

ELEKTROFRETİK BİRİKTİRME PROSES PARAMETRELERİNİN NANO HİDROKSİAPATİT KAPLAMALARA ETKİSİ

Merve GEÇGİN
Zeynep ASLANTÜRK
Yapıncak GÖNCÜ
Nuran AY

Anadolu Üniversitesi
Anadolu Üniversitesi
BORTEK Bor Teknolojileri ve Mekatronik A.Ş.
Anadolu Üniversitesi

ÖZET

Bu çalışmada, ticari saf titanyum (Ti) plakalara üzerine nano hidroksiapatit kaplamaların elektroforetik biriktirme (EPD) süreç parametreleri incelenmiştir. Süreç parametreleri olarak süspansiyon konsantrasyonu, elektrot mesafesi, biriktirme süresi ve biriktirme voltajı incelenmiştir. Süspansiyonlar, partiküllerin etanol içerisindeki koloidal kararlılıklarını anlamak için zeta potansiyeli ile karakterize edilmiştir. Nano hidroksiapatit kaplı örnekler 800-900-1000 °C'de 1 saat ısıtım işlemi uygulanmıştır. Örneklerin faz analizi, x ışınları difraktogramı (XRD) kullanarak belirlenmiştir. Kaplanan örneklerin mikroyapıları ısıtım işlem sonrasında taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektroforetik biriktirme (EPD), Nano hidroksiapatit tozları, Titanyum plaka, Süreç parametreleri

1. GİRİŞ

Hidroksiapatit (HA) $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$, insan kemiğinde bulunan en önemli bileşendir ve sert dokularda takviye olarak işlev görür. HA, biyoaktivitesi, biyouyumluluğu ve biyobozunurluğundan ötürü ortopedik implantlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. HA'nın yapısı hekzagonaldir, kafes parametreleri $a=b=9.432 \text{ \AA}$ ve $c=6.881 \text{ \AA}$ 'dur ve yoğunluğu 3.219 g/cm^3 'tür. HA'nın mekanik özellikleri yüksek yük uygulamalarında düşüktür bu nedenle insan vücudu uygulamalarında sınırlıdır [1-5]. Zayıf mekanik özelliklerinden ötürü tek kullanımdan ziyade HA-kompozit ya da metal

üzerine kaplanarak kullanımı tercih edilmektedir. 316L çeliği, Ti ve alaşımları mekanik özellikleri ve yüksek korozyon dirençlerinden ötürü HA kaplamalarda metal altlık olarak kullanıma uygundur[1,6,7]. Metal altlıklar üzerine hidroksiapatit kaplama oluşturmak için daldırmalı kaplama, plazma püskürtme, elektroforetik biriktirme, darbeli lazer biriktirme, biyomimetik kaplama ve sol jel prosesleri gibi birçok teknik kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında elektroforetik biriktirme (EPD), diğer tekniklerle kıyaslandığında, kolay kurulumu, düşük donanım maliyeti, karmaşık şekillere uygulanabilirliği ve kaplama kalınlığının kontrol edilmesi gibi avantajlara sahiptir[8-11]. EPD iki adımda gerçekleştirilir, birinci adım bir sıvıda süspansiyon edilen yüklü partiküllerin zıt yüklü elektroda göçü, ikinci adım ise partiküllerin zıt elektrotta birikerek kaplamayı oluşturmasıdır[12]. Süspansiyon ortamı etanol, metanol, propanol, butanol ve bunların karışımını içerebilir. Bazı dağıtıcılar ve kimyasal bileşikler süspansiyonun kararlılığı için kullanılmaktadır. Kaplama sonrası örnekler, farklı sürelerde 700-1100 °C'de ısıtım işlemi tabii tutulur [13-24].

Bu çalışmada, ticari saf titanyum plakalar, EPD prosesi kullanılarak nano HA ile kaplanmıştır. Süreç parametrelerinden biriktirme voltajı, biriktirme süresi, süspansiyon konsantrasyonu ve ısıtım işlem sıcaklıkları araştırılmıştır. Yapışma mukavemetini arttırmak ve çatlak oluşumunu ortadan kaldırmak veya azaltmak için bu parametrelerin kaplama kalitesine etkisi incelenmiştir.

