

Number 85 Numer 85 Volume XII Rok XII

MARCH 2009 MARZEC 2009

ISSN 1429-7248

PUBLISHER: WYDAWCA:

Polish Society for Biomaterials in Cracow Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów w Krakowie

EDITORIAL COMMITTEE: KOMITET **REDAKCYJNY:**

Editor-in-Chief Redaktor naczelny Jan Chłopek

•

Editor Redaktor Elżbieta Pamuła

Secretary of editorial Sekretarz redakcji Design Projekt Katarzyna Trała Augustyn Powroźnik

ADDRESS OF EDITORIAL OFFICE: ADRES REDAKCJI:

AGH-UST 30/A3, Mickiewicz Av. 30-059 Cracow, Poland • Akademia Górniczo-Hutnicza al. Mickiewicza 30/A-3 30-059 Kraków

Issue: 200 copies Nakład: 200 egz.

Scientific Publishing House AKAPIT Wydawnictwo Naukowe AKAPIT e-mail: wn@akapit.krakow.pl



BI MATERIALS

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD MIĘDZYNARODOWY KOMITET REDAKCYJNY

Iulian Antoniac UNIVERSITY POLITEHNICA OF BUCHAREST, ROMANIA Lucie Bacakova ACADEMY OF SCIENCE OF THE CZECH REPUBLIC, PRAGUE, CZECH REPUBLIC Romuald Będziński POLITECHNIKA WROCŁAWSKA / WROCŁAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Marta Błażewicz AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW / AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW Stanisław Błażewicz AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW / AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW Maria Borczuch-Łączka AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW / AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW Tadeusz Cieślik ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY / MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA Jan Ryszard Dąbrowski POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA / BIAŁYSTOK TECHNICAL UNIVERSITY Andrzej Górecki WARSZAWSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY / MEDICAL UNIVERSITY OF WARSAW Robert Hurt BROWN UNIVERSITY, PROVIDENCE, USA James Kirkpatrick JOHANNES GUTENBERG UNIVERSITY, MAINZ, GERMANY Wojciech Maria Kuś WARSZAWSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY / MEDICAL UNIVERSITY OF WARSAW Małgorzata Lewandowska-Szumieł Warszawski Uniwersytet Medyczny / Medical University of Warsaw Jan Marciniak POLITECHNIKA ŚLĄSKA / SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Sergey Mikhalovsky UNIVERSITY OF BRIGHTON, GREAT BRITAIN Stanisław Mitura POLITECHNIKA ŁÓDZKA / TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ **Roman Pampuch** AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW / AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW Stanisław Pielka AKADEMIA MEDYCZNA WE WROCŁAWIU / WROCŁAW MEDICAL UNIVERSITY Jacek Składzień UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI, COLLEGIUM MEDICUM, KRAKÓW / JAGIELLONIAN UNIVERSITY, COLLEGIUM MEDICUM, CRACOW Andrei V. Stanishevsky UNIVERSITY OF ALABAMA AT BIRMINGHAM, USA Anna Slósarczyk AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW / AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW Tadeusz Trzaska AKADEMIA WYCHOWANIA FIZYCZNEGO, POZNAŃ / UNIVERSITY SCHOOL OF PHYSICAL EDUCATION, POZNAŃ **Dimitris** Tsipas ARISTOTLE UNIVERSITY OF THESSALONIKI, GREECE

ENGINEERING OF

Wskazówki dla autorów

....

1. Prace do opublikowania w kwartalniku "Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" przyjmowane będą wyłącznie z tłumaczeniem na język angielski. Obcokrajowców obowiązuje tylko język angielski.

2. Wszystkie nadsyłane artykuły są recenzowane*.

(*Prace nierecenzowane, w tym materiały konferencyjne, będą drukowane w numerach specjalnych pod koniec roku kalendarzowego.)

3. Materiały do druku prosimy przysyłać na adres redakcji na płytach CD wraz z jednym egzemplarzem kontrolnego wydruku i kompletem rysunków i zdjęć lub na adres e-mail: kabe@agh.edu.pl

4. Struktura artykułu:

• TYTUŁ • Autorzy • Streszczenie (100-200 słów) • Słowa kluczowe • Wprowadzenie • Materiały i metody • Wyniki i dyskusja • Wnioski • Podziękowania • Piśmiennictwo

5. Materiały ilustracyjne powinny znajdować się poza tekstem w oddzielnych plikach. Rozdzielczość rysunków min. 300 dpi. Wszystkie rysunki i wykresy powinny być czarnobiałe lub w odcieniach szarości i ponumerowane cyframi arabskimi. W tekście należy umieścić odnośniki do rysunków i tabel. W tabelach i na wykresach należy umieścić opisy polskie i angielskie. W dodatkowym dokumencie należy zamieścić spis tabel i rysunków (po polsku i angielsku).

 Na końcu artykułu należy podać wykaz piśmiennictwa w kolejności cytowania w tekście i kolejno ponumerowany.

 Redakcja zastrzega sobie prawo wprowadzenia do opracowań autorskich zmian terminologicznych, poprawek redakcyjnych, stylistycznych, w celu dostosowania artykułu do norm przyjętych w naszym czasopiśmie. Zmiany i uzupełnienia merytoryczne będą dokonywane w uzgodnieniu z autorem.
 Opinia lub uwagi recenzenta będą przekazywane Autorowi do ustosunkowania się. Nie dostarczenie poprawionego artykułu w terminie oznacza rezygnację Autora z publikacji pracy w naszym czasopiśmie.

9. Za publikację artykułów redakcja nie płaci honorarium autorskiego.

10. Adres redakcji:

Czasopismo

"Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki al. Mickiewicza 30/A-3, 30-059 Kraków

tel. (48 12) 617 25 03, 617 22 38 tel./fax: (48 12) 617 45 41 e-mail: chlopek@agh.edu.pl, kabe@agh.edu.pl www.biomat.krakow.pl

Warunki prenumeraty

Zamówienie na prenumeratę prosimy przesyłać na adres: apowroz@agh.edu.pl, tel/fax: (48 12) 617 45 41 Konto:

Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów 30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30/A-3 Bank Śląski S.A. O/Kraków, nr rachunku 63 1050 1445 1000 0012 0085 6001 Opłaty: Cena 1 numeru wynosi 20 PLN

Instructions for authors

1. Papers for publication in quarterly magazine "Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" should be written in English.

2. All articles are reviewed*.

(* Non-reviewed articles, including conference materials, will be printed in special issues at the end of the year.)

3. Manuscripts should be submitted to Editor's Office on CD with a printout, drawings and photos or by e-mail to kabe@agh.edu.pl

4. A manuscript should be organized in the following order:

TITLE • Authors and affiliations • Abstract (100-200 words)

Keywords (4-6) • Introduction • Materials and methods • Results and Discussions • Conclusions • Acknowledgements • References

5. Authors' full names and affiliations with postal addresses should be given. If authors have different affiliations use superscripts 1,2...

6. All illustrations, figures, tables, graphs etc. preferably in black and white or grey scale should be presented in separate electronic files (format .jpg, .gif., .tiff, .bmp) and not incorporated into the Word document. High-resolution figures are required for publication, at least 300 dpi. All figures must be numbered in the order in which they appear in the paper and captioned below. They should be referenced in the text. The captions of all figures should be submitted on a separate sheet.

7. References should be listed at the end of the article. Number the references consecutively in the order in which they are first mentioned in the text.

8. Opinion or notes of reviewers will be transferred to the author. If the corrected article will not be supplied on time, it means that the author has resigned from publication of work in our magazine.

9. Editorial does not pay author honorarium for publication of article.

10. Papers will not be considered for publication until all the requirements will be fulfilled.

11. Manuscripts should be submitted for publication to:

Journal "Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" AGH University of Science and Technology Faculty of Materials Science and Ceramics 30/A-3, Mickiewicz Av., 30-059 Cracow, Poland

tel. (48 12) 617 25 03, 617 22 38 tel./fax: (48 12) 617 45 41 e-mail: chlopek@agh.edu.pl, kabe@agh.edu.pl www.biomat.krakow.pl

Subscription terms

Subscription rates: Cost of one number: 20 PLN Payment should be made to: Polish Society for Biomaterials 30/A3, Mickiewicz Av. 30-059 Cracow, Poland Bank Slaski S.A. O/Krakow account no. 63 1050 1445 1000 0012 0085 6001

ENGINEERING OF BI MATERIALS

SPIS TREŚCI

CONTENTS

MECHANICAL PROPERTIES OF a-C:H/TI LAYERS ON PROSTHODONTIC CoCr AND NICr ALLOYS W. Szymański, D. Batory, M. Cłapa, L. Klimek	2	MECHANICAL PROPERTIES OF a-C:H/TI LAYERS ON PROSTHODONTIC CoCr AND NICR ALLOYS W. Szymański, D. Batory, M. Cłapa, L. Klimek	2
THE INFLUENCE OF OXYGEN PLASMA ON SURFACE FUNCTIONALITIES OF CELLULOSE FIBRES M. Průšová, J. Wiener	5	THE INFLUENCE OF OXYGEN PLASMA ON SURFACE FUNCTIONALITIES OF CELLULOSE FIBRES M. Průšová, J. Wiener	5
BACTERICIDAL AND HYDROPHILIC PLASMA DEPOSITED THIN TIO ₂ FILMS ON GLASS SUBSTRATE A. Sobczyk-Guzenda, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, J. Kowalski, W. Jakubowski, T. Halamus	8	BACTERICIDAL AND HYDROPHILIC PLASMA DEPOSITED THIN TIO ₂ FILMS ON GLASS SUBSTRATE A. Sobczyk-Guzenda, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman J. Kowalski, W. Jakubowski, T. Halamus	8 1,
BADANIA SEM, EDS ORAZ DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ MATERIAŁU MINERAL TRIOXIDE AGGREGATE W SYMULOWANYCH WARUNKACH KLINICZNYCH 1 A. Palatyńska-Ulatowska, L. Klimek	13	SEM, EDS AND X-RAY DIFFRACTION INVESTIGATION OF MINERAL TRIOXIDE AGGREGATE PROPERTIES IN SIMULATED CLINICAL CONDITIONS A. Palatyńska-Ulatowska, L. Klimek	13
WPŁYW PRZYGOTOWANIA POWIERZCHNI ZĘBINY KANAŁOWEJ NA JEJ ADHEZJĘ DO MATERIAŁU HERCULITE 1 A. Skórska-Jasak, G. Sokołowski, L. Klimek, H. Pawlicka	19	THE INFLUENCE OF THE PREPARATION OF THE RADICULAR DENTINE SURFACE ON ITS ADHESION TO HERCULITE MATERIAL A. Skórska-Jasak, G. Sokołowski, L. Klimek, H. Pawlicka	ง 19
WARSTWY HYDROKSYAPATYTU NA ZMODYFIKOWANEJ WARSTWĄ WĘGLOWĄ POWIERZCHNI AISI 316L 2 A. Niedzielska, W. Mróz, J. Gawroński, A. Puchalska, B. Pietrzyk, A. Zydorczyk, H. Szymanowski	23	HYDROXYAPATITE COATINGS ON THE CARBON REINFORCED SURFACE OF AISI 316L A. Niedzielska, W. Mróz, J. Gawroński, A. Puchalska, B. Pietrzyk, A. Zydorczyk, H. Szymanowski	23

•



1

STRESZCZANE W APPLIED MECHANICS REVIEWS ABSTRACTED IN APPLIED MECHANICS REVIEWS

WYDANIE DOFINANSOWANE PRZEZ MINISTRA NAUKI I SZKOLNICTWA WYŻSZEGO **E**DITION FINANCED BY THE MINISTER OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION

MECHANICAL PROPERTIES OF a-C:H/Ti LAYERS ON PROSTHODONTIC CoCr AND NiCr ALLOYS

W. SZYMAŃSKI¹, D. BATORY^{2*}, M. CŁAPA², L. KLIMEK³

¹ Division of Material Investigation, Institute of Materials Science and Engineering, Technical University of Lodz,
90-924 Lodz, 1/15 Stefanowskiego St.
² Division of Biomedical Engineering, Institute of Materials Science and Engineering, Technical University of Lodz,
90-924 Lodz, 1/15 Stefanowskiego St.
³ Division of Biophysics, Department of Basic and Pre-Clinical Science, Medical University of Lodz, 90-647 Lodz, 1 Haller Sq.
* E-Mail: Damian.Batory@p.Lodz.pl

Abstract

Co-Cr and Ni-Cr alloys are widely used in dental implants production. However, there is a risk connected with application of this kind of materials like allergy and methalosis caused by Cr, Ni ions, very dangerous for patients' health and life. Moreover metal ions released into human body can affect inflammation of the surrounding tissue. Biomaterials' surface treatment by the deposition of diamond-like carbon films can noticeably improve the corrosion and mechanical features. Widely discussed in world's literature problems with adhesion of DLC layers can be solved by the deposition of gradient a-C:H/Ti layer. Due to that, it is possible to manufacture thick and well adherent carbon layer on the implant's surface which will constitute a very good protection against wear and corrosion. Our goal was to evaluate the mechanical properties of a-C:H/Ti layers deposited on CoCr and NiCr alloys in hybrid deposition system RF PACVD/MS and to find the influence of layer thickness on the selected properties. As the result of the investigation it was noticed that deposition of a-C:H/Ti layer improves the mechanical properties of CoCr and NiCr alloys. High hardness and good adhesion of gradient carbon layers makes them a very perspective material for this kind of applications.

Keywords: carbon layer, corrosion, wear resistance, dental implant, gradient, methalosis

[Engineering of Biomaterials, 85 (2009), 2-5]

Introduction

Metals and their alloys are commonly applied in dentistry. They are used both in prosthodontics and in orthodontics. All the elements of orthodontic braces, such as brackets, archwires, bands, springs, are made of metals. Elements of fixed and removable dentures (cast metal partial dentures, acrylic partial and full denture clasps, splints, bridges, crowns, endodontic posts, etc.) are made of these alloys. Such a common application of metals and their alloys results from the lack of any alternative material that would have better or comparable properties (especially resistance and durability). Metals possess appropriate stiffness, elasticity and can be easily formed by means of different methods.

Corrosion is the main reason of deterioration of essential properties in a metal or non-metal material. These phenomena occur due to the presence of high amount of chloride ions, proteins and enzymes, pellicule and acidic bacteria metabolites. Moreover the final effect of the metal corrosion processes are metal ions released during corrosion process that penetrate into the surrounding tissues, as well as galvanic currents. All factors contribute to the fact that no available basic metal alloy can resist biological corrosion. Cobalt chromium alloys do not exhibit sufficient corrosion resistance in the oral cavity [1]. However, they are still applied in dentistry because of a reasonable price alternative for expensive noble metal alloys. In order to improve their corrosion resistance, they are subjected to a variety of surface modifications that enhance biological tolerance and corrosion resistance of these alloys. Among many different modification methods including synthesis of thin films on the surface, carbon layers deposition is one of the most promising methods of medical implants protection against corrosion [2,3]. Carbon, as an element, possesses an outstanding corrosion resistance and good biocompatibility. These properties depend mostly on the respective amount for an allotropic form of carbon, diamond or graphite structure. Modification of metal elements surfaces with carbon layers should guarantee their enhanced corrosion and mechanical properties [4,5].

Materials and methods

Co-Cr and Ni-Cr alloys cast cylindrical samples, 15 mm in diameter and 10 mm in height, were used. Specimens were subjected to grinding followed by polishing with use of 3 μ m diamond suspension. The chemical composition of the alloys is presented in TABLE 1 and 2.

TABLE 1. Chemical composition of NiCr alloy.

Contents of the elements – mass [%]							
Cr	Мо	Fe	Mn	W	Nb	Ni	
23.89	9.36	1.08	0.89	0.62	0.09	rest	

TABLE 2. Chemical composition of CoCr alloy.

Contents of the elements – mass [%]							
Cr	Cr Mo Fe Mn Ni W Co						
29.63	4.81	0.97	0.89	0.05	0.43	rest	

For a-C:H/Ti layers synthesis in presented investigation a new RF PACVD/MS deposition system was used. The idea of this technology is the connection of radio frequency plasma assisted chemical vapour deposition method with magnetron sputtering system in one reaction chamber. In this method 200 nm thick gradient Ti-C interlayer is employed to improve the adhesion and to minimise the internal stress of thick carbon layer deposited subsequently on the top. More precise description of presented technology can be found in works [6,7]. Very good corrosion properties obtained for REX 734 steel covered with a-C:H/Ti layers [8], seems to be a very attractive solution for this kind of application. Before the deposition process, samples were ultrasonically cleaned in acetone. Reaction chamber was pumped away to a pressure of 2×10⁻³ Pa. Deposition process was preceded by 10 min etching in Ar plasma with self bias -720 V. Flow of reaction gases during the deposition process were in the range of 9-12% for argon and 0-30% for methane. Carbon layer on the top was deposited with self bias -600 V. Thicknesses of a-C:H/Ti gradient layers were 0.7 and 1.2 µm.

The aim of this work was to investigate the mechanical properties of a-C:H/Ti layers deposited onto Co-Cr and Ni-Cr alloys and to find the influence of coating thickness on these parameters.

