

TİTANYUM YÜZEYİNE SOL-JEL YÖNTEMİYLE HİDROKSİAPATİT KAPLANMASI

Yavuz Ergün¹, M. Serhat Başpınar², Şükrü Taktak², Atilla Evcin³

¹ Uşak Üniversitesi, Seramik Bölümü, Uşak/Türkiye,

² Afyon Kocatepe Üniversitesi, Metal Eğitimi Bölümü Afyonkarahisar/Türkiye,

³ Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Bölümü Afyonkarahisar/Türkiye

ÖZET

Titanyum ve alaşımları yüksek mekanik özellikleri, düşük elastiklik modülü, yüksek korozyon direnci ve mükemmel vücut uyumluluğundan dolayı biomedikal ortopedik implant uygulamaları için en iyi malzemelerden biridir. Sert doku implantları olarak kullanılan diğer bir malzeme grubunda kalsiyum fosfat malzemeler ve özellikle hidroksiapatit (HA: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) dır. HA, doğal kemik dokusuna yakın olan yüksek bio-uyumluluğundan dolayı diş ve medikal uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Ca ve P kaynakları olan kalsiyum nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve amonyum di hidrojen orta fosfat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) kullanılarak sol-jel hazırlanmıştır. Kaplama öncesi saf titanyum yüzeyine aşındırıcı zımpara uygulanmış ve nitrik asit ve distile su ile pasivizasyon işlemi yapılmıştır. Titanyum altlık üzerine daldırma yöntemi ile üniform kalınlıkta tabaka kaplanmıştır. Kaplamalar atmosfer ortamında 750, 800, 850 ve 900 °C farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Titanyum üzerinde biriktirilen HA, taramalı elektron mikroskobu, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ve X-ışınları ile incelenmiştir. Sonuçlar, kristalin hidroksiapatitin tane boyutunun ve kompakt görünüşünün sinterleme sıcaklığının artmasıyla arttığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidroksiapatit Kaplama, Sol-Jel, Titanyum

SOL-GEL DERIVED HYDROXYAPATITE COATINGS ON TITANIUM SURFACE

ABSTRACT

Titanium and its alloys are the best metallic materials for biomedical orthopedic implants applications. This is due to high mechanical resistance, low modulus of elasticity, high corrosion resistance and excellent general biocompatibility. Another materials used as hard tissue (bone) implants consists of calcium phosphate materials, in particular hydroxyapatite (HA). HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, has been widely used in medical and dental applications due to its close similarity in chemical composition and high biocompatibility with natural bone tissue.

In this study, HA sol-gel was prepared using Ca and P routes such as calcium nitrate and ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Before deposition, titanium substrates were grinding and passivated in nitric acid then washed in distilled water. Deposition process on pure titanium was carried out by dipping method uniformly. Deposited metals were sintered at different temperatures (750, 800, 850 and 900 °C) in atmosphere medium. The HA deposits were investigated by means of scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray diffraction (XRD). The results obtained indicate that compact appearance and grain size of crystalline hydroxyapatite layer on titanium substrates increase with the increase in sintering temperatures.

Keywords: Hydroxyapatite Coating, Sol-Gel, Titanium Implant, Adhesion.

1. GİRİŞ

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin kan, vücut sıvısı) temas etmektedirler..[1] Günümüzde Ti ve alaşımlar üzerine sol-jel yöntemiyle HA kaplama birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır[2-7]. Bu çalışmalarda genelde sol-jel yöntemiyle $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kalsiyum nitrat ve $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ trietil fosfit kullanılarak yapılmıştır.[8].

Kalsiyum hidroksi apatit ($\text{HA}:\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ve Tri-kalsiyum fosfat ($\text{TCP}:\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) insan kemik ve dişlerinin inorganik fazlarını oluşturmaktadırlar. Dünya’da son 30 yıl içinde artan oranlarda, kemik ve dişlerin bozulması, çatlak ve boşluklarının doldurulması ve tedavisinde kalsiyum fosfat esaslı biyoseramik protezler kullanılmaya başlanmıştır [9].

