

TİTANYUM ÜZERİNE KAPLANAN $Ca_3(PO_4)_2$ BİLEŞİĞİNİN BİYOMEKANİK ÖZELLİKLERİ

Tuba ÇAYIR¹, Yunus AKALTUN*², Onur ÇOMAKLI³, Ayhan ÇELİK³

¹ Erzincan Üniversitesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, 24030, Erzincan, Türkiye

² Erzincan Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 24030, Erzincan, Türkiye

³ Erzincan Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 24030, Erzincan, Türkiye

Anahtar Kelimeler	Özet
Titanyum Trikalسيوم fosfat SILAR	Günümüzde önemi ve uygulama alanı gittikçe artan biyouyumlu, güvenilir ve etkin olan biyomalzemeler, insan vücudundaki organ ya da canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut sıvıları ile temas halindedirler. En önemli özellik biyouyumluluk olup, yapısal ve yüzey uyumluluğu olmak üzere iki şekilde incelenebilirler. Yüzey uyumluluğu, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasıdır. Yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyumdur. 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 kemik, diş ve diş minesini dokusunun inorganik yapısını oluşturan bir seramik olup, biyouyumluluğu nedeniyle yapay kemik olarak çeşitli protezlerin yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarımında ve metalik biyomalzemelerin kaplanmasında kullanılmaktadır. Bu çalışmada, kalsiyum kaynağı olarak, kalsiyum klorid dihidrat ($CaCl_2 \cdot H_2O$), fosfat kaynağı olarak tri sodyum fosfat ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$) kullanılarak SILAR(Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) tekniği ile kalsiyum fosfat titanyum yüzey üzerine büyütülmüştür. 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. Titanyum üzerinde biriktirilen kalsiyum fosfat, taramalı elektron mikroskobu(SEM), X-Işını Kırınımı(XRD), tribolojik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

BIOMECHANICAL PROPERTIES OF $Ca_3(PO_4)_2$ COMPOUND COATED ON TITANIUM

Keywords	Abstract:
Titanium Tricalcium Phosphate SILAR	In these days, a branch of science occurring in the great developments is biomaterial science. Biomaterials, which are used for supporting or performing the functions of live tissues in human bodies, are natural or synthetic materials. Biomaterials are touched on the fluids in the body for a definite period or continually. The most important feature is biocompatibility, including compatibility of structural and surface can be studied in two ways. Compatibility of a biomaterial surface to body tissues is to be suitable as physical, chemical and biological. Structural compatibility of the material body tissues thanks to its mechanical behaviour is the optimal fit. Titanium and its alloys are the best metallic materials for biomedical orthopedic implants applications. This is due mechanical resistance, low modulus of elasticity, high corrosion resistance and excellent general biocompatibility. Another materials used as hard tissue(bone) implants consist of calcium phosphate materials is ceramics that bone, tooth and enamel tissues are form the inorganic structure. Due to the biocompatibility of calcium phosphate is used for artificial bone materials in the construction of various prostheses, repairs of broken and cracks bones and coating metallic biomaterials. In this study, $Ca_3(PO_4)_2$ coating was synthesized on implant titanium substrate via SILAR technique by using calcium chloride dihydrate($CaCl_2 \cdot H_2O$) and trisodium phosphate($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$) as a Ca and P precursors, respectively. Before deposition, titanium substrates were grinding and passivated in nitric acide then washed in distilled water. Deposition process on pure titanium was carried out by dipping technique uniformly. The HA deposits were investigated by means of scanning electron microscopy (SEM), X-Ray diffraction (XRD), tribological and electrochemical characteristic.

