

# WPŁYW WARUNKÓW NANOSZENIA NA JAKOŚĆ POWŁOK TLENKU TYTANU OTRZYWANYCH METODĄ ZOL-ŻEL

LESZEK KLIMEK, BOŻENA PIETRZYK

INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ

## Streszczenie

*W niniejszej pracy badano wpływ warunków nanoszenia na jakość powłok tlenku tytanu  $TiO_2$  otrzymanych metodą zol-żel. Powłoki nanoszono na typowe materiały stosowane na endoprotezy jak stopy  $Ti$ , stopy  $Co$ , oraz na stal kwasoodporną. Parametrami podlegającymi ocenie były: skład zolu, ilość warstw wchodzących w skład powłoki, oraz warunki suszenia i spiekania poszczególnych warstw (temperatura, czas). Ocenę jakości powłok przeprowadzono za pomocą mikroskopu skaningowego (SEM) i mikroanalizy rentgenowskiej (EDS).*

*Otrzymane wyniki pozwoliły na ustalenie optymalnego składu zolu, ilości warstw wchodzących w skład powłoki oraz warunków obróbki cieplnej (suszenia i wypalania) powłok  $TiO_2$ .*

## Wstęp

Materiały metalowe stosowane są na implanty od wielu lat, jednak ich tolerancja przez organizm ludzki nie jest zadowalająca. Prowadzonych jest więc wiele badań mających na celu poprawienie tej właściwości. Można to osiągnąć przez nałożenie na powierzchnię metalową różnego rodzaju powłok. Powłoki te mogą poprawiać pewne właściwości jak np. odporność korozyjną (powłoki  $Al_2O_3$ ) [1, 2], lub nadawać zupełnie nowe właściwości jak np. bioaktywność poprzez możliwość związania implantu z kością. Ta ostatnia właściwość jest szczególnie interesująca. Wykazują ją materiały bioaktywne takie jak hydroksyapatyty i bio szkła i polega ona na zarodkowaniu i wzroście struktur kostnych na powierzchni materiałów w środowisku żywego organizmu, oraz w sztucznym osoczu krwi (SBF) [1, 3]. Także pewne grupy funkcyjne jak  $Ti-OH$ ,  $Si-OH$ ,  $Nb-OH$ , wykazują podobne właściwości [4]. Tak więc umieszczenie tych grup na powierzchni metalowego implantu powinno prowadzić do jego związania z żywą kością.

Powłoki  $TiO_2$  otrzymywane metodą zol-żel i obrabiane cieplnie w niezbyt wysokich temperaturach (poniżej  $800^\circ C$ ) powinny zawierać pewną ilość grup  $Ti-OH$  i stymulować wzrost struktur kostnych. Ponadto metoda zol-żel posiada szereg zalet jak relatywnie niski koszt wytwarzania powłok, możliwość pokrywania dość dużych powierzchni, łatwość pokrywania zarówno powierzchni płaskich jak osiowo symetrycznych oraz raczej niska temperatura procesu. Powłoki  $TiO_2$  otrzymywane metodą zol-żel powodują wzrost odporności korozyjnej metalowych implantów, a także nadają im właściwości bioaktywne.

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu składu zolu oraz warunków suszenia i wypalania naniesionych warstw na jakość powłok tlenku tytanu otrzymanych metodą zol-

# THE INFLUENCE OF DEPOSITION CONDITIONS ON QUALITY OF $TiO_2$ COATINGS DEPOSITED BY SOL-GEL METHOD

LESZEK KLIMEK, BOŻENA PIETRZYK

INSTITUTE OF MATERIALS ENGINEERING,  
TECHNICAL UNIVERSITY OF ŁÓDŹ  
90-924 ŁÓDŹ, STEFANOWSKIEGO 1, POLAND

## Abstract

*In this paper the influence of deposition parameters on quality of sol-gel  $TiO_2$  coatings was investigated.  $TiO_2$  was coated on typical materials used for endoprosthesis like  $Ti$ - and  $Co$  alloy and on stainless steel. Evaluated parameters were: chemical composition of sol, number of layers forming the coatings, temperature and time of heat treatment (drying and sintering). Evaluating of coatings quality was made by scanning electron microscopy (SEM) observations and by X-ray microanalysis (EDS). Taken results allow to stipulate the optimal composition of sol, number of layers of coating and terms of heat treatment of  $TiO_2$  coatings.*