Biyomalzemeler, yalnızca protez olarak değil, ekstrakorporeal cihazlarda (vücut dışına yerleştirilen ama vücutla etkileşim halindeki cihazlar), çeşitli eczacılık ürünlerinde ve teşhis kitlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır.[10] Plazma sprej çok ortak noktada kullanılabilir fakat plazmanın yüksek sıcaklığı HA partiküllerin erimeye yol açmasına neden olmaktadır. Buda istenen faz dönüşümlerinde probleme neden olmasıyla, implantasyon sonrası HA tabakalarının metal altlığa ve kemiğe yapışmasında azalmaya neden olmaktadır [11-12].

Biyomalzemelerin yüzey modifikasyonları, kemik gibi canlı sert bir dokuya biyomalzemenin eklenmesiyle biyomateryal ve canlı doku arasında suni bir ara yüzey oluşur. Biyolojik olaylar bu ara yüzeyde oluşan reaksiyonlar ile implant yüzeyinin ıslanabilirliği, kimyasal kompozisyon, pürüzlülük (morfolojisi) ve yüzey değişkenliği gibi parametreler implant yüzeyinin modifiye etmek için önemlidir, çünkü; Apatit oluşum tabakasının artması ve neden olması, kemik yapıcı hücrelerin yapışması ve ECM moleküler gibi biyoaktif moleküllerin bağlanması için implant yüzeyinin modifiye olması açısından önem kazanmaktadır [13-14]. İnsan vücudunun fizyolojik ortamında mevcut iyonlar ile kimyasal reaksiyona girmektedirler. Genellikle korozyon ürünleri olarak bilinen bu bileşikler metal yüzeyinin bozulmasını hızlandırabilir. Günümüzde kullanılan metalik alaşımlar Ti ve Ti alaşımları korozyon direnci iyi olmasına rağmen yıpratıcı ortamlarda dayanıksız olabilmektedirler. Ti ve Ti alaşımları uzun yıllardır insan vücudunda implant olarak kullanılmaktadır. Diğer implantlarla karşılaştırıldığında (örneğin paslanmaz çelik) daha iyi korozyon direnci ve biyo-uyumluluk göstermesine rağmen Ti ve alaşım elementlerinin (örneğin V, Zr, Al gibi) çözünmesi nedeniyle onların korozyonu hala sorun olmaktadır. Çünkü çevredeki dokuya bırakılan iyonlar implant gevşemesini içeren osteolytic cytokineslerin potansiyellerinin değişmesine, dokuda renk kaybına, enfeksiyonlara, dokularda yaraların oluşmasına, dokularda çok karşılaşılan bir tepkide dokunun implant çevresinde ipliksi bir kapsül üretmesi ve dokunun iltihaplanması gibi çok ciddi problemlere neden olmaktadır [15]. İmplant-doku arasında genel olayların sınıflamasında genel olaylar; Yara açılması, kızarma, iltihaplanma kronik iltihaplanma, granülasyon doku, yabancı vücut reaksiyonları, Liflenme (fibroz) dur [16].

Bu gibi olumsuzlukları ortadan kaldırmak veya en aza indirmek için bu çalışmada sol-jel yöntemiyle diğer çalışmalardan farklı olarak HA kaynağı olarak kalsiyum nitrat tetra hidrat [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] ve amonyum di hidrojen orto fosfat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) kullanılmış ve sıcaklık parametreleri değiştirilerek HA film oluşumları mekanik ve fiziksel incelemeleri yapılmıştır. Böylece implant malzemesi olarak seçilen Ti (grade II) HA (Hidroksi apatit) sol-jel yöntemiyle seramik malzemelerle kaplanması suretiyle biyoaktif ve biyouyumluluğun artırılması sağlanacaktır.