2. MALZEMELER VE YÖNTEM

2.1. TİTANYUM ALTLIKLARIN HAZIRLANMASI

Deneysel çalışmalarda, ticari saf titanyum levha kullanılmıştır ve aynı yüzey alanına sahip (10 mmx20mmx1,5mm) parçalar elde etmek için kesilmiştir. Her bir numune SiC zımpara kâğıtları kullanılarak (#600'dan #2000'e kadar) parlatılmış, akabinde ayna yüzey oluşturmak için sırasıyla 6µm-3µm'lük elmas ve 0,3 µm'lük alümina pastayla muamele edilmiştir. Sonrasında örnekler, 30 dakika deterjanlı su ile yıkanmış ve 30 dakika asetonla ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Temizleme işleminin ardından bir gece nitrik asitte dağlanmış, saf sudan geçirilmiş ve kurutulmuştur. Toplamda 108 deney numunesi yukarıda bahsedilen metotlar kullanılarak hazırlanmıştır.

2.2. SÜSPANSİYONUN HAZIRLANMASI

EPD çözeltisinin hazırlanmasında nano HA tozları (NanoTech, Eskişehir, Türkiye) kullanılmıştır. Süspansiyonlar, polivinil alkol (PVA, Merck, 72000) ve nano HA tozlarının etanol içerisinde manyetik olarak karıştırılmasıyla (Heidolph MR Hei-Standart) hazırlanmıştır. Nano HA konsantrasyonu ağırlıkça %0,5 ve %1 olarak seçilmiştir. 30 dakika manyetik olarak karıştırma yapıldıktan sonra süspansiyonlar sonikatröde 15 dakika 40 kHz'de ultrasonik olarak dağıtılmıştır. İyi bir dağılım elde etmek için süspansiyonlar bir gece manyetik olarak karıştırılmıştır. pH değerleri pH metre (WTW, Inolab Level 1) ile ölçülmüştür. Süspansiyonun pH değerlerini ayarlamak için HNO_3 kullanılmıştır. Partiküllerin zeta potansiyelleri Malvern ZetaSizer kullanılarak tespit edilmiştir. Kaplama mukavemetini arttırmak ve çatlaksız bir yapı oluşumu için kaplama işleminden önce süspansiyona N-N dimetilformamid (hacimce %10, DMF-Merck) eklenmiştir. Süspansiyonların pH değerleri elektroforetik kaplama için 4'e ayarlanmıştır.

2.3. ELEKTROFORETİK BİRİKTİRME

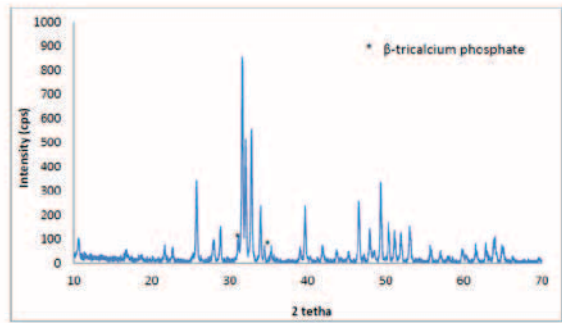
EPD prosesinde anot ve katot olarak titanyum plakalar kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe 5 ve 10 mm'dir. Deneyler bir DC güç kaynağı (BioRAD Power Pac Basic) kullanılarak faklı voltajlarda gerçekleştirilmiştir. Ti plakalara 100, 200, 300 voltlarda 15,30, 60 saniye süre ile uygulanmıştır (Tablo.1). Her bir koşul için üç tekrar yapılmıştır. Birikimden sonra, ham kaplamalar oda koşullarında 24 saat kurutulmuştur. Tüm örnekler, tüp fırında, 1 saat argon atmosferinde, 1 °C/ dak ısıtma hızı ve 2 °C/ dak soğutma hızı ile sırasıyla 800 °C, 900 °C ve 1000 °C'de ısıtma işlemi görmüştür. Isıtma işlemi sonrası kaplamaların faz analizleri XRD (RIGAKU RIND 2000) ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM ZEISS SUPRA 50 VP) ile incelenmiştir.

| Proses Değişkenleri | Seviyeler |
|--------------------------------|--------------|
| Biriktirme Süresi (saniye) | 15 30 60 |
| Biriktirme Voltajı (Volt) | 100 200 300 |
| Elektrot Mesafesi (mm) | 5 10 |
| Süspansiyon Konsantrasyonu (%) | 0,5 1 |
| Isıl İşlem Sıcaklığı (°C) | 800 900 1000 |

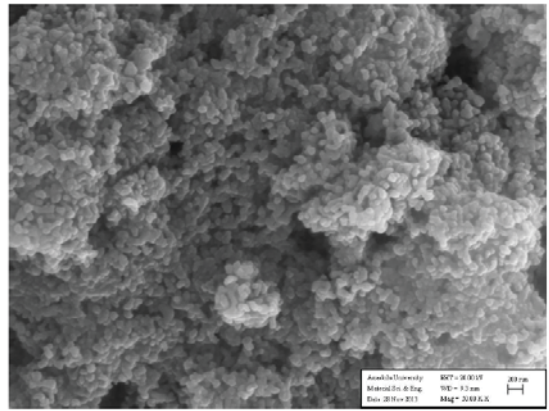
Tablo 1. Proses değişkenleri ve seviyeleri

