

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Füüsika Instituut

Martin Neitsov

Ti-5 PLASMA-ANODEERIMINE JA SAADUD PINDADE
MODIFITSEERIMINE

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja(d): MSc. Mairo Merisalu

Dr. Tanel Tätte

prof. Väino Sammelselg

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2015

Sisukord

Töös kasutatud lühendid	5
Sissejuhatus.....	6
1 Kirjanduse ülevaade.....	8
1.1 Bioühilduvad materjalid ja meditsiiniline titaanisulam Ti-5.....	8
1.2 Anodeerimine	10
1.3 Titaanisulamite plasma-anodeerimine.....	11
1.4 Sool-geel meetod.....	11
1.5 Elektrokeemilised korrosioonitestid.....	13
1.6 Objektide karakteriseerimise meetodid.....	15
1.6.1 Skaneeriv elektronmikroskoopia	15
1.6.2 Infrapunaspektroskoopia.....	16
1.6.3 Nõrgendatud täielik sisepeegeldus (ATR).....	17
1.6.4 Ramanhajumise spektroskoopia.....	18
1.7 Probleemipüstitus.....	18
2 Eksperimentaalne osa.....	19
2.1 Katseobjektide mõõtmed ja nende standardne puhastamine.....	19
2.2 Titaani plasma-anodeerimise – aparatuur ja meetoodika.....	20
2.3 Pindade elektrokeemilise uurimise vahendid.....	20
2.4 Sool-geel meetod valge katte valmistamiseks.....	20
2.5 Valge katte tugevdamine polümetüül metakrülaadiga	21
2.6 Pinnakihtide karakteriseerimise vahendid.....	21
2.7 Katete mehaanilise vastupidavuse testimise meetoodika.....	22
3 Tulemused ja tulemuste analüüs	23

3.1	Sobilike plasma-anodeerimise meetodi väljatöötamine	23
3.1.1	Plasma-anodeerimise elektriliste parameetrite optimeerimine	23
3.1.2	Plasma-anodeerimise elektrolüüdi kontsentratsiooni optimeerimine	25
3.1.3	Plasma-anodeeritud pindade karakteriseerimine OM-ga ja SEM-ga.....	27
3.2	Sool-geel katete valmistamine	30
3.2.1	Valge katte karakteriseerimine.....	31
3.2.2	Valge katte tugevdamine polümetüülmetakrülaadiga.....	33
3.2.3	PMMA pinnakihi karakteriseerimine	34
3.3	Pinnakatte testimine	35
3.4	Elektrokeemiline testimine.....	35
3.5	Kulumiskindluse testimine.....	36
3.6	Valge esteetilise katte kandmine reaalsele hambaimplantaatidele.....	36
4	Kokkuvõte.....	38
5	Viited.....	39
6	Summary	41
7	Lisad.....	42

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Martin Neitsov

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

“Ti-5 plasma-anodeerimine ja saadud pindade modifitseerimine”

mille juhendajad on MSc. Mairo Merisalu, Dr. Tanel Tätte, prof. Väino Sammelselg,

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 01.06.2015

Töös kasutatud lühendid

Ti-5 – Ti-6Al-4V titaanisulam; (*ingl. k. Titanium Grade 5*)

E_{start} – algpotentsiaal; (*ingl. k. Start Potential*)

E_{cor} – korrosioonipotentsiaal; (*ingl. k. Corrosion Potential*)

E_{pit} – punktkorrosiooni potentsiaal; (*ingl. k. Pitting Corrosion*)

j_{cor} – korrosiooni voolutihedus; (*ingl. k. Corrosion Current*)

j_{end} – korrosiooni voolutiheduse kõige andoosemal pinge väärtus; (*ingl. k. Final Current*)

LSV – lineaarne voltamperomeetria; (*ingl. k. Linear Sweep Voltammetry*)

SCE – küllastatud kalomelelektrood; (*ingl. k. Saturated Calomel Electrode*)

SEM – skanneeriv elektronmikroskoopia; (*ingl. k. Scanning Electron Microscopy*)

OM – optiline mikroskoopia; (*ingl. k. Optical Microscopy*)

AFM – aatomjõumikroskoopia; (*ingl. k. Atomic Force Microscopy*)

IR – infrapunane spektroskoopia; (*ingl. k. Infrared Spectroscopy*)

ATR – täieliku sisepeegeldumise IR spektroskoopia; (*ingl. k. Attenuated Total Reflectance Spectroscopy*)

PMMA – polümetüül metaatakrülaat; (*ingl. k. Polymethyl methacrylate*)

XRF – röntgenfluorestsentspektroskoopia; (*ingl. k. X-ray fluorescence*)

PA – plasma-anodeerimine, (*ingl. k. Plasma Anodization*)

Sissejuhatus

Inimorganismi vananemine on ajas ühtlaselt kulgev protsess. Selle käigus kohtuvad inimesed aga paljude organismis toimuvate ja sageli soovimatute muutustega. Üheks vananemisega kaasneva muutuse näiteks on hammaste seisukorra halvenemine, mis võib viia hammaste väljalangemiseni. Kuna hammaste puudumine on nii praktiline kui ka esteetiline probleem, siis on hammaste asendamiseks välja töötatud erinevatest materjalidest koosnevaid hambaimplantaate. Implantaatide eesmärgiks on täita kaotatud hamba funktsioon ja välimus. Esimesed implantaadid hammaste asendamiseks valmistati peamiselt kullast või hõbedast, kuid on näiteid ka alumiiniumi ja plaatina kasutamise kohta. Tänapäeval neid materjale hambaimplantaatide valmistamiseks enam eriti ei kasutata, kuna nad on võrdlemisi kallid ja/või võivad põhjustada inimorganismis põletikke ja kasvajaid [1].

Hea korrosioonikindluse, mehhaaniliste omaduste ja bioühilduvuse tõttu kasutatakse tänapäeval hambaimplantaatide valmistamiseks peamiselt titaani ja selle sulameid ning faasistabiliseeritud tsirkooniumoksiidkeraamikaid [2]. Titaani sulamid on leidnud rakendust ka paljudes teistes valdkondades, näiteks lennuki- ja autotööstuses, samuti käekellade, ehete ning sporditarvikute valmistamiseks jm. Titaani pind reageerib kokkupuutel õhuhapnikuga koheselt ja on seetõttu alati kaetud õhukese nn loomuliku oksiidikihiga. Tekkinud pinnakiht passiveerib metalse aluspinna ja suurendab seeläbi materjali korrosioonikindlust. Titaanile tekkinud oksiidikiht on ühtlasi ka hästi ühilduv ülejäänud organismiga ehk bio-sõbralik materjal, mis on üks olulisimaid implantaadmaterjalile esitatavaid nõudeid [4].

Meditiinilisest titaanist (Ti-5) valmistatud lihvitudpinnaliste detailide probleemiks on nende liiga sile pind ja liiga õhukese loomuliku amorfse oksiidikihi madal bio-ühilduvus elusorganismiga. Seetõttu kasutatakse bio-ühilduvuse parendamiseks erinevaid elektrokeemilisi anodeerimismeetodeid, sh plasma-anodeerimist, mille tulemusena tekitatakse titaani pinnale kristalliline anataasi faasis olev oksiidkile [5].

Üheks sagedaseks titaani sulamist implantaatidega seotud probleemiks on igemete taandumine ehk retsessioon. Retsessiooni teke on tavaliselt seotud trauma või põletikuga. Retsessiooni põhjuseks võib olla ka metalliioonide difundeerumine hambaimplantaadist lõualuusse ja sealt edasi kogu kehasse [6,7]. Näiteks võib liigne organismi koondunud alumiiniumioonide hulk põhjustada erinevaid luustikuga seotud haigusi ja neuroloogilise

süsteemi kahjustusi. Vanaadiumi ioonid võivad olla tsütotoksilised ehk mürgised rakkudele [4]. Igemete ja lõualuu taandumise tagajärjel ilmub nähtavale hambaimplantaadi ülemine metalne ääreala. Hallikas toon valge hambakrooni ja roosaka igeme vahel mõjub esteetilises plaanis ebaloomulikuna ja kujutab sellisena endast sageli patsiendile probleemi. Seda probleemi on aga võimalik lahendada hambaimplantaadi osalisel katmisel sobiva valge kattega. Kui katta hall ja suhteliselt madala bioühilduvusega hambaimplantaat head bioühilduvust omava õhukese titaanoksiidkihiga, mis on omakorda kaetud paksema valge biosõbraliku kattega, siis saavad eelmainitud probleemid ületatud ning nn “metalse naeratus” saab asendada palju loomulikumaga.

Antud uurimuses on välja töötatud tehnoloogia valget värvi bioühilduva keraamilise katte kandmiseks olemasolevatele Ti-5 sulamist valmistatud hambaimplantaatidele. Eesmärgi saavutamiseks kasutati pinna eelnevat karestamist plasma-anodeerimise meetodil, saadud pinna modifitseerimist sool-geel meetodil ja polümetüülmetakrülaadist (PMMA) kaitsekihi kandmist geelkilega kaetud alusele. Materjale analüüsiti raman- ja infrapunaspektroskoopia meetoditel ning karakteriseeriti SEM ja OM meetodite abil. Pinnakatete korrosioonikindlust testiti lineaarse voltamperomeetria meetodil ning mehaanilist vastupidavust plastikharjaga harjamisel. Uurimuses väljatöötatud tehnoloogia valge katte kandmiseks implantaadi pinnale on motiveeritud meie partnerettevõtte huvist vastava tehnoloogia kasutuselevõtuks nende toodetavate Ti-5 sulamist valmistatud implantaatkruvidele valge värvuse andmiseks.

1 Kirjanduse ülevaade

1.1 Bioühilduvad materjalid ja meditsiiniline titaanisulam Ti-5

Meditsiinis kasutatavad materjalid peavad olema korrosioonikindlad, biosõbralikud ning keemiliselt ja mehhaaniliselt vastupidavad [7]. Bioühilduvuseks nimetatakse materjali võimet moodustada elusa organismiga püsivat sidet, kus elusorganism nõ aktsepteerib temasse sisse viidud võõrkeha [4]. Üheks selliseks materjaliks on meditsiiniline titaan, mille bioühilduvus on tingitud loomulikust või kunstlikult tema pinnale tekitatud oksiidikihist.

Meditsiinilist titaani on kasutatud erinevate kehasiseste implantaatide valmistamiseks juba üle 50 aasta eesmärgiga asendada purunenud või liigselt kulunud luukudet [7]. Näiteks valmistatakse meditsiinilisest titaanist tehiskliki puusa- ja põlveliigeseid, implantaatide fikseerimiskruvisid, erinevaid stimulaatoreid ja tehissüdameid. Kõige levinum titaani sulam, mis on meditsiinis pikka aega kasutust leidnud hambaimplantaatide valmistamisel kannab markeeringut Ti-6Al-4V ja sisaldab 6% alumiiniumi, 4% vanaadiumi ja 90% titaani [3,4,7]. Antud sulam on korrosioonikindel ning paremate mehhaaniliste omadustega kui puhas titaan. Samas on viimased uuringud näidanud, et sulamist difundeeruvad läbi sellel asetseva oksiidikihi aegamööda välja vanaadium ja alumiinium, mis on ümbritsevale koele mürgised [4]. Muude meditsiiniliste titaanisulamite koostised ja mehhaanilised omadused on toodud tabelites 1 ja 2.

Tabel 1. Meditsiinis kasutatavate titaanisulamite keemilised koostised [4]

Sulam	N (M%)	C (M%)	H (M%)	Fe (M%)	O (M%)	Al (M%)	V (M%)	Ti (M%)
Ti-1	≤ 0,03	≤ 0,10	≤ 0,015	≤ 0,20	≤ 0,18	-	-	≥ 99,46
Ti-2	≤ 0,03	≤ 0,10	≤ 0,015	≤ 0,30	≤ 0,25	-	-	≥ 99,31
Ti-3	≤ 0,05	≤ 0,10	≤ 0,015	≤ 0,30	≤ 0,35	-	-	≥ 99,19
Ti-4	≤ 0,05	≤ 0,10	≤ 0,015	≤ 0,50	≤ 0,40	-	-	≥ 98,94
Ti-5	≤ 0,05	≤ 0,08	≤ 0,0125	≤ 0,25	≤ 0,13	6	4	≥ 89,48

Titaanisulam Ti-5 on üks levinumaid hambaimplantaatide valmistamiseks kasutatavaid materjale. Paraku esineb ka sellel materjalil mõningaid puudusi. Nimelt on antud metallisulami

elastsusmoodul tunduvalt väiksem, kui näiteks roostevabadel terastel ja koobalti põhistel sulamitel [4]. Titaanisulami Ti-5 probleemiks on selle materjali madal kulumiskindlus, mis piirab kasutust olukordades, kus materjal on pidevas liikumises või hõõrdekontaktis. Kui võrrelda materjali spetsiifilist tugevust (tugevuse ja tiheduse suhe), siis ületavad titaanisulamid kõiki teisi implantaatide valmistamiseks kasutatavaid materjale.

Tabel 2. Titaanisulamite mehaanilised omadused [4].

Sulam	Tõmbetugevus, * (MPa)	Voolavuspiir, ** (MPa)	Pikenemine, *** (%)
Ti-1	240	170	24
Ti-2	345	275	20
Ti-3	450	380	18
Ti-4	550	485	15
Ti-5	860	795	10

Seletused: *Tõmbetugevus – (ingl. k. *tensile strength*) tõmbekatsel saavutatud suurim pinge enne materjali purunemist; **voolavuspiir – (ingl. k. *yield strength*) pinge, mille saavutamisel materjal pikeneb ilma pinge kasvuta; ***pikenemine – maksimaalne plastne suhteline pikenemine venitamisel enne materjali katkemist.

Selleks, et kasutada (titaani-)sulameid hambaimplantaatide materjalina, peavad need vastama järgmistele minimaalsetele tingimustele [4]:

1. Võimalike mürgiste elementide, nagu vanaadium, vask ja tina kasutamist tuleks võimaluse korral vältida.
2. Elemente, mis võivad inimorganismi ohustada, nagu alumiinium, kroom ja nikkel, tuleb kasutada minimaalsetes vajalikes kogustes.
3. Sulamil peab olema inimorganismi viiduna kõrge korrosioonikindlus.
4. Sulam peab olema tugev ning samas madala elastsusmooduliga.
5. Materjal peab olema lihtsasti töödeldav ja vormitav teadaolevate meetodikate abil.