* İlgili yazar: yakaltun@erzincan.edu.tr

1. Giriş

Kemik hastalıkları insanın yaşam kalitesini doğrudan etkilemektedir. Özellikle yaşlı insanlar arasında ciddi sağlık sorunları oluşturmaktadır. Bütün biyoaktif malzemeler kalsiyum fosfat esaslı olarak 1990'larda geliştirilmiştir. Ti ve alaşımları birçok dental ve ortopedik uygulamalar için seçilen malzemelerdir. Bu malzemeler biyouyumluluk, iyi korozyon direnci ve mükemmel mekanik özellikler gibi birçok avantajlara sahiptirler. Ancak, titanyum ve alaşımları doğrudan kemikle bağ yapamazlar, bunun yerine bu malzemelerden yapılmış implantlar ile doğal kemiğin arasında fibröz yapıda bir doku oluşur. Oysaki ameliyat sonrası iyileşme sürecindeki riskleri en aza indirmek ve implantın başarılı bir şekilde kemiğe sabitlenmesini sağlamak için implant yüzeyinin biyoaktif olması büyük önem taşımaktadır. Bununla birlikte kemik cevabı ve implant başarısı yüzeyin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Kemik dokusu ile integrasyon metal yüzeyi üzerine kalsiyum fosfat esaslı kaplamalar yapılarak geliştirilebilir. Ca-P esaslı malzemeler biyoaktiftir ve kemik ile direkt bağlantıyı destekler.

Hidroksiapatit (HA), insan iskelet sisteminde doğal olarak var olan apatit ile benzer kimyasal bileşime ve kristal yapıya sahiptir. HA bu benzerliği ile her ne kadar mükemmel denebilecek düzeyde biyouyumluluğa sahip olsa da, zayıf mekanik özellikleri açısından, yüke dayanım gerektiren bölgelerde tek başına bir biyomalzeme olarak kullanıma uygun değildir. Bu sebeple, HA genellikle titanyum ve alaşımları gibi metalik implant yüzeylerine kaplanarak kullanılmaktadır.

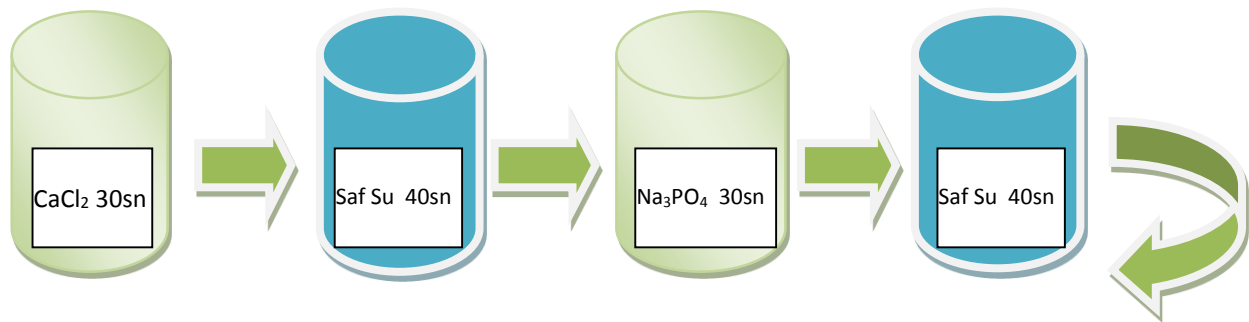
Biyomalzeme alanında yapılan çalışmalar incelendiğinde her geçen gün biyouyumlu ve ekonomik implanta olan gereksinim artmakta olduğu görülmektedir. Bu amaçla, optimum şartları elde etmek için metalik biyomalzemelerin kaplanması yoluna gidilmekte ve farklı kaplama metotları kullanılmaktadır. İmplant malzemeler üzerine HAP kaplamada elektroporetik, plazma sprey, magnetron

sputter, kimyasal buhar çöktürme (CVD) sol-Jel gibi metotlar kullanılmaktadır. Bu çalışmada Ti altlık taban üzerine SILAR(sıralı iyon tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu) metodu kullanılarak HAP kaplama yapılmıştır. SILAR metoduyla ilk defa Ti malzeme üzerine HAP kaplanması için çalışma yapılmıştır. Bu metodun tercih edilmesinin nedeni proses kolaylığı, ucuz, parametrelerin rahatlıkla kontrol edilebilirliği, istenilen kalınlıkta ve homojen malzeme elde edilmesidir. SILAR metodu bu avantajlarından dolayı seçilmiştir.