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Biriktirme prosesinden önce nano HA tozları XRD ve SEM ile analiz edilmiştir. Nano HA tozların XRD analizi Şekil 1'de verilmiştir. Pikler Hidroksiapatit (JCPDS PDF No: 009-0432) ve β - trikalsiyum fosfat'ın (JCPDS PDF No: 009-0169) karakteristik pikleridir. Başka bir faz gözlenmemiştir. HA tozunundaki fazların miktarını ölçmek için Rietveld kantitatif x-ışını difraksiyonu kullanılmıştır. Rietveld analiz sonuçları nano HA tozunun %90,84±0,74 hidroksiapatitten ve %9,16±0,12 β -trikalsiyum fosfattan oluştuğunu tespit edilmiştir. Nano HA tozunun partikül boyutunun nano olduğu SEM görüntüsünde görülmektedir (Şekil 2.).

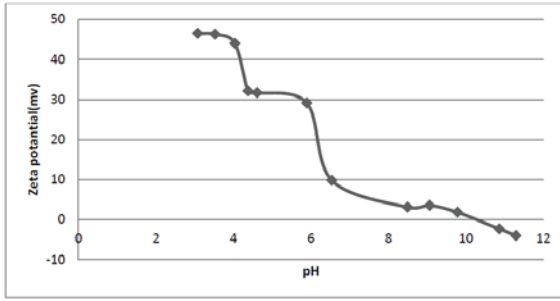


Şekil 1. Nano HA tozunun XRD analizi



Şekil 2. Nano HA tozunun SEM görüntüsü

Kararlı süspansiyon koşullarının belirlenmesi için pH'ın bir fonksiyonu olarak HA süspansiyonunun zeta potansiyeli ölçülmüştür. pH'a bağlı olarak zeta potansiyelindeki değişim Şekil 3'te görülmektedir. pH'ın 3-4 olduğu koşullarda zeta potansiyel 46,5 mV olarak ölçülmüştür. Partikülün pozitif veya negatif yüksek zeta potansiyele sahip olması o pH'da partiküllerin birbirini itmesine neden olur. Kararlı bir süspansiyon için zeta potansiyel +30mV'dan büyük veya -30mV'dan daha küçük olmalıdır[25]. Nano hidroksiapatit için süspansiyonun kararlı olduğu pH aralığı 3-4 olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, deneysel çalışmalarda biriktirme işlemleri pH'ın 4 olduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir.