Hetkel hambaimplantaatide materjalina laialdaselt kasutatav titaanisulam Ti-5 omab küllaltki häid mehaanilisi omadusi ja on bioühilduv materjal. Samas esineb sellel materjalil probleeme sulami koostises olevate mürgiste lisanditega. Lisandite migratsiooni piiramiseks ja kehasse jõudmise minimeerimiseks kasutatakse vastavate pindade elektrokeemilist töötlust, mille tulemusena kaetakse vastavad pinnad passiveeriva oksiidikihiga [8]. Seega on Ti-5 sulamit siiski võimalik eelnevalt töödeldes hambaimplantaatide materjalina kasutada.

1.2 Anodeerimine

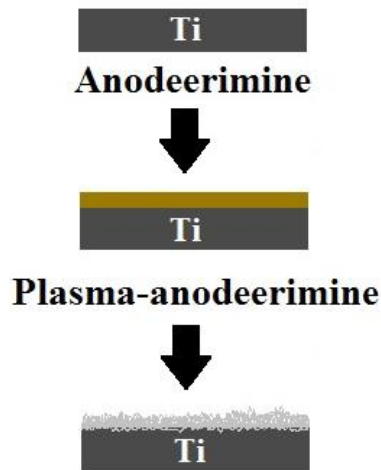
Anodeerimine (ingl.e k. *anodizing*) on elektrokeemiline protsess, mille käigus tekitatakse metallide ja metallisulamite pindadele sobiva paksuse ja struktuuriga oksiidikiht (Joonis 1) [9].

Anodeerimine viiakse läbi elektrokeemilises rakus, kus anodeeritav objekt (anood) ja roostevabast terasest valmistatud vann (katood) on ühendatud vooluallika külge (vt. lisa, Joonis 1). Anodeerimisvann on seejuures täidetud elektrolüüdiga (näiteks H_2SO_4 või NaOH vesilahus). Elektrilise pinge rakendamisel anoodi ja katoodi vahele hakkab toimuma vee elektrolüüs ning selle tulemusena anoodil vabanev hapnik seotakse metalliga. Tekkinud oksiidikihi paksus ja struktuur sõltub oluliselt alusmetallist, elektrilistest parameetritest, elektrolüüdist, anodeerimise ajast ja temperatuurist. Anodeerimise käigus titaani arvelt tekkiv oksiidikiht pakseneb kuni elektriväli on piisavalt tugev, et transportida vajalikud lähteained läbi oksiidikihi metallini. See seletab ka seda, miks anodeerimise käigus tekkinud oksiidikihi paksus sõltub protsessi käigus rakandatavast pingest väärtusest. Lisaks sellele toimub ka samaaegselt pealmise oksiidikihi aeglane söövitumine happelise või leeliselise elektrolüüdi poolt kuid selleks, et oksiidikiht saaks pakseneda, peab oksiidikihi tekkekiirus olema suurem kui selle söövituskiiirus [9].

Antud meetodiga on võimalik kasvatada oksiidikihti metallidele, näiteks alumiinium, titaan, nioobium ja tantaal. Sobivate parameetrite kasutamisega on võimalik anodeerimise teel suurendada materjali vastupidavust korrosioonile, kulumiskindlust, anda esteetiline välimus või parendada bioühilduvust.

1.3 Titaanisulamite plasma-anodeerimine

Plasma-anodeerimine (ingl. k. *plasma anodizing*, *spark anodizing*) on üks anodeerimise liik, mille korral rakendatakse elektrodide vahel kõrgemat elektrilist pinget kui tavalise anodeerimise korral, et kutsuda anodeeritava materjali, titaani, pinnal esile lokaalne plasma [9]. Selle kõrgtemperatuurse plasma ($\sim 7000^\circ\text{K}$) toimel tekitatakse kümnete või kuni sadade mikromeetrite paksune kare ja poorne titaanoksiidikiht (Joonis 1). Kõrge lokaalse temperatuuri tõttu kutsutakse esile ka amorfse oksiidikihi osaline kristalliseerumine. Näiteks titaanist implantaatide korral võib antud meetodiga valmistatud oksiidikiht sisaldada ka anataasi ja rutiili faasis olevat titaanoksiidi [8].



Joonis 1. Anodeerimise ja plasma-anodeerimise plokskeem.

Kuna vastav meetod võimaldab tekitada ühtlast karedat aluspinda, siis on seda kasutatud ka meditsiinilise titaani töötlemiseks, et tagada eluskoe ja implantaadi vahel parem ossteointegratsioon ehk luu kokkukasv implantaadiga [8].

1.4 Sool-geel meetod

Sool-geel meetod on niisugune materjalide sünteesimeetod, milles leiab kasutust soolidena tuntud nanodisperssete kolloidlahuste struktureerumine ehk geelistumine (vanemas kirjanduses on kasuttud veel mõisteid tarre ja tardumine, veel varasemates aga mõisteid hiib ja hiibumine [10]) [11]. Geelistumise tulemusena moodustub kolmedimensionaalse võrkstruktuuriga suurel

määral vedelfaasi sisaldav ainekehand. Saadavaks kehandiks võib olla näiteks õhuke kile alusel, fiiber, monoliit või mõni muu defineeritud või defineerimata geomeetria.

Soolide sünteesis kasutatakse lähteainetena suurel määral metall-o-orgaanilisi ühendeid nagu näiteks metallalkoksiide $[M(OR)_n]$, kus M tähistab metalli aatomit (Ti, Si, Zr, Al) ja R alküülrühma (C_xH_{2x+1}) [11]. Enamasti saadakse vastavad soolid kasutades sooliosakesi disperseeriva vedelfaasina alkoksiidi alküülrühmadele vastavaid alkohole, näiteks butoksiidide korral butanooli. Soolide sünteesis alkoksiididest ja nende edasine geelistumine on keemilise taustaga protsessid, millede läbiviimiseks tuleb vastavaid alkoksiide hüdrolüüsida, vajadusel kas hapete või aluste juuresolekul. Hüdrolüüsi käigus vabanevad alkoksiidi molekulide küljest alkoholidena alkoksürühmad, mis läbi süsteemi kaotab oma stabiilsuse ja moodustuma saavad asuda sooli osakesed (metall-oksü-alkoksiidid). Vedela faasi eemaldumisel geelist moodustub tahke metallalkoksiidi nanoosakesi sisaldav oksiidne materjal. Alkoksiidid leiavad sool-geel tehnoloogiates laialdast kasutamist kuna nad on kommertsiaalselt kättesaadavad, kõrge puhtusastmega ning odavad.

Põhjuseid miks sool-geel tehnoloogia on laialdaselt kasutatav lähenemine erinevate keraamiliste materjalide valmistamiseks on mitmeid. Esiteks, sooli üleminek geeliks toimub vedelikus, millel on suhteliselt lihtne saavutada kontrolli valmiva materjali keemilise koostise üle. Teiseks, materjali dopeerimine erinevate lisanditega on vedelas keskkonnas lihtsam, kuid tuleb arvestada lisandi lahustumisega kasutatavas vedelfaasis. Sool-geel tehnoloogiate eeliseks on ka nende tehnoloogia suhteline odavus ning kasutuslihtsus, võrrelduna näiteks aatomkihtsadestuse või sadestamisega auru faasist. Viimase tõttu on võimalik kanda pinded odavalt ka väga suurtele ja keeruka geomeetriaga kandjatele [11].

Sool-geel meetodil esineb muidugi ka puudusi, näiteks on protsess paljudes rakendustes liigtundlik mitmetest erinevatest parameetritest (näiteks lähteainete reaktiivsus, õhuniiskus ja temperatuur), mis kõik võivad mõjutavad lõpp produkti struktuuri ja protsessi reprodutseeritavust. Suureks probleemiks on ka geelistumisprotsessi järgsel kuivatamisel aset leidev ruumala muutusest tingitud materjalide purunemine seda eriti juhul, kui habras tekkiv materjal on seotud aluspinnaga, näiteks tahkele kandjale kantud kilede korral.

Sooli katseobjektidele kandmiseks on väga erinevaid viise, näiteks sukelduspindamine ehk sissekastmismeetod (*Dip Coating*), vurr-katmine (*Spin Coating*) või pihustamine (*Spray Coating*). Laboratoorses skaalas on enim on kasutatud leidnud tõenäoliselt vurr-katmise meetod, kui mugavaim viis pinnate saamiseks väikesemastaabilistele objektidele. Samuti kasutatakse ka sukelduspindamise meetodit, mille rakendamiseks sukeldatakse objekt lähteainena kasutatavasse sooli ning eemaldatakse sealt kontrollitava kiirusega, et tagada üleliigse sooli kontrollitav äravool. Objekti soolist väljatõstmise kiirus ja sooli viskoossus on olulisimad parameetrid, mis mõjutavad valmistatava pinnakihi paksust ja struktuuri. Antud meetod on oma olemuselt lihtne ja temaga on võimalik valmistada madalatel temperatuuridel homogeenseid ja kõrge puhtusastmega õhukesi pinnakihte [12]. Meetodi oluliseks erinevuseks vurr-katmismeetodiga võrreldes on asjaolu, et planaarseid substrate kattes saadakse kile selle mõlemale poolele.

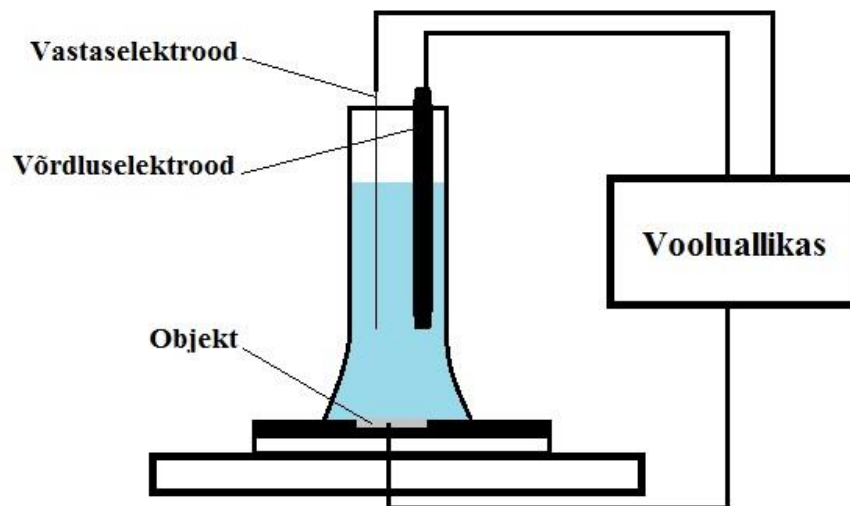
1.5 Elektrokeemilised korrosioonitestid

Elektrokeemia on keemia haru, kus uuritakse juhtiva materjali pinnal toimuvaid keemilisi reaktsioone, mõõtes seejuures elektrilisi väärtusi (elektriline potentsiaal, voolutugevus), millega on võimalik antud protsessi kirjeldada [13]. Kui analüütilise keemia korral uuritakse eelkõige lahuseid, siis elektrokeemiliste korrosioonitestide korral pakuvad huvi just pinna endaga toimuvad reaktsioonid (näiteks oksüdeerumine).

Näiteks elektrokeemilised korrosioonitestid viiakse tavaliselt läbi spetsiaalsetes kolme-elektroodilistes mõõterakkudes, mis on täidetud sobiva elektrolüüdiga (Joonis 2). Selles mõõterakus on tööelektroodiks uuritav pinnakatteta või pinnakattega proov ning selle uuritav pindala (sageli 1 cm^2) võib olla fikseeritud spetsiaalse isoleeriva maskiga. Vastaselektroodina kasutatakse seejuures võimalikult inertset juhtivat materjali, näiteks Pt traat või grafiitvarrast. Kolmandaks elektroodiks on stabiilse ja fikseeritud potentsiaaliga võrdluselektrood. Mõõteraku korpus on valmistatud keemiliselt inertsest elektrilisest isolaatormaterjalist, näiteks klaasist.

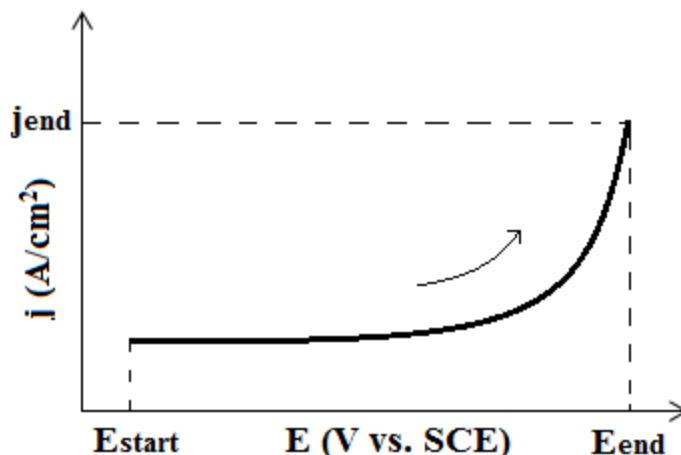
Kuna korrosioon on sageli elektrokeemiline protsess, siis on võimalik seda vastava elektrilise potentsiaali abil kindlas elektrolüüdis esile kutsuda [14]. Seetõttu on elektrokeemiliste uurimismeetoditega võimalik uurida erinevate materjalide ja pinnakattete vastupidavust korrodeerivas keskkonnas. Üheks selliseks meetodiks on lineaarne voltamperomeetria, kus

rakendatakse tööelektroodile elektriline potentsiaal ning mõõdetakse kaasnevat voolutugevust [13]. Katseobjektile ehk tööelektroodile rakendatakse sageli esmalt just selline katoodne potentsiaal, kus intensiivne korrosioon veel kulgeda ei saa. Seejärel liigutakse sammhaaval, kindla laotuskiirusega (mV/s) anoodsemate potentsiaalide poole, mõõtes igal potentsiaalil elektroodil toimuvate protsessidega kaasnevat voolutugevust. Mõõtmise tulemusena saadakse voltamperogramm, kus on kujutatud voolutiheduse sõltuvus rakendatud elektrilisest potentsiaalist (Joonis 3).