Surface morphology examinations were conducted with the use of HITACHI S-3000N scanning electron microscope. Qualitative analysis was performed using X-Ray microanalysis with energy dispersion (EDS) spectrometer. Veeco MultiMode V Scanning Probe atomic force microscope was used to investigate the surface topography and roughness parameters.

Hardness was determined using standard Berkovich diamond tip with a semi angle of 65.35 degrees and rounding radius ≤20 nm. The investigation was performed using MTS NANO INSTRUMENTS G-200 nanoindenter. The measurement was performed with the Continuous Stiffness Measurement (CSM) option [9] which allows for continuous contact stiffness measurement during the penetration process not just at the point of unloading (maximum load) which noticeably improves the investigation procedure. CSM method is ideal for measuring thin layers, where properties change according to the thickness of the coating. The advantage of this method is continuous information concerning hardness and elastic modulus obtained as a continuous function of depth for a single indentation experiment [9-11]. Nine 2000 nm deep measurements were taken for every sample and the results were averaged. Adhesion examinations were carried out by the scratch test method using a diamond cone penetrator. Investigation of fracture and delamination of the layer was based on friction coefficient changes during the scratch process and optical microscopy observations [9,11]. Rounding radius of the tip was 0.98 µm with an angle of 87.7 degrees. The examinations were performed using gradually increasing penetrator load of 0 to 160 mN, with a speed of 10 µm/s, on a distance up to 800 µm. Five scratch measurements were taken for every sample and the results were averaged.

Results and Discussions

SEM investigations of the layers surface topography (FIG. 1) shows that it is smooth without any delaminated places. Moreover there are no cracks in the layer's structure. It is especially important in the case of carbon layers where the thickness is limited by the high internal stress of the coating. Cracking and delamination of the layer occurred when the optimal thickness passes the limit are the main reason of corrosion processes. Lack of fractures, scratches, pits, etc. ensures adequate protective properties of the coatings deposited on prosthodontic elements and thereby provides anti-corrosion properties. On the basis of SEM investigations it can be stated that thick carbon layer will limit the corrosion products release into the oral cavity as well as the metal ions transfer.

Chemical composition of the layers investigated with the use of EDS analysis with 25 kV acceleration voltage (FIG. 2) proves that only carbon is present in investigated films without any other impurities. Peaks from other elements like Mo, Co, Cr and Ni come from the substrate. Ti peaks which appear in the EDS spectra are from the gradient Ti-C interlayer which improves the adhesion. Authors of the work didn't examine the phase composition of deposited layers but on the basis of earlier works with the use of the same carbon layers deposition technology [12], it can be stated that investigated coatings are amorphous hydrogenated carbon layers *DLC*.



FIG. 1. SEM view of the surface topography of a) NiCr alloy; b) CoCr alloy.



FIG. 2. Chemical composition of a-C:H/Ti layer deposited on (a) NiCr (b) CoCr alloy investigated by EDS analysis.

Wear resistance of the protective coatings strongly depends on the hardness. Generally with increasing hardness the greater wear resistance is obtained. However, usually high hardness is the main reason of fragility of the layer, especially in the case of the carbon coatings. In presented studies hardness of investigated a-C:H/Ti layers was in the range of 20.2-21.9 GPa (FIG. 3). BI MATERING OF



FIG. 3. Average hardness of a-C:H/Ti layers deposited on NiCr and CoCr alloys.



FIG. 5. View of the layer's surface with characteristic cracks after the scratch test (arrow shows the scratch direction).



FIG. 7. Adhesion of a-C:H/Ti layers deposited onto CoCr and NiCr alloys.

No significant differences between the hardness of the layers on both substrates were observed. Lower hardness values registered for 0.7 µm thick gradient layers are due to higher influence of the substrate which hardness is much lower than one of the coating (3.2 GPa for NiCr alloy, 4.5 GPa for CoCr alloy) (FIG. 4). Such high hardness of the protective coating should ensure sufficient protection against wear occurred in the oral cavity. Gradient of chemical composition reduces the internal stress of the layer thus even thick and hard a-C:H/Ti coating should be resistant against brittle cracking. But this problem needs further investigations.



FIG. 4. Hardness vs displacement into surface measured for investigated layers.



FIG. 6. View of the total layer delamination.





During the adhesion measurements authors decided to determine the critical force on the basis of the optical microscope observations of the layer's surface after the adhesion test. This is because during the measurement process before the total break off of the continuity between the layer and the substrate much earlier the characteristic cracks appear on the surface (FIG. 5,6). Every single crack or chip in the layer's structure uncovers the substrate material which causes the lost of anti-corrosion properties with all the consequences. Critical forces determined for investigated alloys are presented in FIG. 7. As it was mentioned above the critical force is much lower than it appears from the friction coefficient vs load applied graph (FIG. 8).

However more important was kept the layer's continuity than total delamination. Besides of all controversial adhesion investigation results, obtained critical forces seem to be entirely sufficient for this kind of applications.

Conclusions

As the result of the investigation following conclusions can be drawn:

1. RF PACVD/MS technology enabled manufacturing thick carbon layers onto metallic substrates. Deposited coatings are free from any surface defects like cracks and chips.

2. High hardness of a-C:H/Ti layers noticeably improved the mechanical properties of CoCr and NiCr alloys. Therefore it can be stated that gradient carbon layers provide a good protection against wear.

3. The adhesion measurement results prove that these layers are resistant to delamination. Moreover the adhesion increases with the thickness of the layer.

4. Very promising investigation results make these layers a perspective coating material possible to adapt as a protection against wear and corrosion of alloys used in prosthodontics. However for entire characteristics further investigations of metal ions release are needed.

Acknowledgements

This work has been supported by the Ministry of Scientific Research and Information Technology in years 2007-2008 under grant N507 174 32/1697.

References

[1] Geis-Gerstorfer J., Greener E., "Zum Einflus des Mo-Gehaltes und des pH-Werters auf das Korrosionsverhalten von Ni-20Cr-Mo-Dentallegirungen", Dtsch. Zahnärztl, Z. 44, 863-866, 1989.

[2] Mitura E., Niedzielska A., Niedzielski P., Klimek L., Rylski A., Mitura S., Moll J., "The properities of carbon layers deposited onto titanium substratem", Diamond and Related Materials. 5, 998-1001, 1996.

[3] Robertson J. "Diamond-like amorphous carbon", Materials Science and Engineering R. 37, 129-281, 2002.

[4] Couvrat P., Denis M., Langer M., Mitura S., Niedzielski P., Marciniak J. "The corrosion tests of amorphous carbon coatings deposited by r.f. dense plasma onto steel with different chromium contents", Diamond and Related Materials. 4, 1251, 1995.

[5] Mitura S., "Nanotechnology in Materials Science", Amsterdam, Pergamon - Elsevier Science Ltd. 2000.

[6] Batory D., Cłapa M., Mitura S., "Warstwy gradientowe Ti:C wytwarzane w plazmie RF PACVD z udziałem rozpylania magnetronowego", Inżynieria Materiałowa, 153, 868-870, 2006.

[7] Cłapa M., Batory D., "Improving adhesion and wear resistance of carbon coatings using Ti:C gradient layers". Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 20, 415-418, 2007.
[8] Batory D., Blaszczyk T., Cłapa M., Mitura S., "Investigation of anti-corrosion properties of Ti:C gradient layers manufactured in hybrid deposition system", Journal of Materials Science,43, 3385-3391, 2008.

[9] Xiaodong L., Bharat B., "A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications", Materials Characterisation, 48, 11-36, 2002.

[10] Oliver WC., Pharr GM., "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", Journal of Mater Researche, 7, 1564-1583, 1992.

[11] Anthony C. Fisher-Cripps, "Nanoindentation (Mechanical Engineering Series)", Springer; 2nd ed. 2004.

[12] M. Cłapa, "Synteza dekoracyjnych, zabezpieczających przed zużyciem pokryć węglowych na podłożach stalowych", PhD thesis, Łódź 2002.

.

THE INFLUENCE OF OXYGEN PLASMA ON SURFACE FUNCTIONALITIES OF CELLULOSE FIBRES

MÁRIA PRŮŠOVÁ, JAKUB WIENER*

DEPARTMENT OF TEXTILE CHEMISTRY, TEXTILE FACULTY, TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC, CZECH REPUBLIC, STUDENTSKÁ 2, 461 17 LIBEREC * E-MAIL: JAKUB.WIENER@TUL.CZ

Abstract

Quality and quantity of groups in cellulose fiber is possible to change by chemical procedure (for example by using strong oxidizing agent). One of other possible methods to change the chemical groups in cellulose fibers is plasma treatment. In this study for plasma treatment a source of Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge (DCSBD) was used. Air plasma treatment of cotton at atmospheric pressure was made in a wide time scale. The chemical changes of cotton were observed and discussed.

Keywords: cotton, plasma treatment, DCSBD

[Engineering of Biomaterials, 85 (2009), 5-7]

Introduction

Cellulose fibers are known by their complicated chemical structure, that is not possible describe by one chemical formula. In cellulose fibers not only hydroxyl groups, but also other chemical groups in smaller concentration, e.g. carbonyl or carboxyl group are present. Oxidated groups increase the sorption of dyes and other chemicals into the fibers. High degree of oxidation is typical for some special cellulose derivates, for example oxycellulose, which has many applications in technical and medical branches.

The oxidized cellulose (oxycellulose) is used in many medical and related areas such as: absorptive material to stop bleeding, bodying agent in pharmaceutical preparations, coating material in the formulation of encapsulated hemostatic agents.

Plasma is a medium of energy transport. Molecules in plasma are of high energy level and high degree of ionization being able to modify chemistry of the polymers [1,2].

Theory of plasma interaction with cotton: All changes are in connection with the theory, that the oxygen plasma can attack polymers oxidatively. Original cotton contains almost only hydroxyl groups. The content of carbonyl and carboxylic groups is lower than 1% of hydroxyl groups quantity. Probability of reaction with these non-hydroxyl groups is smaller than 1:100. By the oxidation of hydroxyl groups in first step carbonyl groups are created and in the second step of oxidation carboxylic groups are produced.

Chemical changes in fibers were documented by the use of instrumental analytical methods FTIR and XPS, which are able to estimate chemical groups in a thin layer of fiber surface. By the help of sorption (dyeing) test quantity of carboxyl group in the fiber was determined. Quantity of carbonyl groups was estimated with the use of so-called "copper number". Possible changes of fiber surface morphology (roughness) were monitored with the use of scanning electron microscopy.

Materials and methods

Experiments in this study were made with monocomponent cotton (cellulose) fabric which is recommended for fastness testing of textiles in standards (plain weave, pretreated).

Plasma treatment by DCSBD (Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge) A4-LIN (FIG. 1)

In this study an alternating current high-voltage about 20 kV was applied with a power of 300 W. Al_2O_3 ceramic plate was used as a dielectric barrier. Samples were attached to movable trolley by means of a vacuum sucker. Movable trolley was linked to a linear displace. After inflammation of discharge on the surface of ceramic electrode, movable trolley with fixed sample went into a contact with plasma. The plasma treatment of cotton was made in "cycles". In one cycle the cotton fabric was 10 seconds in contact with plasma. Longer time of treatment was made by repetition of treatments. For example 3 cycles is equal to 30 (3x10) seconds of plasma treatment.

The used gas was air containing oxygen – this treatment is oxygen plasma modification.

Plasma treatment was performed in atmospheric pressure, at 20°C.

Copper number of cotton

Copper number is connected with the reduction capacity of tested cotton sample, especially with the content of carbonyl groups, which quantity is estimated absolutely by this method. Copper number is used as a criterion of cotton damage, because the original cotton contains only hydroxyl groups and the quantity of other groups increases by chemical attacks.

Chemical background is reduction of Cu²⁺ to Cu¹⁺ induced by the reduction potential of carbonyl groups. This reaction is stechiometric: one carbonyl group is destroyed by reduction of one Cu²⁺. Cu¹⁺ leaves this liquid in the form of water insoluble Cu₂O. Color of Cu₂O is brown – this color is possible to observe visually. Quantity of produced Cu₂O was estimated vicariously trough the soluble Fe²⁺ ions by manganometric method. The result (used volume) from titration was recalculated to Copper number.

Cationic dye sorption

In the cotton fibers carboxylic groups can be synthesized – the limit organic degree of cotton oxidation. It is possible to estimate the quantity of these groups by sorption of cationic dye. This method is based on stechiometric ratio (1:1) between carboxylic groups in cotton and quantity of absorbed cationic dye in the fiber. Direct estimation of absorbed dye quantity is difficult and as a standard test a measurement

> of color after dyeing test is typically used. Cotton with higher content of carboxylic groups will be colored by cationic dyes to deeper color.

> Dyeing test was made with cationic dye Color Index Basic Blue 9 (Methylenblue). This dyestuff was applied for 20 minutes at 20°C, the initial dye concentration in dyeing bath was 1g·I⁻¹.

Results and Discussions

The chemical changes in the samples of untreated and plasma treated cotton were estimated by FTIR Spectroscopy. Especially the changes in quantity of hydroxyl, carbonyl and carboxylic groups were observed (FIG. 2).

FTIR experimental results show that in the spectra of plasma treated and untreated cotton samples the differences were observed at 1710, 1641 and 1620 cm⁻¹. These changes

are connected with increase of carbonyl groups (1710 cm⁻¹) concentration and increase of double-bonds between carbons (1641 and 1620 cm⁻¹). Carbonyl groups are probably ketonic groups. Changes in hydroxyl groups were not observed.

The similar changes of cotton were observed by XPS method. XPS analyses thinner layer of surface (approximately 10 nm) in comparison with FTIR method (approximately 10 μ m). XPS method shows more intensive changes in a thin surface layers of cotton.

The samples were observed by scanning electron microscopy, used magnification is evident from scales on each picture (FIG. 3 and FIG. 4).

Copper number increases significantly with the intensity of plasma treatment. By the plasma treatment increase of the total quantity of carbonyl groups was measured. The results of the experiment are gathered in TABLE 1.



FIG. 1. DSCBD plasma reactor. DSCBD plasma-chemical box, ceramic electrode Al_2O_3 (active area 9×20 cm), HV power supply unit (500 watt, 10-20 kHz). The ceramic electrode is cooled by oil. Part of device is oil pressure pump.

FTIR Spectroscopy

FT-IR Spectrometer One (Perkin Elmer) – ATR Technique on ZnSe crystals was used to obtain the infrared spectra. Spectra were smoothed, normalized on 0.1-intensity and corrected to baseline. Conditions of measurements: used IR range 700-4000 cm⁻¹, sng velocity 0.2 cm⁻¹, step 1 cm⁻¹.

Scanning electron microscopy

The structure and the appearance of fibres surfaces before and after plasma treatment were observed by using of scanning electron microscope (SEM) on device VEGA. All the samples were coated by Platinum for two minutes before SEM testing.



FIG. 2. FTIR results – dependence of IR light transition (T%) on wavelength in reciprocal centimeters, untreated and plasma 10x treated cotton.

TABLE 1. Copper number of cotton and Relative Color Intensity (RCI) after cationic dye sorption before and after plasma treatment.

Cotton	Copper number	RCI [%]
untreated	0.19	100
Plasma treated 1x	0.30	104
Plasma treated 3x	0.43	82
Plasma treated 10x	1.14	94

Color of cotton sample after cationic dye sorption was measured by remission spectrometer (Datacolor, Switzerland). Remission values were recalculated to K/S values according to a well-known Kubelka-Munk function. In the last step of data treatment the values were recalculated to Relative Color Intensity (RCI, %) values (TABLE 1).

The concentrations of carboxylic groups (RCI values) are practically independent on the number of used plasma treatment cycles. The quantity of carboxylic groups does not increase by plasma treatments.

Conclusion

Plasma treatment increases the concentration of carbonyl groups in cotton fibers - especially in thin surface layers. The quantity of hydroxyl and carboxyl groups does not change significantly.

Acknowledgements

This research has been supported by KAN 101630651.

References

[1] Shahidi, S., Wiener, J., Štěpánková, M.: Influence of Dielectric Barrier Discharge Treatment on Adhesion Properties of Platinum Coated PP and PET Fabrics, Proceedingsof 23. Symposium on Plasma Physics and Technology, June 16-19, 2008, Prague, Czech Republic, p. 164-165, ISBN 978-80-01-04030-0.

[2] Gesse, A., Thomas, H., Hocker, H., Textile Research Journal, 65, 1995, pp. 355-371.



FIG. 3. Untreated cotton.



FIG. 4. Plasma treated cotton (10x treated).



