania [8, 9].



Rys. 4. Analiza rozkładu pierwiastków w powłoce $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$: a) mikrostruktura b) Si, Ti, O, c) Si, d) Ti, e) O
 Fig. 4. Analysis distribution element in $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ coating: a) microstructure, b) Si, Ti, O, c) Si, d) Ti, e) O



Rys. 5. Analiza rozkładu pierwiastków w powłoce SiO_2 : a) mikrostruktura b) Si, Ti, O, c) Si, d) Ti, e) O
 Fig. 5. Analysis distribution element in SiO_2 coating: a) microstructure, b) Si, Ti, O, c) Si, d) Ti, e) O

Według E. Milella i in. [7] mikropęknięcia formują się w wyniku kurczenia się powłoki podczas wygrzewania i wówczas mogą się one rozrastać i łączyć ze sobą tworząc większe obszary.

C. Guillén [12] proponuje aby w przypadku grubszych powłok zol-żel, nakładać cieńsze warstwy w kilku wynurzeniach próbki z zolu, a następnie wygrzewać całość kompozytu metal – powłoka. Wówczas mechaniczne naciski nagromadzone podczas produkcji całej powłoki nie kumulują się tak jak w przypadku wygrzewania każdej z warstw osobno.

Mikroanalizę składu chemicznego warstw SiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ przedstawiono na rys. 3. Analiza EDX ujawnia obecność Si i/lub Ti w warstwach. W przypadku powłoki SiO_2 (rys. 3a) występuje zwiększona zawartość Si i O, podczas gdy w powłoce $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ obok Si i O zauważalna jest znacznie większa zawartość Ti. Takie zachowanie potwierdzają badania prowadzone przez E. Milella i in. [7]. Badania prowadzone przez E. Milella i in. [7] warstw hydroksyapatytu TiO_2 nie ujawniają obecności faz amorficznych. Można to argumentować tym, że początkowy amorficzny żel dwutlenku tytanu podczas obróbki cieplnej krystalizuje do „anatazu”.

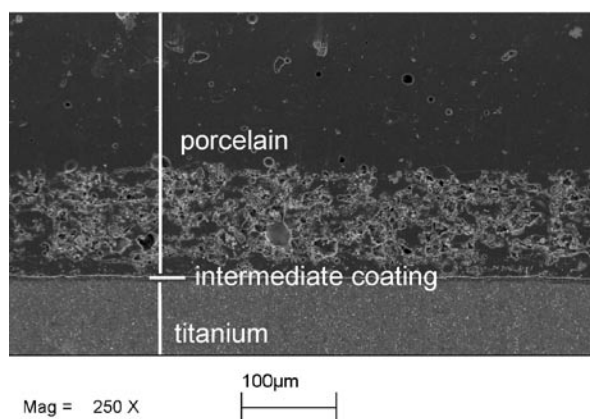
Dla powłok SiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ przeprowadzono analizę rozkładu podstawowych pierwiastków: Si, Ti i O (rys. 4 i 5). Badania „mappingu” wykazały jednorodność chemiczną obu powłok oraz równomierny rozkład badanych pierwiastków. Równomierny rozkład pierwiastków tworzących powłoki prognozuje

równomierne właściwość warstw zol-żel w całym obszarze.

Powadzone przez autorów [8, 9, 13] badania zużycia powłok zol-żel wskazują na dobre właściwości adhezyjne. Rezultaty tych badań i wnikliwe studia literaturowe w zakresie tematu stwarzają podstawy do wytworzenia trwałego złącza: porcelana – warstwa pośrednia zol-żel – metal, za pośrednictwem silnego wiązania chemicznego. Dokonano nałożenia na powłokę pośrednią zol-żel niskotopliwej porcelany dentystycznej Triceram (firmy Dentaaurum) (rys. 6). Wstępna analiza takiego układu wielowarstwowego wskazuje na dobre przyleganie porcelany do materiału podłoża, dzięki zastosowaniu warstwy pośredniej.