Joonis 2. Elektrokeemiline kolmeelektroodiline mõõterakku põhimõtteline skeem, mida kasutatakse korrosiooni uuringutel.

Kui katteta ja õhukeste pinnakatetega materjali korral uuritakse korrosiooni sageli tasakaalupotentsiaali (E_{cor}) lähedases potentsiaalide vahemikus, siis vastupidavate katete korral tuleb sageli rakendada suuremaid elektrilisi potentsiaale, mis võimaldaks uurida katetes esinevaid võimalikke defekte. Kuna korrosiooniprotsessid saavad vastupidava katte korral anoodsetel pingetel esineda vaid katte defektides, siis on mõõdetav voolutihedus otseselt seotud defektide kogupindalaga. Defektsust iseloomustavad voolutihedused (j_{end}) võib seejuures mõõdetud voltamperogrammilt määrata näiteks anoodse lõpp-potentsiaali juurest (E_{end}) – mida suuremad voolutihedused, seda defektsem kate.



Joonis 3. Lineaarse voltamperomeetria meetodil saadud voltamperogrammi põhimõtteline näidis, millel on näidatud algpotentsiaal (E_{start}), lõpp-potentsiaal (E_{end}), noolega tähistatult potentsiaalilaotuse suund ning voolutihedus lõpp-potentsiaali juures (j_{end}).

1.6 Objektide karakteriseerimise meetodid

1.6.1 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoopia (*ingl. k. Scanning Electron Microscop*) on analüütiline meetod, mille pinnauuringuteks rakendamisel skanneeritakse uuritava tahke materjali pinda kiirendatud elektronidega. Analüüsi tulemina saadakse informatsiooni pinna topograafia, koostise, elektrijuhtivuse ning magnetiliste või struktuuriomaduste kohta [15].

Meetodi teostamiseks vajalikud primaarsed elektronid genereeritakse mikroskoobi ülaosas asetsevas elektronallikas, milleks vanematüübiliste elektronmikroskoopide korral oli kasutuses kõrgele temperatuurile (2700 °K) kuumutatud volframtraat (vt. lisa, Joonis 2). Väljunud elektronid kiirendatakse anoodi abil. Sobiva kiirendava pinge (1-30 kV) valib operator. Kiirendatud elektrone fokuseeritakse seejärel magnetlätsete abil ning fokuseeritud elektronkiir pannakse skaneerimismähiste abil reahaaval proovi pinda skaneerima. Kiirendatud elektronide interakteerumisel proovi pinnaga, väljuvad viimasest sekundaarsed elektronid, tagasipeegeldunud elektronid ja karakteristik röntgenkiirgus. Neid signaale kogutakse vastavate detektorite abil ning kasutatakse sisestatud objektide uurimiseks. Üheks peamiseks topograafia kaardistamisel kasutatavaks tagasisidesignaalks, on primaarsete elektronide poolt uuritavast

materjalist välja löödud sekundaarsed elektronid. Sekundaarsetel elektronidel on võrdlemisi madal energia ja seetõttu suudavad nad väljuda vaid materjali pinnakihist, andes seega ka informatsiooni vaid objekti pinnast. Tagasipeegeldunud elektronid pärinevad primaarkiirest ja nende interaktsiooniruumala on märksa suurem, andes keskmistatud signaali paksema pinnakihi kohta. Lisaks sellele sõltub tagasipeegeldunud elektronide saagis tugevalt proovi aatominumbrist, mis võimaldab visualiseerida erineva keemilise koostisega alasid. Karakteristlik röntgenkiirgus tekib ergastatud proovi aatomite relakseerumisel, ning seda kasutatakse elemendilise koostise määramiseks.

1.6.2 Infrapunaspektroskoopia

Infrapunaspektroskoopia, kui analüütiline meetod põhineb molekulide osaks olevate aatomite võnkuma ergastamisel pealelangeva kiirguse toimel [16]. Ergastamise toimumisel objektist läbiminev kiirgus neeldub ja vastavat neeldumist on võimalik mõõta. IR-spektroskoopia viiakse läbi infrapunas (4000 – 400 cm^{-1}) või lähiinfrapunas (10000 – 4000 cm^{-1}) spektrialas. Vastavas diapsoonis mõõdetud spektrite piigid vastavad kiirguse neeldumismaksimumidele. Iga neeldumisspektri maksimumile vastab kindel energia väärtus, mille järgi on võimalik tuvastada vastavat neeldumist põhjustanud molekulide võnkesagedus. Infrapunaspektroskoopiameetodid võimaldavad tuvastada aatomite vahelisi sidemeid ja seeläbi uuritava objekti keemilist koostist.

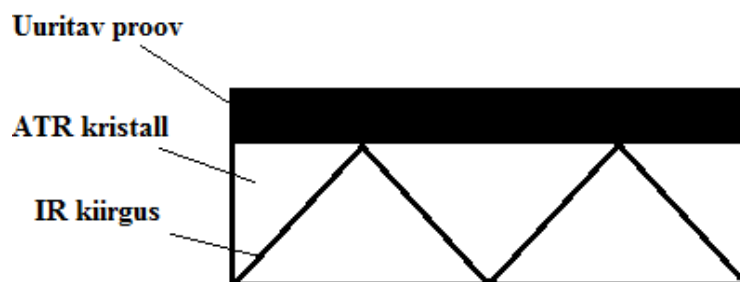
Infrapunaspektroskoopia on üks üldlevinumaid materjalide keemilise koostise uurimise meetodeid. Meetodi eeliseks on võimalus uurida objekte, mis võivad olla nii vedelad, gaasilised kui ka tahked (sh pulbrid ja õhukesedkihilised materjalid) kuid iga uurimisobjekt vajab sobilikku masina käsitlemistehnikat [16]

Kiirguse neeldumine infrapunapiirkonnas leiab aset, kui molekuli ergastumisel selle dipoolmoment muutub. Dipoolmoment saab molekulis muutuda, kui ergastuse käigus muudavad molekulis olevad aatomid oma asukohta. Mida intensiivsemalt molekulis kiirgus neeldub, seda intensiivsemad on spektrisse ilmuvad maksimumid. Kaheaatomilised sümmeetrilised molekulid ei neela IR-kiirgust, sest nende molekulide dipoolmoment ergastuse käigus ei muutu ning seeläbi ei ole võimalik neid ka IR-meetodiga tuvastada [16].

Molekulide kosseisus asetsevate aatomite asukoha muutus ergastamisel on kindlaks määratud kooskõlas nende vabadusastmete arvuga. Võnkumistüübid molekulides jagunevad kahte gruppi: valents- ja deformatsioonivõnkumisteks. Valentsvõnkumise käigus muutub sideme pikkus ning deformatsioonivõnkumine põhjustab muutuse sidemete vahelise nurga muutus. Mida rahkem on aatomitel molekulis vabadusastmeid, seda suurem on muutus molekuli dipoolmomendis ning molekul neelab seda rohkem vastavalainepikkuselise infrapunakiirgust [16].

1.6.3 Nõrgendatud täielik sisepeegeldus (ATR)

ATR spektroskoopiline proovi uurimismeetodi aluseks on täieliku sisepeegelduse nähtus (Joonis 4). Mõõtmise teostamisel asetatakse ATR kristall vastu uuritavat materjali ning läbi kristalli suunatakse täieliku sisepeegelduse nurga alla IR-kiirgus. ATR töörežiimi käigus mõõdetakse proovilt tagasipeegeldunud kiirguse intensiivsust ning seda võrreldakse proovita tagasipeegeldunud kiirguse intensiivsusega.



Joonis 4. ATR meetodil proovi käsitlemise skeem.

ATR kristallid valmistatakse tavaliselt vees halvasti lahustuvatest ja kõrge murdumisnäitajaga infrapuna piirkonnas läbipaistvatest materjalidest. Näiteks võib ATR kristallina kasutada ZnSe ja Ge ning erineva disainiga kristalle saab kasutada nii vedelike kui ka tahkise kilede uurimiseks [16].

1.6.4 Ramanhajumise spektroskoopia

Ramanhajumise spektroskoopia ehk ramanspektroskoopia on uurimismeetod, mille korral saadakse proovilt tagasihajunud kiirguse põhjal informatsiooni selle rotatsiooniliste, vibratsiooniliste ja teiste madalasageduslike võnkumiste kohta. See omakorda võimaldab antud meetodiga tuvastada erinevaid keemilisi ühendeid, materjalide faase ning struktuure [17].

Proovi ergastamine toimub ramanspektroskoopias monokromaatse laseri abil ning hajunud kiirgust uuritakse spektromeetriga. Elektromagnetkiirgus võib uuritavalt proovilt hajuda kahel viisil – elastselt ja mitteelastselt. Elastse hajumise korral on hajunud kvandi energia võrdne primaarse (pealelangenu) kvandi energiaga. Mitteelastsel hajumisel on tegu ramanhajumisega, kus hajunud kvandi energia erineb primaarkvandi energiast. Kui hajumisel on hajunud footoni energia primaarse footoni energiast väiksem, kuna virtuaalsele energianivoole ergastatud molekul relakseerub põhiolekust kõrgemale nivoole, siis sellisele hajumisele vastavat joont nimetatakse Stokes'i joonteks. Kui aga molekul on juba esialgu ergastatud seisundis, siis võib ta kiirguse toimetel lisaenergiat saades relakseeruda esialgsest seisundist madalemale energianivoole ja seetõttu on hajunud kvandi energia suurem kui primaarkvandi oma ning spektris same Anti-Stokes'i joone.

Kuigi reaalsete objektide korral esinevad mõlemad protsessid, on Stokes'i joonele vastav hajumine siiski sagedamini esinev protsess ning vastavalt ka mõõdetav kiirguse intensiivsus suurem. Elastset ja mitteelastset hajumist kirjeldav diagramm on välja toodud lisa (vt. lisa, Joonis 3).

1.7 Probleemipüstitus

Üheks levinumaks hambaimplantaadi materjaliks on sulam Ti-6Al-4V, mis on bioühilduv ja heade mehaaniliste omadustega. Igemete ja lõualuu taandumise tagajärjel ilmnevad lõualuusse siirdatud implantaadil teatud esteetilised probleemid. Nimelt hakkab esmalt implantaadile iseloomulik hallikasmetalne toon läbi igemete kumama ning aja möödudes võib implantaadi ülemine ääreala ilmuda nähtavale. Seetõttu on vajadus pinnakatte järele, mis annaks implantaadi paljandunud osale valge tooni ehk sarnaneks naturaalse hambaga ja oleks biosõbralik. Seetõttu püstitati antud töö eesmärgiks uurida võimalusi valge ja õhukese, samas vastupidava katte tööstuslikuks valmistamiseks meditsiinilisest titaanist tehtud hambaimplantaadile, kasutades selleks vaid tuntud kommertsiaalseid ja bioühilduvaid materjale.

2 Eksperimentaalne osa

2.1 Katseobjektide mõõtmed ja nende standardne puhastamine

Töös kasutati ja uuriti MATERJALITEHNOLOOGIA projekti 12164T raames Micro-Fix OÜ poolt tarnitud katseobjekte, mis olid valmistatud Ti-5 sulamist (Tabel 1). Eelkatsete jaoks kasutati sarnase Ti-5 koostisega titaanist plaate (17 x 17 x 6 mm), mille koostis on toodu tabelis 3.

Tabel 3. Eelkatseteks kasutatud titaanplaadi koostis kontroll.

Element	Sisaldus (m %)	Määramispiir (m%)
Titaan	86,5	0,8
Alumiinium	4,34	0,1
Vanaadium	1,93	0,5

Seletus: määramispiir on antud XRF andmetöötluse programmi poolt

Tabelis 3 välja toodud titaanplaadi koostise määras Peeter Ritslaid röntgenfluorestsentspektroskoopia (XRF) meetodil. Korduskatsete jaoks kasutati Ti-5 sulamist valmistatud plaate (20 x 20 x 3 mm³), silindreid (läbimõõduga = 5 mm; pikkusega = 20 mm), ja standardseid Q implantaate (Microfix-OÜ) pikkusega 14 mm ja läbimõõduga 4,5 mm.

Enne plasma-anodeerimist puhastati kõik katseobjektid ühtemoodi. Puhastus protsess koosnes järgmistest etappidest:

1. Katseobjektide (Ti plaadid) poleerimine liivapaberiga (P240);
2. Jooksva destilleeritud veega loputamine;
3. Puhastamine isopropanooliga (99,5%, Sigma-Aldrich);
4. Katseobjektide kuivatamine

Sellist puhastus protsessi nimetatakse edaspidi standardseks puhastusprotsessiks.

2.2 Titaani plasma-anodeerimise – aparatuur ja meetodika

Plasma-anodeerimine viidi läbi toatemperatuuril (23 °C) kaheelektroodilises süsteemis, milles anoodiks oli katseobjekt ja katoodiks roostevabast terasest (SS 304 – Goodfellow Cambridge Ltd.) valmistatud anodeerimisvann (vt. lisa Joonis 1). Elektroodid olid ühendatud vooluallikaga EA-PS 8360-10 DT (EA ELEKTRO-AUTOMATIK). Kuna protsessi käigus eraldus gaasilisiprodukte siis teostati anodeerimist spetsiaalselt selleks konstrueeritud õhu väljatõmbega kambris. Enne anodeerimist puhastati kõik katseobjektid standardsel meetodil. Elektrolüüdina kasutati kontsentratsioonidega 0,5 – 2 mol/l NaOH (98-100%; Sigma-Aldrich) vesilahuseid (Tabel 5). Kasutatud anodeerimisvanni ruumala oli 300 cm². Vastavad NaOH kogused ja teised kemikaalid kaaluti digitaalse kaaluga Electronic Balance ABS 220-4 (Kern). Plasma-anodeerimise järgselt kuumtöödeldi katseobjekte 150 °C juures 30 minutit, et tagada kuiv aluspind järgmistele pinnakihtidele.

