

MECHANICZNE I FIZYKO-CHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI WARSTW TiO₂

JUSTYNA KRZAK-ROŚ¹, DOMINIKA GRYGIER¹,
AGNIESZKA BASZCZUK¹, ROMUALD BĘDZIŃSKI²

¹ INSTYTUT MATERIAŁOZNAWSTWA I MECHANIKI TECHNICZNEJ,
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, POLSKA

² INSTYTUT KONSTRUKCJI I EKSPLOATACJI MASZYN,
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, POLSKA

[Inżynieria Biomateriałów, 67-68, (2007), 35-37]

Wprowadzenie

Technika zol-żel jest pomyślnie stosowana do produkcji różnorodnych materiałów. W syntezie zol-żel używa się kompleksów alkoholowych jako prekursorów. Obserwuje się formowanie się sieci tlen-metal dzięki równoczesnej hydrolizie i polikondensacji. W wyniku reakcji otrzymujemy materiały o różnorodnych kształtach: warstwy [1], bloczki [2], proszki [3].

Naukowcy badają możliwości stosowania warstw ochronnych jako powłoki na implanty ortopedyczne, stosując cienkie filmy (pojedyncze warstwy) [4] lub powłoki wielowarstwowe [5]. Takie powłoki powinny charakteryzować się dużą twardością, wytrzymałością mechaniczną, biokompatybilnością oraz silną adhezją do podłoża [6].

Badacze rozważają zastosowanie warstw otrzymywanych metodą zol-żel jako powłoki na materiały implantacyjne [1,2,7,8].

Ditlenek tytanu jest stabilny termodynamicznie, obojętny chemicznie, charakteryzuje się biokompatybilnością oraz odpornością korozyjną [9,10]. Powszechnie wiadomym jest, że TiO₂ zmniejsza ryzyko odrzucenia implantu przez żywy organizm. Jednym z podstawowych zadań warstw powierzchniowych jest ochrona przed korozją wywołaną agresywnym środowiskiem jakim jest żywy organizm. Ochrona taka możliwa jest dzięki redukcji dyfuzji (przez zastosowanie warstwy powierzchniowej) do materiału implantacyjnego [11,12]. Innym ważnym zadaniem powłok jest zmniejszenie przedostawania się jonów metali (pochodzących z implantu) do organizmu. Zapobieganie zjawisku metalozy. Kolejnym problemem jest trwałe i zmienne obciążenie implantów biodrowych. TiO₂ występuje w trzech różnych formach krystalicznych: anataz, brukit i rutyl. Jedynie anataz i rutyl są formami stabilnymi [13]. Badano interakcje pomiędzy stabilnymi formami TiO₂ a SBF (Simulated Body Fluid). Wyjaśniono, że kiedy anataz przechodzi w rutyl rozpuszczalność jonów metali w SBF znacząco spada.

W opisywanym eksperymencie badano pierwszą formę krystaliczną TiO₂ – anataz. Spowodowane to było faktem, że jako podłoża używano stali nierdzewnej 316L. Powłoki na podłożach wygrzewano w temp. 500°C, otrzymano anataz.

Materiały i metody

Nieorganiczne cienkie filmy syntezowano za pomocą metody zol-żel. Jako substratów użyto Ti(i-PrO)₄ (TIPO), propanolu oraz acetyloacetonu (AcAc) jako stabilizatora. Substraty mieszano na mieszadle magnetycznym w temp. pokojowej. Nieliczną część zolu pozostawiono do wyschnięcia. Otrzymany proszek użyto do pomiarów właściwości fizykochemicznych otrzymanych powłok. Zol użyto do nakładania warstwy, na podłoża ze stali 316L, metoda dip-

MECHANICAL AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE THIN FILMS

JUSTYNA KRZAK-ROŚ¹, DOMINIKA GRYGIER¹,
AGNIESZKA BASZCZUK¹, ROMUALD BĘDZIŃSKI²

¹ INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND APPLIED MECHANICS,
WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, POLAND

² INSTITUTE OF MACHINE DESIGN AND OPERATION,
WROCLAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, POLAND

[Engineering of Biomaterials, 67-68, (2007), 35-37]

Introduction

The sol-gel technique is successfully used to produce commonly applied materials. Precursor used in sol-gel synthesis are metal-alkoxides. The material growth in the sol proceeds over hydrolysis, condensation and aggregation. The sol-gel method is using to obtain various final forms of gel: films [1], monoliths [2], powders [3].

Various researchers have studied the application of protective coatings to orthopedic implants, applying a thin film [4] or multilayers [5]. The coating should preferably have a high hardness value and resistance to mechanical wear, as well as biocompatibility and good adhesion to the substrate on which they are deposited [6]. Researchers consider the possibility of using sol-gel thin layers as medical implants' coatings [1,2,7,8].

