

ELEKTROKİNETİK BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE Co VE Ti ALAŞIMLARI ÜZERİNE KAPLANAN ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP/HİDROKSİAPATİT TABAKALARIN PROSES VE KARAKTERİZASYONU

Cem B. ÜSTÜNDAĞ^{1,2}, Figen KAYA³, Aldo R. BOCCACCINI⁴, Cengiz KAYA¹

¹Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Mazeme Mühendisliği Bölümü, Esenler, İstanbul

²Yıldız Teknik Üniversitesi, Meslek Yüksek Okulu, Seramik Programı, Maslak, İstanbul.

³Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü, Zonguldak.

⁴Imperial College, Department of Materials, Prince Consort Road, London/UK

ÖZET

Karbon nanotüplerle takviyeli ve takviyesiz hidroksiapatit kaplamaların eldesi için hızlı, ekonomik ve proses şartlarının kolay kontrol edilebildiği elektrokinetik biriktirme yöntemi (EKB) kullanılarak, değişik kaplama sürelerinde elde edilen tabakaların yapı-özellik ilişkileri irdelenmiştir. Son on yıl içerisinde yüzey yenilenmesinde (hip re-surfacing) yaygın olarak kullanılan Co-Cr-Mo ve kalça protezlerinin temel alaşımlarından olan Ti-6Al-4V alaşımları kaplanarak, hidroksiapatite ilave edilen karbon nanotüplerin bağlanma mukavemetine ve mikroyapıya olan etkileri belirlenmiştir. Nano-boyutlu başlangıç tozları kullanılarak elde edilen kaplama tabakalarının düşük sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda (550-600°C) kaplama tabakalarında arzu edilmeyen fazların bulunmadığı ve karbon nanotüplerin kaplama tabakasının bağlanma mukavemetini artırdığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyomedikal Alaşımlar, Elektrokinetik Kaplama, Hidroksiapatit, Karbon Nano-Tüp

1.GİRİŞ

Yapay olarak üretilen hidroksiapatitin $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ minerolojik ve kimyasal yapısı doğal kemikle benzerdir ve implant edildiği bölgedeki protezle kemik arasında kısa sürede sağlam bir bağın oluşumuna neden olur. Bu özelliğinden dolayı HA kaplamalar dişçilik ve ortopedik uygulamalarda çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Metalik protez malzemelerinin yüzeyleri değişik tekniklerle kaplanmaktadır. Protezlerin kaplanmasında en yaygın olarak kullanılan kaplama tekniği plazma püskürtme tekniğidir. Bu teknikte proses koşullarından kaynaklanan bazı dezavantajları vardır. Kaplama esnasında kaplan protezin yüzeyinde sıcaklığın istenmeyen şekilde aşırı yükselmesinden kaynaklanan soğuma sırasında oluşan iç gerilmeler bu dezavantajlardan biridir [1,2]. Bir diğer önemli dezavantaj ise kaplamalarda kullanılan hidroksiapatitin tozlara uygulanılan yüksek plazma sıcaklığı ile yapısının bozularak faz ayrışımını gözlemlenmesidir. Bu ayrışım neticesinde insan bünyesi ile biyouyumlu olmayan ve alerjik reaksiyonlar oluşturabilecek CaO fazı oluşur. Ortaya çıkan bu dezavantajlar yeni bir kaplama tekniği üzerinde araştırmacıları çalışmaya yönlendirmiştir. Elektrokinetik biriktirme yöntemi (EKB) bu alternatif kaplama tekniklerinden bir tanesidir [3,4]. Bu yöntemin en önemli avantajları pratik, hızlı ve ekonomik olmasının yanı sıra; karmaşık şekle sahip malzemelerin kaplanmasında ve istenilen morfolojide kaplama tabakası elde etmede uygulanabilir olmasıdır. Elektrokinetik biriktirme yöntemi kararlı koloidal süspansiyon içerisindeki elektriksel olarak yüklü partiküllerin elektrik alan etkisi ile metalik bir yüzeyde birikmesi olarak tanımlanabilir. Elektrokinetik biriktirme yöntemi iki basamaktan oluşan bir prosestir; birinci aşamada, sıvı içerisindeki yüklü partiküller iki elektrot arasında uygulanılan elektrik alan etkisi ile partiküle zıt yüklü elektroda doğru hareket ederler. İkinci basamakta ise partiküller kaplanacak altlık üzerinde birikir ve göreceli olarak yoğun ve homojen bit tabaka elde edilir. Elektrokinetik biriktirme yöntemi

için proses koşulları değişkenlerini dikkate alarak bir çok kinetik model geliştirilmiştir, bu modellerin temelini oluşturan ve model alınan denklem Henry denklemidir, bu denklem aşağıdaki eşitlikte tanımlanmıştır [5].