2.3 Pindade elektrokeemilise uurimise vahendid

Pindade elektrokeemiline karakteriseerimine viidi läbi spetsiaalselt korrosiooniuringute jaoks mõeldud elektrokeemilises mõõterakus “Paint Test Cell” (Gamry). Mõõterakk koosnes kolmest elektroodist: tööelektroodist (uuritav objekt), vastaselektroodist (Pt traat) ja võrdluselektroodist (küllastatud kalomelelektrood) (Joonis 2). Testitav proovi pindala (1 cm²) fikseeriti spetsiaalse elektrokeemilise maski abil PortHolesTM Electrochemical Sample Masks (Gamry). Elektrolüüdina kasutati NaCl (≥99,8%, Sigma-Aldrich) küllastatud vesilahust. Lineaarse voltamperomeetria katses valiti algpotentsiaaliks -1 V, lõpp-potentsiaaliks 5 V ja laotuskiiruseks 1 mV/s. Kõik elektrokeemilised testid teostati potentsiostaadiga Reference 600 (Gamry). Korrosiooniuringu tulemused töödeldi andmetöötlus programmidega The Echem AnalystTM (Gamry) ja Excel (Microsoft).

2.4 Sool-geel meetod valge katte valmistamiseks

Amorfsest metalloksiidsest materjalist ja mikro- ning nanokristallilisest lisandist koosnevate komposiitsete pinnakatete valmistamiseks kasutati lähteainena titaan(IV)butoksiidi (97%, Sigma-Aldrich). Pinnakattele valge värvuse andmiseks kasutati TiO₂ mikropulbrit (osakeste suurusega 1

– 5 µm; 99+%; Strem Chemicals) ja nanopulbrit (osakeste suurus <25 nm; 99,7 %; Sigma-Aldrich) ning SiO₂ nanopulbrit (osakeste suurus 10 – 20 nm; 99,5%; Sigma-Aldrich). Sooli viskoossuse vähendamiseks lisati sellele oktaani (95%; Reahim). Oktaani eelistati teistele alkaanidele tema suhteliselt kõrge keemispunkti tõttu. Sooli valmistamiseks segati 50 ml keeduklaasis kokku titaan(IV)butoksiid ja oktaan ning seejärel lisati eelenvõlt kaalutud kogus TiO₂ või SiO₂ mikro- või nanopulbrit. Erinevad katte valmistamisel kasutatud lähteainete kombinatsioonid on toodud tabelis 6. Sooli töödeldi homogeniseerimise eesmärgil 15 minutit ultrahelivannis (Ultrawave; 50 – 60 Hz). Plasma-anodeeritud katseobjektid sukeldati pintsettide vahel ühtlase segunenud sooli. Sooliga kaetud katseobjektid asetati 24 tunniks tõmbekappi, et vedelad koostisosad saaksid sellest eralduda. Edaspidi nimetatakse kirjeldatud meetodil valmistatud pinnakatet valgeks katteks.

2.5 Valge katte tugevdamine polümetüülmetakrülaadiga

Valge katte kulumiskindluse tõstmiseks kaeti valge kate polümetüülmetakrülaad (PMMA) (Sigma-Aldrich) polümeeri kihiga. Antud uurimustöös kasutati PMMA-d molaarmassiga 996000 g/mol, mis on ühtlasi sobilik ja hambameditsiinis tuntud pinnakatte tugevdaja. PMMA pinnakatte valmistamiseks valati 50 ml klaasanumasse ~20 ml lahustit ning lisati ~ 9,28 grammi PMMA pulbrit. Sobivaima PMMA lahusti välja selgitamiseks sooritati katseseria erinevate lahustitega, mis on välja toodud tabelis 7. Valge kattega kaetud katseobjektid kaeti sukelduspindamis meetodil õhukese PMMA kihiga. PMMA-ga kaetud katseobjektid asetati 24 tunniks tõmbekappi. Kõiki PMMA-ga kaetud katseobjekte kuumtöödeldi ahjus 120 °C juures 45 minutit.

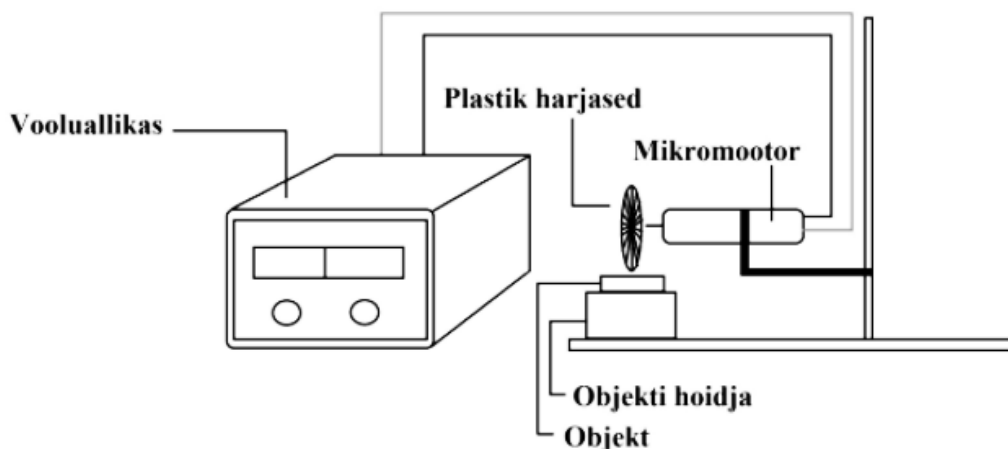
2.6 Pinnakihtide karakteriseerimise vahendid

SEM uuringud viidi läbi MSc. Jekaterina Kozlova poolt kahekiirelise SEM-FIB kõrglahutusmikroskoobiga Helios Nanolab 600 (FEI). Fotografeerimine teostati kaameraga Handicam HDR-CX570E (Sony). Optilise mikroskoopia uuringud viidi läbi mikroskoobiga Eclipse LV150 (Nicon). Infrapuna spektroskoopia mõõtmised teostati PhD Uno Mäeorg poolt spektroskoobiga Interspec 200-X (Intraspectrum), ATR meetodil. Täiendavad Raman

spektroskoopia uuringud viidi läbi PhD Ahti Niilisk poolt μ -Raman spektromeetriga Renishaw inVia (Renishaw).

2.7 Katete mehaanilise vastupidavuse testimise meetodika

Valge katte kulumiskindlust testiti pöörleva plastikharjaga pinnakatte harjamisel. Testimiseks konstrueeriti vastav süsteem, kus testitav katseobjekt kinnitati hoidjale ning konstantse pöörlemiskiirusega plastikhari asetati vastu pinnakihti (Joonis 5). Harjamisel kasutati kõvade plastikharjastega ümmargust plastikharja, mis kinnitati spetsiaalselt kulumis testide sooritamiseks mikromootori Speed 400 (Graupner) külge. Plastikharjaste pöörlemiskiirus oli 20 pööret/sekundis.



Joonis 5. Pinnakatte kulumiskindluse testimise skeem

3 Tulemused ja tulemuste analüüs

3.1 Sobilike plasma-anodeerimise meetodi väljatöötamine

3.1.1 Plasma-anodeerimise elektriliste parameetrite optimeerimine

Plasma-anodeerimise eesmärgiks oli muuta katseobjekti aluspind karedaks ja keemiliselt sarnaseks pealekantava kilega, et tagada parem nakkuvus aluspinnaga. Kuna plasma-anodeerimise protsess sõltub suurel määral elektroodide vahel rakendatavast elektrilisest pingest ja selle tulemusel saadavast voolutiheduse väärtustest, sooritati katseseeria optimaalsete elektriliste parameetrite määramiseks. Eelkõige mõjutavad elektrilised parameetrid protsessi käigus tekkivate elektrokeemiliste protsesside kulgemist, mis omakorda mõjutavad kasvava oksiidikihi struktuuri. Optimaalsete elektriliste parameetrite väljaselgitamiseks teostati katseobjektidele elektrokeemilised pinnatötlused 1 M NaOH vesilahuses kuuel erineval potentsiaalide ja voolutugevuste väärtustel, mis on toodud tabelis 4.

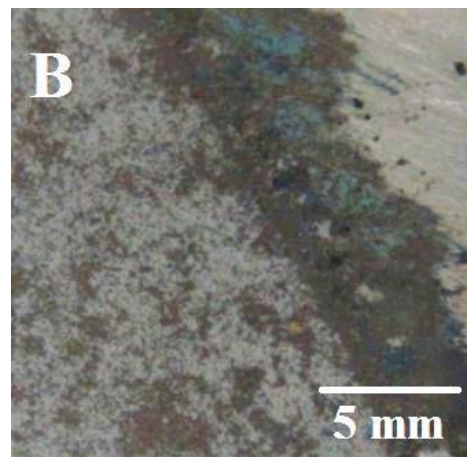
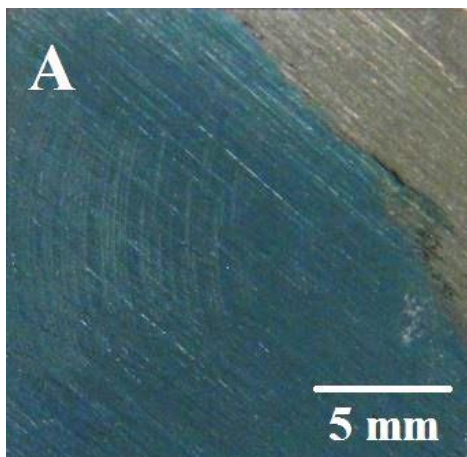
Tabel 4. Plasma-anodeerimise katsete elektrilised parameetrid

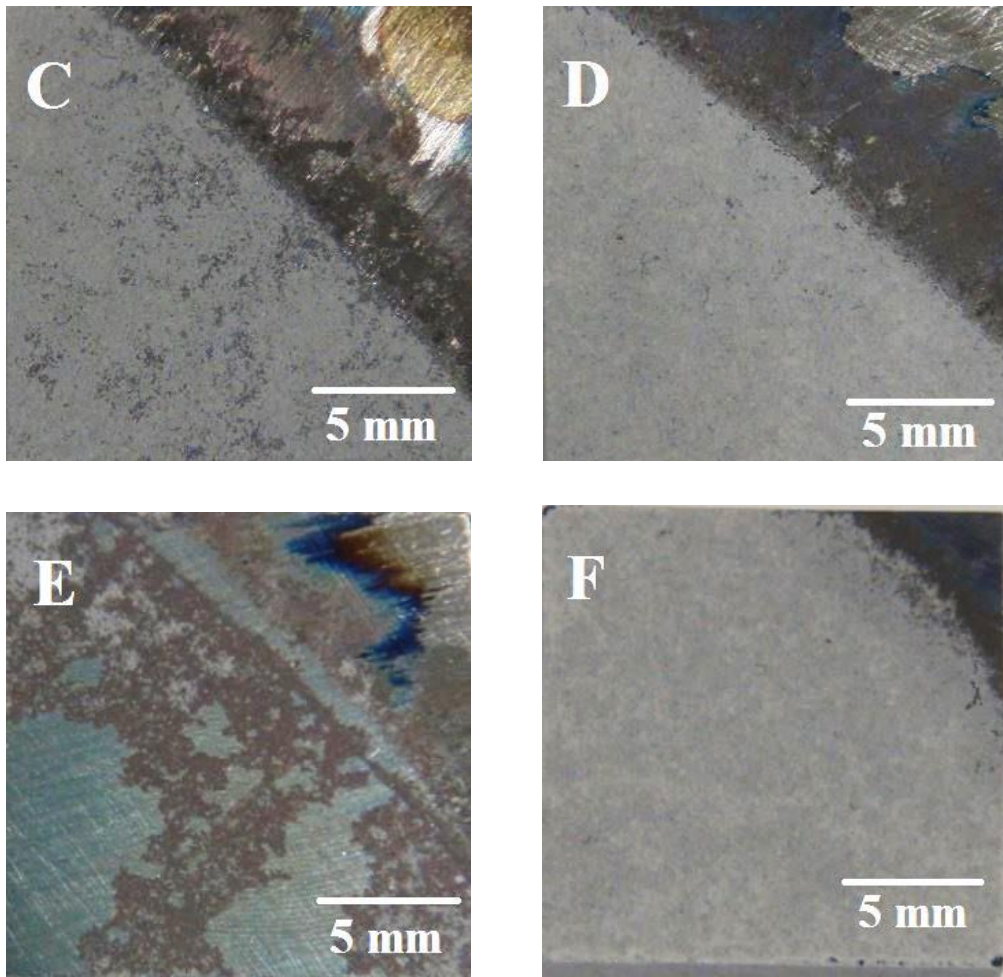
Katse, nr	E^1_{limit} (V)	I^2_{limit} (A)	S^3 (cm ²)	J^4_{limit} (A/cm ²)	ΔT^5 (°C)	t^6 (s)
1.	0 – 36	1	4,8	0,2	1,5	60
2.	38 – 56	1	4,8	0,2	4,2	120
3.	56	1	4,8	0,2	10	300
4.	56	2	4,8	0,4	12,7	120
5.	56	0,5	4,8	0,1	1,3	120
6.	56	5	4,8	1	16,1	45

Seletused: 1- potentsiaal; 2- voolu piirväärtus; 3- objekti anodeeritav pindala; 4- voolutiheduse piirväärtus; 5- temperatuur; 6- protsessi kestvus

Katse nr 1 tulemusena moodustus katseobjektile sinise värvusega, õhuke ja aluspinnale sarnase karedusega oksiidikiht (Joonis 6A). Plasma esinemist antud katse läbiviimisel ei täheldatud. Katse nr 2 läbiviimisel täheldati katseobjektile plasma esinemist, mille tulemina tekitati katseobjektile kare ja poorne oksiidikiht (Joonis 6B). Oksiidikiht ei moodustunud katse nr 2 käigus objektile ühtlaselt. Katse nr 3 käigus sooritatud plasma-anodeerimise tulemuseks saadi ebahomogeenselt katseobjekti pinda katnud poorne ja kare oksiidikiht (Joonis 6C). Katses nr 4 tulemuseks saadi ühtlaselt katseobjekti pinda kattev kare ja poorne oksiidikiht (Joonis 6D). Katse nr 5 tulemina moodustus katseobjektile õhuke ja suurte ebahomogeensuste aladega oksiidikiht (Joonis 6E). Katse käigus täheldati plasma osalist ilmumist. Katse nr 6 tulemuseks saadi ühtlaselt poorse ja kareda oksiidikihtiga kaetud katseobjekt. Katse käigus ilmnis väga intensiivne plasma, mis tekitas kahjustusi alusmetalli nurkades (Joonis 6F).