## Introduction

Metals have been used for implants since many years, but their biotolerance is not quite satisfactory. So a lot of investigations are led for improving biotolerance of metal implants by coating of their surfaces by different materials. These coatings can improve such properties like corrosion resistivity (like  $Al_2O_3$  coatings) [1, 2] or, can give quite new properties like bioactivity by making possible bonding of implant to bone. The last property is especially interesting. It is shown by bioactive materials like hydroxyapatite and bioglass and consist in nucleation and growth bonelike layer on their surfaces in the environment of living organism and in simulated body fluid (SBF) [1, 3]. Also some of the functional groups as  $Ti-OH$ ,  $Si-OH$ ,  $Nb-OH$  show similar properties [4]. So that putting these groups on the metal implant surface should lead to its bonding to living bone.

$TiO_2$  coatings deposited by sol-gel method and heat treated in the middle temperature (below  $800^\circ C$ ) should include some quantity of  $Ti-OH$  groups and stimulate bonelike structure growth. The other advantages of sol-gel method are relatively low cost, possibility of coating relatively big surfaces, easiness of coating flat and axial symmetry surfaces. Besides technology of sol-gel coating is simply and progress in rather low temperature.  $TiO_2$  sol-gel coatings improve corrosion resistance and made the surface of metal implants bioactive.

The aim of this work was to investigate the influence of some parameters like the chemical composition of sol and terms of drying and sintering on quality of  $TiO_2$  coatings deposited by sol-gel method on some substrates used for endoprosthesis and on stainless steel.

Podłoż e Substrate	Skład chemiczny Chemical composition
Stal kwasoodporna Stainless steel	Cr-18,6%; Ni-9,39%; Mn-1,23%; Si-0,63%; Mo-0,41%; Ti-0,32%; Cu-0,26%; S-0,061%; Fe-rest
Stop Co Co-alloy	Cr-33,30%; Mo-6,09%; Ni-1,12%; Si-1,07%; Fe-0,94%; Mn-0,65%; Cu-0,10%; S-0,35%; Co-rest
Stop Ti Ti-alloy	Al-7,00%; V-6,33%; Fe-0,33%; Si-0,14%; Cu-0,79%; S-0,028%; Ti-rest

**TABELA 1. Skład chemiczny stopów użytych jako podłoża powłok TiO<sub>2</sub>.**  
**TABLE 1. Chemical composition of alloys used as substrates for TiO<sub>2</sub> coatings.**

żel na niektórych podłożach stosowanych jako materiały na endoprotezy i na stali kwasoodpornej.

## Metody badań

Powłoki TiO<sub>2</sub> nanoszone były na stopy Ti i Co i na stal kwasoodporną. Skład chemiczny stopów pokazano w TABELI 1. Wszystkie podłoża przygotowano poprzez szlifowanie papierem ściernym o gradacji 1000, następnie płukanie w wodzie destylowanej i odtłuszczanie acetonem w myjce ultradźwiękowej.

Powłoki TiO<sub>2</sub> wytwarzano metodą zol-żel. Jako prekursor zolu TiO<sub>2</sub> zastosowano Ti(O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> o czystości 97%. Sposób przygotowania zolu opracowano na podstawie literatury [5,6,7]. Początkowo zol przygotowywano przez mieszanie prekursora z alkoholem etylowym (bezwodnym lub 96%), kwasem solnym i wodą destylowaną ([Ti]:[H<sub>2</sub>O] = 1:2 i [Ti]:[H<sup>+</sup>] = 100:1) jednak żelowanie tych zoli przebiegało bardzo szybko. Znaczna szybkość żelowania uniemożliwiała poprawne nanoszenie kolejnych warstw powłoki.