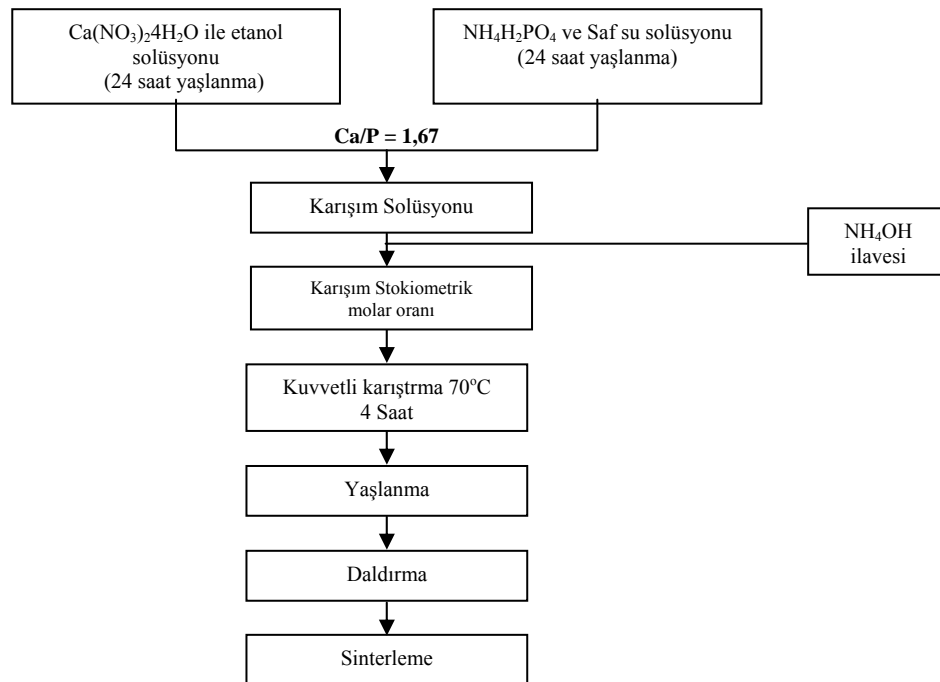
Günümüzde implant malzemelerin seramik malzemelerle kaplanmasında çok çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlara CVD (chemical vapour deposition), PVD (physical vapour deposition), ion beam, lazer, plazma sprej, vakum plazma, HVOF (High velocity oxygen fuel thermal spray process), sol-gel daldırma ve EPD (elektroforetik kaplama) örnek olarak verilebilir. Bu çalışmada Sol-gel

yönteminin diğer yöntemlere göre düşük sıcaklıkta uygulanabilir olması, proses kolaylığı, homojen ve yüksek saflıkta oluşması gibi üstünlükleri vardır [17]. Sol-jel yöntemi bu avantajlarından dolayı seçilmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Deneysel Çalışmalar

Bu tez çalışmasında Ti (titanium) metal altlık üzerine Sol-jel tekniği ile biyoaktif kalsiyum fosfat (CaP) kaplanması hedeflenmektedir. Oluşturulacak Sol-jel'in başlangıç solüsyonu için Ca ve P kaynağı olarak kalsiyum nitrat tetra hidrat [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], ve amonyum di hidrojen orto fosfat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), Solüsyonda dispersant ve pH ayarı için kullanılan amonyum hidroksit (NH_4OH) kullanılmıştır. Şekil 1'de sol-jel proses parametreleri şematik olarak verilmiştir. Oluşturulacak sol kaynağı olarak kalsiyum nitrat etanol de 70°C de 4 saat magnetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. P kaynağı olarak amonyum di hidrojen orto fosfat çift distile suda 70°C de 4 saat sürekli olarak karıştırılması sağlanmıştır. Elde edilen bu solüsyonlar 24 saat ageing yapılarak hidrolize olması sağlanmıştır. Amonyum fosfat solüsyonu 5ml/dk. hızla diğer solüsyona ilave edilerek, bu şekilde karışım solüsyonu 3,5 saat 70°C de sürekli karıştırılmak suretiyle hazırlanmıştır. Solüsyona redüksiyon ve pH ayarını sağlamak amacıyla 5 ml. amonyum hidroksit eklenerek karışım solüsyonu 24 saat kaplama öncesi bekletilmiştir. Ti altlıklar kaplama öncesi etil alkol, aseton ve distile su ile yüzeyleri temizlenerek kaplamaya hazırlanmıştır. Daldırma yöntemiyle 1 dk. bekletilerek altlık üzerine adhezyonu sağlanmıştır. Kaplanan numuneler 100°C de kurutularak 750°C - 900°C de hava atmosferinde sinterlenmesi sağlanmıştır. Kaplamaların karakterizasyonu X-ışınları difraksiyonu (XRD) tekniğiyle Cu $K\alpha$ radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca taramalı elektron mikroskop (SEM) kullanılarak kesitten ve yüzeyden kaplamalar incelenmiştir.