Katseeria tulemuste põhjal veenduti, et anodeerimise käigus tekiks plasma on vaja ületada teatud kriitiline pinge, milleks antud juhul oli 36 – 38 V. Plasma-anodeerimise käigus valminud oksiidikihi kvaliteet, sõltus tugevalt kasutatud voolutihedusest. Nimelt liiga väikeste voolutiheduste korral moodustus katseobjektile ebahomogeenne oksiidikiht (Joonis 6A, B, C, E). Samas liiga suurte voolutiheduste korral kahjustati tugevalt alusmetalli, kuna oksüdeerimine oli liiga intensiivne ning tekkinud paks oksiidikiht purunes plasma toimel (Joonis 6F). Parim ühtlane kare oksiidikiht saadi plasma-anodeerimisel piiraval pingel 56 V ja voolutihedusel $0,41 \text{ A/cm}^2$ (Joonis 6D). Kuna kogu katseeria viidi läbi 1M NaOH lahuses, siis oli vajadus uurida ka elektrolüüdi enda mõju oksiidikihi tekkele.





Joonis 6. Digitaalsed pildid katseobjektide karestatud pinnast: A – katse nr 1; B – katse nr 2; C – katse nr 3; D – katse nr 4; E – katse nr 5; F – katse nr 6.

3.1.2 Plasma-anodeerimise elektrolüüdi kontsentratsiooni optimeerimine

Plasma-anodeerimiseks kasutati elektrolüüdina NaOH vesilahust, mille kasutamine selleks otstarbeks on teada-tuntud [9]. Kuna plasma-anodeerimine ja protsessi käigus saadud oksiidikihi koostis ja struktuur sõltuvad ka kasutatava elektrolüüdi kontsentratsioonist [18], siis sooritati katseseria erinevate NaOH vesilahuste kontsentratsioonidega (Tabel 5.) Sobiva elektrolüüdi kontsentratsiooni määramisel võeti aluseks eelnevalt leitud optimaalsed elektrilised parameetrid ehk plasma-anodeerimist sooritati piiraval pingel 56 V ning piiraval voolutihedusel 0,41 A/cm²

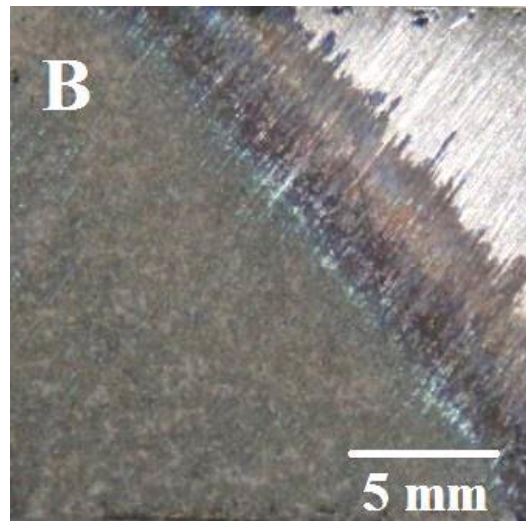
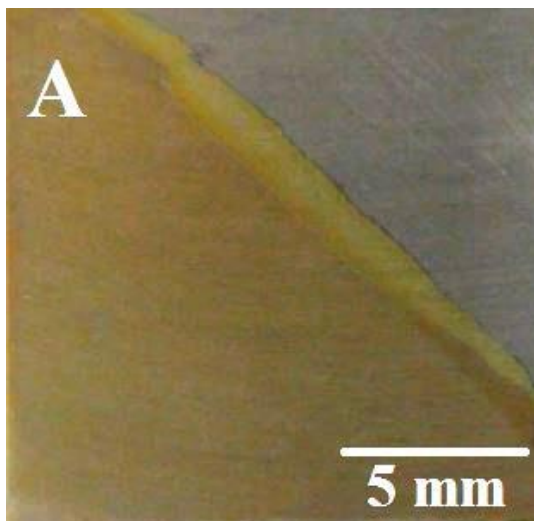
Tabel 5. NaOH konstenratsiooni valiku katsete andmed

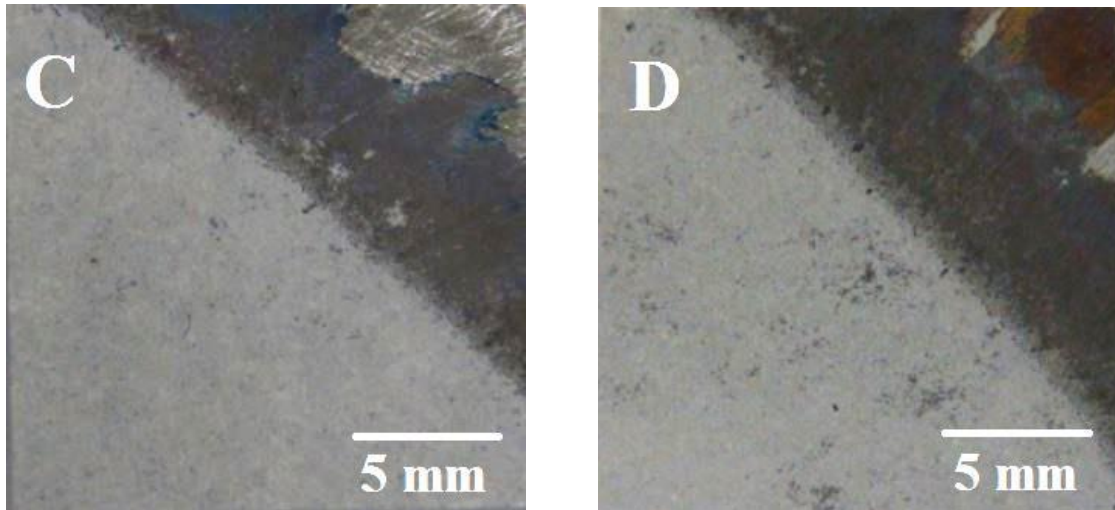
Katse, nr	M¹ (mol/l)	S² (cm ²)	J³ (A/cm ²)
1.	0,5	4,82	0,41
2.	0,75	4,82	0,41
3.	1	4,82	0,41
4.	2	4,82	0,41

Seletus: 1- lahuse molaarsus; 2- objekti anodeeritav pindala; 3- voolutiheduse piirväärtus

Katse nr 1. tulemuseks saadi kollase värvusega ning ühtlaselt õhukese oksiidikihiga kaetud katseobjekt (Joonis 7A). Antud katse käigus ei täheldatud kõrgtemperatuursele plasmale iseloomuliku sähvatusi. Katse nr 2 tulemina moodustus katseobjektile ebahütlane ja kare oksiidikiht (Joonis 7B). Katse käigus täheldati objekti pinnal mitmes piirkonnas plasma teket. Katse nr 3 tulemuseks saadi ühtlaselt poorse ja kareda oksiidikihiga kaetud katseobjekt (Joonis 7C). Katse nr 4 käigus moodustus katseobjektile katsega 3 sarnase struktuuriga oksiidikiht, kuid oksiidikihis ilmnesid lokaalselt üksikud sügavad augud (Joonis 7D).

Seega on antud elektriliste parameetrite juures kõige sobivam kasutada just 1 M NaOH lahust, kuna sellega saadakse ühtlaselt kare ja poorse struktuuriga oksiidikiht terve katseobjekti pinnal.

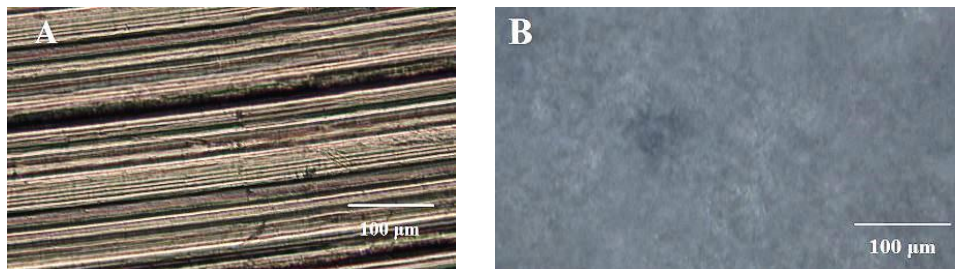




Joonis 7. Digitaalsed pildid katseobjektide pindadest elektrokeemiliste pinnatötluste järel: A – katse nr 1; B – katse nr 2; C – katse nr 3; D – katse nr 4; E – katse nr 5.

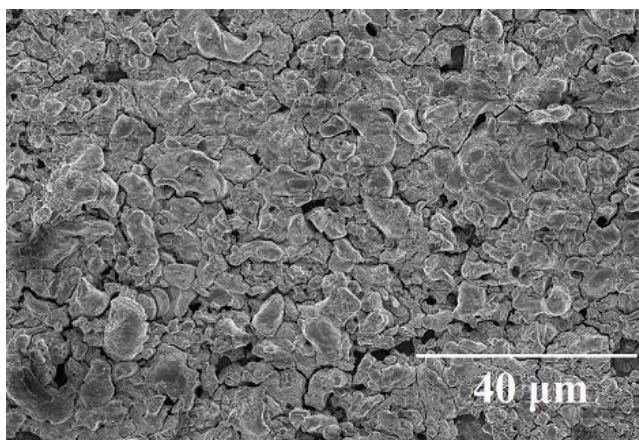
3.1.3 Plasma-anodeeritud pindade karakteriseerimine OM-ga ja SEM-ga

Plasma-anodeeritud titaani oksüdeerunud pinnakihti uuriti esmalt optilise mikroskoobi ja skanneeriva elektronmikroskoobi abil. Eesmärgiks oli veenduda, et katseobjektile kasvati plasma-anodeerimise käigus ühtlaselt kare oksiidikiht, mis tagaks hea nakkuvuse katseobjektile kantavate järgmiste pinnakihtidega. Seejärel uuriti valmistatud oksiidikihti Raman spektroskoopia meetodil, et tuvastada kas plasma kõrge temperatuuri tõttu oli titaanoksiid ka kristalliseerunud. Võimalikku titaanhüdroksiidi olemasolu määrati infrapunaspekroskoopia meetodil.



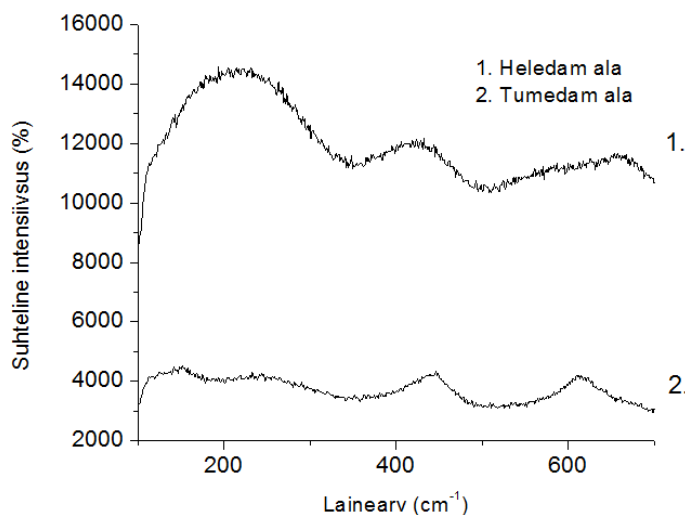
Joonis 8. Optilise mikroskoobi pildid: A – poleeritud Ti-5 sulami pind; B – Ti-5 sulamist aluse pind pärast plasma-anodeerimist optimaalsetel elektrilistel parameetritel 1 M NaOH vesilahuses.

Optilise mikroskoobiga uurides veenduti, et plasma-anodeerimise käigus õnnestus katta terve katseobjekt ühtlaselt oksiidikihiga (Joonis 8B). SEM-ga tuvastati, et plasma-anodeerimise käigus moodustunud pind oli ühtlaselt poorne ja kare kogu töödeldud ala ulatuses (Joonis 9). Plasma-anodeerimise käigus tekitatud oksiidikihi paksus varieerus suures ulatuses, küündides paksemates kohtades kümnete mikromeetriteni.

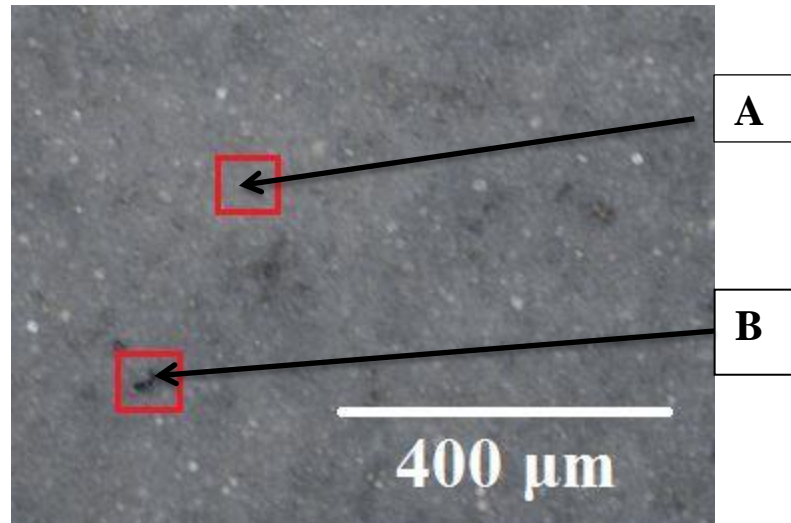


Joonis 9. Sekundaarelektronide pilt plasma-anodeeritud titaanaluse pinnast.

Oksiidikihis puudusid suured ebahütlused ning selle struktuur oli sobilik järgmiste kihtide kinnitumiseks (Joonis 9, 8B). Optilise mikroskoobi uuringutel märgati, et oksiidikihi värvus on kohati veidi erinev, seega oletati et keemiline koostis oksiidikihi erinevates piirkondades võib olla erinev (Joonis 8).