/

BACTERICIDAL AND HYDROPHILIC PLASMA DEPOSITED THIN TIO₂ FILMS ON GLASS SUBSTRATE

Anna Sobczyk-Guzenda^{1*}, Hieronim Szymanowski¹, Maciej Gazicki-Lipman¹, Jacek Kowalski¹, Witold Jakubowski¹, Tomasz Halamus²

¹ INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,

TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ,

1 Stefanowskiego Str., 90-924 Łódź, Poland

² CHAIR OF MOLECULAR PHYSICS,

TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ,

116 ŻEROMSKIEGO STR., 90-924 ŁÓDŹ, POLAND

* E-MAIL: ASOBCZYK@P.LODZ.PL

Abstract

In recent years, titanium dioxide has attracted a great deal of attention as a material for photocatalytic applications. These applications include anti-bacterial effect as well as photocatalytic air and water purification. Another property of TiO₂ concerns a substantial increase of its surface hydrophilicity upon irradiation. The aim of this work is to investigate thin TiO₂ films obtained by RF PECVD technique with respect to hydrophilic and long-term bactericidal activity. Structural studies, carried out by Raman spectroscopy show that all the investigated coatings are amorphous. The films exhibit agglomerates, with their amount depending on energetic conditions of deposition. Adhesion measured by a scratch test shows that films deposited at higher RF power adhere better than those synthesized at lower power values. UV irradiation causes death of nearly 100% of Escherichia coli population on TiO, films. The irradiated films are still active for about 30 min after the end of UV exposure. A substantial decrease of water contact angle is also observed upon the irradiation of the films with UV light.

Keywords: TiO₂ thin films, RF PECVD method, bactericidal activity, hydrophilic effect

[Engineering of Biomaterials, 85 (2009), 8-12]

Introduction

Titanium dioxide (TiO_2) is a chemically stable and harmless material, and it is widely applied in various fields. For example, it is used for optical and protective coatings, photo-electrodes, high-k dielectrics, paints, cosmetics, etc. [1,2,3]. It is also very attractive as a biocompatible coating on medical implants, where a protective surface layer of TiO₂ considerably increases the wear resistance and hardness [4].

Titanium dioxide exhibits photoinduced phenomena. All the photoinduced processes originate from the semiconductor band gap. When a photon with energy higher than this band gap strikes the material, it gets absorbed and an electron is promoted to the conductive band, leaving a hole in the valance band. This excited electron can either be used directly to create electricity in a photovoltaic cell or can drive a chemical reaction by the virtue of photocatalysis [1,2,5,6]. Titanium dioxide has been broadly investigated as a semiconducting photocatalyst for its application in solar energy conversion and environmental purification since Fujishima and Honda [7] discovered the photocatalytic splitting of water on TiO₂ electrodes in 1972. Another interesting phenomenon, termed 'photoinduced superhydrophilicity' (PSH), was recently discovered by Wang et al. [8]. This phenomenon is connected to the fact that trapping holes at the TiO₂ surface causes a high wettability and that surface. Highly hydrophilic surfaces have many practical applications, for example in a manufacture of self-cleaning and antifogging materials. All the photoinduced phenomena involve surface bound redox reactions [1,8]. By far, the most active field of TiO₂ photocatalysis is the photodegeneration of organic compounds [6,9,10]. TiO₂ has become a photocatalyst in environmental decontamination for a large variety of organics, viruses, bacteria, fungi, algae, and cancer cells, which can be totally degraded and mineralized to CO₂, H₂O, and harmless inorganic anions. Many reports concerning bactericidal effects of TiO₂ appear and they often refer to hydroxyl radicals OH being the toxic agent [1]. Dorfman and Adams (1973) [11] state that OH reacts with most biological molecules at diffusion controlled rates. For that reason an inactivation of Escherichia coli by hydroxyl radicals that are generated by photocataltic action depends upon both mass transfer limitations through the cell wall or cell membrane and the short half life of a radical [12]. Matsunaga et al. (1988) [13] suggests that hole in the valence band receives an electron from a coensyme-A (CoA) as the donor formic dimeric CoA. Dimerisation of CoA inhibits respiration and causes death of the cells. The TiO₂ photocatalytic disinfection approach offers a number of positive features: 1) the oxidant is the atmospheric oxygen, 2) the catalyst of TiO₂ is nonhazardous, inexpensive and rugged, inert for human and environmental, 3) the oxidation process is powerful and indiscriminate with the potential of causing death in most types of microorganism. Photoinduced bactericidal activity of titanium oxide can lead to different applications, including disinfections in diverse environments. In the ceramic and construction industry, the photoinduced bactericidal effect of titanium oxide can be of special interest. This is particularly true when a ceramic material is placed in microbiologically sensitive environments, such as medical facilities, production or experimental environments, where biological contamination must be prevented [14].

Films of TiO₂ can be synthesized by a number of high temperature deposition techniques including sol-gel [1,15], metalorganic chemical vapour deposition (MOCVD) [16], reactive magnetron sputtering [17], spray pyrolysis [18], and hydrothermal method [19]. Plasma enhanced CVD (PECVD) has many advantages such as low deposition temperature, high purity, good step coverage, and easy control of reaction parameters [20]. However, there are very few reports in which the PECVD technique for the preparation of TiO₂ films as a photocatalyst [21,22].

Titanium dioxide crystallizes in three modifications: rutile (tetragonal), anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic). Rutile is the most stable phase yielded by most crystal growth processes. Anatase is less dense and less stable than rutile. Nevertheless, at comparatively low temperatures (< 600-800°C) anatase can be stabilized in the form of powder, thin films, ceramics, and synthetic or natural crystals. Both crystal structures, anatase and rutile, are commonly used as photocatalyst with anatase showing greater photocatalytic activity in most reactions [1,2]. It is usually reported that amorphous structure does not show photocatalytic properties [1,2,9,10], but there are few reports in the literature concerning super hydrophilic effect recorded for amorphous TiO₂ surfaces [23,24].

In the present work, thin films of titanium oxide, designed for photocatalytic applications, were deposited by means of radio frequency (RF) PECVD technique. The purpose of the work was to obtain homogenous amorphous films showing good bactericidal activity and substantial water wettability.

Materials and methods

The titanium oxide films were deposited on glass substrates in a RF PECVD reactor. The chamber of this reactor consists of two parallel electrodes with a glass cylinder separating them. The upper electrode is a grounded, shower-type electrode, through which a stream of titanium tetrachloride vapor, diluted in argon, is introduced to the chamber. The second reactive gas (oxygen) is also introduced to the chamber in the same way. The lower electrode is supplied with RF power from the Plasma Products RF5S power generator through a self-made matching circuit. MKS 1179AX mass flow controllers are used to control the flow rates of gaseous media (argon and oxygen). The flow rate of titanium tetrachloride was regulated by the temperature of liquid precursor and by flow rate of argon. The optimum value of liquid TiCl₄ temperature was found to be 0°C. The deposition time was 45 min. The power of deposition was 100, 200 and 300 W.

The structure of the films was analyzed by means of Raman Shift Spectroscopy (RSS). The Raman analysis was performed using the dispersive spectrometer Jobin-Yvon T64000 equipped with a confocal microscope. The spectra were obtained at the temperature of 293 K using the argon ion laser wavelength λ = 514.5 nm. All the measurements were conducted twice, first time for as-deposited samples and second time after the samples had been annealed at 450°C for 1 h.

The morphology of titanium dioxide surfaces was observed with the help of scanning electron microscope (SEM), Hitachi, model S-3000N.

Adhesion was made by scratch test using a self- made equipment. High loads were obtained in one scratch with load increasing from 1 N to 10 N with 1 N steps.

For testing bactericidal activity of the coatings, an exponential growth phase of *Escherichia coli* strain K12 was used as a model microorganism. Cultures were grown aerobically in Luria-Bertani (LB) medium, containing 1% of NaCl, 1% of peptone G, and 0.5% of yeast extract. The growth was continued at least until the number of cells reached a 10^6 cells/ml. Suspensions of *E. coli* cells were pipetted onto TiO₂ coated glass plates and spread out to form a liquid film. The illuminating UV light source (Polam ZWLE-ZPL mercury lamp) was placed 200 mm above the sample surface. Light intensity was 16 mW/cm² and an irradiation time of up to 2 minutes was used. The results of the treatment were observed with the help of an Olympus GX 71 optical microscope, equipped with a digital camera, model DP70.

The numbers of killed and surviving bacteria cells were determined for each coating at different power of deposition, and uncoated glass was used as reference. Long-term bactericidal activity was measured for 60 min with 15 min step. The results were evaluated using bactericidal activity, defined as the percentage of bacterial inhibition BI.

Contact angle measurements were performed with the help of camera and self-made software. The measurements were carried out after the samples had been stored in dark for at least 48h. Each sample was mounted on the table of the measurement system and a 30 µl droplet of deionized water was placed on its surface. Contact angle measurement was taken immediately. After the first measurement, the sample was irradiated for the time of 110 minutes at a distance of 20 cm with a UV lamp, and contact angle measurements were taken once again. The wettability of a surface was characterized in terms of the surface free energy. For that purpose, the Owens model [25] was applied, in which surface energy is divided into a dispersion component yd and a polar component γ^{p} . The dispersion components is mainly due to the hydrophobic moieties, e.g. methyl groups. The polar component originates mainly from polar moleties, e.g. hydroxyl and carbonyl groups. The surface free energy was obtained by measuring contact angles of two liquids of significantly different polarities, with the defined dispersive and polar components, namely methylene iodide and water.

Results and Discussions

The morphology of the films deposited with the help of RF PECVD method at the power of 100 W, 200 W, and 300 W is shown in FIG. 1. The titanium dioxide films are not nanoscopically smooth but appear to be formed of tiny granules forming larger aggregates. All films were continuous but for the power of glow discharge higher than 100 W a number and size of globules were observed on the surface and their quantity increased with the power of deposition. This is a particularly advantageous phenomenon because a development of the surface area substantially increases the overall photocatalytic effect.

Two samples have been subjected to Raman spectroscopic analysis: one deposited at the power of 200 W and the other produced at the power of 300 W. Since the ultimate subject of analysis was a presence of crystalline forms of titanium dioxide, the 100 Watt sample, presumably containing very little of that oxide, was not analyzed. In the spectrum of plain silicon the following wavebands have been assigned as being characteristic for silicon: 129 cm⁻¹, 143 cm⁻¹, 173 cm⁻¹, 222 cm⁻¹, 268 cm⁻¹, 303 cm⁻¹ and 435 cm⁻¹. In addition, the wavebands at 122.5 cm⁻¹ and at 160 cm⁻¹ have been identified as laser plasma lines.



FIG. 1. SEM micrographs of TiO₂ films deposited by RF PECVD technique at the power of: A – 100 W, B – 200 W, C – 300 W.



FIG. 2. Raman spectra of thin titanium oxide films: deposited at 200 W without annealing (A), following thermal annealing at 450°C for 1 hour (B), deposited at 300 W without annealing (C) and following thermal annealing at 450°C for 1 hour (D).

As far as the crystalline forms of titanium dioxide are concerned, according to the theory of groups, three kinds of active Roman modes $A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$ should occur in the spectrum of anatase. For a single crystal of this form, Ohsaka [26] has distinguished the following wavebands: 144 cm⁻¹ (E_g), 198 cm⁻¹ (E_g), 400 cm⁻¹ (B_{1g}), 515 cm⁻¹ (B_{1g}+A_{1g}), 640 cm⁻¹ (E_g). In the case of rutile, there exist four active Raman modes: $A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g$ and the following wavebands have been assigned in the spectrum of rutile single crystal: 143 cm⁻¹ (B_{1g}), 447 cm⁻¹ (E_g), 612 cm⁻¹ (A_{1g}), 826 cm⁻¹ (B_{2g}) [27].

The spectra of the as-deposited layers produced at 200 W and 300 W of RF power are presented in FIG. 2A and 2C, respectively. As seen in the figures, none of the above listed wavebands, distinctive for any of the crystalline forms of TiO_2 , are present in these spectra. Their absence clearly demonstrates an amorphous nature of the as-deposited coatings. These spectra differ from each other only with regard to the quantity and intensity of peaks originating from the substrate.

In order to confirm the amorphous nature of the investigated films, their thermal annealing was performed for 1 hour at 450°C. As seen in FIG. 2B and 2D, following this procedure the wavebands typical for the anatase appear in both spectra at wavenumbers 145 cm⁻¹ and 397 cm⁻¹. In FIG. 2D, the peaks characteristic for crystalline phase of anatase show their highest intensity, which reveals a presence of the largest quantity of amorphous stoichiometric TiO₂ in the asdeposited layer. In both cases, apart from the wavebands



FIG. 3. Changes of critical adherence force for samples deposited at different RF power.

distinctive for anatase, there are also peaks originating from the silicon substrate appearing in the spectra. Using the confinement model [28,29], from the position of the anatase main Raman peak it is possible to obtain a rough estimation of a crystal size. In the case of titanium dioxide films deposited at the RF power of 200 W and 300 W the main band for anatase is centered at 145 cm⁻¹, which corresponds to a crystal size of approximately 15-20 nm.



FIG. 4. Bactericidal effect BI of titanium oxide films deposited at different RF power input (A), and the dynamics of BI changes after ceasing UV illumination.

TABLE 1. The water contact angle and methylene iodide contact angle for titanium oxide films deposited at different power of deposition.

Deposition power [W]	Water contact angle before UV irradiation [deg]	Water contact angle after UV irradiation [deg]	Reduction of water contact angle [deg]	Methylene iodide contact angle before UV irradiation [deg]	Methylene iodide contact angle afterUV irradiation [deg]
100	92.5 ± 3.2	66.8 ± 2.7	25.7	54.1 ± 0.8	$48.7\pm2,\!1$
200	91.8 ± 6.1	54.8 ± 2.6	37.0	$54.9\pm0,\!9$	$32.0\pm2,3$
300	95.6 ± 4.5	41.7 ± 2.7	53.9	57.5 ± 0.8	$14.6\pm0,9$

TABLE 2. Values of surface free energy before and after UV illumination of the films deposited at different power of deposition.

Deposition	Free surfa [mJ/	ice energy /m ²]	
[W]	before UV illumination	after UV illumination	
100	18.4	41.7	
200	17.9	54.6	
300	15.6	68.1	

Adhesion measured by means of scratch tests showed that the higher was the power of deposition, the stronger was the samples' adhesion. As it is shown in FIG. 3, for the layer deposited at 100 W delamination started under load of about 3 N, while for 200 W sample the layer lost its adhesion under the load of about 5 N. The best results were obtained for the sample deposited at 300 W, where delamination started at 8 N. The reason for this behavior may be a result of an increasing bonding force between substrates and a layer, due to the more intensive ion bombardment during the deposition, and perhaps also a growing thickness of the coatings.

Titanium oxide films synthesized in this work were subjected to bactericidal testing. In the study condition of experiment UV irradiation alone caused the death of 2% of the population of bacteria on uncoated glass which was the reference in this test. Titanium oxide coated surfaces revealed much higher BI in the same condition of irradiation. The percentage of bactericidal inhibition BI for a series of titanium oxide coatings, deposited at different magnitudes of the RF power input, is shown in FIG. 4A. When irradiated under the same conditions, titanium oxide coated surfaces produced a much higher bacteria death rate, and this rate was an increasing function of the RF power of the oxide deposition. As a result, irradiation of the sample deposited at RF power of 300 Watt kills about 98% of all the bacteria.

The dynamic changes of bactericidal effect from the moment of

switching off the UV illumination are presented in FIG. 4B. During the first 15 min BI coefficient was decreasing very slowly in all the three cases, i.e. all three films were the most active for about 15 min after the end of irradiation. Between 15 and 30 min there was the most sudden decrease of BI and the state before irradiation was reached after 60 min. The best results were obtained for the layer deposited at 300 Watt.

The UV-light induced hydrophilicity of the films deposited at 100, 200, and 300 W of RF power was investigated by measurements of the water contact angle (TABLE 1).

The values of water contact angle on RF PECVD titanium oxide films before UV irradiation were about 90° and were rather independent of the power of glow discharge. However, irradiation with UV light reduced this value by 53.9° for the film prepared at 300 W, and by 37° and 25.7° for samples deposited at 100 and 200 W, respectively. It should be noted, however, that the surface of the films is not completely wetted even after an irradiation. After the UV irradiated films were placed in the dark for 24 h, wettability of the surface was measured again using a new water droplet and the values of contact angle of approximately 90° were achieved again. The surface hydrophobicity of a solid surface is determined by its free surface energy. Free surface energy, calculated from the Owen's model, before and after the irradiation is presented in TABLE 2. The value of surface energy for the layer (100-300 W) before irradiation decreases from 18.4 to 15.6 mJ/m² and after irradiation increases from 41.7 to 68.1 mJ/m².

It was found that RF PECVD films are amorphous in the range of RF input power from 100 W to 300 W. The bactericidal activity and wettability of amorphous TiO_2 thin films were investigated. The best result of values of bactericidal inhibition of our films for the RF PECVD material, obtained in this work, amounted to 98%. Those films were still active for about 15 min after the end of irradiation, while stored in the dark. The initial values of BI the films were reached after 60 min. As far as the water wettability of our films is concerned, the contact angle, initially 92-96°, after 110 minutes of UV illumination decreased by 25.7, 37 and 53.9° for coatings deposited at 100, 200, 300 W, respectively.

The present study clearly indicates that the plasma deposited amorphous TiO_2 is a promising material for antibacterial and self-cleaning coatings.

References

 Carp O., Huisman C.L., Reller A.: Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Prog. Solid State Ch. Vol. 32, 2004, pp. 33-177.
 Diebold U.: Structure and properties of TiO₂ surfaces: a brief review, Applied Physic, Vol. A 76, 2002, pp. 1-7.