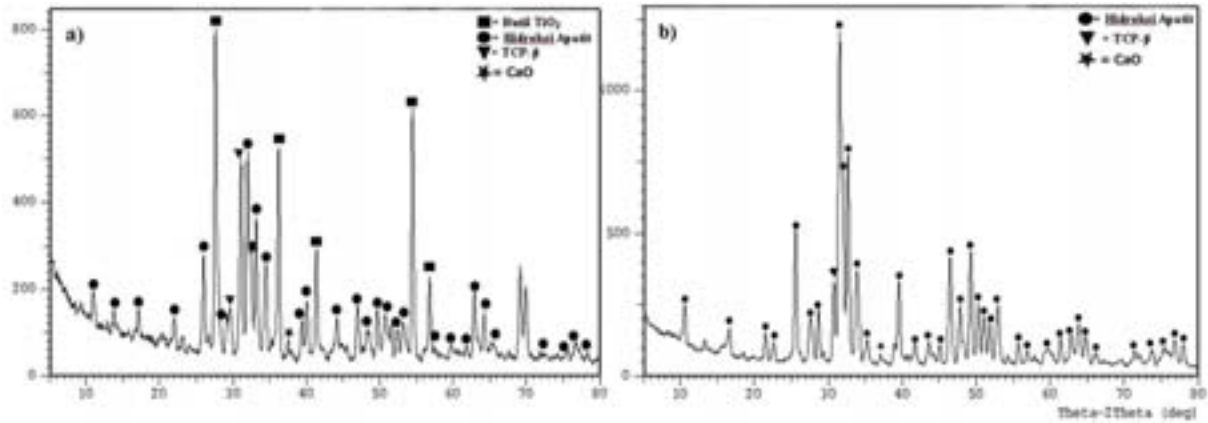


Şekil 1 Sol-jel proses parametrelerinin akış diyagramı

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

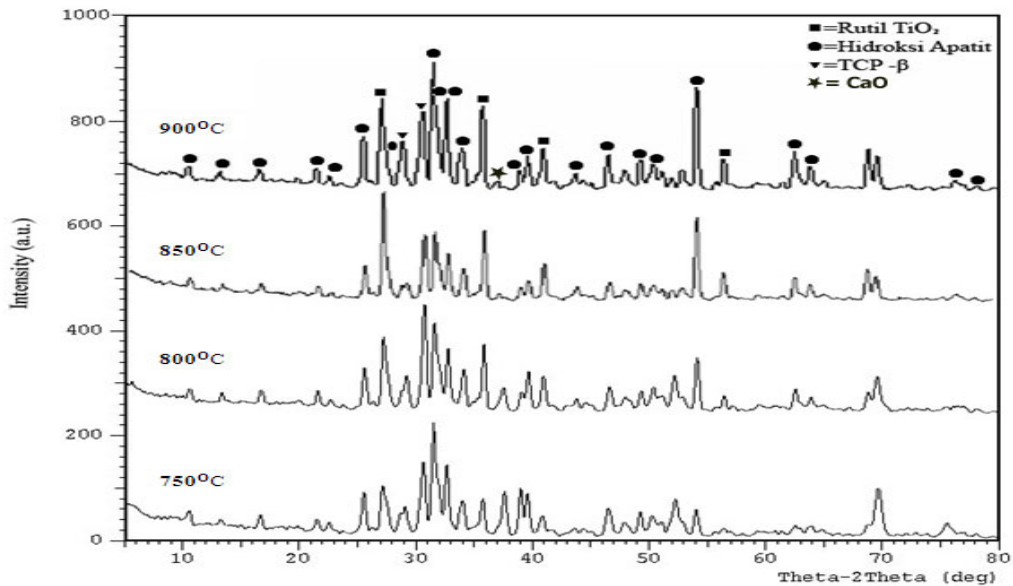
3.1. Sol-Jel Filmlerinin Faz Yapısı

Şekil 2’de 850°C de 1 saat sinterlenmiş HA’nın kaplama yüzeyindeki ve sadece halindeki XRD paternleri görülmektedir. Buradaki HA’nın oluşumunda kullanılan kaynaklar amonyum di hidrojen orto fosfat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) ve kalsiyum nitrat [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] solüsyonundan elde edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı ve kaynak olarak kullanılan kimyasal bileşikler HA tozlarının oluşumunda önemli rol oynamaktadır.