$$w = f \frac{2}{3} C \epsilon_0 \epsilon_r \zeta \left(\frac{1}{\eta} \right) \left(\frac{V_{app}}{L} \right) t \quad (1)$$

ϵ_0 : vakumun geçirgenliği, ϵ_r : sıvının dielektrik sabiti, ζ : yüklü partikülün zeta potansiyeli, η : süspansiyonun viskozitesi, V_{app} : uygulama voltajı, L : iki elektrot arasındaki mesafe, t : biriktirme süresi, C : konsantrasyon olarak belirtilmiştir. Kaplama prosesi esnasında bu parametreler istenilen şekilde değiştirilerek kaplama tabakasının özellikleri kontrol edilebilir. Bu çalışmada son on yılda yüzey yenilenmesinde kullanımı oldukça yaygınlaşan Co-Cr-Mo ve kalça protezlerinde en temel protez malzemesi olan Ti-6Al-4V alaşımları altlık malzeme olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada sol jel yöntemi ile üretilen nano boyutlu hidroksiapatit tozları katkılı ve katkısız olmak üzere metalik protez alaşımları üzerine Elektrokinetik biriktirme yöntemi kullanılarak kaplama çalışmaları yapılmıştır. Katkı malzemesi olarak nano boyutlu hidroksiapatit tozları içerisine yüzeyleri modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nano tüpler kullanılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Sol jel Yöntemi ile Hidroksiapatit Tozlarının Üretimi

Kalsiyum nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve fosforik asit (H_3PO_4) başlangıç malzemeleri molar oranı Ca/P oranı 1,67 olacak şekilde hesaplandı. Kalsiyum nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) tuzu saf su içerisinde çözülerek daha sonra içerisine fosforik (H_3PO_4) ilavesi oda sıcaklığında kontrollü bir şekilde damlatma yapılarak aynı zamanda manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözelti oluşturuldu. Elde edilen karışımın pH derecesini ayarlamak için amonyak ilavesi yapılarak karışımın pH değeri 9 olarak ayarlandı. Bu işlemler neticesinde çözelti içerisinde beyaz bir jel oluşumu gözlemlendi. Elde edilen jel santrifüj yardımı ile çöktürüldü ve 80°C de 24 saat süre ile kurutularak yapıdaki organik kalıntıları uzaklaştırmak amacıyla 200°C de kalsine edildi.

2.2. Çok Duvarlı Karbon Nano Tüplerin Yüzey Modifikasyonu

Katkı malzemesi olarak karbon nano tüplerin kullanılmasının amacı metalik protez alaşımları üzerinde seramik matrisli (CMC) kompozit tabakası elde etmektir. Bu amaç için karbon nano tüplerin seçilmesi mükemmel mekanik performansları ve biyolojik uyumluluk açısından bir problem oluşturmaması ayrıca kemik hücrelerinin oluşumuna imkân tanınmasıdır. Bu çalışmada kullanılan çok duvarlı karbon nano tüplerin (Elikarb Co.) çapları 10-30 nm ve boyları 300-500 mikron aralığındadır. Karbon nano tüpler (KN) ıslanmazlık özellikleri nedeniyle sıvı içerisindeki iyonlarla etkileşime girmeden dibe çökerler. Bu nedenle sıvı içerisinde disperse edilebilmeleri için yüzeylerine karboksil (-COOH), karbonil (-C=O) veya hidroksil (-OH) gibi fonksiyonel grupların bağlanması gerekir. Bu çalışmada çok duvarlı karbon nano tüplerin yüzey modifikasyonu için sülfürik asit ve nitrik asit karışımları (3:1 oranında) içerisinde 6 saat süresince ultrasonik karıştırıcıda bekletilerek filtre edilmiştir. Asitle işleme tabi tutulan karbon nano tüpler temizlenmek için birkaç kez saf su ile yıkandı. Elde edilen yüzey modifikasyonu yapılmış karbon nano tüpler sıvı içerisinde disperse edilerek hazır hale getirilmiştir.