Bu çalışmanın amacı Ti yüzey üzerine SILAR metodu ile hidroksiapatit kaplama yapmaktır. Yüzeyde oluşan yapı SEM ile karakterize edilmiş, hidroksiapatit oluşumu XRD yöntemiyle incelenmiştir. HAP kaplanan Ti altlık malzemelerin tribolojik ve elektrokimyasal özellikleri de incelenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

Ca kaynağı olarak kullanılan saf $CaCl_2$ tuzu suda kolay çözünebilir ve formül ağırlığı 110.98g/mol olan bileşiktir. Çözelti 0.1M konsantrasyonunda ve 50 ml saf su içerisinde 0.55g $CaCl_2$ çözülecek şekilde hazırlanmıştır. P kaynağı olarak kullanılan $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ tuzu suda kolay çözünebilir ve formül ağırlığı 380.18g/mol olan bileşiktir. Çözelti 0.05M konsantrasyonunda ve 50 ml saf su içerisinde 0.95g $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ çözülecek şekilde hazırlanmıştır. Taban malzeme önce kalsiyum klorid dihidrat çözeltisine daldırılıp 30 sn bekletilmiştir. Saf su içerisinde 40 sn çalkalama işlemi uygulandıktan sonra tri sodyum fosfat çözeltisine daldırılıp 30 sn bekletilerek reaksiyona girme işlemi tamamlanıp tekrar taban malzeme saf su içerisinde 40 sn çalkalama işlemine tabi tutulur. Yapmış olduğumuz bu işlemle SILAR metodunun bir döngüsünü tamamlamış olup bu işleme taban malzemenin yüzeyi homojen bir şekilde kaplanana kadar devam edilmiştir. Taban malzeme 50 tur sonunda homojen bir kaplamaya sahip olmuştur. SILAR metodunun şematik gösterimi Şekil 1. de verilmiştir.



Şekil 1. HAP kaplama için kullanılan SILAR metodunun şematik gösterimi

Bu işlem tamamlandıktan sonra numunenin analizleri yapılmıştır. Yüzeyde biriken tabakanın HAP kaplama olup olmadığına, mekanik açıdan aşınma ve korozyon direncine karşı etkisi incelenmiştir. Bu işlemler

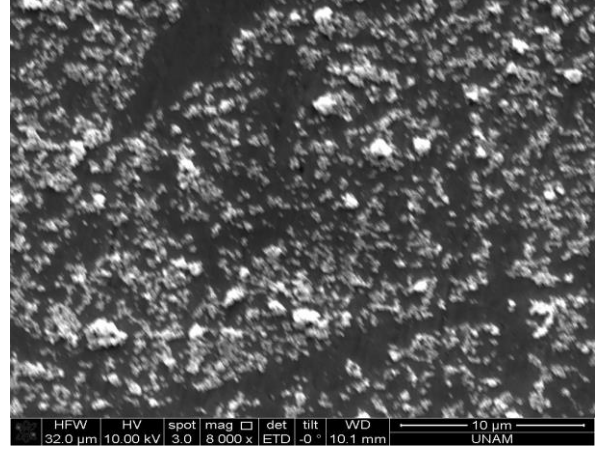
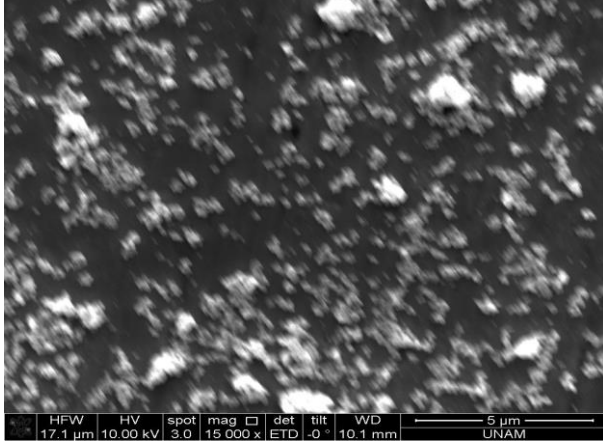
sonucu elde edilen malzemenin yapısal karakterizasyonu için X-ışını difraksiyonu Rigaku 2200D/Max X-Ray Diffractometer cihazı, morfolojik özellikleri için Zeiss Supra 50 VP model taramalı

elektron mikroskobu(SEM), korozyon işlemi için Gamry Series G750™ Potansiyostat/Gavanostat/ZRA cihazı kullanılmıştır.