Şekil 2. 850°C de 1 saat sinterlenmiş HA’nın XRD paternleri; a) altlık yüzeyindeki b) sadece toz halindeki

Şekil 3’de 750°C-900°C sıcaklıkları arasında sinterlenen kaplama numunelerinin XRD paternleri karşılaştırılmıştır. HA oluşumunda sinterleme sıcaklığının etkisi HA kristallerinin oluşumunda önemli bir rol oynar. HA tozlarının pik genişliğinin daha dar olması HA toz kristalize derecesinin arttığını göstermektedir.



Şekil 3. 750°C-900°C arasında sinterlenen kaplamaların XRD paternleri

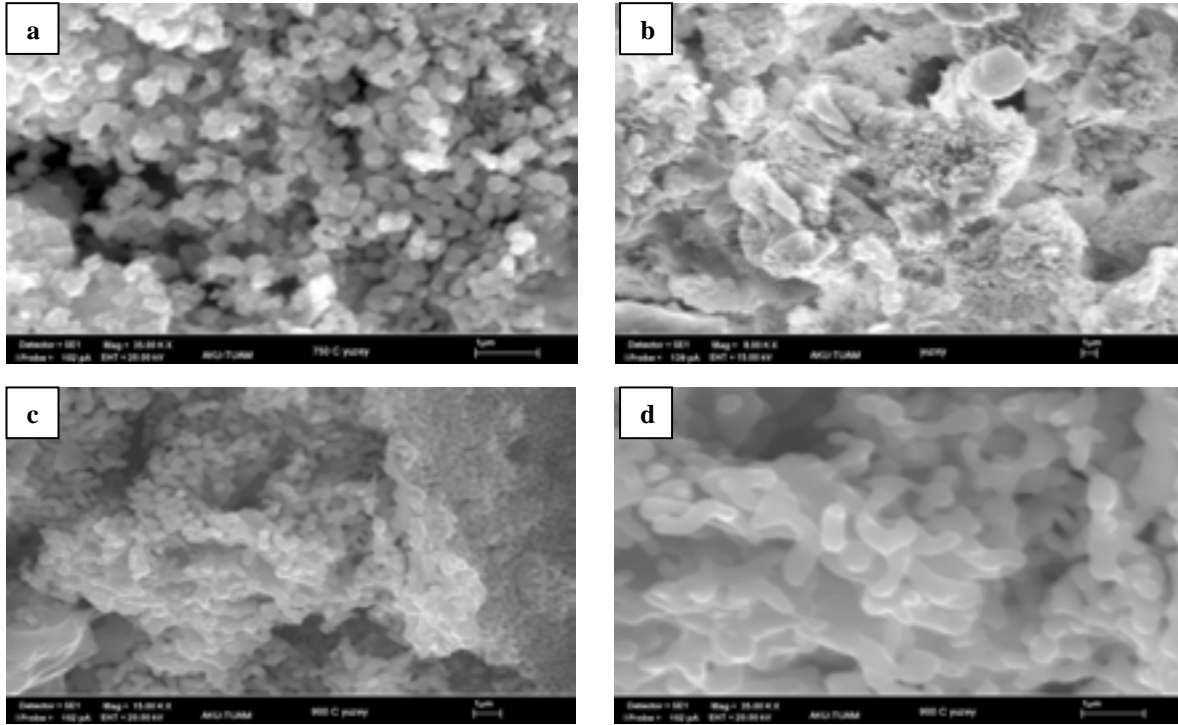
HA kristalize faza ilave olarak β -TCP ve CaO kristalize fazlarının da oluştuğu görülmektedir. Paternlerden görüldüğü gibi 900 C’de HA yüzdesi bir miktar azalmaktadır. Bu durum, HA’nın sinterleme sıcaklığının artmasıyla ayrılarak β -TCP ve CaO dönüştüğünü ortaya koymaktadır [18].