[3] Macleod H.A.: Thin film optical filtres. MacMillan New York: 2nd edition ed., 1986.

[4] Leng X.Y., Huang N., Yang P., Chen J.Y., Sun H., Wang J., Wan G.J., Tian X.B., Fu. R. K.Y., Wang L.B., Chu P.K.: Structure and properties of biomedical TiO_2 films synthesized by dual plasma deposition, Surface and Coatings Technology, Vol. 156, 2002, pp. 295-300.

[5] Mills A, Lee S.K.: A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial application. J. Photoch. Photobiol. A: Chem. Vol. 152, 2002, pp. 233-247.

[6] Herrmann J.M: Heterogeneous photocatalysis: fundamental and application to the removal of various types of aqueous pollutants. Catal. Today vol. 53, 1999, pp.115-129.

[7] Fujishima A, Honda K.: Photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature, Vol. 238, 1972, pp. 37-40.

[8] Wang R., Hoshimoto K., Fujishima A, Chikuni M., Kojima E., Kitamura A: Light-induced amphiphilic surface. Nature, vol. 388, 1997, pp. 431-432.

[9] Sakkas V.A., Arabatzis I.M., Konstantinou I.K., Dimou A.D., Albanis T.A., Falaras P.: Metachlor photocatalytic degradation using TiO_2 photocatalysts. Appl. Catal. B: Environ., Vol. 49, 2004, pp. 195-205.

[10] Chen J., Eberlein L., Langford C.H.: Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO_2 supported on zeolite. J. Photoch. Photobio. A: Chem., vol. 148, 2002, pp. 183-189.

[11] Dorfman LM, Adams GE: Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solutions. U.S. Department of Commerce, National, Bureau of Standards, NSRDS-NBS no. 46, 1972.

[12] Saito T., Iwase T, Horie J., Morioka T.: Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO_2 on mutans streptococci. J. Photoch. Photobio. A: Chem. Vol. 14, 1992, 369-379.

[13] Matsunaga T., Tomoda R., Nakajimia T., Nakamura N., Komine T.: Continuous sterilization system that uses photosemiconductor powders. Appl. Environ. Microbiol. Vol. 54, 1988, 1330-1333.

[14] Huang N., Xiao Z., Huang D., Yuan Ch: Photochemical disinfection of Escherichia coli with a TiO_2 colloid solution and a self-assempled TiO_2 thin films, Supramolecules Sciences, Vol. 5, 1998, pp. 559-564.

[15] Guo B., Liu Z., Hong L., Jiang H.: Sol-gel derived photocatalytic porous TiO_2 thin films. Surf. Coat. Technol., Vol. 198, 2005, pp. 24-29.

[16] Zhang X., Zhau M., Lei L.: TiO₂ photocatalyst deposition by MO-CVD on activated carbon. Carbon, Vol. 44, 2006, pp. 325-333.

[17] Sirghi L., Hatanaka Y., Aoki T.: Photocatalytic chemisorption of water on titanium dioxide thin films obtained by radio frequency magnetron deposition. Appl. Surf. Sci. Vol. 244, 2005, pp. 408-411.

[18] Miki-Yoshida M., Collins-Martinez V., Amčzaga-Madrid P., Aquilar-Elgučzabal A.: Thin films of photocatalytic TiO₂ and ZnO deposited inside a tubing by spray pyrolysis. Thin Solid Films, Vol. 419, 2002, pp. 60-64.

[19] Kolen ko Y.U., Churagulov B.R., Kunst M., Mazerolles L., Colbeau-Justin C.: Photocatalytic proporties of titania powders prepared by hydrothermal method Appl. Catal. B: Environ. Vol. 54, 2004, pp. 51-58.

[20] Yasuda H.: Plasma Polymerization, Academic Press INC Orlando, 1985.

[21] Maeda M. and Watanabe T.: Evaluation of photocatalytic properties of titanium oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. Thin Solid Films, vol. 489, 2005, pp. 320-324.

[22] Battiston G.A., Gerbasi R, Gregori A., Porchia M., Cattarin S., Rizzi G,A.: PECVD of amorphous TiO_2 thin films: effect of growth temperature and plasma gas composition. Thin Solid Films, vol. 371, 2000, pp.126-131.

[23] Sirghi L., Hatanaka Y.: Hydrophilicity of amorphous $\rm TiO_2$ ultrathin films. Surf. Sci., Vol. 530, 2003, pp. L323-L327.

[24] Karuppuchamy S., Jeong J.M.: Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition. Mater. Chem. Phys., Vol. 93, 2005, pp. 251-254.

[25] Owens D.K., Wendt R.S.: Estimation of the surface free energy of polymers. J. Appl. Polym. Sci., Vol. 13, 1969, pp. 1741-1747.

[26] Ohsaka T, Izumi F, Fujiki Y.: Raman Spectrum of Anatase TiO $_2$. J. Raman Spectrosc., Vol. 7, 1978, pp. 321-324.

[27] Porto S.P.S, Fleury P.A., Damen T.C.: Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂ and MnF₂. Phys. Rev. Vol. 154, 1967, pp. 522-526.

[28] Bersani D, Lottici P.P., Ding X.Z.: Phonon confinement effect in the Raman scattering by TiO_2 nanocrystals, Appl. Phys. Lett., Vol 72, 1998, pp. 73-75.

[29] Djaoued Y, Brüning R., Bersani D., Lottici P.P., Badilescu S., Mat. Lett., Vol. 58 2004, pp. 2618.

• • • • • • • • • • • • • • • • •

BADANIA SEM, EDS ORAZ DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ MATERIAŁU MINERAL TRIOXIDE AGGREGATE W SYMULOWANYCH WARUNKACH KLINICZNYCH

ALEKSANDRA PALATYŃSKA-ULATOWSKA^{1*}, LESZEK KLIMEK^{2,3}

¹ Zakład Endodoncji, Katedra Stomatologii Zachowawczej, Endodoncji i Periodontologii Uniwersytetu Medycznego w Łodzi, ul. Pomorska 251, 92-213 Łódź
² Instytut Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej, ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź
³ Katedra Nauk Podstawowych i Klinicznych Uniwersytetu Medycznego w Łodzi, Pl. Hallera 1, 90-647 Łódź
* E-Mail: kliwiapu@poczta.onet.pl

Streszczenie

Mineral trioxide aggregate (MTA) jest materiałem, którego zastosowanie wywołuje odpowiedź biologiczną polegającą na regeneracji przyczepu łącznotkankowego tkanek przyzębia oraz odbudowie kości. Jednakże hipoteza wpływu MTA na procesy gojenia i odbudowy tkanek okołozębowych oraz mechanizmu tworzenia cementu korzeniowego pozostaje niejasna. Celem pracy było zbadanie wpływu płynu tkankowego SBF (Simulated Body Fluid) na materiał Pro Root MTA Grey w obecności twardych tkanek zeba. Z 10 zebów bydlęcych uzyskano 20 bloczków cementu korzeniowego. Po opracowaniu próbek i nałożeniu preparatu MTA Grey podzielono je na trzy równe grupy (I, II i III), po 6 próbek każda. Bloczki zębiny z grupy I zanurzono w 0,9% roztworze soli fizjologicznej (0,9% NaCl), bloczki z grupy II i III inkubowano w syntetycznym płynie tkankowym (roztwór SBF) odpowiednio przez 2 i 10 miesiecy. Wszystkie próbki umieszczono w temp. 37°C oraz 100% wilgotności. Po okresie inkubacji próbki poddano badaniu w elektronowym mikroskopie skaningowym, wykonano analizę spektroskopową EDS oraz badanie metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Na powierzchniach próbek inkubowanych w SBF stwierdzono obecność związków fosforu i wapnia, jednak nie stwierdzono obecności kryształków hydroksyapatytu.

Słowa kluczowe: Mineral trioxide aggregate, elektronowy mikroskop skaningowy, dyfrakcja rentgenowska, SBF, cementogeneza

[Inżynieria Biomateriałów, 85, (2009), 13-18]

Wstęp

Mineral trioxide aggregate (MTA) jest materiałem mającym zastosowanie w endodoncji w zabiegach wstecznego wypełniania kanałów [1], w naprawach perforacji oraz w leczeniu ubytków resorpcyjnych [2]. Jest wykorzystywany w różnych sytuacjach klinicznych takich jak zabiegi apeksyfikacji [3], w bezpośrednim i pośrednim przykryciu miazgi [4,5], w leczeniu perforacji w miejscach furkacji korzeni oraz innych procedurach chirurgii okołowierzchołkowej [7].

SEM, EDS AND X-RAY DIFFRACTION INVESTIGATION OF MINERAL TRIOXIDE AGGREGATE PROPERTIES IN SIMULATED CLINICAL CONDITIONS

ALEKSANDRA PALATYŃSKA-ULATOWSKA^{1*}, LESZEK KLIMEK^{2,3}

¹ DEPARTMENT OF ENDODONTICS, CHAIR OF CONSERVATIVE DENTISTRY, ENDODONTICS AND PERIODONTOLOGY, MEDICAL UNIVERSITY OF LODZ, UL. POMORSKA 251, 92-217 LODZ, POLAND ² INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY, TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ, UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 LODZ, POLAND ³ DEPARTMENT OF BASIC AND PRE-CLINICAL SCIENCE, MEDICAL UNIVERSITY OF LODZ, PL. HALLERA 1, 90-647 LODZ, POLAND * E-MAIL: KLIWIAPU@POCZTA.ONET.PL

Abstract

Mineral trioxide aggregate (MTA) is a material provoking a good biological reaction which may facilitate the regeneration of the periodontal ligament and formation of bone. However, the hypothesis of the dental alveolar healing and cement formation by the application of MTA has not been proven. The purpose of this study was to investigate the probable influence of the Simulated Body Fluid (SBF) on Grey Pro Root Mineral Trioxide Aggregate (GMTA) in the presence of the dental hard tissue. From 10 bovine extracted teeth, 20 samples of hard dental tissue were obtained. After the preparation and application of the GMTA material all of the samples were divided randomly into three groups (I, II, III), of 6 samples each. Dentine blocks in group I were incubated in 0.9% NaCI whilst those in groups II and III were incubated in SBF for 2 and 10 months, respectively, at 37°C, 100% humidity. SEM investigation, energy dispersive spectroscopy elemental analysis (EDS) and X-ray diffraction analysis of the samples were performed. On the surfaces of SBF incubated samples precipitation of phosphorus and calcium was indicated but no hydroxyapatite crystals were found.

Keywords: mineral trioxide aggregate, SEM, X-ray diffraction, SBF, cementogenesis

[Engineering of Biomaterials, 85, (2009), 13-18]

Introduction

Mineral trioxide aggregate (MTA) has been proposed as one of the materials which can be used in endodontics as a root-end filling [1], in perforations and resorptive defect repairs [2]. It is clinically viable material for a wide variety of indications including apexification [3], pulp capping [4,5], furcal perforations [6] and other procedures of periapical surgery [7].

Biocompatibility of periapical tissue with MTA affects its ability to repair and regenerate itself. Many investigations confirmed faster cells growth, increased matrix gene expression in osteoblasts [8] and stimulation of the hard

Biokompatybilność MTA w stosunku do tkanek okołowierzchołkowych ma wpływ na zdolność ich naprawy i regeneracji. Wiele doniesień potwierdza szybszy wzrost komórek oraz zwiększoną ekspresję macierzystego genu w osteoblastach [8] oraz stymulację odkładania tkanek twardych na poziomie wierzchołka korzenia po wypełnieniu kanału materiałem MTA [9]. Według Gandolfi i wsp. [10] MTA jest materiałem o niskiej toksyczności [11], pobudzającym biologicznie aktywny substrat dla komórek kości, oraz stymulującym produkcję interleukin. Także Pelliccioni i wsp. [12] w swoich badaniach in vitro wskazują na aktywność MTA w stosunku do komórek indukujących odbudowę kości oraz na fakt, że oddziaływanie to może być częściowo odpowiedzialne za satysfakcjonujący efekt kliniczny. Dwunastomiesięczne obserwacje kliniczne Joffe'a [13] wykazały apozycję nowo uformowanej kości oraz utworzenie periodontium po aplikacji MTA.

Mineral trioxide aggregate posiada dwie specyficzne fazy zawierające tlenki i fosforany wapnia [14,15]. Z tlenku wapnia w obecności płynów tkankowych tworzy się wodorotlenek wapnia [2,16], który jest uwalniany przez MTA. Ozdemir i wsp. spekulują, że dyfuzja jonów Ca²⁺ z MTA może wpływać na pożądany efekt leczenia [9].

Materiał MTA, będący pochodną cementu portlanckiego, jest biokompatybilny poprzez jego zdolność tworzenia hydroksyapatytu w obecności płynów fizjologicznych [17,18]. Bozeman i wsp. [19] w podsumowaniu swoich badań podają, iż MTA uwalnia jony wapnia oraz, zanurzony w roztworze buforu fosforanowego Phosphate Buffered Saline (PBS), indukuje powstawanie kryształków chemicznie i strukturalnie podobnych do hydroksyapatytu (HA).

Zatem, opierając się na cytowanych danych wykonano badania dyfrakcji rentgenowskiej oraz analizę EDS dla potwierdzenia powyższej hipotezy tworzenia hydroksyapatytu na powierzchni MTA w obecności płynu tkankowego, który to mechanizm może mieć wpływ na lecznicze właściwości tego materiału.

Cel

MATERIALS

Celem pracy było zbadanie wpływu płynu tkankowego SBF (Simulated Body Fluid) na materiał Pro Root Mineral Trioxide Aggregate Grey w obecności twardych tkanek zęba poprzez porównanie reakcji chemicznej zachodzącej na powierzchni MTA w kontakcie z 0.9% NaCl i roztworem SBF.

Materiał i metody

10 zębów bydlęcych pocięto na równe 3 części. Z każdego zęba uzyskano 2 bloczki cementu korzeniowego o średnicy i wysokości ok. 10 mm. Następnie przygotowano i nałożono Grey Pro Root Mineral Trioxide Aggregate (Dentsply Tulusa Dental, USA) zgodnie z zaleceniami producenta. Próbki inkubowano przez 12 godzin w temp. 37°C i 100% wilgotności dla stwardnienia materiału. Wszystkie bloczki podzielono losowo na trzy grupy (I, II, III), po 6 prób każda. Bloczki z grupy I zanurzono w 0,9% roztworze soli fizjologicznej (0,9% NaCl), bloczki z grup II i III w syntetycznym płynie tkankowym (Simulated Body Fluid SBF) odpowiednio na okres 2 i 10 miesięcy. Skład płynu tkankowego został przygotowany według receptury Kim i wsp. [20]. Próbki inkubowano w temp. 37°C i 100% wilgotności. Pozostałe dwa bloczki nie były inkubowane i zostały wykorzystane jako próbki kontrolne. Po okresie inkubacji wykonano obserwacje w SEM oraz analizę składu chemicznego badanych próbek. Do badań wykorzystano elektronowy mikroskop skaningowy HITACHI S - 3000N. Użyto powiększeń od powyżej stu do kilku tysięcy razy przy napięciu przyspieszającym 5 kV.

tissue deposition at the apical level after root canal filling in the presence of MTA [9]. According to Gandolfi et al. [10] MTA is a material of low toxicity, which offers a biologically active substrate for bone cells and stimulates interleukines production [11]. Also Pelliccioni et al. [12] in their *in vitro* study indicated that the ProRoot MTA showed a good interaction with bone-forming cells and that this behavior may partially account for its satisfactory clinical performance. Joffe's 12-month clinical recall revealed the apposition of newly formed bone and creation of periodontal membrane after MTA application [13].

Mineral trioxide aggregate has two specific phases, comprising calcium oxide and calcium phosphate [14,15]. Calcium oxide in the presence of tissue fluids forms calcium hydroxide [2,16], which is released by MTA. Ozdemir at al. speculate that this diffusion of Ca²⁺ ions from MTA could yield a desirable clinical effect [9].

MTA material is derived from Portland cement parent compound and has been demonstrated to be biocompatible by its ability to form hydroxyapatite when exposed to physiological solutions [17,18]. Bozeman et al. [19] in their research concluded that MTA releases calcium ions and, when immersed in Phosphate Buffered Saline (PBS) solution, it induces the crystals formation, chemically and structurally similar to hydroxyapatite HA.

Therefore, on the basis of cited data, the following EDS and XRD microanalysis have been performed to confirm the above hypothesis of hydroxyapatite formation on the MTA in the presence of body fluids, what mechanism might be responsible for healing properties of that material.

Aim

The aim of the present study was to investigate the influence of Simulated Body Fluid (SBF) on Grey Pro Root Mineral Trioxide Aggregate in the presence of the dental hard tissues, and to compare the chemical reaction occurring on MTA surfaces when placed in contact with 0.9% NaCl or SBF in simulated clinical conditions.