Joonis 10. Raman graafikud plasma-anodeeritud titaanoksiidist: A – hele ala, B – tume ala

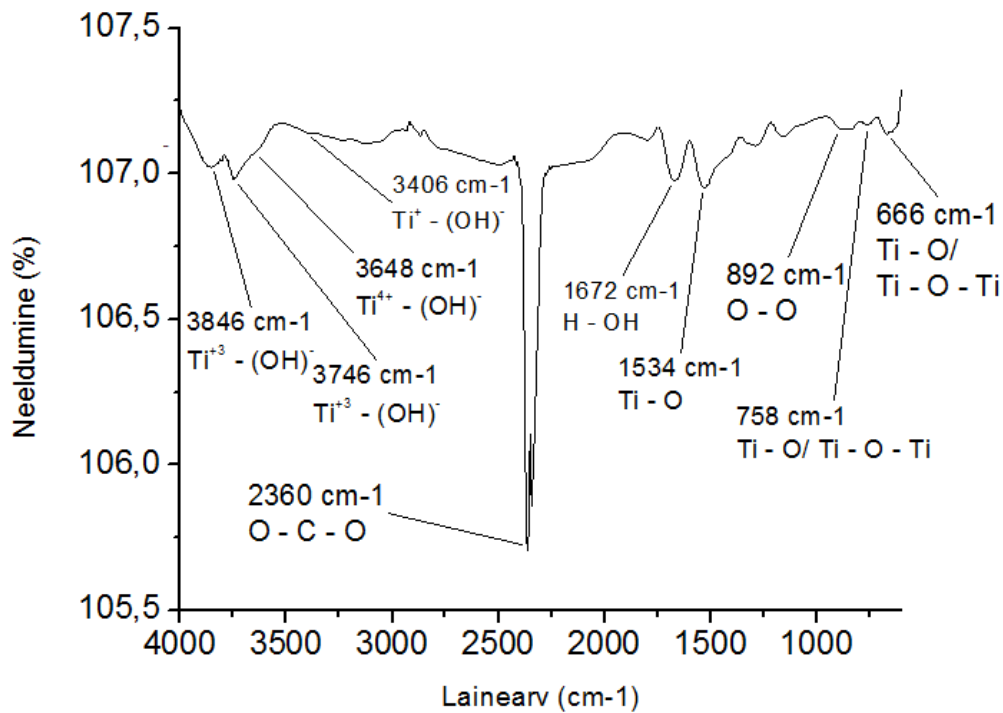


Joonis 11. Optilise mikroskoobi pilt plasma-anodeeritud pinnast: A – hele ala, millele vastab Raman graafik 1 (Joonis 8), B – tume ala, millele vastab Raman graafik 2 (Joonis 8)

Raman spektroskoopia mõõtmised pinnal esinevatel tumedamatel ja heledamatel aladel näitasid, et pinnakihi tumedas alas ehk aukudes (Joonis 11B) on TiO₂ rutiilile omase kristallilise struktuuriga (Joonis 10, spekter 1) [19]. Heledamate alade (Joonis 11A) analüüs aga näitas valdavalt amofse titaanoksiidi olemasolu, mis sisaldas teatud määral ka anataasi ja rutiili (Joonis 10, spekter 2) [19].

Plasma-anodeerimisel saadud oksiidikihis sisalduva titaanhüdrosiidi määramiseks läbiviidud infrapunamõõtmised näitasid selle olemasolu, kuna spektris esinesid hüdroksüülrühma valentsvõnkumise maksimumid vahemikus 3800 - 3400 cm⁻¹. Need maksimumid vastavad antud pinnakatte juures Ti^x – (OH)⁻ –le. Karakterseid Ti – O maksimumid ilmnevad alla 1600 cm⁻¹, antud katseobjektile spektril on märgata maksimumi 758 cm⁻¹ juures, mis viitab TiO-le või TiO₂. Peamiselt koosneb plasma-anodeeritud pinnakiht TiO/TiO₂-st (~758 cm⁻¹) ja Ti³⁺ – (OH)⁻ (~3846 cm⁻¹; ~3746 cm⁻¹), Ti⁴⁺ – (OH)⁻ (~3648 cm⁻¹) ja Ti⁺ – (OH)⁻-st (~3406 cm⁻¹) (Joonis 12) [20].

Antud OM, SEM ja ramanspektroskoopia uuringud näitasid, et plasma-anodeerimisega saadud kare oksiidikiht oli valdavalt ühtlane ja sisaldas suurel määral titaanoksiidi. Lokaalselt esines oksiidikihis ka erineval määral kristallilist (anataasi ja rutiili faasis) titaanoksiidi. Titaanhüdrosiidi jaotust ei olnud võimalik lokaalselt eraldi uurida kuid infrapuna spektroskoopia mõõtmised kinnitasid selle olemasolu pinnakihis.



Joonis 12. Plasma-anodeerimise käigus Ti-5 alusele kasvatatud titaanoksiidist IR spekter

3.2 Sool-geel katete valmistamine

Hambaimplantaatidele valge katte tekitamiseks oli vaja plasma-anodeerimise meetodil karestatud pind katta valge vastupidava keraamilise kihiga, mis oleks valmistatud biosõbralikest materjalidest. Selliste katete valmistamiseks sool-geel meetodil tehti katseseeria, mille käigus prooviti läbi erinevad kontsentratsioonid pulbrilisest täiteainest, titaan(IV)butoksiidist ja oktaanist. Täiteainena katsetati anataasi mikro- ja nanopulbrit ning SiO₂ nanopulbrit. Täiteainetest valmistatud valge pasta kanti titaani pinnale ning jäeti tahkuma.

Eelkatsetes selgus, et ainult nanopulbrit nii TiO₂ kui ka SiO₂ täiteainena kasutamisel ei olnud võimalik valmistada makromõradeta katet. Vastupidavamad katted saadi seejuures kristallilise TiO₂ mikropulbriga (vt. Tabel 6). Süstemaatilise uuringu tulemusena leiti, et väiksem titaan(IV)butoksiidi sisaldus tagas vähemate mõradega katte, kuid ainult teatud piirini, sest liiga paksu segu ei olnud enam võimalik ühtlase kihina implantaadile kanda. Oktaani lisamine antud

segusse tegi seda vedelamaks, võimaldades pasta mugavamalt kandmist titaanist alustele, kuid suurema koguse oktaani kasutamisel olid saadud valged katted poorsemad ning seega vähem vastupidavamad.

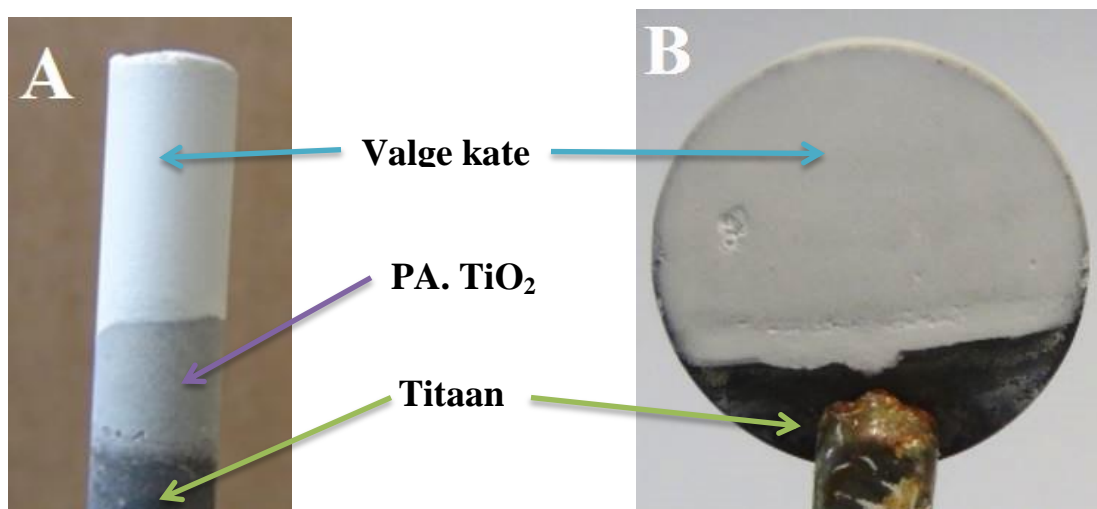
Tabel 6. Sool-geel meetodil õhukese pinnakatte valmistamiseks vajalike komponentide koguste määramine

Katse, nr	TiO₂ mikropulber (g)	Titaan(IV) Butoksiid (ml)	Oktaan (ml)
1.	2	1	-
2.	2	1	1
3.	2	1	1,5
4.	2	0,5	1,5
5.	5	1	1
6.	5	0,5	1,5
7.	5	0,5	2

Parima vastupidavusega valge katte saadi katse nr 5 tulemusena, kus segati 5 g TiO₂ mikropulbrit, 1 ml titaan(IV)butoksiidi ja 1 ml oktaani. Antud juhul oli titaan(IV)butoksiidi osakaal segus väiksem ja seetõttu esines tahkumisel ka vähem kokkutõmbumist ning sellega kaasnevaid mõrasid. Teatud hulk mõrasid ja oktaani väljumisest tingitud poorid siiski kattes esinesid ning seega oli vajadus pinnakatte täiendava tugevdamise järele.

3.2.1 Valge katte karakteriseerimine

Parima valge katte väljaselgitamiseks kasutati esmalt visuaalset vaatlemist. Lisaks sellele viidi läbi ka täiendavad SEM-FIB mõõtmised, et leida pinnakihist võimalikke mikroskoopilisi defekte ning uurida pinnakatte sisestruktuuri.

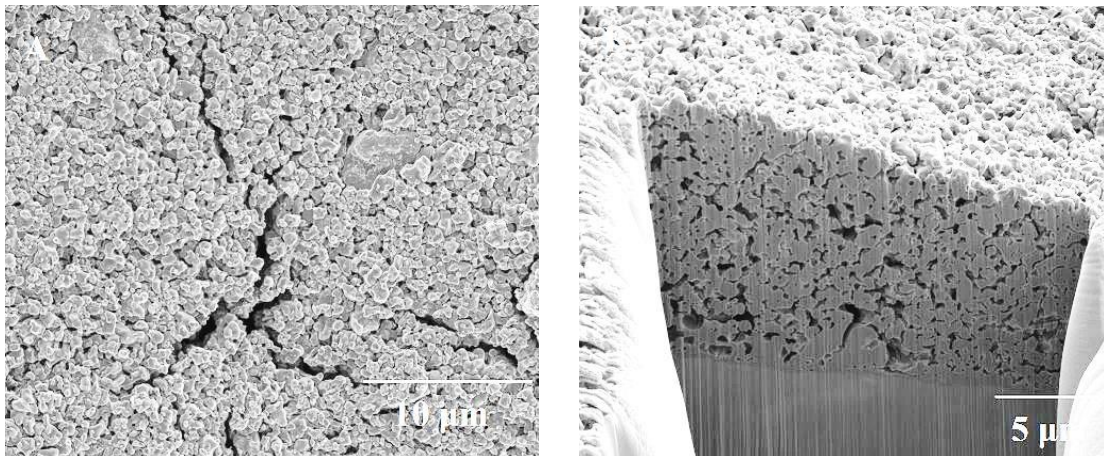


Joonis 13. Digitaalse fotoaparaadi abil saadud pildid valgest katest: A – silindrilisel pulgal; B – tasasel plaadi, taustaks valge paber.

Visuaalselt vaatluse põhjal paistis valge kate olevat pidev ning defektivaba. Värvuse poolest oli kate särav-valge, mis tuleb hästi esile joonise 13 pildil A. Valge kate pinna uuringud skaneeriva elektronmikroskoobiga näitasid, et pinnal puudusid suuremad defektid, kuid selles esinesid kohati mikroskoopilised mõrad (vt. joonis 14A). Lisaks sellele oli näha, et kristallilised TiO_2 osakesed olid tõepoolest omavahel seotud. Valge kate oli suhteliselt tasane ning sellel puudusid oluliselt kõrgemad või madalamad detailid. Fokuseeritud ionkimbu abil tehtud ristlõike uuringud skaneeriva elektronmikroskoobiga näitasid, et pinnakate oli võrdlemisi õhuke ning selles esinesid mikroskoopilised poorid (Joonis 14B). Tuleb rõhutada, et paksus $\sim 10 \mu\text{m}$ oli minimaalne, mis tagas suhteliselt karedal aluspinnale kantud kate ühtlase valge vävi.

Valmistatud kate valge värvus tuleneb sellest, et kõrge murdumisnäitajaga kristallilise TiO_2 (rutiili murdumisnäitaja 2,6 – 2,9 [21]) kristalliidid on omavahel seotud ja mikropulbri osakeste vahel on madalama murdumisnäitajaga ($\sim 2,2$ [22]) amorfne titaanoksiid ning poorides õhk (murdumisnäitaja ~ 1). Kate püsib valgena ka niiskes keskkonnas, kus poorid võivad olla täitunud veega (murdumisnäitaja $\sim 1,3$), kuna täiteaine murdumisnäitaja on sellest oluliselt suurem. Pinnal esinevad praod on tõenäoliselt tingitud sisemistest pingetest, mis tekivad soolgeel meetodil valmistatud kate tahkumisprotsessil. Kattes esinevad mikroskoopilised poorid on tekkinud samal põhjusel, kuid lisaks sellele on seal mänginud rolli lahuse vedelfaas, mis väljudes jättis alles poorse keraamilise maatriksi.

Kuigi antud parim kate oli valge ja võrdlemisi heade mehaaniliste omadustega, ei pidanud ta plastikharjaga harjamisele kuigi kaua vastu (~ 10 min). Seetõttu oli vajadus kate mehaaniliste omaduste parendamise järele, mida oleks võimalik saavutada suuremate pragude ning pooride täitmisega.



Joonis 14. Skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud sekundaarelektronide pildid valge sool-geel kate pinnast (A) ja fokuseeritud ionkimbuga tehtud ristlõikest (B).