Apatit ailesine ait hidroksiapatit HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) ve brüstit $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kalsiyum fosfatın sadece bu iki formu vücut sıvısında ve vücut sıcaklığında kararlıdır [19].

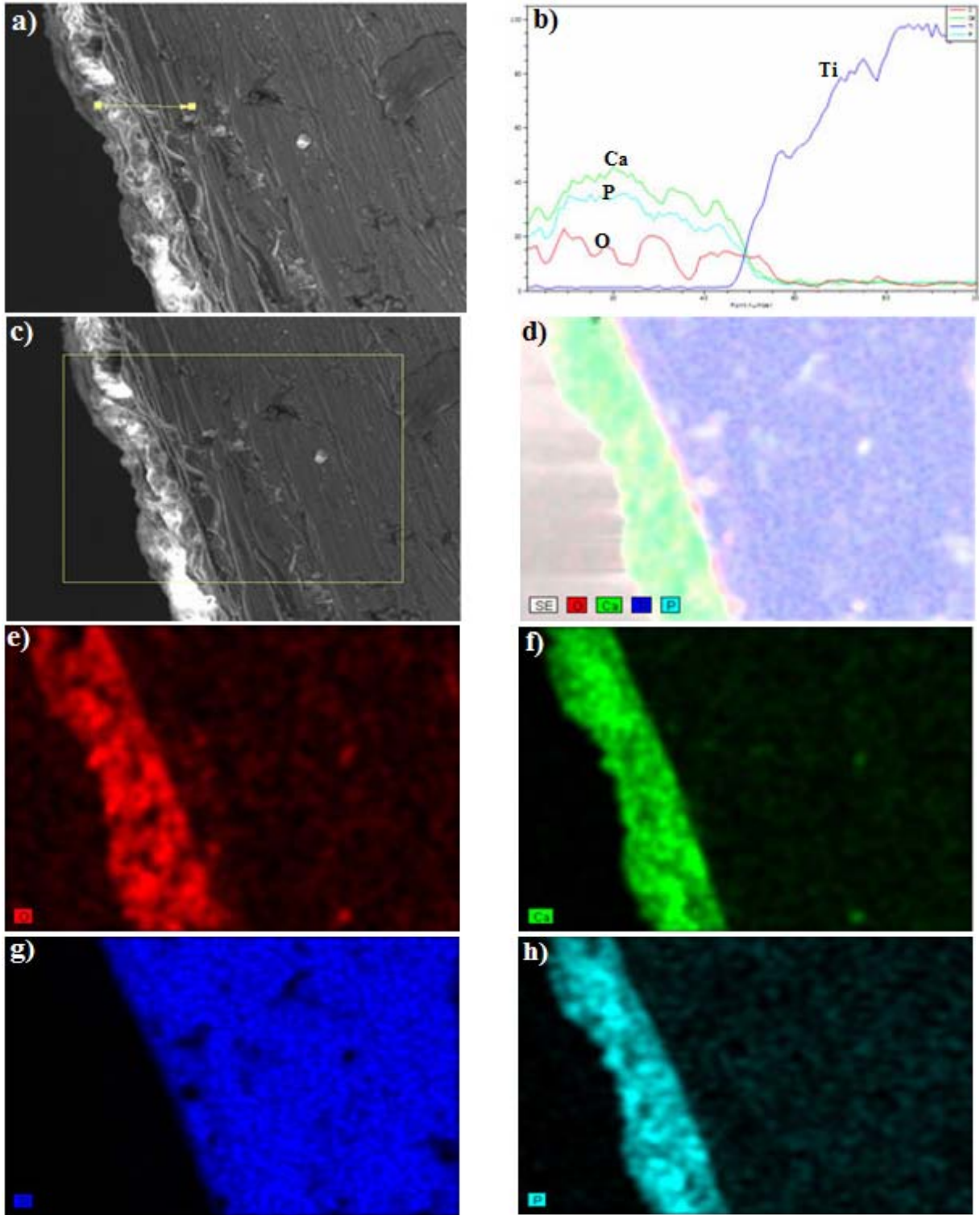
3.2. Sol-Jel Filmlerinin Mikroyapısı

sinterleme sıcaklığının HA kristal boyutlarına etkisini görmek için 750 °C sıcaklıkları seçilerek taramalı elektron mikroskopunda yüzey morfolojileri Şekil 4’de incelenmiştir. Şekil 4-a ve 4-b’de görülen 750°C deki örneklerde HA kristal boyutlarının aynı büyütmeye 900°C deki örneklere (Şekil 4-c ve 4-d) göre daha küçük boyutta olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 4a ve 4c’de hegzagonal kristal kafes sistemine benzer psodö hegzagonal sınırlar belirgindir. Sinterlemenin ilk aşamalarında taneler arasındaki boyun bölgesine, tane sınırı difüzyonu yoluyla partikül yüzeyinden, partikül içinden veya tane sınırlarından transfer olabilmektedir [20]. Bu mekanizmaların hangilerinin sinterleme prosesine katkıda bulunduğu bunların relatif oranlarına bağlıdır. Sinterleme prosesinin kontrolü açısından bakıldığında iki temel değişken sıcaklık ve tane boyutudur.



Şekil 4. Sinterlenmiş HA kaplamaların SEM yüzey morfolojileri (a) ve b) 750 °C, c) ve d) 900 °C.