4. Podsumowanie i wnioski

Metody wykorzystujące proces zol-żel, pozwalają otrzymywać powłoki o korzystnych właściwościach fizycznych i chemicznych o szerokim wachlarzu zastosowań w medycynie. Warstwy SiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ charakteryzują się niską grubością i wysoką strukturalną homogenicznością. Dane literaturowe oraz wstępne badania prowadzone przez autorów stwarzają podstawy do stwierdzenia, że badane warstwy pośrednie zol-żel mogą dostarczyć trwałego połączenia pomiędzy porcelaną a tytanem. Wytworzenie silnego wiązania chemicznego przy zastosowaniu tych powłok może być przydatne w protetyce stomatologicznej.



Rys. 6. Mikrostruktura porcelany dentystycznej z warstwą pośrednią na podłożu tytanowym – SEM [9]

Fig. 6. Microstructure of dental porcelain with intermediate layers on titanium base – SEM [9]

5. Literatura

- [1] Nguyen H.Q., Deporter D.A., Pilliar R.M., Valiquette N., Yakubovich R.: *The effect of sol-gel-formed calcium phosphate coatings on bone ingrowth and osteoconductivity of porous-surfaced Ti alloy implants*, Biomaterials 25, 865-876, 2004.
- [2] Yokoyama K., Ichikawa T., Murakami H., Miyamoto Y., Asaoka K.: *Fracture mechanisms of retrieved titanium screw thread in dental implant*, Biomaterials 23, 2459-2465, 2002.
- [3] Niinomi M.: *Mechanical properties of biomedical titanium alloys*, Materials Science and Engineering A234, 231-236, 1998.
- [4] Breme J., Zhou Y., Groh L.: *Development of titanium alloy suitable for an optimized coating with hydroxyapatite*, Biomaterials 16, 239-244, 1995.
- [5] Metikos-Hukovic M., Tkalcec E., Kwokal A., Piljac J.: *An in vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol-gel derived hydroxyapatite coatings*. Surface Coatings. Technology 165, 40-50, 2003.
- [6] Matraszek H., Stoch A., Paluszkiewicz Cz., Brożek A., Długoń E.: *Zastosowanie metody zol-żel w praktyce dentystycznej*, Inżynieria Biomateriałów, 23-25, 72-74, 2002.
- [7] Milella E., Cosentino F., Licciulli A., Massaro C.: *Preparation and characterisation of titania/hydroxyapatite composite coatings obtained by sol-gel process*, Biomaterials 22, 1425-1431, 2001.
- [8] Surowska B., Walczak M., Bieniaś J.: *Application of the sol-gel coatings in dental prosthetics*, 12th International Scientific Conference, Achievements in Mechanical & Materials Engineering – AMME'2003, Gliwice – Zakopane 7–10 December, 871-874, 2003.
- [9] Surowska B., Walczak M., Bieniaś J.: *The ceramic SiO₂ and SiO₂-TiO₂ coatings on biomedical Ti6Al4VELI titanium alloy*, Inżynieria Materiałowa – artykuł przyjęty do druku.
- [10] <http://www.oral-implant.com/implants-examples.htm> 25.02.2004
- [11] Stoch A., Paluszkiewicz C., Gibała T., Bolek A.: *FTIR study of silica sol-gel deposited films on anodically oxidized aluminium*, Journal Molecular Structure. 293, 287-290, 1993.
- [12] Guillén C., Martínez M. A., San Vicente G., Morales A., Herrero J.: *Leveling effect of sol-gel SiO₂ coatings onto metallic foil substrates*, Surface and Coating Technology 138, 205-210, 2001.
- [13] Zhang W., Liu W., Wang Ch.: *Tribological behavior of sol-gel TiO₂ films on glass*, Wear 253, 377- 384, 2002.

*Pracę wykonano w ramach projektu badawczego nr 4T08A04523 finansowanego przez
Komitet Badań Naukowych w latach 2002/2005.*

Mgr inż. Mariusz WALCZAK

Mgr inż. Jarosław BIENIAŚ

Katedra Inżynierii Materiałowej

Wydział Mechaniczny

Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

tel. +48 (81) 5381211

fax +48 (81) 5381214

e-mail: m.walczak@pollub.pl

e-mail: j.bienias@pollub.pl