Materials and method

Ten bovine extracted teeth were sectioned into three parts. Two blocks of hard dental tissue with the diameter and height of around 10 mm were obtained from each tooth. The Grey Pro Root Mineral Trioxide Aggregate material (Dentsply Tulusa Dental, USA) was prepared according to producer guidelines and was dispensed on the dentine blocks. Samples were incubated for 12 hours at 37°C and 100% humidity for material hardening. All of the blocks were divided randomly into three groups (I, II, III), consisting of 6 samples each. Blocks in group I were placed in 0.9% sodium chloride (0.9% NaCl), whilst samples in group II and III were placed in the Simulated Body Fluid (SBF) for a period of 2 and 10 months, respectively. Composition of the body fluid was prepared according to Kim et al. [20]. The samples were incubated in 37°C and 100% humidity. Remaining two blocks were not incubated and then used as a control. After the period of incubation, SEM investigation and elemental analysis of the prepared samples were performed. A scanning electron microscope HITACHI S - 3000N was used. Magnifications from over a dozen times to several thousand times with accelerating voltage of 5 kV were used. For the better quality of the acquired images, all the blocks were sputtered with a layer of gold. The chemical composition analysis of the precipitates found on the surfaces of the observed samples was conducted in SEM using the Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) method.

W celu poprawienia jakości obserwowanych obrazów, wszystkie bloczki napylono warstwą złota. Analizę składu chemicznego precypitatów wykrytych na powierzchni próbek przeprowadzono w SEM przy użyciu metody EDS.

Wcześniejsze wyniki badań [21] wykazały miejsca o zwiększonej koncentracji wapnia i fosforu w badanych próbach. Ponieważ analiza składu chemicznego metodą EDS nie pozwala jednoznacznie określić rodzaju wytrąconej substancji w pracy tej wykonano badanie dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) przy użyciu dyfraktometru D-500 (SIEMENS), identyfikujące obecne w próbce fazy [22].

Wyniki

Obrazy powierzchni próbek we wszystkich badanych grupach w większości nie różniły się (RYS. 1,2,3). Jednakże, na próbkach MTA inkubowanych w SBF w obu grupach (II i III) zaobserwowano miejsca ze zwiększoną zawartością Ca i P (RYS. 4). Mimo, że czasy inkubacji bloczków różniły się, za pomocą mikroanalizy składu chemicznego nie wykazano różnic pomiędzy grupami inkubowanymi przez 2 i 10 miesięcy w roztworze SBF.

Otrzymane dyfraktogramy widoczne na RYS. 5 obrazują podobny skład fazowy we wszystkich próbkach. Jednakże, we wszystkich bloczkach zębinowych pokrytych MTA wielkości refleksów w każdej próbce są różne. The earliest EDS analysis [21] had shown the increase of Ca and P concentration on the investigated samples, but EDS analysis does not determine phase composition of the samples. In this study an X-ray diffraction (XRD), using diffractometer D-500 (SIMENS), was performed to identify the phase composition of the precipitates [22].

Results

Appearance of samples surfaces in all the investigated groups mostly have not differed from each other (FIG. 1,2,3.) However, on the MTA samples in both groups (II and III) incubated in SBF some sites enriched in Ca and P were observed (FIG. 4). Although the incubation times differed, in the microanalysis of chemical composition between the groups immersed in SBF for 2 and 10 months the differences were not detected.

Obtained diffractograms in FIG. 5 show similar phase composition of all the samples. However, in all the dentin blocks coated with MTA the intensity of the peaks in each sample were different.



RYS. 1. Obrazy mikroskopowe oraz analiza EDS powierzchni materiału MTA - próbki nieinkubowanej (kontrola); a) obraz SEM, b) analiza EDS składu chemicznego.

FIG. 1. SEM micrographs and EDS spectrograms of the MTA not incubated sample (control sample); a) SEM image, b) chemical EDS analysis.



RYS. 2. Obrazy mikroskopowe oraz analiza EDS powierzchni materiału MTA po inkubacji w roztworze 0,9% NaCl po 10 miesiącach; a) obraz SEM, b) analiza EDS składu chemicznego. FIG. 2. SEM micrographs and EDS spectrograms of the MTA samples incubated in 0.9% NaCl solution for 10 months; a) SEM image, b) chemical EDS analysis.



RYS. 3. Obrazy mikroskopowe oraz analiza EDS powierzchni materiału MTA po inkubacji w roztworze SBF po 10 miesiącach; a) obraz SEM, b) analiza EDS składu chemicznego. FIG. 3. SEM micrographs and EDS spectrograms of the MTA samples incubated in SBF for 10 months; a) SEM image, b) chemical EDS analysis.



RYS. 4. Obrazy mikroskopowe oraz analiza EDS powierzchni materiału MTA po inkubacji w roztworze SBF po 10 miesiącach; a) obraz SEM precypitatu, b) analiza EDS składu chemicznego precypitatu. FIG. 4. SEM micrographs and EDS spectrograms of the MTA samples incubated in SBF for 10 months; a) SEM image of precipitation, b) chemical EDS analysis of precipitation.



RYS. 5. Dyfraktogramy rentgenowskie materiału MTA po inkubacjach w różnych płynach: 1) próbka kontrolna, 2) po inkubacji w 0,9% NaCl, 3) po inkubacji w roztworze SBF. FIG. 5. Diffractograms obtained from the MTA samples incubated in different solutions: 1) control sample, 2) incubated in 0.9% NaCl solution, 3) incubated in SBF.

16

Dyskusja

Obrazy powierzchni materiału MTA po inkubacjach w obu płynach ustrojowych w zasadzie nie wykazują różnicy. Nieco zróżnicowana topografia powierzchni MTA wynika tylko z nakładania materiału na podłoże. Jedynie na próbkach inkubowanych w roztworze SBF występują miejsca bogatsze w wapń i fosfor. Ich ilość jednak jest bardzo niewielka i można przypuszczać, iż praktycznie nie powinny one mieć znaczenia klinicznego. Wydaje się, że czas inkubacji nie miał wpływu na wielkość wytrąconego precypitatu.

Badanie metodą dyfrakcji rentgenowskiej nie wykazało obecności hydroksyapatytu w drugiej i trzeciej grupie. Skład fazowy próbek z grupy III po inkubacji w SBF nie zmienił się w stosunku do tych nieinkubowanych i obu pozostałych grup (I, II). Na podstawie otrzymanych dyfraktogramów widać, że skład fazowy poszczególnych próbek nie wykazuje istotnych różnic jakościowych i jest zbieżny z wynikami uzyskanymi przez innych autorów [23]. Wykazują oni, że w skład MTA wchodzą głównie wapń, krzem, bizmut i tlen z niewielkim dodatkiem żelaza i glinu [24]. We wszystkich próbkach stwierdzono obecność tych samych faz. Jednak intensywności refleksów w poszczególnych próbkach wykazują różnicę, co wskazuje na różnicę w ilości poszczególnych faz. Także stosunki intensywności refleksów w próbkach wykazują zróżnicowanie, które jest prawdopodobnie wynikiem różnej tekstury materiału uzyskanej podczas nakładania.

Według Tay i wsp. [15], wstępnie utworzona amorficzna faza fosforanu wapnia przekształca się w fazę apatytu i jest kluczowa dla przebiegu biologicznych procesów formowania apatytów w mineralizacji szkieletu. W przeciwieństwie do innych badaczy [15,19,25] wynik przeprowadzonych badań może świadczyć o tym, że kryształki hydroksyapatytu nie powstają, lub jest ich tak mała ilość, że nie można go wykryć zastosowaną metodą XRD. Jeśli nawet hydroksyapatyt jest wytrącany w tak małej ilości prawdopodobnie nie ma to znaczenia biologicznego. Wzbogacenie pewnych obszarów próbki w fosfor może być wynikiem jego adsorpcji z SBF.

Także typ płynu z zawartością fosforu użytego do tego rodzaju badań może mieć wpływ na otrzymane wyniki. W pracach Tay i wsp. oraz Bozeman'a i wsp. użyto Phosphate Buffered Saline (PBS) a nie roztwór Simulated Body Fluid (SBF). Być może potrzebne byłyby szersze rozważania na temat zastosowania obu płynów.

Duża liczba doniesień wskazuje, że MTA stymuluje osadzanie się nowoutworzonego cementu korzeniowego, jednakże autorzy podkreślają znaczenie mechanizmów cementogenezy indukowanych odpowiedzią komórkową ludzkiego organizmu. Tworzenie się cementu korzeniowego poprzez wytrącanie kryształków hydroksyapatytów przez materiał Pro Root Mineral Trioxide Aggregate w obecności płynów tkankowych pozostaje ciągle niejasne.

Wnioski

1. Na powierzchni próbek z materiałem Mineral Trioxide Aggregate umieszczonych w roztworze Simulated Body Fluid zaobserwowano obecność Ca i P.

 Nie ma znaczących różnic między próbami inkubowanymi w SBF w obu badanych grupach (II i III). Wydaje się, że przedłużony czas inkubacji nie ma wpływu na ilość wydzielonego precypitatu.

3. Badania dyfrakcji rentgenowskiej nie potwierdziły obecności hydroksyapatytu w badanych próbach.

Discussion

SEM investigation of the MTA samples after the incubation in different fluids detected almost no differences. Slightly diverse topography of their surfaces can be an effect of material application into the substructure. Only in the SBF incubated samples some sites enriched in calcium and phosphorus are observed. Times of incubation have no influence on the amount of precipitates. We speculate that so small quantity of precipitates practically should not have a clinical significance.

An X-ray diffraction investigation has not indicated the presence of hydroxyapatite in the second and third investigated group. Phase composition of the III group samples after the incubation has not changed in comparison with the control sample and both remaining (I, II) groups. On the basis of the obtained diffractograms phase composition analysis of each sample has not revealed significant qualitative differences and that converge with the results of the other authors [23]. They showed the MTA to be composed primarily of calcium, silicon, bismuth and oxygen with the addition of iron and aluminium [24]. In all the samples the presence of the same phases has been observed. However the intensity of the peaks of the samples were different suggesting different phase composition of the samples. Also the relations of the peaks intensity diverse, what is probably due to the texture of an applied material.

According to Tay et al. [15] an initially formed amorphous calcium phosphate phase transforms to an apatite phase and it plays a key role for biological apatite formation in skeletal calcification. On the contrary to the other researchers [15,19,25], findings of this study may indicate that the hydroxyapatite crystals do not precipitate, or that there is so small quantity of hydroxyapatite that the XRD method cannot detect it. Even if so, that small quantity of HA is not able to induce any biological effect. Phosphorus enrichment in some of the investigated sites of the samples can be the result of its adsorption from SBF. Also a type of the phosphate-containing fluid used in this kind of study may have some implications. Phosphate Buffered Saline (PBS) not Simulated Body Fluid (SBF) has been used in the research of Tay and Bozeman. The wider considerations about the fluid type utility would be necessary.

A large number of studies have shown that MTA stimulates the deposition of a newly formed cementum, although the authors have emphasized the significance of cementogenesis mechanisms induced by human cellular response. Dental cement formation process by producing hydroxyapatite crystals in the presence of tissue fluid by Pro Root Mineral Trioxide Aggregate still remains unclear.

Conclusions

1. On the surface of Mineral Trioxide Aggregate samples placed in the Simulated Body Fluid solution the precipitation of Ca and P was detected.

2. There are no significant differences between samples in both investigated groups immersed in SBF (II and III). It seems that prolonged time of incubation has no influence on the amount of precipitates.

3. X-Ray diffraction analysis has not confirmed the presence of hydroxyapatites in the investigated samples.

Piśmiennictwo

18

[1] Torabinejad M. Investigation of mineral trioxide aggregate for root-end filling in dogs. J Endod 21 (1995) 603-608.

[2] Torabinejad M., Hong C.U., McDonald F., Ford T.R.: Physical and chemical properties of a new root-end filling material. J Endod 21(1995) 349-353.

[3] Shah N, Logani A., Bhaskar U., Aggarwal V.: Efficacy of revascularization to induce apexification/apexogenesis in infected, nonvital, immature teeth: a pilot clinical study. J Endod 34 (2008) 919-25.

[4] Caicedo R., Abbott P.V., Alongi D.J., Alarcon M.Y.: Clinical, radiographic and Histological analysis of the effects of mineral trioxide aggregate used in direct pulp capping and pulpotomies of primary teeth. Aust Dent J 51(2006) 297-305.

[5] Aeinehchi M., Eslami B., Ghanbariha M., Saffar A.S.: Mineral trioxide aggregate (MTA) and calcium hydroxide as pulp-capping agents in human teeth: a preliminary report. Int Endod J 36 (2003) 225-231.

[6] Yildirim T, Gençođlu N, Firat I, Perk C, Guzel O.: Histologic study of furcation perforations treated with MTA or Super EBA in dogs' teeth. Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod 100 (2005) 120-124.

[7] Schwartz R. S. Mineral trioxide aggregate: a new material for endodontics. I Am Dent Assoc 130 (1999) 967-75.

[8] Tani-Ishii N., Hamada N., Watanabe K., Tujimoto Y., Teranaka T., Umemoto T.: Expression of bone extracellular matrix proteins on osteoblast cells in the presence of mineral trioxide. J Endod 33 (2007) 836-839.

[9] Ozdemir H.O., Ozcelik B., Karabucak B., Cehreli Z.C. Calium ion diffusion from mineral trioxide aggregate through simulated toot resorption defects. Dental Tramatol 24 (2008) 70-73.

[10] Gandolfi M.G., Pagani S., Perut F., Ciapetti G., Baldini N., Mongiorgi R., Prati C.: Innovative silicate-based cements for endodontics: a study of osteoblasts-like cell response. J Biomed Mater Res A 87 (2008) 477-486.

[11] Koh E.T., McDonald T.R., Ford M., Torabinejad M. Cellular response to Mineral Trioxide Aggregate. J Endod 24 (1998) 543-547.

[12] Pellicioni G.A., Ciapetti G., Cenni E., Granchi D., Nanni M., Pagani S., Giunti A.: Evaluation of osteoblast-like cell response to Proroot MTA (mineral trioxide aggregate) cement. J Mater Sci Mater Med 15 (2004) 167-173. [13] Joffe E.: Use of Mineral Trioxide Aggregate (MTA) in root repairs. N Y State Dent J 68 (2002) 34-36.

[14] Fridland M., Rosado R. Mineral trioxide aggregate (MTA) solubility and porosity with different water-to-powder ratios. J Endod 29 (2003) 814-817.

[15] Tay F.R., Pashley D.H., Rueggeberg F.A., Loushine R.J., Weller R.N.: Calcium phosphate phase transformation produced by the interaction of the Portland cement component of white mineral trioxide aggregate with a phosphate-containing fluid. J Endod 33 (2007) 1347-1351.

[16] Holland R., De Souza V., Nerrym. J., Filho J.A.O., Bernabe P.F.E., Dezane. Reaction of rat connective tissue to implanted dentin tubes filled with mineral trioxide aggregate or calcium hydroxide. J Endod 25 (1999) 161-166.

[17] Roberts H.W., Toth J.M., Berzins D.W., Charlton D.G.: Mineral trioxide aggregate material use in endodontic treatment: A review of the literature. Dent Mater 24 (2008) 149-64.

[18] Song J-S., Mante F.K., Romanow W., Kim S. Chemical analysis of powder and set forms of Portland cement, gray proroot MTA, white proroot MTA and gray MTA-Angelus. Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endo 102 (2006) 809-815.

[19] Bozeman T.B. Elemental analysis of crystal precipitate from gray and white MTA. J Endod. 32 (2006) 425-428.

[20] Kim H.M., Miyazaki T., Kokubo T., Nakamura T. Revised Simulated Body Fluid. Key Engineering Mat 192-195 (2001) 47-50.

[21] Palatyńska-Ulatowska A., Klimek L.: *In vitro* SEM study of the tissue fluid influence on the mineral trioxide aggregate properties – preliminary report. Pol J Environ Stud (2008) in press.

[22] Klimek L. Applications of modern materials engineering methods in biomedical research (in polish). Praca habilitacyjna. Lodz (2005).

[23] Camillieri J.: Characterization of hydration products of mineral trioxide aggregate. Int Endo J 41 (2008) 408-417.

[24] Camilleri J., Montesin F.E., Brady K., Sweeney R., Curtis R.V., Ford T.R.: The constitution of mineral trioxide aggregate. Dent Mater 21 (2005) 297-303.

[25] Ding S.J., Kao C.T., Hung C. Jr., Huang T.H.: The physical and cytological properties of white MTA mixed with Na_2HPO_4 as an accelerant. J Endod 34 (2008) 748 -751.

.