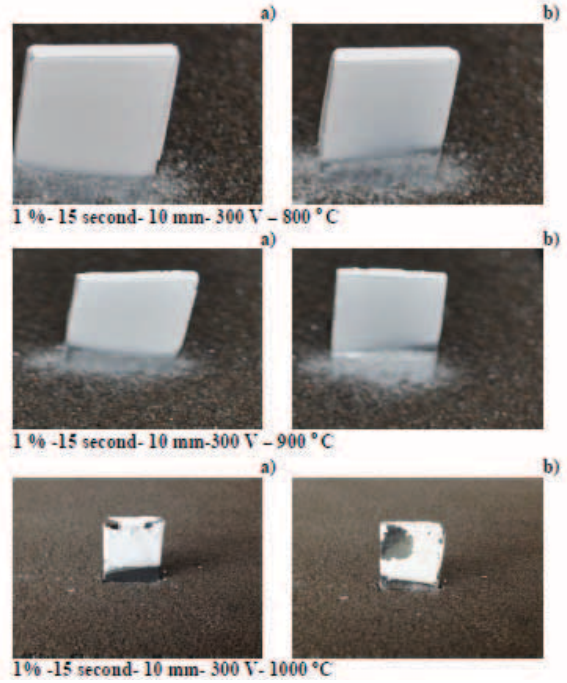


Şekil 3. HA/Etanol süspansiyonu için pH'ın bir fonksiyonu olarak Zeta potansiyel

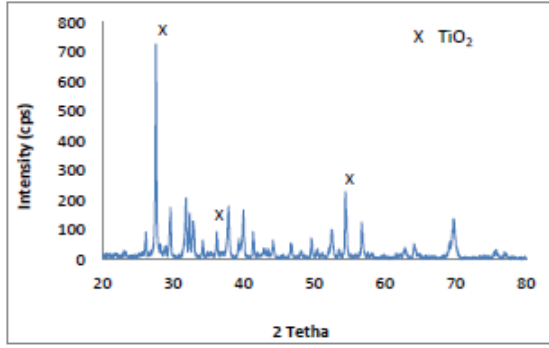
EPD, uygulanan DC elektrik alan ile süspansiyondan partiküllerin bir yüzey üzerine biriktirildiği bir prostedir. pH değerinin yanında, HA'nın süspansiyondaki konsantrasyonu biriktirme hızını etkiler. Hem yüksek hem düşük konsantrasyonlar birikim soyulması ya da çatlak oluşumuna neden olur [17]. Süspansiyonlar iki farklı konsantrasyonda hazırlanmıştır. HA'nın biriktirilmesinde üç farklı biriktirme süresi (15-30-60 saniye) ve üç farklı voltaj (100-200-300 V) çalışılmıştır. Deneyler, biriktirme işlemine süreç parametrelerinin etkisini tespit etmek için yapılmıştır. Kaplanan örnekler, üç farklı sıcaklıkta (800, 900, 1000 °C) , argon atmosferinde bir saat süreyle ısıtılmıştır. Isıl işlem sonrasında, örneklerin görsel olarak soyulma ve çatlak oluşumu için incelenmiştir ve optimum ısıtım sıcaklığı 800 °C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklık Albayrak ve ark.'ları tarafından seçilen sıcaklıktan (1000 °C) daha düşüktür [4]. Isıl işlem görmüş örneklerin fotoğrafları Şekil 4'de verilmiştir. 800 °C'de EPD sürecinde optimum proses parametrelerinin nano HA

konsantrasyonu %1, biriktirme süresi 15 saniye, elektrot mesafesi 10 mm ve biriktirme voltajı 300 V olduğu tespit edilmiştir.

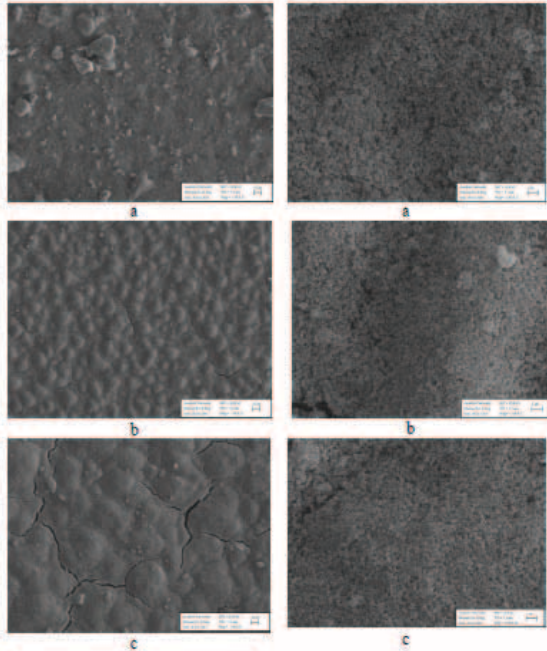
Isıl işlem sonrasında nano HA'nın bozunumunu değerlendirmek için XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 5). XRD verileri, ana kristalin fazın HA olduğunu ve küçük bir miktar β - trikalsiyum fosfatın kristalin yapıda görüldüğünü göstermektedir. Diğer pikler altlık malzemesinden (TiO_2) (JCPDS PDF No: 021-1276) kaynaklanmaktadır. HA ve Ti plaka arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon tespit edilmemiştir. Biriktirme proses parametreleri ve ısıtım sıcaklığı örneklerin yüzey morfolojilerini etkilemektedir. SEM görüntülerinden görüldüğü üzere (Şekil 6), çatlaksız yüzey 15 saniyede elde edilmiştir. Biriktirme süresinin artmasıyla çatlak oluşumunun arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4. Isıl işlem görmüş örneklerin ön (a) ve arka (b) yüzeyleri



Şekil 5. HA kaplamanın XRD grafiği (konsantrasyon:%1, biriktirme zamanı: 15 saniye, mesafe: 10 mm, voltaj: 300 V ve ısıtım işlem: 800 °C)



Şekil 6. 1000x'te (sol) ve 15000x (sağ) yüzey morfolojisi (konsantrasyon:%1, biriktirme süresi: (a) 15 saniye, (b) 30 saniye, (c) 60 saniye, mesafe: 10 mm, voltaj: 300 V ve ısıtım işlem: 800 °C)