3. Araştırma Bulguları

Yüzey değişimlerini ve özelliklerini ortaya çıkarmak amacıyla HAP kaplı Ti numunenin korozyon öncesi

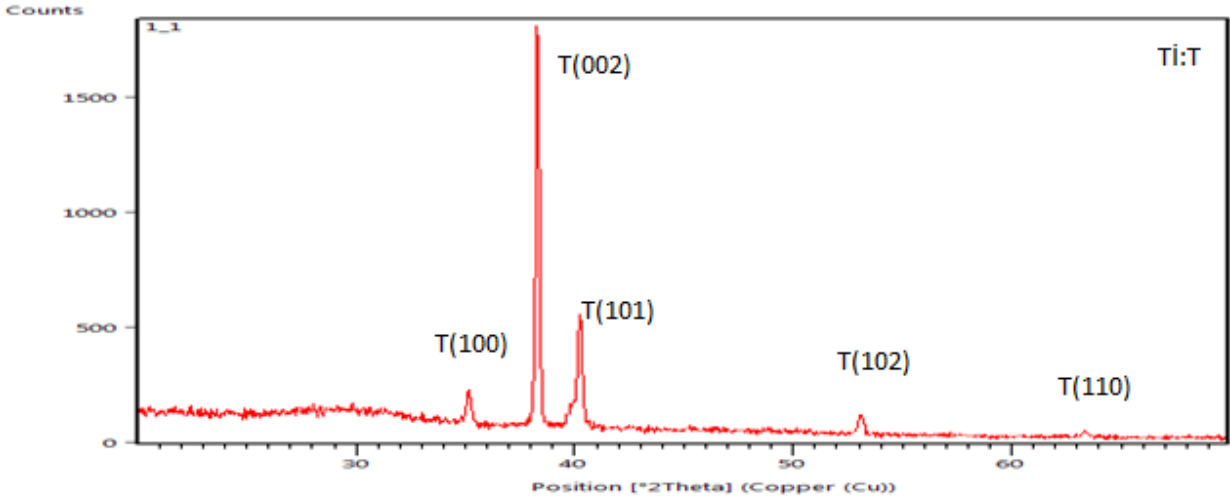
karakterizasyonu Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-Işınları Difraktometresi (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. Korozyon öncesi yüzey yapıları incelenen HAP kaplı Ti numunenin yapısının poroz, homojen olmayan kaplama kalınlığı ve mikro çatlaklar içerdiği görülmüştür (Şekil 2).



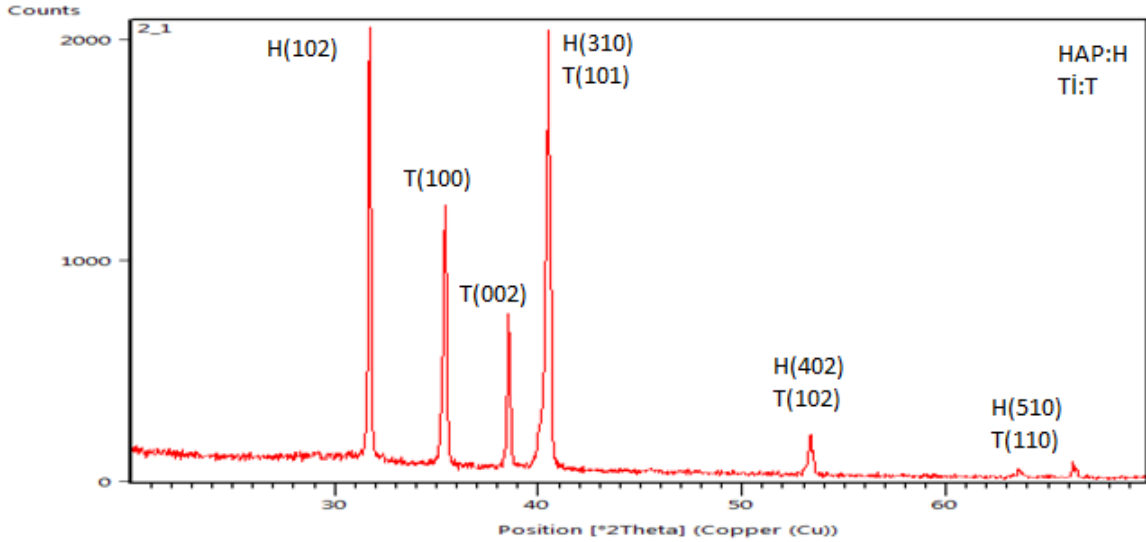
Şekil 2. Korozyon öncesi HAP kaplanmış Ti numunenin SEM görüntüsü