Ostatecznie w procesie przygotowywania zolu używano jedynie bezwodnego alkoholu etylowego i czynnik zakwaszający (katalizator) zmieniono na kwas octowy. Stosunki molowe wynosiły [Ti]:[H<sub>2</sub>O] = 1:10 i [Ti]:[H<sup>+</sup>] = 1:1. Zol był stabilny nawet przez kilka tygodni. Powłoki nakładano metodą zanurzeniową. Każda próbka po zanurzeniu w zolu pozostawała w nim przez około 2 min, a następnie była wyciągana ze stałą prędkością 120 mm/min. Zakres zmian pozostałych parametrów wytwarzania powłok tzn. temperatury i czasu suszenia i wypalania, oraz liczby nakładanych warstw pokazano w TABELI 2. Morfologia i skład chemiczny powłok badano odpowiednio za pomocą scanningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Hitachi S3000N i mikroanalizy rentgenowskiej (EDS-Noran).

## Wyniki i dyskusja

W wyniku badań mikroskopowych określono morfologię powłok. Badano ciągłość, obecność pęknięć i innych wad powierzchni.

Mikroanaliza rentgenowska potwierdziła skład chemiczny powłok. Spektrogramy EDS podłoża ze stopu kobaltu, czystego i z powłoką TiO<sub>2</sub> pokazano odpowiednio na RYS. 1 i RYS. 2.

Jednym z najważniejszych parametrów nakładania powłok TiO<sub>2</sub> metodą zol-żel okazała się liczba nakładanych warstw, z której wynika grubość pokrycia. Grubość pojedynczej warstwy oszacowano na około 100 nm. Jeżeli powłoka składa się z jednej warstwy miejscami obserwuje się jej nieciągłości. Przy liczbie nakładanych warstw wyższej niż cztery pojawiają się pęknięcia powłoki (RYS. 3a), zaś

## Experimental

The TiO<sub>2</sub> coatings were deposited on Ti- and Co- alloy and on stainless steel. Composition of alloys are shown in TABLE 1. All substrates were prepared by grinding with abrasive paper #1000, rinsing with distilled water and degreasing with acetone in an ultrasonic washer.

The film of TiO<sub>2</sub> were prepared by sol-gel method. As the precursor of TiO<sub>2</sub> sol titanium(IV)butoxide Ti[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub> (97% pure) was used. The way of preparing of sol was first established on the base of the literature [5,6,7]. The sol was prepared by mixing the precursor with anhydrous or 96% ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), hydrochloride acid and distilled water ([Ti]:[H<sub>2</sub>O] = 1:2 and [Ti]:[H<sup>+</sup>] = 100:1), but gelation of these soles progressed very quickly. It made impossible correct deposition of successive layers.

As a revision of procedure finally only anhydrous ethanol was used, and souring agent (catalyst) was changed into acetic acid. The mole ratios were established on [Ti]:[H<sub>2</sub>O] = 1:10 and [Ti]:[CH<sub>3</sub>COOH] = 1:1. This sol was stable even for a few weeks.

Each samples was dipped into sol for approximately 2 min, then removed with the constant rate of 120 mm/min. The others parameters like temperature and time of drying, firing and number of layers were changed as shown in TABLE 2. By selecting of parameter the number of different versions of processes were chosen.

The morphology and chemical composition of coatings were examined with scanning electron microscope (SEM) Hitachi S3000N and X-ray microanalysis (EDS-Noran), respectively.

## Results and discussion

As a result of microscopic examination the morphology of coatings was determined. The continuity, cracks and other surface defects were examined.

EDS analysis confirmed chemical composition of coatings. The EDS spectrogram of Co-alloy sample without and with TiO<sub>2</sub> coating are presented in FIG. 1 and FIG. 2, respectively.