3.2.2 Valge kate tugevdamine polümetüülmetakrülaadiga

Saadud valge kate kulumiskindluse tõstmiseks kaeti katseobjektid õhukese PMMA kihiga. PMMA pinnakiht kanti valgele katele peatükis nr 2 kirjeldatud viisl. Katseobjekt sukeldati lahusesse kuni valgele katele tekkis visuaalsel vaatlusel õhuke ja ühtlane polümeerkate. Selleks, et kanda lahusest valgele katele PMMA kiht, sooritati katseseeria parima PMMA-d lahustava lahusti välja selgitamiseks (vt. Tabel 7).

Katseseeria käigus veenduti, et kõige halvemini lahustab PMMA pulbrit isopropanool ja etanool (vastavalt katse nr. 1 ja katse nr. 2) ning seetõttu ei olnud võimalik ka katseobjektidele õhukest polümeeri kihti kanda. Kõige tõhusamini lahustasid PMMA-d atsetoon ja diklorometaan, kuid võrdväärse tulemuse sai juhul kui atsetooni lahust oli eelnevalt 50 °C-ni kuumutatud. (vastavalt katse nr. 3 ja katse nr. 4). Valge katega objekti sukeldamisel PMMA-ga küllastatud atsetooni või diklorometaani lahusesse, moodustus sellele õhuke polümeerne kate.

Kuna eesmärgiks oli välja selgitada lahusti tööstuslikuks PMMA kandmiseks valgele kattele ja et diklorometaan on mürgisem, siis otsustati kasutada atsetooni.

Tabel 7. PMMA lahustuvus erinevates lahustites

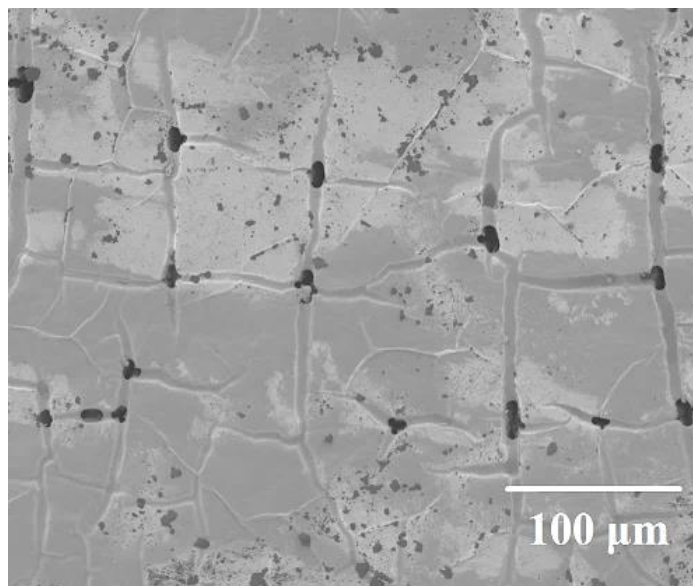
Katse, nr	Lahusti	PMMA lahustuvus
1.	Isopropanool	Mitte lahustuv
2.	Etanool	Vähe lahustuv
3.	Atsetoon	Lahustuv
4.	Diklorometaan	Hästi lahustuv

3.2.3 PMMA pinnakihi karakteriseerimine

PMMA-ga tugevdatud valge katte kvaliteeti hinnati esmalt visuaalselt ning seejärel viidi läbi täiendavad uuringud SEM-FIB-iga.

Visuaalne vaatlus kinnitas, et PMMA oli täielikult objektile katnud, kuna objekt oli muutunud läikivaks. Samas säilitas kate valge värvuse. Pinna täiendavad uuringud skaneeriva elektronmikroskoobiga näitasid, et PMMA oli katnud enamuse poorsest pinnast, kuid osa suuremaid pragusid olid jäänud osaliselt avatuks (Joonis 15). FIB-iga tekitatud ristlõike uuringud näitasid, et valdavalt oli katte paksuseks ~12 µm, kuid lokaalselt esinesid ka pinnal ka kõrgemad detailid, kus PMMA kihi paksus oli kordades suurem (vt. lisa Joonis 4). Lisaks sellele täheldati, et PMMA ei olnud tunginud eriti sügavale pooridesse.

Pinnal olevate pragude ning pooride mittetäielik täitmine PMMA poolt on tõenäoliselt tingitud sellest, et katte pealekandmisel oli pooridesse ja pragudesse jäänud õhk, mis takistas polümeeri lahuse edasi liikumist. Paksema PMMA kihiga kohad pinnal võivad olla tingitud sellest, et PMMA pulber ei olnud antud lahuses täielikult lahustunud ja võisid sattusid katte pealekandmisel proovi pinnale. Seetõttu on vaja parema katte valmistamiseks leida viisid PMMA lahuse homogeniseerimiseks ja viimiseks sügavamale pooridesse.



Joonis 15. Skaneeriva elektronmikroskoobi sekundaarelektronidega tehtud pilt valgele katile kantud PMMA kaitsekihist

3.3 Pinnakatte testimine

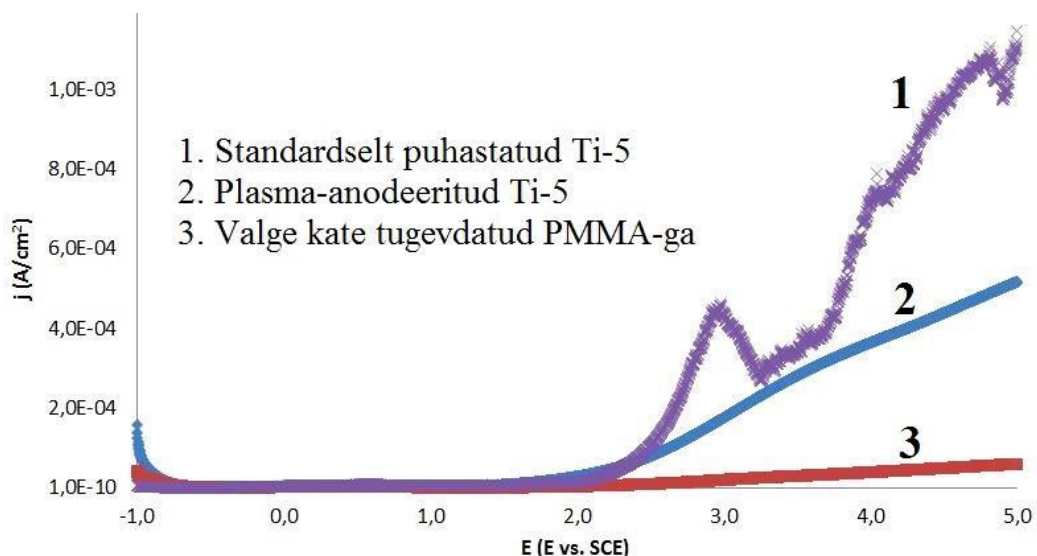
3.4 Elektrokeemiline testimine

Selleks, et uurida kas pinnakattes esinevad üksikud defektid ulatuvad ka alusmetallini viidi läbi elektrokeemilised testid lineaarse voltamperomeetria meetodil. Antud uuringutes võrreldi omavahel katmata ehk poleeritud titaani, plasma-anodeeritud titaani ning lõpliku valge kattega titaani.

Uuringud näitasid, et juba plasma-anodeerimine passiveeris pinda ja kui plasma-anodeeritud pind oli kaetud õhukese PMMA-ga tugevdatud valge kattega, siis oli pind veelgi enam passiveeritud (Joonis 16). Samas täheldati anoodsetel pingetel voolutugevuse tõusu.

Kuna plasma-anodeerimise toimele oksüdeeriti titaani pind, siis oli see ka anoodsetel potentsiaalidel passiivsem kui töötlemata Ti-5 objekti korral. Võrdlemisi suur voolutihedus anoodsetel potentsiaalidel viitab ka sellele, et plasma-anodeerimisel saadud oksiidikiht ei varjesta täielikult alusmetalli. Kui plasma-anodeeritud pind oli kaetud PMMA-ga tugevdatud sool-geel kattega, siis oli voolutihedus anoodsetel potentsiaalidel märgatavalt väiksem, kuid siiski üsna suur. Seetõttu võib järeldada, et ka antud kattes ulatusid üksikud defektid alusmaterjalini, mis on ka kooskõlas eelnevate SEM-FIB uuringutega. Seega on parema katte

valmistamiseks vaja vähendada defekte ning poorsust sool-geel kattes ning uurida võimalusi paremaks PMMA viimiseks sügavamatele alles jäänud defektidesse.



Joonis 16. Lineaarne voltamperomeetria graafik

3.5 Kulumiskindluse testimine

Pinnakatte kulumistesti tulemusena veenduti, et valge pinnakate peab plastikharjastega harjamisele väga hästi vastu, kuna kulumistesti käigus kulusid plastikharja harjased märksa rohkem kui valge pinnakate: nimelt ei esinenud pinnakattel märgatavaid kulumisjälgi pärast 10 tundi testi

Kuigi eelnevatest uuringutest selgus, et kattes esineb defekte ja poore, näitasid kulumistestid, et valmistatud kate oli harjamisele vastupidav. Sellegipoolest on põhjalikemaks uuringuteks vajalikud pikemad kulumistestid.

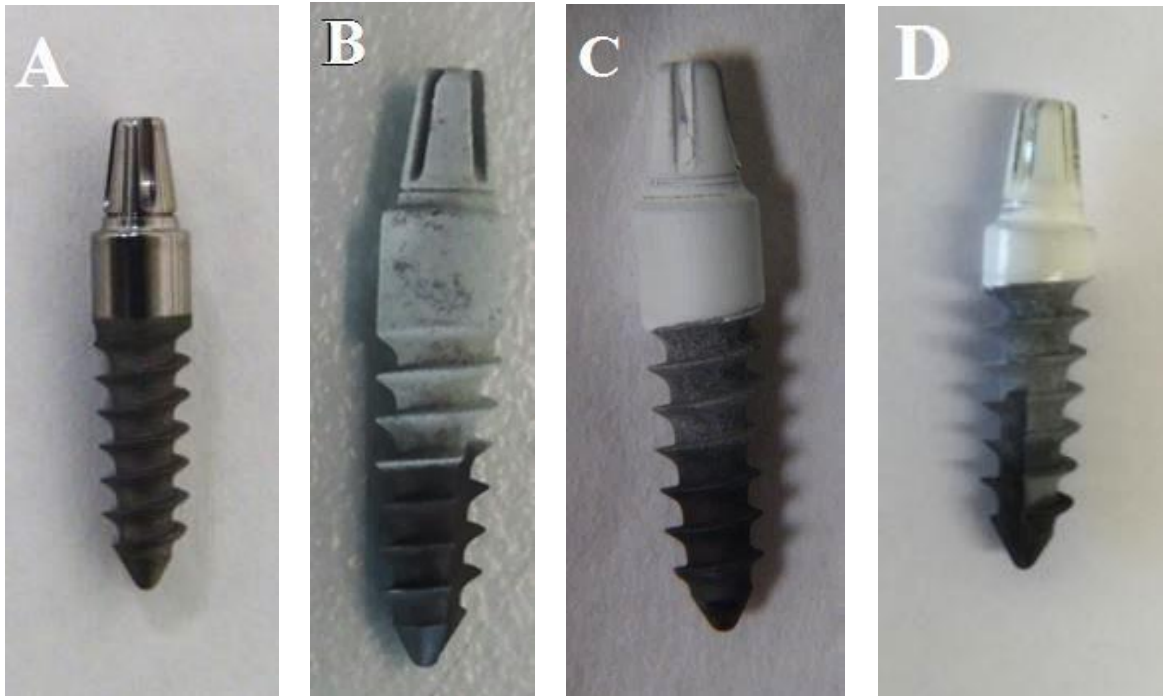
3.6 Valge esteetilise kate kandmine reaalsele hambaimplantaatidele

Selleks, et demonstreerida, kas antud PMMA-ga tugevdatud valget katet on võimalik kanda ka reaalsele hambaimplantaatidele, kasutati kate kandmiseks standardsele Q implantaadile eelnevates uuringutes väljatöötatud meetodikat.

Katte valmistamine toimus neljas etapis (Joonis 18):

1. Hambaimplantaadi standardne puhastamine
2. Puhastatud hambaimplantaadi plasma-anodeerimine optimaalsetel elektrilistel parameetritel
3. Plasma-anodeeritud katseobjekti katmine parima valge kattega sool-geel meetodil
4. Valge katte kulumiskindluse suurendamine PMMA-ga

Lõpliku valge katte valmistamisel plasma-anodeeriti ka pool implantaadi keermeosa, et tagada hiljem parem nakkuvus koega. Sool-geel meetodil valge katte valmistamisel ning järgneval PMMA-ga tugevdamisel, oli implantaadi keermeosa maskeeritud, et vältida selle reostumist. Katsete tulemusena selgus, et antud meetodikat on võimalik rakendada ka reaalsete implantaatide katmiseks, kuid pinnakatete parendamiseks ning meetodika tööstuslikuks rakendamiseks on vajalikud täiendavad uuringud.



Joonis 18. Digitaalse fotoaraadi pildid hambaimplantaadi modifitseerimise etappidest: A – standardselt puhastatud objekt; B – voolutihedusel $0,42 \text{ A/cm}^2$ plasma-anodeeritud objekt; C – valge kattega kaetud objekt; D – valge kattega objekt kaetud õhukese PMMA kihiga

4 Kokkuvõte

Antud uurimustöö peamise tulemina töötati välja tööstuslik meetod valge katte valmistamiseks meditsiinilisest titaanisulamist Ti-5 valmistatud hambaimplantaatidele. Uurimistöö teostati Materjalitehnoloogia projekti 12164T raames ja selle koostööpartneriks oli ettevõtte Microfix-OÜ. Katte valmistamiseks implantaatide pinnale töödeldi neid eelnevalt plasma-anodeerimismeetodil. Töötluse tulemina tekitati pinnale kare ning poorne kiht, mis sisaldas nii amorfset kui ka kristallilist anataasi ja rutiili faasis titaanoksiidi. Järgmisena valmistati karestatud aluspinnale sool-geel meetodil valge poorne kristallilise titaanoksiidi pulbrit sisaldav keraamiline kate. Viimases etapis tugevdati saadud katet polümetüülmetakrülaadi (PMMA) abil, mis kattis pinna ühtlaselt ning täitis suuremad pinnakihi olevad praod. Elektrokeemiline analüüs näitas, et pinnakate oli vastupidav, kuid kõrgemate anoodsete pingete rakendamisel kaasnenud voolutiheduse tõus viitas pinnakihi olevatele üksikute defektide olemasolule. Antud katte töötlemine kõva pöörleva plastharjaga näitas, et selliselt valmistatud valget katet ei olnud võimalik sell viisil märgatavalt kahjustada. Kuna pinnakate sisaldas poore ka PMMA pealekandmise järgselt, siis veelgi paremate mehaaniliste omaduste saamiseks on tarvis lisauuringud poorsuse vähendamiseks ja seda siis, kas juba sool-geel protsessi käigus või sellele järgnevates etappides.