Numune yüzeylerinde oluşan yapıların incelenmesi amacıyla yapılan XRD analizlerinde; Ti taban malzeme üzerine SILAR metoduyla kaplanan hidroksiapatitin korozyon deneyleri öncesi taban malzeme üzerinde meydana getirdiği yapılar incelenmiş olup işlemsiz ve HAP kaplanan numunenin XRD paternleri karşılaştırılmıştır. 20° ile 80° arasında alınan ölçümler

sonucunda Ti taban malzeme üzerine kaplanan HAP 31.722 (211), 40.550 (310), 53.316 (402), 63.573 (510) alınan pik şiddetlerine karşı bu yönelimlere sahip olduğu ve kristal yapısının hegzagonal yapı olduğu görülmüştür. Yüzeyde oluşan yapıların ana bileşeni simge olarak pikler üzerinde belirtilmiştir. Analiz sonuçları Şekil 3 ve 4'de sunulmuştur.



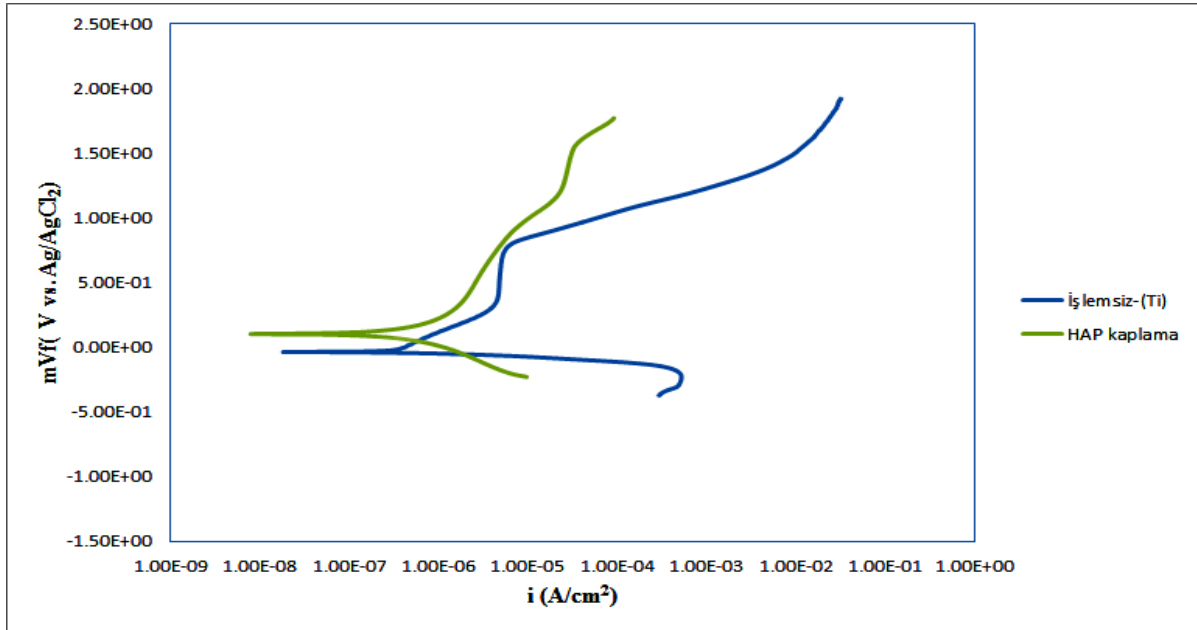
Şekil 3. İşlemsiz Ti numunenin XRD paterni



Şekil 4. Korozyon öncesi HAP kaplanmış Ti numunenin XRD paterni.

İşlemsiz ve hidroksiapatit kaplanmış Ti malzemesinin korozyon test sonuçları Tablo 1’de, akım yoğunluğu-gerilim eğrileri ise Şekil 5’te gösterilmiştir. Elde edilen korozyon test sonuçlarından SILAR yönteminin Ti malzemesinin korozyon direncini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir. XRD grafiğinden görüldüğü üzere işlemsiz Ti taban malzemesi α -Ti yapıdadır. İşlemsiz Ti malzemesinin faz yapısının α -Ti yapıda

olması sebebiyle korozyona karşı direnci yüksektir. Çünkü malzeme yüzeyinde doğal bir pasif film vardır ve düşük iyon konsantrasyonlu bir ortamda korozyona dirençlidir. Fakat yüksek iyon konsantrasyonlu bir ortamda bu malzeme korozyona karşı direnci düşüktür. Bundan dolayı HAP kaplama ile bu malzemenin korozyon direnci artırılabilir.