Şekil 5’de 750°C’de sinterlenmiş HA kaplamanın kesitten çizgisel ve harita EDX analizleri görülmektedir. Şekil 5b’den kaplama bölgesinde Ca, P ve O elementlerinin yoğun olduğu, arayüzeyde ise bu elementlerin azaldığı ve Ti elementinin ise artmaya başladığı görülmektedir. Şekil 5e-5h’deki harita analizleri de bu durumu desteklemektedir. Şekil 5d’deki harita analizinde ara yüzeyde pembe renkli bir film olduğu görülmektedir. Bu büyük ihtimalle ısıtma işlemi sırasında Ti atomlarının oksitlenmesinden kaynaklanan TiO_2 rutildir. XRD paterni bu bulguyu desteklemektedir. Kaplama kalınlıkları 7-10 mikron arasında değişmektedir.



Şekil 5. 750°C’de sinterlenmiş HA kaplamamın kesitten çizgisel ve harita EDX analizleri

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, kalsiyum ve fosfat kaynağı olarak amonyum di hidrojen ortofosfat ve kalsiyum nitrat kullanılarak sol-jel metoduyla 750-900 °C sıcaklıkları arasında HA filmleri oluşturulmuştur. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla HA filmlerin kristalizasyonu ve içeriği de artmıştır. Sinterleme sıcaklığının artışıyla film yapısı lamelli ve granül yapıdan hücresel ve kompakt yapıya dönüşmektedir. Titanium (gradeII) la hazırlanan filmlerde Ti ve HA arasında termal genişleme katsayısı arasındaki büyük farklılıklar dolayısıyla çatlaklar oluşabilmektedir. Sinterleme aşamalarında Ti atomlarının oksitlenmesinden kaynaklanan TiO₂ rutil fazı arayüzeyde oluşmuştur.