One of the most important parameter of deposition TiO<sub>2</sub> sol-gel coating proved to be number of layers that was connected with thickness of coating. The thickness of single layer was estimated on about 100 nm. When the coating consist of single layer the coating was too thin and shown any discontinuity. For number of layer more then four the cracks appeared (FIG. 3a) and for the thickest (ten layers) also partly delamination (FIG. 3b). The best quality had three layers coatings. They are continuous and smooth (FIG. 3c).

The drying led to good quality of coatings when progressed in room temperature in time longer then 20 minutes. In higher temperature of drying coatings cracked easily because of closing particles of solvent under hard surface of coatings.

The best quality after firing process showed coatings heat treated in 820 K and 1020 K. The TiO<sub>2</sub> coatings firing in higher temperature seemed to be non-homogenous.

Any significant influence of metal substrate on the quality of TiO<sub>2</sub> coating was not observed.

## Concluding remarks

It is possible to prepare good quality TiO<sub>2</sub> coatings from Ti[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub> sol. All investigated factors like: number

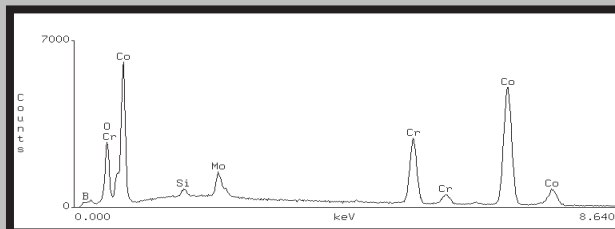
Liczba warstw Number of layers		1, 3, 5, 7, 10
Suszenie Drying	Czas Time [min]	10, 20, 60
	Temperatura Temperature [K]	295, 500
Wypalanie Firing	Czas Time [min]	10, 30, 120
	Temperatura Temperature [K]	820, 1020, 1120

**TABELA 2. Wartości parametrów procesu wytwarzania powłok.**  
**TABLE 2. Value of parameters of sol-gel process.**

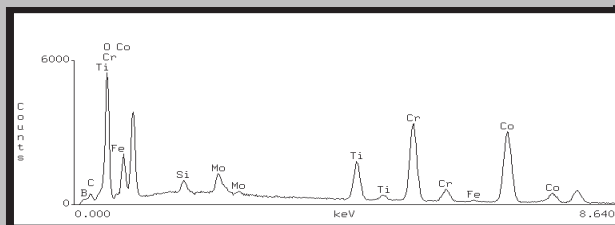
dla najgrubszych powłok (dziesięć warstw), także częściowe odwarstwienia (RYS. 3b). Najlepszą jakość wykazywały powłoki składające się z trzech warstw. Były one ciągłe i gładkie (RYS. 3c).

Suszenie prowadziło do otrzymania powłok dobrej jakości, jeżeli przebiegało w temperaturze pokojowej w czasie dłuższym niż 20 min. Powłoki suszone w wyższej temperaturze łatwo pękały z powodu nierównomiernej zmiany objętości powodowanej "zamykaniem" cząstek rozpuszczalnika pod twardą warstwą powierzchniową.

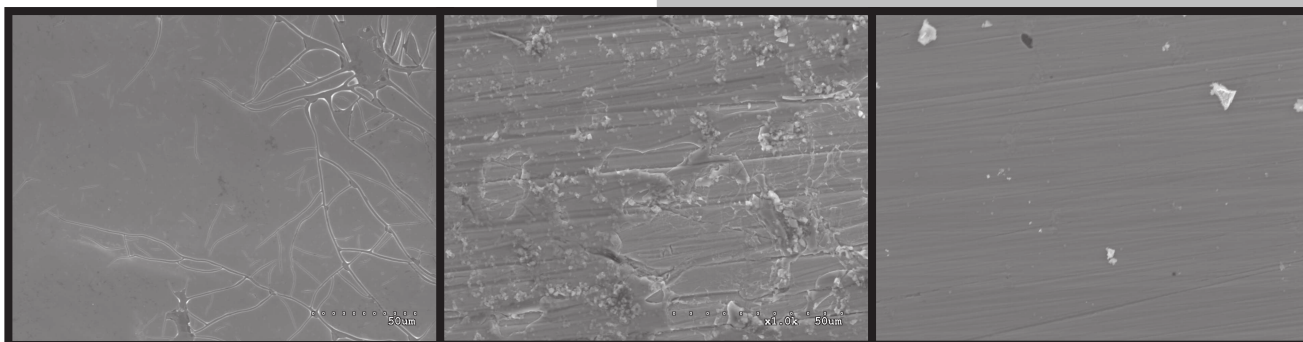
Najlepszą jakość po procesie wypalania wykazywały po-