Şekil 5. İşlemsiz Ti 'un ve HAP kaplanmış numunelerin akım yoğunluğu-gerilim eğrileri

Tablo 1. Korozyon sonuçları

Numuneler	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	Korozyon hızı (mpy)
HAP	26.2	1.2×10^{-7}	0.169
İşlemsiz-Ti	-35.9	369.8×10^{-6}	0.421

Tablo 1 ve Şekil 5 birlikte incelendiğinde HAP kaplama korozif ortamda taban malzeme için bariyer tabakası oluşturarak korozyona karşı direnç sağlamıştır. Akım

yoğunluğu-gerilim eğrilerine göre HAP kaplanmış numunenin korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) düşük ve potansiyeli (E_{corr}) taban malzemeye göre

yüksektir. Buda kaplamanın korozyon direncini artırdığını göstermektedir. Bunun yanında HAP kaplanmış Ti malzemesinin korozyon hızı işlemsiz taban malzemeye göre düşüktür.

4. Tartışma ve Sonuç

HAP kaplanan Ti numune iki farklı açıdan değerlendirilmiştir. Birincisi SILAR metodu kullanılarak ilk defa Ti altlık üzerine HAP kaplanmış, kaplanan yüzeyde HAP olup olmadığını anlamak için SEM ve XRD analizleri yapılmıştır. İkinci olarak HAP kaplanan Ti taban malzemenin biyomekanik özellikleri incelenmiştir. Yapılan SEM analizinde yüzeyde oluşan HAP kaplama tam homojen değildir. Bölgesel farklılıklar gözlenmektedir. Yüzeyin homojen olmaması kemik ile osteointegrasyonu kolaylaştırmaktadır. XRD analizinde Ti taban malzeme üzerinde HAP kaplamanın gerçekleştiği verilen pikler sonucu görülmektedir. Elde edilen korozyon test sonuçlarından SILAR metodunun Ti malzemesinin korozyon direncini olumlu yönde etkilediği de tespit edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Erzincan Üniversitesi BAP komisyonu FEN-A-140613-0038 nolu proje tarafından desteklenmiştir.

Conflict Of Interest

No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar

Aksakal, B., Hanyaloğlu C., 2008. Bioceramic dip-coating on Ti-6Al 4V and 316L SS implant materials, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19, 2097- 2114.

Bigi, A., Boanini, E., Bracci, Facchini, A., Panzavolta, S., Segatti, F., Sturb, L., 2005. Nanocrystalline

hydroxyapatite coating on titanium: a new fast biomimetic method, *Biomaterials*, 26, 4085-4089.

Büyüksağış, A., 2010. 316L Paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı üzerine Sol Jel yöntemi ile Hidroksiapatit (HAP) kaplanması, *Makine teknolojileri elektronik dergisi*, 7, 1-11.

Cannillo, V., 2009. In vitro characterisation of plasma-sprayed apatite/wollastonite glass-ceramic biocoatings on titanium alloys, *Journal of the european ceramic society*, 29, 1665-1667.

Kwok, C.T., 2009. Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coating on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition, *Applied Surface Science*, 255, 6736-6744.

Lin, C.M., Yen, S.K., 2006. Biomimetic growth of apatite on electrolytic TiO₂ coating in simulated body fluid, *Materials Science and Engineering C*, 26, 54-64.

Metoki, N., Leifenberg-Kuznits, L., Kopelovich, W., Burstein, L., Gozin, M., Eliaz, N., 2014. Hydroxyapatite coatings electrodeposited at near-physiological conditions. *Materials Letters* 119, 24-27.

Wang, D., Chen, C., He, T., Lei, T., 2008. Hydroxyapatite Coating on Ti6Al4 V Alloy by a Sol-Gel Method, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19, 2281-2286,

Wei, D, Zhou, Y., 2009. Preparation, biomimetic apatite induction and osteoblast proliferation test of TiO₂-based coating containing P with a graded structure, *Ceramics International*, 35, 2343-2350.

Wen, C. E., 2007. Hydroxyapatite/titana sol-gel coatings on titanium-zirconium alloy for biomedical applications, *Acta Biomaterialia*, 3, 403-410.