5. KAYNAKLAR

1. Pasinli, A., *Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler*, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 4, 25-34, 2004
2. Hsieh, M.F., Perng, L.H., Chin, T.S., 2001, *Hydroxyapatite coating on Ti₆Al₄V alloy using a sol-gel derived precursor*, Materials chemistry and physics, Vol. 74, Pages 245-250, 2002
3. Advincula, M.C., Rahemtulla, F.G., Advincula, R.C., Ada, E.T., Lemons, J.E., Bellis, S.L., *Osteoblast adhesion and matrix mineralization on sol-gel derived titanium oxide*, Biomaterials, Vol. 27, Pages 2201-2212, 2006
4. Cheng, K., Zhang, S., Weng, W., *The F content in sol-gel derived FHA coating: an XPS study*, surface & coatings Technology, Vol. 198, Pages 237-241, 2005
5. Balamurugan, A., Balossier, G., Kanan, S., Rajeswari, S., *Elaboration of sol-gel derived apatite films on surgical grade stainless steel for biomedical applications*, Materials Letters, Vol. 60, Pages 2288-2293, 2006
6. Damia, C., Sharrock, P., *Bioactive coatings obtained at room temperature with hydroxyapatite and polysiloxanes*, Materials Letters, Vol. 60, Pages 3192-3196, 2006
7. Balamurugan, A., Balossier, G., Kanan, S., Rajeswari, S., *Elaboration of sol-gel derived apatite films on surgical grade stainless steel for biomedical applications*, Materials Letters, Vol. 60, Pages 2288-2293, 2006
8. Hijon, N., Cabanas, M.V., Barba, I.I., Garcia, M.A., Regi, M.V., *Nanocrystalline bioactive apatite coatings*, Solid State Sciences, Vol. 8, Pages 685-691, 2006
9. Taş, A. C., *Kalsiyum Fosfat Esaslı Biyoseramik Protez Malzemelerinin Üretimi*, ODTÜ, Ankara, 1999
10. Gümüşderelioğlu, M., 2002, *Biyomalzemeler Bilim ve Teknik Dergisi*, TÜBİTAK, Temmuz Özel Sayısı, 2002.
11. Diangang, W., Chuanzhong, C., Xiuna, L., Ingquan, L., *Effects of sol-gel processing parameters on the phases and microstructures of HA films*, collids and surfaces B, Vol. 57, Pages 237-242, 2007
12. Jilavenkatesa, R. A. Condrate Sr., J. Mater. Sci., Vol. 33, Page 411, 1998
13. Kannan, S., Balamurugan, A., Rajeswari, S., *Electrochimica Acta*, Vol. 50, Pages 2065–2072, 2005
14. Maria, C. A., Firoz, G.R., Rioberto, C. A., Earl, T. A., Jack, E. L., Susan, L.B., *Osteoblast adhesion and matrix mineralization on sol-gel derived titanium oxide*, Biomaterials, Vol. 27, Pages 2201-2212, 2006
15. Xiaoliang, C., Sharon, G., Roscoe, *Biomaterials*, Vol. 26, Issue 35, Pages 7350-7356, 2005
16. Lackritz, H, *Soft tissue response to biomaterials*, MatE 175 Summer June, Pages 13-18, 2002
17. Klein, C. L., 1996, *HandBook Of Nanophase Materials*, Published By Marcel Dekker, Pages 1-8, 1996
18. Fathi, M. H., *Evaluation and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol-gel method*, materials letters, Vol. 61, Pages 3978-3983, 2007
19. Ratner, B. D., *Biomaterials science and introduction to materials in medicine*, Elsevier Academic Pres, Pages 8-158
20. Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., *Introduction to Ceramics*, Cambridge Massachusetts June, Pages 213-215, 1975