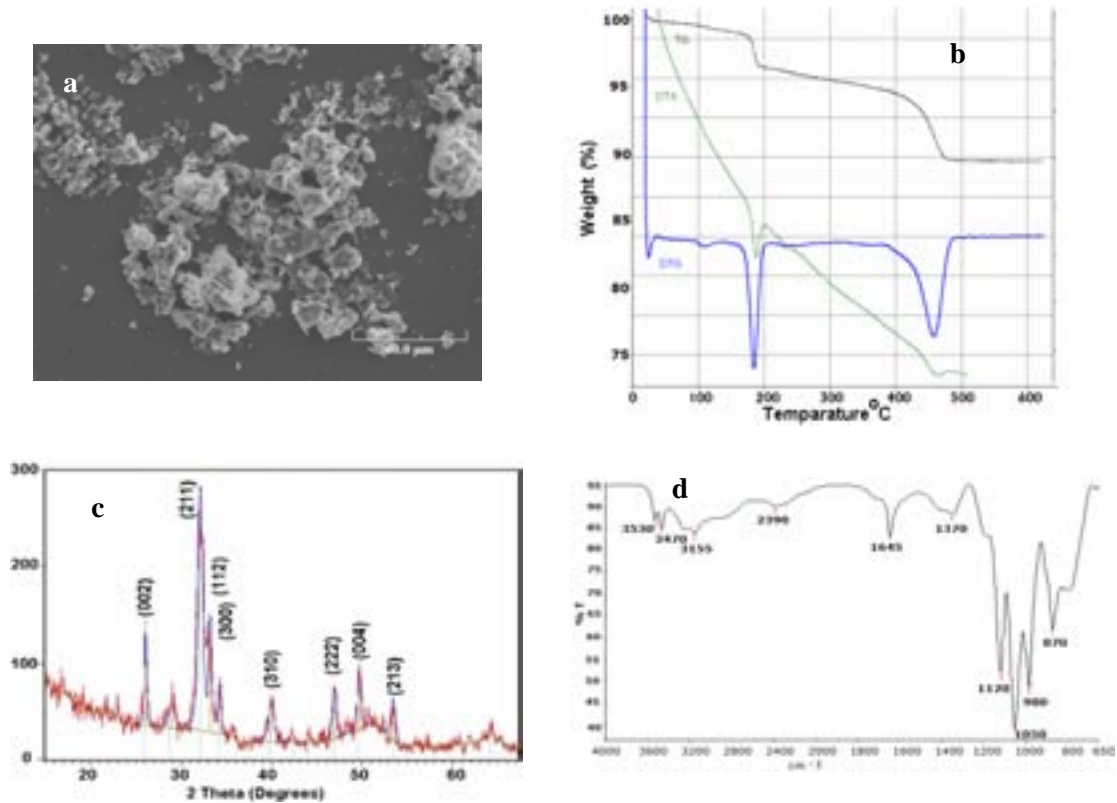
2.3. Kararlı Süspansiyon Hazırlama ve Elektro Kinetik Biriktirme Yöntemi ile Kaplama

Kolloidal kaplama yöntemlerinde süspansiyon kararlılığı yani partiküllerin süspansiyon içerisinde kararlı bir şekilde askıda kalmaları homojen yapıli kaplamaların eldesi için çok önemli bir faktördür. Sıvı içerisindeki partiküllerin birbirlerini iterek çökmemesini sağlamak için yüzey ajanları kullanılmakta ve bu çalışmada triethanoamine (TEA) dispersant olarak kullanılarak kararlı koloidal süspansiyonlar hazırlanmıştır. Karıştırma işlemi iki farklı basamakta gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada 2 saat süresince sarsıntılı tablada ikinci aşamada ise 2 saat süresince ultrasonik karıştırıcıda

karıştırma işlemleri yapılmıştır. Elektrokinetik biriktirme yöntemi ile kaplama işlemi için özel dizayn edilmiş kaplama hücresi kullanılmıştır. Kaplama yapılacak altlık malzemesi olarak Ti-6Al-4V ve Co-Cr-Mo alaşımları kullanılmıştır. Kaplama işlemi esnasında zıt yüklü elektrot olarak 316L paslanmaz çelik kullanılmıştır. Elektrokinetik biriktirme yöntemi ile kaplama denemelerinde kaplama süresi ve uygulama voltajı değiştirilerek farklı karakteristik özelliklere ait kaplamalar elde edilmiştir.