WPŁYW PRZYGOTOWANIA POWIERZCHNI ZĘBINY KANAŁOWEJ NA JEJ ADHEZJĘ DO MATERIAŁU HERCULITE

Agnieszka Skórska-Jasak^{1*}, Grzegorz Sokołowski², Leszek Klimek^{3,4}, Halina Pawlicka⁵

¹ PORADNIA OGÓLNA I ENDODONCJI SPZOZ SZPITALA KLINICZNEGO NR 6 UNIWERSYTETU MEDYCZNEGO W ŁODZI, UL. POMORSKA 251, 92-217 ŁÓDŹ ²ZAKŁAD PROTETYKI STOMATOLOGICZNEJ KATEDRY PROTETYKI STOMATOLOGICZNEJ I ZABURZEŃ CZYNNOŚCIOWYCH NARZĄDU ŻUCIA UNIWERSYTETU MEDYCZNEGO W ŁODZI, UL. POMORSKA 251, 92-217 ŁÓDŹ ³ INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ, UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ ⁴ KATEDRA NAUK PODSTAWOWYCH I PRZEDKLINICZNYCH UNIWERSYTETU MEDYCZNEGO W ŁODZI, PL. HALLERA 1. 90-647 ŁÓDŹ ⁵ZAKŁAD ENDODONCJI KATEDRY STOMATOLOGII ZACHOWAWCZEJ, ENDODONCJI I PERIODONTOLOGII UNIWERSYTETU MEDYCZNEGO W ŁODZI, UL. POMORSKA 251, 92-217 ŁÓDŹ * E-MAIL: AGUS SJ@O2.PL

Streszczenie

Celem pracy jest porównane wpływu EDTA i kwasu cytrynowego na adhezję pomiędzy zębiną korzeniową a materiałem kompozytowym Herculite. Właściwa adhezja pomiędzy materiałami wypełniającymi a strukturą zęba, stanowi odpowiednie zabezpieczenie przed mikroprzeciekiem, niezbędne do uzyskania zadawalających efektów w leczeniu stomatologicznym.

Do badań użyto 40 korzeni ludzkich zębów trzonowych usunietych ze względów stomatologicznych. Dwadzieścia losowo wybranych zębów przecinano prostopadle w stosunku do długiej osi korzenia zęba (grupa I), kolejne 20 równolegle (grupa II). Następnie poprzeczne (grupa I) i podłużne przekroje zębów (grupa II) podzielono losowo na dwie podgrupy: a i b po 10 zębów każda, aktywowano roztworami powszechnie stosowanymi w leczeniu endodontycznym i wytrawiono 37% kwasem ortofosforowym. Próbki zębów wszystkich grup pokryto systemem wiążącym Opti-Bond Solo Plus i spolimeryzowano. Na przygotowane w ten sposób powierzchnie, przy pomocy specjalnej formy o średnicy 3 mm, nanoszono materiał Herculite. Badania wykazały, że nie występuja różnice istotne statystycznie w wytrzymałości na ścinanie pomiędzy połączeniem materiału Herculite z powierzchnią zębiny. Również ułożenie kanalików zębinowych w stosunku do powierzchni połączenia nie wpływa na ich wytrzymałość na ścinanie.

Słowa kluczowe: adhezja, zębina korzeniowa, EDTA, kwas cytrynowy, materiał kompozytowy

[Inżynieria Biomateriałów, 85, (2009), 19-22]

THE INFLUENCE OF THE PREPARATION OF THE RADICULAR DENTINE SURFACE ON ITS ADHESION TO HERCULITE MATERIAL

Agnieszka Skórska-Jasak^{1*}, Grzegorz Sokołowski², Leszek Klimek^{3,4}, Halina Pawlicka⁵

¹ Emergency and Endodontic Department OF CLINIC HOSPITAL NO. 6, MEDICAL UNIVERSITY IN LODZ, UL. POMORSKA 251, 92-217 LODZ, POLAND ² PROSTHODONTIC DEPARTMENT CHAIR OF MALOCCLUSION OF MASTICATORY SYSTEM, MEDICAL UNIVERSITY IN LODZ, UL. POMORSKA 251, 92-217 LODZ, POLAND ³ INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY, TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ, UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 LODZ, POLAND ⁴ DEPARTMENT OF BASIC AND PRE-CLINICAL SCIENCE MEDICAL, UNIVERSITY OF LODZ, PL. HALLERA 1, 90-647 LODZ, POLAND ⁵ DEPARTMENT OF ENDODONTICS, CHAIR OF CONSERVATIVE DENTISTRY, ENDODONTICS AND PERIODONTOLOGY, MEDICAL UNIVERSITY OF LODZ, UL. POMORSKA 251, 92-217 LODZ, POLAND * E-MAIL: AGUS_SJ@O2.PL

Abstract

The aim of this study is to compare the influence of EDTA and citric acid on adhesion between radicular dentine and composite material Herculite. Appropriate adhesion between filling material and tooth structure constitutes proper protection against coronal leakage, indispensable to achieve a satisfactory effects in dentistry treatment. Forty human teeth molars roots, removed from dentistry indications were used in this study. Twenty randomly selected teeth were sliced perpendicularly to the long axis of dental radices (I group), following 20 parallely (group II). In the group I dentinal tubules were parallel to the analysed surface, whereas in group II perpendicular. Transversal and longitudinal teeth profiles were randomly divided into two subgroups of ten teeth each and activated by solutions which are commonly used in endodontic treatment and 37% ortophosphoric acid. Slices of all teeth were covered with a bonding system OptiBond Solo Plus and light cured. On the surfaces prepared in this way, Herculite composite material with using special form of 3 mm in diameter, was applied. The findings reveal that there are not statistical differences in shear strength between the dentine and Herculite material. Also the direction of the dentinal tubules does not influence the shear strength of the analysed samples.

Keywords: adhesion, radicular dentine, EDTA, citric acid, composite material

[Engineering of Biomaterials, 85, (2009), 19-22]

Adhezja polega na połączeniu powierzchniowych warstw dwóch (stałych lub ciekłych) ciał doprowadzonych do zetknięcia [1]. W stomatologii adhezja zachodzi między materiałem wypełniającym a zębiną i szkliwem. Uzyskanie dobrej adhezji z tkankami zęba uniemożliwiają trudności w prawidłowej reakcji materiału z organiczną i nieorganiczną fazą adherenta, obecność wody w tkankach zęba, jak również brak stabilności materiału adhezyjnego w wilgotnym środowisku jamy ustnej [2]. Właściwa adhezja, pomiędzy materiałami wypełniającymi a strukturą zęba, stanowi odpowiednie zabezpieczenie przed mikroprzeciekiem, niezbędne do uzyskania zadawalających efektów w leczeniu stomatologicznym. Eliminacja mikroprzecieku zapobiega próchnicy wtórnej, nadwrażliwości pozabiegowej, jak również zapaleniom miazgi i tkanek okołowierzchołkowych [3]. Wyjątkowo niebezpieczny jest mikroprzeciek bakteryjny, który powstaje przy szerokości szczeliny wynoszącej ponad 2 µm [4]. Dlatego też pojawiło się szereg badań dotyczących tego zjawiska, jak również adhezji materiałów stomatologicznych do zębiny i szkliwa.

Adhezja materiałów do tkanek jest złożona i zależy od wielu czynników takich jak: skomplikowana budowa tkankowa zęba, rodzaj zastosowanego materiału, pacjent i jego wiek oraz urazy zgryzowe [5]. W celu jej poprawienia stosuje się różne metody przygotowania powierzchni szkliwa i zębiny.

Z początkiem lat 70-tych XX wieku powszechnie zaakceptowano i wprowadzono do praktyki klinicznej metodę trawienia szkliwa kwasem ortofosforowym, a metodę tę nazwano metodą AET (Acid Etch Technique). W niecałe 10 lat później udało się również uzyskać połączenie z zębiną. Celem trawienia jest rozwinięcie powierzchni szkliwa i zębiny, które prowadzi między innymi do rozwinięcia powierzchni przylegania obydwu adherentów, a tym samym i wzrostu wielkości adhezji. Podstawowy mechanizm łączenia kompozytu ze szkliwem i zębiną polega na wytworzeniu mikromechanicznego połączenia materiału adhezyjnego, jakim jest system wiążący oraz substratu, jakim są tkanki twarde zęba [6]. Obecnie w stomatologii wyróżniamy pięć generacji systemów wiązących opartych na metodzie AET. Podstawą podziału na generacje w tej klasyfikacji był sposób, w jaki traktowano warstwę mazistą, wytwarzającą się podczas opracowywania ubytku (modyfikacja lub jej usunięcie) oraz ilość etapów związanych z adhezyjnym przygotowaniem powierzchni tkanek zęba

Od wielu lat prowadzi się badania, które mają na celu opracowanie takich metod adhezyjnego przygotowania struktury zęba, które obok zaawansowanej profilaktyki, pozwolą zminimalizować ryzyko wystąpienia próchnicy wtórnej, przebarwień wypełnień oraz złamania korony zęba prowadząc do poprawy jego klinicznej trwałości.

Celem niniejszej pracy była ocena siły adhezji materiału Herculite do ścian zębiny kanałowej po różnych sposobach modyfikacji jej powierzchni.

Materiały i metody

Do badań użyto 40 korzeni ludzkich zębów trzonowych, usuniętych ze względów stomatologicznych. Zęby do momentu badania były przechowywane w 10% roztworze formaliny. Natomiast przed przystąpieniem do opracowywania były płukane pod bieżącą wodą. Korony zębów odcinano na wysokości połączenia szkliwno-zębinowego. Cięcia wykonano przy użyciu separatora o obustronnym nasypie diamentowym w osłonie chłodzącej z aerozolu wodnego.

Introduction

Adhesion consists on connection two liquid or solid superficial layers, which were made to contact [1].

In dentistry adhesion proceeds between filling material, dentine and enamel. Achievement of good adhesion with teeth tissues, prevents difficulties in a correct reaction of the material with organic and nonorganic phase of adherent, presence of water in teeth tissues, and also the lack of adhesion material stability in wet environment of the oral cavity [2]. Appropriate adhesion between filling material and tooth structure constitutes proper protection against coronal leakage, indispensable to achieve satisfying effects in dentistry treatment. Elimination of leakage prevents from secondary caries, postoperative sensitivity, and also dental pulpities, and periapical tissues [3]. Exceptionally dangerous is bacterial leakage, which emerges in front of spread fissure above 2 µm [4]. Therefore, many examinations for this case and also adhesion of dental materials to dentine and enamel have occurred.

Material adhesion to tissues is complicated and depends on many factors: tooth and its complicated tissues structure, applied material, patient and his age and dental trauma [5]. In order to correct the adhesion, variable methods of preparing surface of enamel and dentine are being used.

Since the beginning of 70' of XX century, the method of etching enamel with ortophosphoric acid - Acid Etch Technique (AET) has been commonly accepted and introduced into clinical practice. About 10 years later also the connection with dentine was achieved. The aim of etching is development of enamel and dentine surface area, which also provides to development of surface adhesion of both adherents, and it results in increase of strength of adhesion. Basic mechanism of connection of composite with enamel and dentine consists of production micromechanical material adhesion, which is dental resin, and substrate, which are hard tissues [6]. Nowadays, in dentistry we can find five generations of bonded systems, which are based on AET method. The fundamental of division on generations in this classification was a way, in which smear layer, which is produced in cavity preparation, was treated (modification or removing of smear layer) and amount of levels, connected with adhesive preparation of dental tissues.

For many years the research are being held, which aim is to elaborate such methods of adhesive preparation of the structure of the teeth, which next to advanced prevention, minimizes the risk of protrude secondary caries, staining of fillings, and fractures of teeth crowns, and the same leads to improvement its clinical durability.

The aim of this study was to evaluate the adhesion strength of Herculite material to walls of radicular dentine, after different methods of modification of its surface.

Material and methods

Forty human teeth molars roots, removed from dentistry indications were used in the investigation. After removing, teeth were put into 10% solution of formalin, while before preparation they all were rinsed with water. Teeth's crowns were cut on amelodentinal level joint. Incisions were performed by bilateral strew diamond separator in cooling cover, from water aerosol. After cleaning up teeth roots surfaces by fissured drill and fixing in micro engine handpiece with water cooling, twenty randomly selected teeth were sliced perpendicular in ratio of long axis dental radices (I group), following 20 parallel (group II). This selection of intersection surface was due to arrangement of dentinal tubules in ratio to particular profiles.

Po oczyszczeniu powierzchni korzeni zębów wiertłem szczelinowym (Ø12) umocowanym w kątnicy na mikrosilnik z chłodzeniem wodnym, 20 losowo wybranych zebów przecinano prostopadle w stosunku do długiej osi korzenia zęba (grupa I), kolejne 20 równolegle (grupa II). Taki wybór płaszczyzn przecięcia podyktowany był ułożeniem kanalików zębinowych w stosunku do poszczególnych przekrojów. Zauważa się bowiem zależność wytrzymałości połączenia od ułożenia kanalików w stosunku do powierzchni połączenia. W grupie I kanaliki ułożone były równolegle do powierzchni łączenia, natomiast w grupie II prostopadle. Tak wybrane przekroje pozwoliły na zbadanie różnic wytrzymałości połączenia w zależności od ułożenia kanalików. Przygotowane w ten sposób próbki umieszczano w specjalnych formach z akrylem (Villacryl IT), a powierzchnie ich szlifowano za pomocą szlifierki metalograficznej, używając wodoodpornych papierów ściernych o gradacji 800, 1000 i 1500 (RYS. 1). Zabieg ten wykonano w celu umożliwienia przeprowadzenia późniejszych badań wytrzymałościowych. Następnie poprzeczne (grupa I) i podłużne przekroje zębów (grupa II) podzielono losowo na dwie podgrupy: a i b po 10 zębów każda.

Powierzchnie próbek w grupach I a i II a aktywowano za pomocą środków aplikowanych w podanej niżej kolejności: - Chloran - 2% roztwór podchlorynu sodu (NaOCI) – 5 ml przez okres 5 min.

- Endosal - 15% roztwór EDTA z dodatkiem środka obniżającego napięcie powierzchniowe – 5 ml przez okres 5 min.

- Chloran - 2% roztwór podchlorynu sodu (NaOCI) – 5 ml przez okres 5 min.

- Fizjologiczny roztwór soli - 0,9% roztwór NaCl – 5 ml przez okres 5 min.

- Kwas ortofosforowy 37% przez okres 5 min.

Próbki grupy I b i II b poddano działaniu:

- Chloran - 2% roztwór podchlorynu sodu (NaOCI) – 5 ml przez okres 5 min.

- 40% roztwór kwasu cytrynowego – 5 ml przez okres 5 min.

- Chloran - 2% roztwór podchlorynu sodu (NaOCl) – 5 ml przez okres 5 min.

- Fizjologiczny roztwór soli - 0,9% roztwór NaCl – 5 ml przez okres 5 min.

- Kwas ortofosforowy 37% przez okres 5 min.

Po 10 kolejnych zębów z grup I c i II c - kontrolne - poddano działaniu 37% kwasu ortofosforowgo.

Próbki zębów wszystkich grup pokryto systemem wiążącym OptiBond Solo Plus (firmy Kerr) i naświetlono lampą polimeryzującą przez 40 sekund. Na przygotowane w ten sposób powierzchnie, przy pomocy specjalnej formy o średnicy 3 mm, nanoszono materiał Herculite firmy Kerr (RYS. 2).

Na tak przygotowanych próbkach wykonano na maszynie Zwick–Roel 2005 pomiary wytrzymałości na ścinanie połączenia materiału Herculite z zębiną. Do badań wybrano próbę ścinania, ponieważ z warunków pracy wypełnienia kanału korzeniowego wynika, że jest ono narażone głównie na siły ścinające.

Wyniki badań i dyskusja

Wyniki pomiarów wytrzymałości na ścinanie połączenia materiału Herculite z powierzchnią zębiny kanałowej po różnych sposobach przygotowania powierzchni przedstawiono w TABELI 1. Podano wartości średnie i odchylenia standardowe.

Uzyskane średnie wyniki wytrzymałościowe połączenia zębiny korzeniowej z materiałem Herculite wynoszą od 1,31 do 1,69 MPa. Należy zwrócić uwagę na dość duże wartości odchyleń standardowych, co świadczy o dużych rozrzutach wyników. There is a relationship between the strength of adhesion and the arrangement of dentinal tubules at the interface. In group I dentinal tubules were parallel to the bonding surface, whereas in group II perpendicular. These two kinds of profiles permit us to examine the differences in adhesion strength, depending on the way of arrangement of the tubules. The slices performed in this way, were put in special forms with acrylate (Villacryl IT) and their surfaces were polished up by metallographical grinder used in gradation 800, 1000, 1500 water resistant papers abrasive (FIG. 1). This operation was performed due to facilitate making further strength examinations. Next, transversal and longitudinal teeth profiles were randomly divided into two subgroups of ten teeth each.



RYS. 1. Przekroje korzeni zęba: a) poprzeczny (grupa I), b) podłużny (grupa II).

FIG. 1. The roots tooth profiles: transversal (group I), longitudinal (group II).

The surfaces of the slices in group I a and II a, were activated by the following activators:

- Chloran - 2% solution of sodium hypochlorite (NaOCI) - 5 ml for 5 min.

- Endosal - 15% solution of EDTA, with the supplement of the compound, which reduces surface tension - 5 ml for 5 min. - Chloran - 2% solution of sodium hypochlorite (NaOCI) - 5 ml for 5 min.

- Physiological solution 0.9% NaCl 5 ml for 5 min.
- Ortophosphoric acid 37% for 5 min.
- Slices of group I b and II b were activated by:

- Chloran - 2% solution of sodium hypochlorite (NaOCI) - 5 ml for 5 min.

- 40% citric acid solution - 5 ml for 5 min.

- Chloran - 2% solution of sodium hypochlorite (NaOCI) - 5 ml for 5 min.