**RYS. 1. Spektrogram podłoża ze stopu Co.**  
**FIG. 1. EDS spectrogram of Co-alloy substrate.**



**RYS. 2. Spektrogram stopu Co z powłoką TiO<sub>2</sub> nałożoną metodą zol-żel.**  
**FIG. 2. EDS spectrogram of Co-alloy with TiO<sub>2</sub> sol-gel coating.**



**RYS. 3. Obrazy SEM dla a) 5, b) 10, c) 3 warstwowej powłoki TiO<sub>2</sub> otrzymanej metodą zol-żel.**  
**FIG. 3. SEM image of: a) 5, b) 10, c) 3 layers TiO<sub>2</sub> sol-gel coating.**

włoki wygrzewane w temperaturze 820K i 1020K. Powłoki TiO<sub>2</sub> wygrzewane w wyższej temperaturze były niejednorodne.

Nie zaobserwowano istotnego wpływu rodzaju metalowego podłoża na jakość wytwarzanych powłok.

## Podsumowanie

Możliwe jest wytwarzanie dobrej jakości powłok TiO<sub>2</sub> z zolu otrzymanego z Ti[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>. Wszystkie badane czynniki tzn. liczba warstw tworzących powłokę (grubość powłoki), temperatura i czas suszenia oraz temperatura i czas wypalania mają wpływ na jakość powłoki. Opracowano najkorzystniejsze warunki wytwarzania powłok :

- nakładanie powłoki trzywarstwowej
- suszenie każdej warstwy w temperaturze pokojowej (co najmniej 20 min)
- wygrzewanie pierwszych dwóch warstw przez 10 min w temperaturze 820K, i pełnej powłoki (3-warstwowej) przez 30 min w 820K lub 1020K

of layers of coating, temperature and time of drying and temperature and time of firing, have influence on quality of coatings. The best condition of preparing coatings was work out:

- three layers of coating
- room temperature of drying (minimum 20 min)
- firing 10 min in 820K for first two layers, and 30 min in 820 K or 1020 K for complete coating (3 layers)

## Piśmiennictwo

## References

- [1] Marciniak J.: "Biomateriały w chirurgii kostnej" Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice 1992.
- [2] Głuszek J.: "Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel" Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998.
- [3] Neo M., Kotani S., Nakamura T., Yamamuro T., Ohtsuki C., Kokudo T., Bando Y.; J. Biomed. Mater. Res. 26 (1992) p. 1419,
- [4] Miyazaki T., Kim H. M., Kokubo T., Kato H., Nakamura N., Ohtsuki C.; "Bonelike apatite formation on niobium oxide gel in simulated body fluid" Bioceramics 13 (2001) p. 43-46.
- [5] L.Hu, T.Yoko, H.Kozuka, S. Saka, "Effect of solvent on properties of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> coating films" Thin Solid Films 219, (1992), 18.
- [6] Pivetau L., Gasser B., Schlapbach L.; "Evaluating mechanical adhesion of sol-gel titanium dioxide coatings containing calcium phosphate for metal implant application" Biomaterials 21 (2000), s. 2193-2201.
- [7] Schmidt H. "Chemistry of material preparation by the sol-gel process", J. Non-Cryst. Solids, 1986, 82, 37-41.