Titanium dioxide is thermodynamically stable, chemically inert and has a biocompatibility and corrosion resistance properties [9,10]. Besides it is commonly known that titanium oxide decreases the risk of implants rejection by living organisms. The basic role of superficial layers, because of reducing diffusion to implant base material (metal alloys), is to protect implant from corrosion caused by aggressive environment of living organism [11,12]. Second task is to decrease the diffusion of specific metal ions from implant into an organism what prevent metalosis. Specification of hip implants working conditions is that they are exposed on permanent and changing load. This is the reason to proceed mechanical examination of mentioned films. TiO₂ occurs as three different crystal forms: anatase, brookite and rutile. However, only the anatase and rutile are stable [13]. Wisbey et al. [13] investigated interaction between stable crystal forms of TiO₂ and SBF (Simulated Body Fluid). They found that after anatase to rutile phase transmission, metallic ions solubility in SBF decreased significantly. In current research Authors used 316L stainless steel as the backgrounds. And for this reason the temp. of heating was limited to 500°C. In this temp. the anatase crystal form is obtained.

Materials and methods

Inorganic thin films were synthesized by sol-gel method. Titania films were prepared by mixing, on a magnetic stirrer, Ti (i-PrO)₄ (TIPO), isopropanol and acetyloacetone (AcAc), at room temperature. AcAc was used as the stabilizator. The part of the sol was allowed to dry. Arise powder was used to measure physicochemical properties. The main part of sol was used for dip-coating. Three layers were deposited for backgrounds. The samples (backgrounds with coatings) were dried and heated at 500°C.

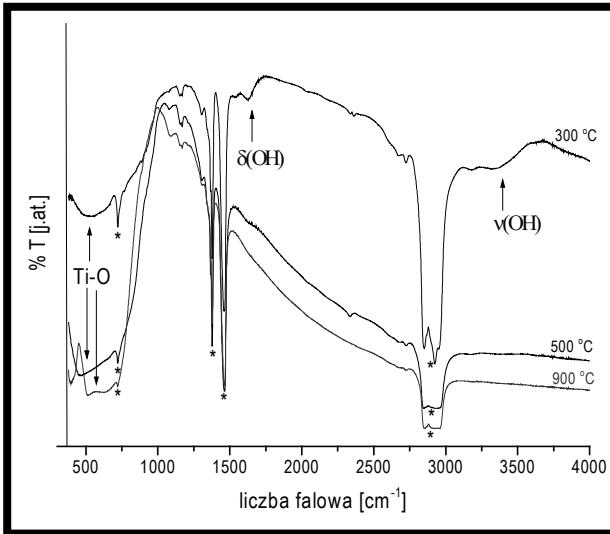
The physicochemical properties of the obtaining materials were characterized using the infra-red spectroscopy. The adhesion tests of the coatings were carried out using

coating. Na każde podłoże warstwę nakładano trójrotnie. Próbkę suszono w temperaturze 500°C.

Właściwości fizykochemiczne, otrzymanych materiałów, mierzono za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Adhezja warstw do podłoża mierzona była za pomocą Skaningowego Mikroskopu Elektronowego (SEM). Zmierzono również chropowatość, otrzymanych powłok, za pomocą profilografometru. Przeprowadzono próbę rozciągania próbek (podłoże + warstwa), dla których wcześniejsze badania na skaningowym mikroskopie elektronowym wykazały bardzo dobrą adhezję powłoki do podłoża (podłoże – stal 316L).

Wyniki badań

Spektroskopia IR posłużyła do określenia właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów. Wyniki przedstawiono poniżej.



RYS.1. Widmo IR TiO_2 .
FIG.1. IR spectrum of TiO_2 powders.

Liczba falowa / The wave number [cm^{-1}]	Rodzaj drgania / The kind of oscillation
1600,3208	Ti-OH, rozciągające / stretching
500-800	Ti-O-Ti, rozciągające / stretching
450-575	Ti-O, max 534 cm^{-1} (anataz / anatase)
450-750	Ti-O, max 521 i 674 cm^{-1} (rutyl / rutile)
3300	$\nu(OH)$
1630	$\delta(HOH)$, zginające / bending
721;1370-1380;1450-1465;2800-2950	nujol

TABLE 1. Charakterystyka drgań (TiO_2).
TABLE 1. Characteristic of IR spectrum (TiO_2).

Badania za pomocą spektroskopii IR prowadzono na trzech proszkach TiO_2 różniących się temperaturą wygrzewania. Wyniki z pomiaru absorpcji promieniowania podczerwonego dowodzą, że spodziewane zanikanie pasm od grup organicznych nastąpiło w temp. ok. 500°C.