- Physiological solution - 0.9% NaCl - 5 ml for 5 min.

- Ortophosphoric acid 37% for 5 min.

Ten additional teeth from group I c and II c – control group – were activated with 37% ortophosphoric acid.

Slices of all teeth were covered by bonding system Opti-Bond Solo Plus (Kerr Company) and they were light cured for 40 seconds. On prepared in this way surfaces, with using special form of 3 mm in diameter, Herculite composite material (Kerr Company) was applied (FIG. 2).

On prepared slices, measurements of shear strength of Herculite material with dentine were made, by Zwick-Roel 2005 machine. For examinations shear test was chosen, because the root canal fillings are mostly exposed on shear forces.



RYS. 2. Próbka z nałożonym materiałem Herculite. FIG. 2. The slice with

Herculite material applied.

BI MATERIALS

Analiza otrzymanych wyników po różnych sposobach aktywacji powierzchni zębiny wskazuje, że pomimo tego, iż poszczególne wartości średnich różnią się między sobą, to jednak brak jest różnic istotnych statystycznie. Wprawdzie Goldman i wsp. [7], a także Burns i wsp [8.] sugerują, że związek aktywujący EDTA, jako środek chelatujący, usuwając warstwę mazistą odsłania kanaliki zębinowe powodując lepsze wnikanie cementu i poprawę mikroretencji podobną do trawienia szkliwa kwasem, to jednak uzyskane w niniejszej pracy wyniki nie potwierdzają wzrostu wytrzymałości połączenia. Tak więc odsłonięcie kanalików zębinowych, które niewątpliwie ma miejsce podczas trawienia związkiem EDTA, nie wpływa istotnie na zwiększenie wytrzymałości połączenia. Należy z tego wnioskować, że badane sposoby aktywacji powierzchni zębiny kanałowej nie wpływają na wytrzymałość na ścinanie połączenia zębina - materiał Herculite. Co więcej, nie wykazano różnic pomiędzy próbkami aktywowanymi a kontrolnymi.

Analiza wyników wytrzymałościowych połączenia próbek o różnym ułożeniu kanalików zębinowych w stosunku do powierzchni połączenia też nie wykazała różnic istotnych statystycznie. Być może wnikanie kompozytu Herculite w głąb kanalików jest niewielkie. Może on wnikać tylko na głębokość 2-3 µm, co przy średnicy kanalików rzędu 5 µm rzeczywiście nie powinno mieć wpływu na wytrzymałość połączenia.

Z przedstawionych wyników można wyciągnąć wstępne wnioski, że o wytrzymałości połączenia nie decyduje siła adhezji, ale siły kohezji jednego ze składników (zębina lub materiał Herculite). Jednak wyciągnięcie ostatecznych wniosków wymaga przeprowadzenia badań fraktograficznych przełomów uzyskanych po badaniach wytrzymałościowych i sprawdzeniu, w którym miejscu następuje zniszczenie w wyniku ścinania.

Wnioski

 Połączenia materiału Herculite z powierzchnią zębiny aktywowanej EDTA i kwasem cytrynowym nie wykazują istotnych statystycznie różnic w wytrzymałości na ścinanie.
 Ułożenie kanalików zębinowych w stosunku do powierzchni połączenia nie wpływa na jego wytrzymałość na ścinanie.

Piśmiennictwo

References

Burakowski T, Wierzchoń T. Inżynieria powierzchni metali.
 Wydaw. Nauk. Techn., Warszawa 1995.

[2] Combe E. C. Wstęp do materiałoznawstwa stomatologicznego. Wydaw. Med. Sanmedica, Warszawa 1997.

[3] Pashley D. H. Clinical considerations of microleakage. J. Endod., 1990, 16 (2), 70-77.

[4] Jodkowska E. Ocena kliniczna wypełnień wykonanych z cementów typu glass-jonomer firmy "De-Trey". Czas. Stomat., 1998, 41 (4), 208-214.

[5] Heymann H.O., Bayne S.C. Current concepts in dentin bonding focusing on dentinal adhesion factors. J. Am. Dent. Assoc., 1993, 124 (5), 26-36.

[6] Nakabayashi N, Kojima K, Masuhara E. The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates.J. Biomed. Mater. Res. 1982; 16: 1240-1243.

[7] Goldman M., Devitre R., White R., Nathanson D. An SEM study of posts cemented with an unfilled resin. J. Dent. Res., 1984, 63 (7), 1003-1005.

[8] Burns D. R., Douglas H.B., Moon P.C., Comparision of the retention of endodontic posts after preparation with EDTA. J. Prosthet. Dent., 1993, 69 (3), 262-266.

Results and discussion

The results of shear strength of the connection of Herculite material with dentinal radical surface, after different ways of preparation of the surfaces, are presented in TABLE 1. Average values and standard variation are presented.

TABELA 1. Wyniki wytrzymałości na ścinanie połączenia zębiny korzeniowej z materiałem Herculite - przekrój poprzeczny zębów z grup la, lb, lc.

- przekrój podłużny zębów z grup IIa, IIb, IIc.
 TABLE 1. The results of shear strength of the connec-
- tion: dentinal radical / Herculite material
- teeth transversal profile groups la, lb, lc.
- teeth longitudinal profile groups IIa, IIb, IIc.

Grupa / Group	la	lb	lc	lla	llb	llc
Wartość średnia / Average value	1.51	1.31	1.36	1.48	1.69	1.68
Odch. stand. / Stand. variation	0.9	1.41	1.30	0.7	0.8	0.5

Obtained results of shear strength connection between radical dentine and Herculite material were in the range of 1.31 to 1.69 MPa. Standard variation values were rather big, which indicates big dispersion of the results.

The results after different methods of dentinal surface activation indicate, that although the averages are different from each other, statistical analysis revealed, that there are not any statistical differences between them.Goldman and collaborates [7], and also Burns and collaborates [8] suggest that activation EDTA compound, as a chelating compound, exposes dentinal tubules by removing smear layer and causes better cement penetration and corrects microretention (similar to acid enamel etching), however findings achieved in this study, do not show increase of shear strength. So dentinal tubules exposure, which undoubtedly happens during etching with EDTA solution, do not essentially influence shear strength of the connection. We can conclude, that examined activating methods of radical dentinal surfaces do not influence shear strength of the connection. What is more, there are any statistical differences between activated and control groups.

The analysis of the shear strength of the samples according to different dentinal tubules arrangement, also does not reveal statistical differences. It is possible that Herculite material penetration inside dentinal tubules is small. It can infiltrate only 2-3 μ m in depth, what by the dentinal tubules about 5 μ m in diameter, really does not influence shear strength of the connection.

From presented results we can conclude, that not adhesion forces but cohesion forces of one of the components (dentine or Herculite material) influence shear strength of the connection. To draw final conclusions fractographic analysis of the fractures is required.

Conclusions

1. The connections of Herculite material with dentine, which were activated by EDTA and citric acid do not indicate statistical differences in shear strength.

2. Arrangement of dentinal tubules in ratio to connection surface does not influence shear strength.

• • • • • • • • • • • • • • • • • •

WARSTWY HYDROKSYAPATYTU NA ZMODYFIKOWANEJ WARSTWĄ WĘGLOWĄ POWIERZCHNI AISI 316L

A. Niedzielska^{1*}, W. Mróz², J. Gawroński¹, A. Puchalska³, B. Pietrzyk¹, A. Zydorczyk¹, H. Szymanowski¹

 ¹ Instytut Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej, ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź
 ² Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki, ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
 * e-mail: nieagata@gmail.com

Streszczenie

W ostatnich latach zauważa się wzrost ilości implantacji wszczepów medycznych, których głównym celem jest zastąpienie uszkodzonych chorobowo lub urazowo organów (protezy stawu biodrowego, kolanowego itp.). Związane to jest z wprowadzeniem do organizmu dużych ilości metali i narażeniem pacjentów na ich oddziaływanie na organizm. Na świecie w wielu laboratoriach prowadzone są badania nad ograniczeniem tego wpływu na zdrowie pacjenta.

W pracy przedstawiono wstępne badania nad wytwarzaniem nowego kompozytu węglowohydroksyapatytowego na podłożach metalicznych stosowanych w medycynie, którego główną rolą jest ograniczenie przenikania jonów metali do organizmu, jak i poprawa właściwości mechanicznych.

Słowa kluczowe: hydroksyapatyt, warstwa węglowa, implant medyczny

[Inżynieria Biomateriałów, 85, (2009), 23-28]

Wprowadzenie

Specyficzne warunki panujące w ludzkim organizmie stwarzaja bardzo rygorystyczne kryteria zarówno dla materiałów metalicznych stosowanych na implanty, jak i dla warstw wytwarzanych na ich powierzchniach. Dobra biozgodność, wysoka adhezja do podłoża, odporność na korozję to tylko niektóre wymagania pozwalające zastosować dany materiał w implantologii. Ze względu na swoje dobre właściwości mechaniczne stosowane sa implanty metaliczne wykonane ze stali AISI 316L, czy ze stopu tytanu Ti6Al4V. Wytwarza się z nich igły śródszpikowe, płytki kostne, śruby i nakrętki, druty kostne oraz endoprotezy. Implanty takie często są pokrywane bioceramiką. Bioceramiczne pokrycie powoduje barierę dla jonów metali, przez co produkty korozji implantu metalicznego nie przedostaja się do otaczających je tkanek. W pracy Autorzy łączą dobre właściwości mechaniczne podłoża, w tym przypadku - stali AISI 316L, szeroko stosowanej na implanty, z zaletami warstw węglowej i hydroksyapatytowej. Warstwy węglowe stosowane w medycynie stanowią bardzo interesujący materiał ze względu na swoje cechy biologiczne i mechaniczne. Pokrycia takie charakteryzują się wysokim stopniem biozgodności i bioobojętności wynikającej z braku odpowiedzi immunologicznej organizmu na implant z warstwą węglową [3]. Podnoszą również odporność na korozję implantów metalicznych [1].

HYDROXYAPATITE COATINGS ON THE CARBON REINFORCED SURFACE OF AISI 316L

A. Niedzielska^{1*}, W. Mróz², J. Gawroński¹, A. Puchalska¹, B. Pietrzyk¹, A. Zydorczyk¹, H. Szymanowski¹

¹TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ, INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,

Stefanowskiego St. 1/15, 90924 Lodz, Poland ² Military University of Technology, Institute of Optoelectronics, Kaliskiego St. 2, 00908 Warsaw, Poland * e-mail: nieagata@gmail.com

Abstract

In recent years one may observe a constant increase in the number of implantations of medical implants the main objective of which is the replacement of damaged organs due to an illness or injury (hip or knee joint prostheses, etc.). This is connected with the introduction of a large number of metals to the organisms of patients. Furthermore, the patients are exposed to the activity of those metals in their organisms. In the laboratories worldwide there are carried out the investigations aimed at reducing this detrimental influence on the health of the patients.

In the study the preliminary research into the production of a new carbon-hydroxyapatite composite on metal substrates in medicine is presented. The crucial role of such a composite is to limit the phenomenon of metalosis in the organism of the patient and to enhance its mechanical properties.

Keywords: hydroxyapatite, carbon layer, medical implants

[Engineering of Biomaterials, 85, (2009), 23-28]

Introduction

Specific conditions in a human organism create very rigid criteria both for metallic materials applied as implants and for coatings generated on their surface.

Good biocompatibility, high adhesion to the substrate, resistance to corrosion are only selected requirements allowing to apply a given biomaterial to implantology. Due to their satisfactory mechanical properties metallic implants produced from stainless steel AISI 316L or titanium alloy Ti6Al4V are used. It must be underlined that those biomaterials serve as a substrate to produce myelogenous needles, bone plates, screws and nuts, bone wires and endo-prostheses. Such prostheses are frequently coated with bioceramics. Bioceramic coatings are a perfect barrier to metal ions whereby the products of corrosion of the metallic implant do not penetrate into the surrounding tissues. In the study the Authors combine good mechanical properties of the substrate, in this case - stainless steel AISI 316L, widely applied to implants, with the advantages of carbon and hydroxyapatite coatings. Carbon coatings used in medicine constitute a very interesting material due to their biological and mechanical properties. It must be highlighted that such films are characterized by a high degree of biocompatibility and bioinertness stemming from the lack of immunological response of an organism to the implant with carbon coating [3]. Furthermore, such films contribute to an increase of the resistance to corrosion of metallic implants [1].

Właściwości warstw węglowych zależą od sposobu ich wytwarzania. Niesie to za sobą problemy z ujednoliceniem opisu warstw o poszczególnych cechach. Wykazano istotne różnice we właściwościach mechanicznych warstw, zależne od metody ich wytwarzania oraz różnorodności parametrów. Warunki nanoszenia tego typu warstw kształtują ich strukturę, a zatem mają także wpływ na właściwości fizykochemiczne powierzchni implantu [2].

Biozgodność implantów metalicznych podwyższyć można znacząco, z uwagi na biokompatybilność i chemiczne podobieństwo do naturalnej kości ludzkiej, przez wytworzenie na ich powierzchni cienkiej warstwy hydroksyapatytowej. Istnieje jednak poważny problem z przyleganiem tych warstw do powierzchni implantu. Rozwiązaniem problemu zastosowanym przez autorów jest naniesienie warstwy węglowej jako przejściowej pomiędzy metalicznym podłożem a hydroksyapatytem. Zdaniem autorów warstwa węglowa poprawi zarówno adhezję wytwarzanego kompozytu, jak i ograniczy powstawanie filmów bakteryjnych [4].

Modyfikacja podłoża warstwą węglową

Pierwszym etapem badań była modyfikacja powierzchni stali AISI 316L poprzez wytworzenie warstw węglowych na jej powierzchni. Właściwości warstw węglowych - warstw NCD (z ang. nanocrystalline diamond) zostały zoptymalizowane w ten sposób, aby mogły one z jednej strony stanowić barierę ochronną, zabezpieczającą przed przedostawaniem się jonów metali na zewnątrz, a z drugiej strony stanowić warstwę pośrednią pomiędzy powierzchnią metalową a warstwą hydroksyapatytu, decydując w ten sposób o adhezji do podłoża i innych właściwościach mechanicznych całego kompozytu. Przed procesami plazmowymi powierzchnie próbek z przedstawionego materiału poddano szlifowaniu na papierach ściernych, polerowaniu z wykorzystaniem past diamentowych oraz dokładnemu czyszczeniu w myjce ultradźwiękowej. Do badań wykorzystano system RF PACVD - radio frequency plasma assisted chemical vapour deposition (RYS. 1), umożliwiający dokładne sterowanie ujemnym potencjałem autopolaryzacji, mieszaniną gazów doprowadzanych do procesu oraz ciśnieniem podczas wyładowań częstotliwości radiowej 13,56 MHz. Optymalizacja procesów plazmo-chemicznych obejmowała każdy z trzech przeprowadzanych etapów wytwarzania warstw NCD (TABELA 1).



RYS. 1. Widok urządzenia do wytwarzania warstw węglowych metodą RF PACVD.

FIG. 1. The picture shows the apparatus for deposition of carbon coatings by RF PACVD method.

The properties of carbon coatings heavily depend on the way of their production. This is connected with the obstacles encountered when one wishes to standardize the description of films of selected features. The discernable differences were displayed in the mechanical properties of films, depending on the method of their production and variety of parameters. The conditions of deposition of such coatings shape their structure and, hence, have an influence on the physico-chemical properties of the surface of the implant [2].

It must be added that biocompatibility of implants may be substantially increased, due to the biological and chemical similarity to natural human bone, on the way of deposition of thin hydroxyapatite film on their surface. Nonetheless, one encounters a serious drawback with the adhesion of those films to the surface of the implant. One of the reasons for this may be bad quality of the film and microbial growth at the interface: the substrate – hydroxyapatite. The solution to this problem applied by the Authors is deposition of carbon coating as the intermediate film between a metallic substrate and hydroxyapatite. From the authors' point of view, carbon coating will improve the adhesion of the generated composite and will limit the occurrence of bacterial films [4].

Modification of the substrate with a carbon film

The first stage of investigations was the modification of the AISI steel by formation of carbon films on its surface. The properties of carbon coatings - Nanocrystalline Diamond Coatings (NCD) were optimized in such a way that, on one hand, they could constitute a protective barrier against metal ion penetration to the external environment and, on the other hand, they could constitute an interface between a metallic surface and hydroxyapatite film. This allowed one to decide about the adhesion to the substrate and other mechanical properties of the composite. Prior to plasma processes, the surfaces of the samples were grinded with abrasive paper, polished using diamond paste and cleaned in an ultrasonic washer. To carry out the investigations, the Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition (FIG. 1) was applied and it enabled to accurately monitor a negative autopolarization potential, a mixture of gases supplied to the process and the pressure in the course of radio frequency discharge of 13.56 MHz. The optimization of the plasmachemical processes encompassed each of three stages of the formation of NCD coatings (TABLE 1). One of them (etching) was aimed at cleaning of the sample located in a working chamber and increasing of its temperature which would enhance the adhesion of the layer. The second stage (formation) was comprised of deposition of NCD coatings on the substrate made of AISI 316L steel. The stage, called the process of production, is based on the methane decomposition in high frequency plasma under the pressure of 20-400 Pa, widely described in the subject literature [5-7].