4. SONUÇLAR

Çatlaksız yüzeyli nano HA kaplamalar EPD yöntemi ile elde edilmiştir. EPD süspansiyonu nano HA, PVA, N,N- dimetilformamid ve etanolden oluşmaktadır. En iyi özelliklere sahip kaplamalar %1 HA konsantrasyonu ile gerçekleşmiştir. 100-200 V biriktirme voltajında homojen kaplama kalınlıkları sağlanamamıştır. Isıl işlem sonrasında, biriktirme süresinin 30 ve 60 saniyeye çıkarılmasıyla birlikte partiküllerin yüzeyde homojen olmayan bir şekilde birikiminden ötürü yüzey çatlakları meydana gelmiştir. Sonuç olarak, çatlaksız, iyi bir yapışma, homojen kalınlıkta kaplama, %1 HA konsantrasyon, 15 saniye biriktirme süresi, 10 mm elektrot mesafesi, 300 V biriktirme voltajı ve 800 °C ısıtım sıcaklığı ile elde edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 112M590 nolu proje ile desteklenmiştir, yazarlar TÜBİTAK'a teşekkür ederler.

REFERANSLAR

1. R. Narayanan, S. K. Seshadri, T. Y. Kwon, K. H. Kim, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 85B, 279–299, 2000
2. J. Park, R.S. Lakes, Biomaterials, An Introduction, 3 rd edition, Springer science Business Media, LLC, 2007
3. O. Albayrak, O. El-Atwani, S. Altintas, Surface And Coatings Technology, 202, 2482-2487, 2008
4. A.A. Abdeltawab, M.A. Shoeib, S.G.Mohamed, Surface and Coating Technology, 206, 43-50, 2011
5. A. PASİNLİ, R. S. AKSOY, BiyoTeknoloji Elektronik Dergisi, 1, 1, 41-51, 2010
6. M. Farrokhi-Rad, T. Shahrabi, Ceramics International, 40, 3031–3039, 2014

7. S. K. Loghmani, M. Farrokhi-Rad, T. Shahrabi, *Ceramics International*, 39, 7043–7051, 2013
8. C. Lin, H. Han, F. Zhang, A. Li, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 19, 2569-2579, 2008
9. E. Mohseni, E.Zalnezhad, A.R.Bushroa, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 48, 238–257, 2014
10. N. Iqbal, R. Nazir , A. Asif, A. A. Chaudhry, M. Akram, G. Yi Fan, A. Akram, R. Amin, S. H. Park, R.Hussian , *Current Applied Physics* 12, 755-759, 2012
11. H-W Kim, Y-H. Koh, L-H. Li, S. Lee, H-E. Kim, *Biomaterials*, 25, 2533-2538, 2004
12. R. Aldo Boccaccini, I. Zhitomirsky, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 251-260 ,2002
13. X. F. Xiao and R. F. Liu, *Materials Letters*, 60, 2627-2632. 2006
14. Ö. Albayrak and S. Altıntaş, *J.Mater.Sci.Technol.*, 26 (11) ,1006-1010, 2010
15. X. Meng, T.Y. Kwon, Y. Yang, J.L. Ong, K.H. Kim, *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 78, 2, 373-377, 2006
16. A. Stoch, A. Brozek, G. Kmita, J. Stoch, W. Jastrzebski, A. Rakowska, *J. of Molecular Structure*, 596,191-200,2001
17. C. Wang, J. Ma, W. Cheng, R. Zhang, *Materials Letters*, 57, 99– 105, 2002
18. X.Meng, T-Y. Kwon, K-H Kim, *Dental Materials Journal*, 27, 5, 666-671, 2008
19. O. Albayrak, C. Oncel, M. Tefek and S. Altintas, *Rev.Adv.Mater.Sci.*, 15, 10-15, 2007
20. Z. Feng, Q. Su, *J. Mater. Sci. Technol.*, 19, 1, 30-32, 2003
21. P. Mondrago'n-Cortez, G. Vargas-Gutie´rrez, *Materials Letters*, 58, 1336–1339, 2004
22. I. Zhittomirsky, L. Gal-Or, *J. of Mater. Sci.: Materials in Medicine*, 8, 213- 219, 1997
23. B. Plesingerova, G. Sueik, M. Maryska, D. Horkavcova, *Ceramics – Silikáty*, 51, 1,15-23, 2007
24. J-C. Huang,Y-J. Ni, Z-C. Wang, *Surface and Coatings Technology*, 204, 3387–3392, 2010
25. S.A.A., Aziz, S.H. Amirnordin, H.A., Rahman, H.Z.Abdullah, H. Taib, *Advance Mater. Research*, 795, 334-337, 2013