Seega, töö raames teostatud katsed näitasid, et elektrokeemilist pinnakarestamist kasutades, saadud pinnale sool-geel meetodil valge katte valmistamist ning viimase tugevdamist PMMA-ga, on võimalik valmistada hamabaimplantaatidele mehaaniliselt vastupidav ja esteetilise välimusega kate. Antud kattega implantaadid on odavaks alternatiiviks senistele valgetele keraamilistest materjalidest valmistatud hambaimplantaatidele. Lisaks selgus uurimistöö käigus, et kasutades täiteainena sobivat keraamilist pulbrit on võimalik valmistada sool-geel meetodil erineva poorsusega keraamilist materjali.

Uurimustöö tulemusena väljatöötatud meetodit kasutati edukalt ka esimeste valgete katete kandmiseks reaalsetele hambaimplantaatidele.

5 Viited

1. A. Barfeie, J. Wilson, J. Rees; “Implant surface characteristics and their effect on osseointegration,” *British Dental Journal*, DOI:10.1038/sj.bdj.2015.171 (2015)
2. Zeynep Özkurt, Ender Kazazoğlu, “Zirconia Dental Implants: A Literature Review,” *Journal of Oral Implantology* Vol. 37, pp. 367-376
3. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, Karl Heinz Matucha, *Structure and Properties of Nonferrous Alloys* (VCH, New-York, 1996), pp. 428-435
4. C. Oldani, A. Dominguez, “Titanium as a Biomaterial for Implants,” in *Recent Advances in Arthroplasty*, Samo K. Fokter (InTech, 2012)
5. Carmen Giordanoa, Enrica Sainob, Lia Rimondinif, Maria Pia Pedeferria, Livia Visaib, Alberto Cigadaa, Roberto Chiesaa, “Electrochemically induced anatase inhibits bacterial colonization on Titanium Grade 2 and Ti6Al4V alloy for dental and orthopedic devices”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* Vol. 8, pp. 648–655 (2011)
6. S. Patel, A. Butt, Q. Tao, J. I. Rossero, D. Royhmand, C. Sukotjo, C. G. Takoudis, “Novel functionalization of Ti-V alloy and Ti-II using atomic layer deposition for improved surface wettability”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* Vol. 115, pp. 280–285 (2014)
7. C.N. Elias, J.H.C. Lima, R. Valiev, M.A. Meyers, “Biomedical applications of titanium and its alloys”, *JOM*, pp. 46-49 (2008)
8. Kyul Kim, Bo-Ah Lee, Xing-Hui Piao, Hyun-Ju Chung, Young-Joon Kim, “Surface characteristics and bioactivity of an anodized titanium surface,” *Journal of Periodontal and Implant Science* Vol. 43, pp. 198 - 205 (2013)
9. M. J. Jackson, W. Ahmed, “Anodization: A Promising Nano-Modification Technique of Titanium-based Implants for Orthopedic Applications,” in *Surface Engineered Surgical Tools and Medical Devices* (Springer, US, 2007)
10. P.P Mitrofanov, S.E Severin, “Füüsikaline ja kolloidkeemia,” (Trükikoda “Hans Haedemann,” Tartu, 1948)
11. M. Paalo, “Synthesis of CNT-metal oxide nanocomposites: sol-gel process, rheology, structural and functional properties,” Tartu Ülikool, doctoral theses, pp. 22 – 29 (2014)
12. M. Catauro, F. Papale, F. Bollino, “Characterization and biological properties of TiO₂/PCL hybrid layers prepared via sol–gel dip coating for surface modification of titanium implants,” *Journal of Non-Crystalline Solids* 415, pp. 9 – 15 (2015)
13. Joseph Wang, “Analytical Electrochemistry,” lk. 1 - 60 (Wiley, Canada, 2004)

14. Gamry Instruments “Review of the Electrochemical Basis of Corrosion” <http://www.gamry.com/application-notes/corrosion-coatings/basics-of-electrochemical-corrosion-measurements/> (viimati vaadatud 01.06.2015)
15. Peter J. Goodhew, John Humphreys, Richard Beanlan, *Electron Microscopy and Analysis*, (TAYLOR & FRANCIS, London and New York, 2001)
16. B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (Wiley, 2004)
17. J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown; *Introductory Raman Spectroscopy*, (Elseiver, 2003)
18. X. Huang, Z. Liu, “Growth of titanium oxide or titanate nanostructured thin films on Ti substrates by anodic oxidation in alkali solutions,” *Surface & Coatings Technology* 232, pp. 224–233 (2013)
19. A. Niilisk, M. Moppel, M. Pärs, I. Sildos, T. Jantson, T. Avarmaa, R. Jaaniso, J. Aarik, “Structural study of TiO₂ thin films by micro-Raman spectroscopy,” *Central European Journal of Physics* 4, pp. 105 - 116 (2006)
20. A.H.Mayabadi, V.S.Waman, M.M.Kamble, S.S.Ghosh, B.B.Gabhale, S.R.Rondiya, A.V.Rokade, S.S.Khadtare, V.G.Sathe, H.M.Pathan, S.W.Gosavi, S.R.Jadkar “Evolution of structural and optical properties of rutile TiO₂ thin films synthesized at room temperature by chemical bath deposition method,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Vol. 75, pp. 182–187 (2013)
21. R. D. Shannon, R. C. Shannon, O. Medenbach, R. X. Fischer, “Refractive Index and Dispersion of Fluorides and Oxides,” *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31, pp. 931 – 970 (2002)
22. J. Aarika, A. Aidlaa, A-A. Kiisler, T. Uustarea, V. Sammelselg, “Effect of crystal structure on optical properties of TiO₂ films grown by atomic layer deposition,” *Thin Solid Films* 305, pp. 270 – 273 (1997)

6 Summary

A method for preparing thin white biocompatible coating for titanium dental implants

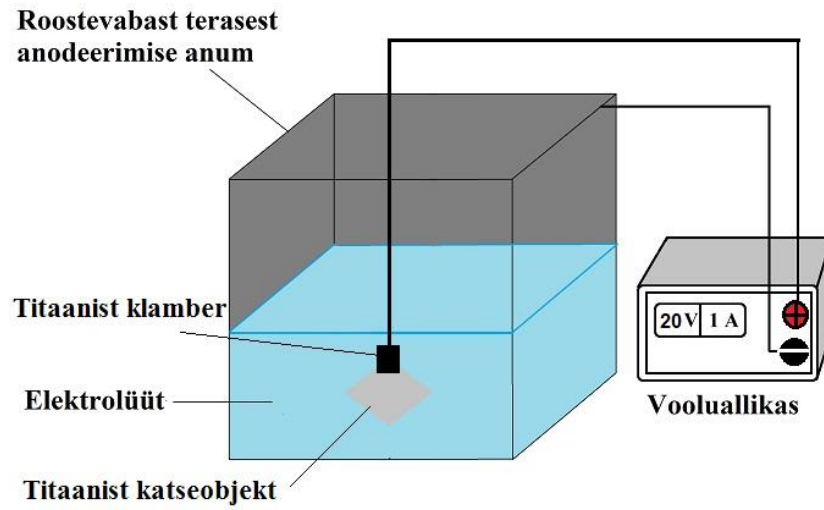
Martin Neitsov

The aim of the study was to develop an industrial method for preparing a white thin coating for surface of titanium dental implants by using only known and industrial biocompatible materials. This research was done in collaboration with MicroFix OÜ (Materials Technology project 12164T).

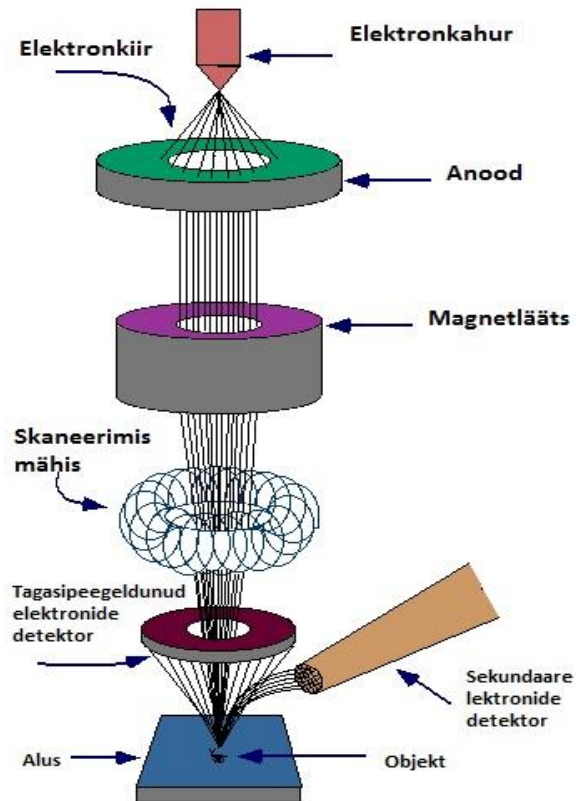
The coating, using this developed method, was prepared in a three-step process; First, the titanium surface was roughened by plasma anodizing. Next, a white ceramic coating was applied on the roughened surface. Finally, the white coating was strengthened with a thin layer of polymethyl metachrylate (PMMA). Scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and infrared spectroscopy studies showed that the rough plasma anodized surfaces contained amorphous and crystalline (anatase and rutile phase) TiO_x. SEM-FIB studies showed that the white gel coating was smooth but contained individual microscopic cracks and pores. Sealing those near surface pores and cracks with PMMA significantly enhanced the coatings mechanical properties, allowing it to withstand hours of brushing with a hard rotating plastic brush. Sealing with PMMA also increased the coatings corrosion resistance, however the electrochemical tests indicated that few defects may still be present in the coating.

This study developed and introduced method for preparation of white coatings for titanium dental implants in order to give them an esthetic appearance, making them a cheaper and longlasting alternative to conventional zirconia implants. While the coating development was done on flat surfaces, the developed method was also successfully proved for applying the white coating on industrial dental implants.

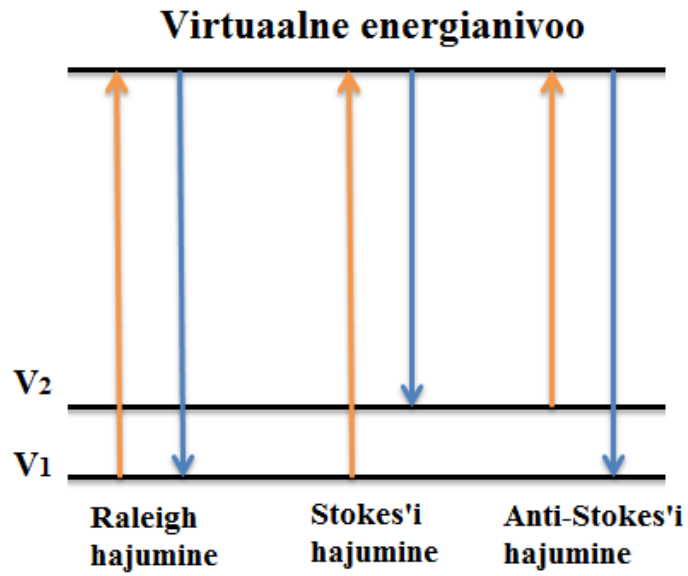
7 Lisad



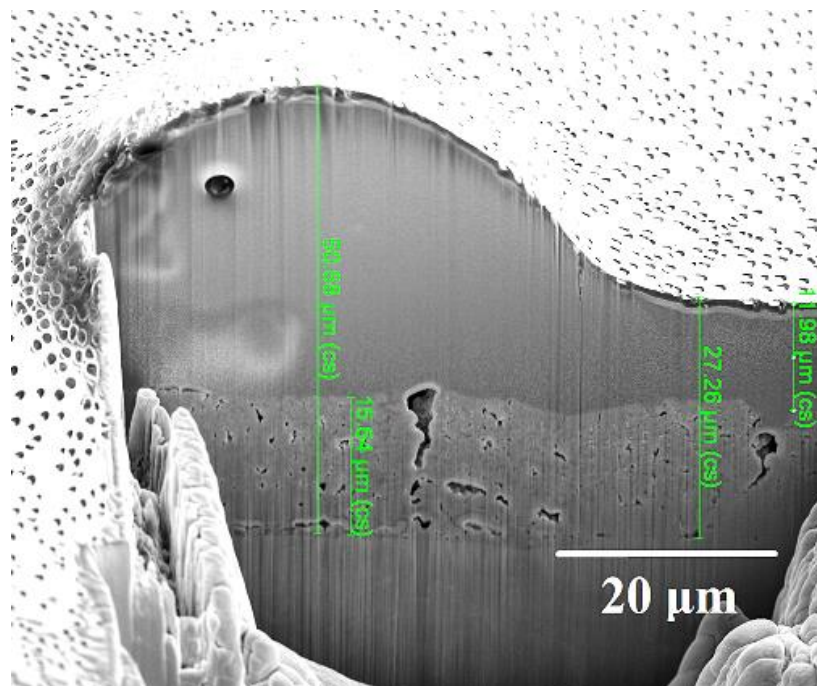
Joonis 1. Anodeerimiseks kasutatava seadme põhimõtteskeem



Joonis 2. Skaneeriva elektronmikroskoobi põhimõtteline skeem [15].



Joonis 3. Stokes'i ja Anti-Stokes'i hajumist kirjeldav diagramm



Joonis 4. Skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud sekundaarelektronide pilt fokuseeritud ioonkimbuga valmistatud valge katte ristlõikest