Analiza mikroskopowa morfologii powierzchni (RYS.2,3) warstw TiO_2 wykazała, że otrzymane powłoki wykazują się dobrą adhezją do podłoża.

Na zdjęciach nie obserwuje się pęknięć, a powłoka jest ciągła na całej badanej powierzchni. Takie wyniki wskazują na silne oddziaływanie występujące pomiędzy powłoką, a podłożem.

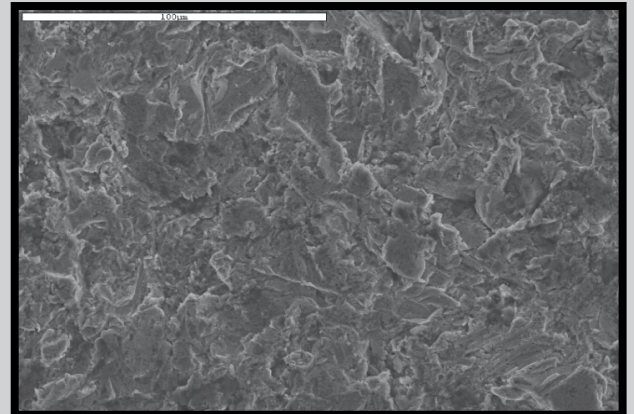
the Scanning Electron Microscope (SEM). The roughness was measured using profile measurement gauge. The initial stretching tests for samples (backgrounds + coatings) were conducted. For this samples the previous SEM measurements showed good coatings adhesion.

Results

The infra-red spectroscopy was used to characterize physicochemical properties of obtained thin films. The results were shown below (FIG.1, TAB.1).

The results of the infrared absorption measurements carried out on the variously heat treated gels showed the expected reduction in the absorption peaks due to residual organic groups, as the heat treatment temperature was increased. The results show that above 500°C organic group are completely eliminated and absorption bands from organic groups disappear from the spectra of TiO_2 samples.

The microscopic morphology of TiO_2 thin films deposited on stainless steel and heated at 500°C are shown in FIG.2,3. The obtained SEM micrographs confirm that the employed coating method yields films with good adhesion to the substrate surface. These coatings are continuous on all surface which may provides good corrosion resistant properties. Such results can indicate that intermolecular interaction between surface of background and coating are very strong. Further investigation will display what kind of interactions they are.



RYS.2. Zdjęcie z SEM – czyste podłoże stal 316L.
FIG.2. SEM micrographs of backgrounds.

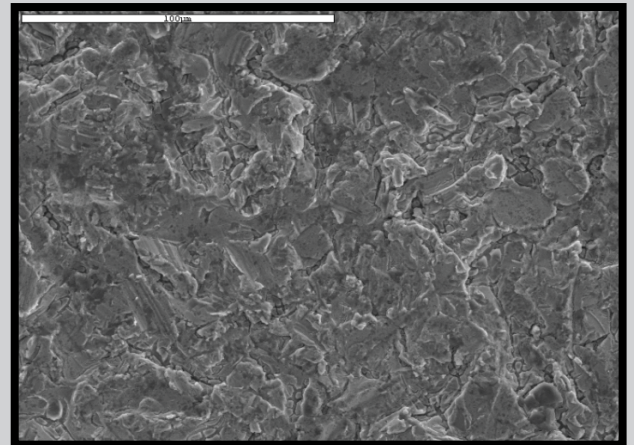


FIG.3. Zdjęcie z SEM – powłoka TiO_2 na 316L.
FIG.3. SEM micrographs of TiO_2 coating on 316L stainless steel 316L plates.

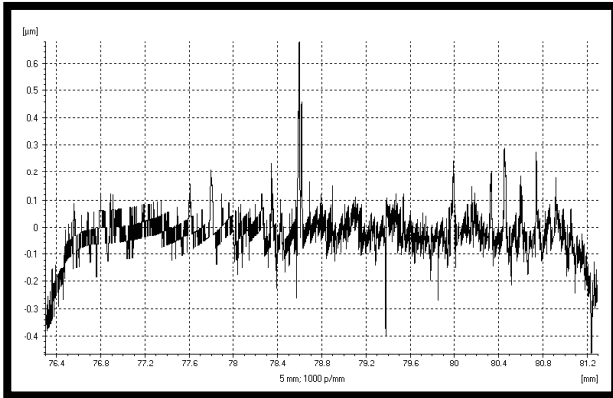


FIG.4. Chropowość podłoża-316L plates.
FIG.4. The roughness of background - 316L plates.

Analiza badań chropowości (RYS.4,5) wykazuje, że to podłoże ma znaczący wpływ na chropowość próbki.