TABELA 1. Parametry procesu wytwarzania warstw NCD na stali medycznej AISI 316L.

TABLE 1. Parameters of the process of generation of NCD coatings on medical steel AISI 316L.

	Potencjał Potential [V]	Czas Time [min]	Rodzaj gazów Type of gases
Trawienie / Etching	1200	15	Ar
Nanoszenie / Deposition	900	10	CH_4
Terminacja / Termination	-	7/14	O ₂ lub H ₂

Pierwszy z nich (trawienie) miał za zadanie oczyścić ostatecznie próbkę umieszczona w komorze roboczej oraz podnieść jej temperaturę, co wpłynie na poprawę adhezji warstwy. Drugi etap (wytwarzanie) obejmował nanoszenie warstw NCD na podłoże ze stali AISI 316L. Etap ten, nazwany procesem wytwarzania, opiera się na rozkładzie metanu w plazmie wysokiej częstotliwości przy ciśnieniu rzędu 20-400 Pa, szeroko opisywanym w literaturze [5-7]. Ostatni etap - terminacji zmodyfikowanych powierzchni został wykorzystany w przeprowadzanych badaniach w celu otrzymywania struktur o wymaganym kącie zwilżania. Umożliwić miał on opracowanie technologii do wytwarzania warstw NCD o sterowanych od hydrofilowych do hydrofobowych właściwościach powierzchni.

Przykładową topografię powierzchni stali AISI 316L po procesie modyfikacji warstwą NCD pokazano na RYS. 2. Pokrycia charakteryzowały się zwartą strukturą o wielkościach ziaren od kilkunastu do kilkudziesięciu nanometrów, średnia chropowatość (Ra) powierzchni wytworzonych warstw wynosiła 5 nm. Wytworzone warstwy posiadały grubości do 150 nm i charakteryzowały się przy-



RYS. 2. Obraz AFM wytworzonych warstw NCD. FIG. 2. The AFM picture of the deposited NCD coatings.

czepnością do podłoża, siła delaminacji wynosiła około 80 mN (co odpowiada adhezji 38 GPa) oraz kątem zwilżalności w zakresie od 40 do 110° (w zależności od zastosowanego do terminacji gazu).

Wytwarzanie warstw hydroksyapatytowych na zmodyfikowanym podłożu

Warstwy hydroksyapatytowe wytwarzane były trzema metodami:

- Zol-żel
- CVD/PVD
- PLD

Wytwarzanie warstw hydroksyapatytowych metodą zol-żel

Pierwszą z zastosowanych technologii była metoda zolżel. Ogólny schemat otrzymywania powłok hydroksyapatytowych metodą zol-żel przedstawiono na RYS. 3.

Powłoki HAp były wytwarzane z rozpuszczonych w alkoholu etylowym dwóch prekursorów - Ca(NO₃)₂·4H₂O i (C₂H₅)₃PO₄ jak opisano w [8]. Po naniesieniu warstwy na podłoże stali AISI 316L + NCD, wygrzewano ja w temp. 500°C przez 5 min. Następnie kompozyt spiekano w temperaturze 500°C albo 700°C w czasie 15 min. Proces nakładania i wygrzewania powtarzano od 1 do 3 razy w celu otrzymania odpowiedniej grubości warstwy hydroksyapatytu. Jednowarstwowa powłoka zol-żelowa miała grubość około 300-350 nm. Na RYS. 4 przedstawiono przykładową topografię powierzchni kompozytu warstwa weglowa/HAp wytworzonego metodą zol-żel. Uzyskany w ten sposób kompozyt posiada budowę z klasterami o średnicy od kilkunastu do kilkudziesięciu nm. Uzyskana powierzchnia posiadała chropowatość około dwóch razy większą (ok. 10 nm) od chropowatości warstw NCD.

The last stage – the termination of the modified surfaces – was used in the investigations with the aim to obtain the structures of the required wettability angle. This was to enable the development of the technology of NCD coatings generation of the controlled from hydrophilic to hydrophobic properties of the surface.

The example steel AISI 316 L surface topography after the process of modification with NCD coating is shown in FIG. 2. The depositions were characterized by a compact structure of grains of a dozen to tens of nanometers, the mean roughness of the surface of the coatings under scrutiny attaining the value of 5 nm. The deposited and optimized films were of thickness to 150 nm and characterized by the adhesion to the substrate, the strength of delamination was equal to 80 mN (which is equivalent to the adhesion of 38 GPa) and the wettability angle attained the values in the range of 40 to 110° (depending on the applied gas termination).

Hydroxyapatite coatings deposition on the modified substrate

The HAp films were deposited using three methods:

- Sol-gel
- · CVD/PVD
- PLD

Hydroxyapatite coatings deposition by a sol-gel method The first applied technology was a sol-gel method. The general scheme of obtaining of hydroxyapatite films by a sol-gel method is presented in FIG. 3.

The HAp films were formed from two precursors dissolved in ethyl alcohol - $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ and $(C_2H_5)_3PO_4$ as evidenced in [8]. After the deposition of the coating on the AISI 316L substrate + NCD, it was annealed at the temperature of 500°C for 5 minutes.

BI MATERIALS

Przeprowadzone badania przełomów warstw CAp/NCD pozwoliły na oszacowanie stosunku molowego Ca/P, który w tym przypadku kształtował się około 2. Siła delaminacji wytworzonego kompozytu na stalowym podłożu mierzona za pomocą nanoindentera wynosiła około 70 mN, nie wykazując tendencji do rozwarstwiania.



RYS. 3. Schemat otrzymywania powłok metodą zol-żel. FIG. 3. Scheme of obtaining of HAp coatings by a sol-gel method.



RYS. 4. Topografia powierzchni warstwy kompozytowej HAp naniesionej na podłoże stal AISI 316L +NCD metodą zol-żel.

FIG. 4. Topography of the surface of HAp composite film deposited on the surface of AISI 316 L steel + NCD by a sol-gel method.

Wytwarzanie warstw hydroksyapatytowych metodą PACVD/PVD

Następnie podjęto wstępną próbę opracowania technologii wytwarzania warstw hydroksyapatytowych metodą łączącą technologię plazmochemiczną inicjowaną częstotliwością radiową 13.56 MHz (PACVD) oraz technologię termicznego rozparowywania (PVD). Taka łączona metoda wynikła z braku lotnych prekursorów wapnia. Aby wytworzyć powłokę fosforanu wapnia na drodze procesów chemicznych wspomaganych plazmą niskotemperaturową (PA CVD) potrzebne są prekursory zawierające fosfor i wapń. Jako prekursor zawierający fosfor został wybrany fosforan trójmetylowy. Jego prężność pary jest na tyle niska, że wprowadzenie go do reaktora w postaci par nie sprawia kłopotów technicznych. Odpowiednie stężenie par wapnia uzyskano poprzez termiczne rozpylanie tego metalu. Subsequently, the composite was annealed at the temperature of 500°C or 700°C for 15 minutes. The process of deposition and annealing was repeated once to three times so as to obtain an appropriate thickness of HAp film. One - film sol-gel coating was of thickness of 300-350 nm. In FIG. 4 one may observe the representative surface topography of the composite carbon film/HAp created using a sol-gel method. The composite under scrutiny exhibits a porous structure with clusters of diameter of dozen to tens of nanometers. The obtained film displays roughness being two times greater (circa 10 nm) than the roughness of NCD coatings. The research into the fractures of CaP/NCD films allowed one to estimate a molar ratio Ca/P which, in this case, attained the value of about 2. The composite was of adhesion to the steel substrate of about 70 mN, not displaying any tendency to delaminate. The strength of delamination of the generated composite on the steel substrate measured using the nanoindenter was equal to 70 mN and it did not display any tendency to delaminate.

Formation of hydroxyapatite films by CVD/PVD method

Next, a preliminary attempt was made to develop the technology of generation of the HAP coatings using the method combining the PACVD method at the frequency of 13.56 MHz and the PVD method. Such a combination stemmed from the lack of volatile calcium precursors. In order to generate the coating of calcium phosphate on the way of plasma assisted chemical vapour deposition (PA CVD) it is necessary to apply the precursors consisting of calcium and phosphorus. As a precursor containing phosphorus tri-methyl-phosphate was chosen. Its vapour pressure is so low that supplying it to the reactor does not cause any technical problems. The appropriate concentration of calcium vapours was obtained on the way of thermal sputtering of this metal. The control of the current flowing through the heating element allows one to change the quantities of calcium vapours in the reaction mixture. In such a mixture of calcium vapours and of precursor vapours containing phosphorus one may observe the chemical reactions triggered by low temperature plasma. In consequence, there is generated a thin hydroxyapatite film. The change of molar ratio of calcium vapour to the phosphate precursor enables one to control the ratio of Ca/P in a coating.

Using the aforementioned method it was possible to obtain the coatings of the molar Ca/P ratio in the range of 1.6-4.3. Nonetheless, the method requires further optimizing investigations due to the fact that the obtained coatings were frequently inhomogenous and displayed low adhesion to the substrate.

Hydroxyapatite coatings generation by a PLD method

To carry out the third attempt of the generation of hydroxyapatite – carbon composite - a PLD method was applied (Pulse Laser Deposition). The experimental stand for the production of the films using the aforementioned method is shown in FIG. 5. With the application of that method the attempts were made to generate the HAp of thickness 500 nm on the substrate made of AISI 316L steel + NCD.



RYS. 5. Widok stanowiska do nanoszenia warstw HAp metoda PLD.

FIG. 5. The picture shows the research stand for HAp deposition using a PLD method.

Kontrola prądu płynącego przez element grzejny umożliwia zmiany ilości par wapnia w mieszaninie reakcyjnej. W tak otrzymanej mieszaninie par wapnia oraz par prekursora zawierającego fosfor zachodzą reakcje chemiczne inicjowane plazmą niskotemperaturową. W ich wyniku powstaje cienka powłoka hydroksyapatytu. Zmiana stosunku par wapnia do par prekursora fosforowego umożliwiała sterowanie stosunkiem Ca/P w powłoce.

Opisaną metodą udało otrzymać się powłoki o stosunku Ca/P w zakresie 1.6-4.3. Metoda ta wymaga jednak dalszych badań optymalizacyjnych gdyż często otrzymane powłoki były niejednorodne oraz wykazywały niską adhezję do podłoża.

Wytwarzanie warstw hydroksyapatytowych metodą PLD

Do trzeciej próby wytworzenia kompozytu węglowo-hydroksyapatytowego użyto metody PLD (Pulse Laser Deposition). Stanowisko do wytwarzania warstw wspomnianą metodą przedstawiono na RYS. 5. Z wykorzystaniem tej metody podjęto próby wytworzenia HAp o grubościach około 500 nm na podłożu stali AISI 316L z warstwą NCD.

Uzyskane za pomocą techniki PLD warstwy hydroksyapatytowe na podłożu stali AISI 316L modyfikowanej NCD posiadały krystaliczną strukturę o wielkościach krystalitów rzędu kilkudziesięciu nm, grubość około 500 nm, a uzyskana powierzchnia posiadała chropowatość, podobnie jak przy metodzie zol-żel około dwóch razy większą (Ra około 13 nm) od chropowatości warstw NCD. Przykładową topografię pokazano na RYS. 6.

Podobnie jak przy kompozytach wytworzonych wcześniej opisanymi metodami, określono stosunek molowy Ca/P w hydroksyapatycie i zmienia się on od wartości 1,63 blisko powierzchni do około 1,73 wewnątrz warstwy HAp, jest on więc bardzo zbliżony do stechiometrycznego (1,67). Jedynie blisko powierzchni rozdziału HAp/NCD, wyznaczony stosunek Ca/P osiągał wartości bliskie 2, ale może być to związane z reakcjami międzyfazowymi np.: węgla i hydrok-syapatytu. Badania przyczepności wykazały, że adhezja kompozytów jest na poziomie 60-80 mN.



RYS. 6. Topografia powierzchni warstwy kompozytowej HAp naniesionej na podłoże stal AISI 316L +NCD metodą PLD.

FIG. 6. Topography of the composite HAp surface deposited on the substrate AISI 316L + NCD using a PLD method.

The obtained HAp films by a PLD method on the AISI 316L steel substrate modified by NCD possessed a crystalline structure of the size of crystallites of tens of nanometers, the thickness of 500 nm and the obtained surface was of roughness being, analogously to a sol-gel method, two times greater (Ra equal to 13 nm) than the roughness of NCD films. The representative topography of the surface is presented in FIG. 6.

Similarly to the former composites, a molar ratio of Ca/P was determined in hydroxyapatite and it changes from 1.63 near the surface to 1.73 inside the HAp film. Hence, one may conclude that it attains the values very close to a stoichiometric ratio (1.67). Nevertheless, it is near to the separation area of the surface of HAp/NCD where the determined ratio of Ca/P attained the values close to 2. This phenomenon may be connected with the interface reactions, for example, carbon and hydroxyapatite. The investigations of adhesion indicated that the adhesion of the composites is at the level of 60-80 mN.

BI MATERIALS

²⁸ Podsumowanie

Przeprowadzone badania nad połączeniem różnych technologii wytwarzania nowych warstw kompozytowych węglowo-hydroksyapatytowych wykazały, że słuszna okazała się koncepcja ich zastosowania do poprawy właściwości fizykochemicznych. Sterowanie właściwościami powierzchniowymi warstwy NCD pozwala na optymalne przygotowanie podłoża pod kątem dalszego stosowania pod warstwy hydroksyapatytowe. Wytworzone kompozyty przy pomocy wszystkich metod wykazały wzrost przyczepności hydroksyapatytu do podłoża stalowego (z zakresu 10-20 mN do nawet 80 mN), możliwość sterowania ich grubościami i składem stechiometrycznym. Przeprowadzone badania mają charakter rozwojowy i duże znaczenie poznawcze i naukowe, mogą one stanowić odpowiedź na coraz wyższe wymagania stawiane powłokom stosowanym w medycynie. Obecnie prace te będą realizowane w ramach projektu międzynarodowego, a ich celem będzie opracowanie i wdrożenie szczegółów technologii nowej kompozytowej warstwy ceramicznej do produkcji implantów medycznych.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2005-2008 jako projekt badawczy nr PBZ-MIN-012/T08/03.

Conclusions

The investigations carried out to combine different technologies of the generation of new composite carbon-HAp coatings demonstrated that the conception of their application to the enhancement of their physico-chemical properties is valid. The control of the surface properties of NCD film allows one to optimally prepare the substrate for further application under HAp coatings. The generated composites with the help of all the methods demonstrated that there occurred an increase in adhesion of HAps to the steel substrate (in the range of 10-20 mN to 80 mN) and the possibility of control of their thicknesses and stoichiometric composition. Analogously, the preliminary biological investigations prove that the direction of the research, methods are aimed at displaying a developmental character. The investigations under scrutiny are of developmental character and great cognitive and scientific value. They may constitute an answer to the increasing requirements concerning the coatings in medicine. At present, the examinations under scrutiny will be carried out in the frames of an international project and their aim will be to develop and implement the details of a new technology of a ceramic composite film to produce medical implants.

Acknowledgement

.

Examinations were financed by Polish Ministry of Science and Higher Education), project No. PBZ-MIN-012/T08/03.

Piśmiennictwo

[1] R.J. Narayan: Nanostructured diamondlike carbon thin films for medical applications, Mat. Sci. Eng. C 25 (2005) 405-416.

[2] E. Mitura, A. Niedzielska, P. Niedzielski, L. Klimek, A. Rylski, S. Mitura, J. Moll, W. Pietrzykowski: The properties of carbon layers deposited onto titanium substrates, Diamond and Related Materials 5 (1996) 998-1001.

[3] K. Mitura, P. Niedzielski, G. Bartosz, J. Moll, B. Walkowiak, Z. Pawłowska, P. Louda, M. Kieć-Świerczyńska, S. Mitura: Interactions between carbon coatings and tissue, Surface & Coatings Technology 201 (2006) 2117-2123S.

[4] W. Jakubowski, G. Bartosz, P. Niedzielski, W. Szymański, B. Walkowiak: "Nanocrystalline diamond surface is resistant to bacterial colonization"; Diamond and Related Materials, 13 (2004) 1059.

References

[5] S. Mitura, E. Mitura, A. Mitura: Manufacture of amorphous carbon layers by r.f. dense plasma CVD, Diamond and Related Materials 4 (1995) 302-303.

[6] S. Mitura, A. Mitura, P. Niedzielski, P. Couvrat: Nanocrystalline diamond coating, Nanotechnology in Materials Science, Pergamon Press, Elsevier 2000, 2165-2176.

[7] W. Kulisch, C. Popov, H. Rauscher, L. Sirghi, T. Sasaki, S. Bliznakov, F Rossi: Investigation of the nucleation and growth mechanisms of nanocrystalline diamond/amorphous carbon nanocomposite films. Diamond and Related Materials 17, Issue: 7-10, (2008), 1116-1121.

[8] B. Pietrzyk: Powłoki wapniowo-fosforowe wytwarzane metodą zol-żel, Inżynieria Materiałowa 6 (166), (2008), 664-666.