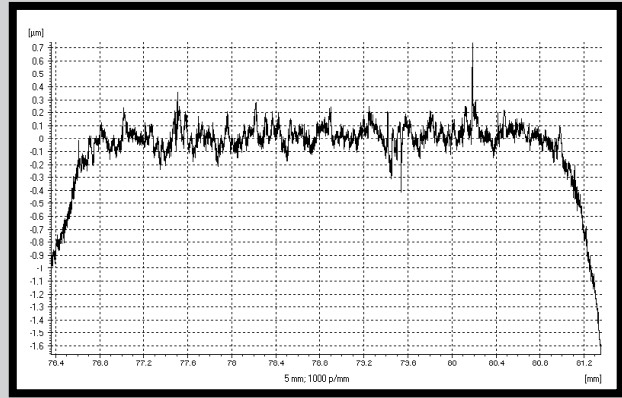


FIG.5. Chropowość próbki (warstwa TiO₂ na podłożu 316L).
FIG.5. The roughness of sample (TiO₂ coating on background).

The roughness analysis results show (FIG.4,5) that the backgrounds have significant influence on the results of the roughness measurements.

Próbka / Sample	R _a [µm]	R _q [µm]	R _z [µm]
Podłoże / Background	0.040	0.057	0.530
TiO ₂ on 316L	0.067	0.087	0.550

R_a—średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowości / R_a—average arithmetical roughness
R_q—średnie kwadratowe odchylenie profilu chropowości / R_q—average square roughness
R_z—wysokość profile chropowości wg 10 punktów / R_z—height of roughness profile according to 10 points

TABELA 2. Parametry geometryczne próbek.
TABLE 2. The geometrical parameters of samples.

Podsumowanie

Otrzymano warstwy TiO₂ (powłoki) bez grup organicznych oraz wody. Powłoki są ciągłe na całej badanej powierzchni. Parametry chropowości mogą być modyfikowane przez parametry podłoża. Jest to spowodowane, tym że powłoka nanoszona jest w fazie ciekłej, co pozwala na odwzorowanie powierzchni podłoża. Badania mikroskopowe próbek przed i po próbie rozciągania wykazały brak wpływu odkształceń podłoża na adhezję omawianych powłok. Nie zaobserwowano wad w postaci pęknięć lub wyluszczeń, a przerwanie nastąpiło jedynie w miejscu przerwania podłoża.

Uzyskane wyniki badań oraz analiza literatury wykazały, że otrzymane metodą zol-żel powłoki TiO₂ mogą stanowić dobrą barierę pomiędzy materiałem metalicznym implantu a organizmem żywym. Otrzymany TiO₂ nie stanowi zagrożenia dla żywych tkanek.

Summary

The TiO₂ thin films (coatings), free from organic groups and water have been obtained. The coatings are continuous, without cracks and splinters. Due to the fact that the coatings are applied from liquid phase, the roughness parameters can be modified by selection of backgrounds with required roughness. SEM measurements before and after initial stretching tests demonstrate that they have no influence on coating adhesion.

All received data and literature analysis allows us to assume that obtained sol-gel coatings set up a good barrier between organism and implant's material and obtained TiO₂ is not destructive for living organism.

Piśmiennictwo

- [1] Viitala R., Jokinen M., Peltola T., Gunnelius K., Rosenholm J.B., Biomaterials 23 (2002) 3073-3086.
- [2] Pereira M., Clark A.E., Hench L.L., J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 2463-2468
- [3] Brinker C.J., Scherer G.W., Sol-Gel Science, Academic Press, Inc., San Diego 1990.
- [4] Günzel R., Mändl S., Richter E., Liu A., Tang B.Y., Chu P.K., Surf. Coat. Technol. 116/119 (1999) 1107.
- [5] Hübler R., Surf. Coat. Technol. 116/119 (1999) 1116.
- [6] Hübler R., Cozza A., Marcondes T.L., Souza R.B., Fiori F.F., Surf. Coat. Technol. 142/144 (2001) 1083.

References

- [7] Będziński R., Krzak-Roś J., Stefańska M., Maruszewski K. Strain in press.
- [8] Sakka S., Yoko T., J. Non-Cryst. Solids 147/148 (1992) 394-403.
- [9] Branemark P. Scand J Plast Reconstr Surg 1977;11:39.
- [10] Ask M., Lausmaa J., Kasemo B. Appl Surf Sci 1988/89;35:283, 301.
- [11] Falset M., Mahdjoub H., Gautier B., Bauer J.P., J. Non-Cryst. Solids (2001) 293-295.
- [12] Nonami T., Taoda H., Hue N.T., Watanabe E., Iseda K., Tazawa M., Mater. Res. Bull. (1998), 33(1).
- [13] A. Wisbey, et al., Biomaterials 12 (1991) 410-412.