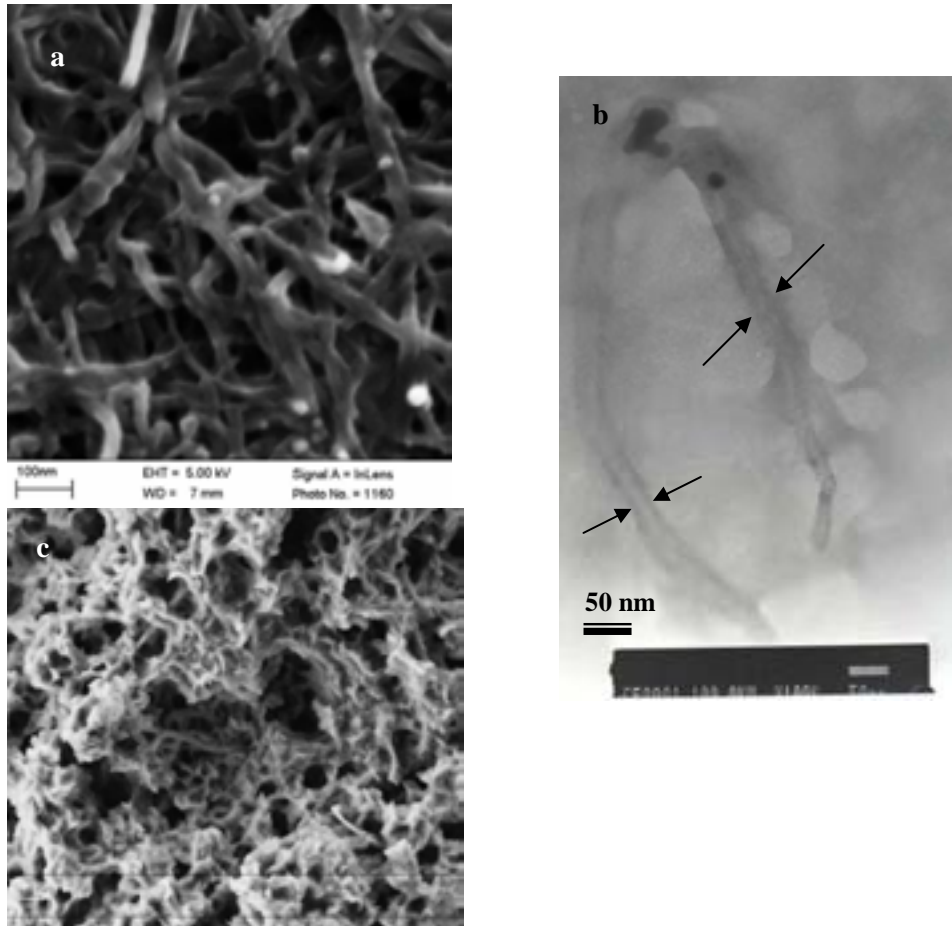
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Şekil 1a'da sol-jel yöntemiyle sentezlenen hidroksiapatit tozların SEM görüntüsü ve b'de ise DTA-TG analizi gösterilmiştir. Şekil 1a'da gösterildiği gibi sentezlenen tozların oldukça geniş bir boyut dağılımına sahip olduğu ve ortalama toz boyutunun ise toz boyut ölçümleriyle 50 nm'nin altında olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen tozların Şekil 1b'de verilen DTA/TG eğrilerinde, 150-200° C de görülen endotermik pik sentezleme sırasında kalan kompleks yapıların dehidratasyonuna ve absorbe edilmiş fiziksel suyun uzaklaşmasına ait olduğu ve 400-500°C'ta görülen endotermik pikin hidroksiapatit fazının oluşmaya başladığını ve aynı zamanda da kristal bağlı suyun yapıdan uzaklaştığını karakterize etmektedir. Sentezlenen tozların 200°C'ta kalsine edilmesi sonrası X-ışınları cihazında yapılan analiz sonucunda tozların Şekil 1c'de gösterildiği gibi %100 hidroksiapatit fazı içerdiği belirlenmiştir. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen tozların etüvde kurutulduktan sonra yapılan FT-IR analizi Şekil 1d'de gösterilmiş olup bu grafik üzerinde yapılan incelemelerde 1000–1100 cm⁻¹ arasındaki pikin PO₄⁻³'e ait, 3500-3600 cm⁻¹ teki pikin ise OH⁻ grubuna ait olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar elde edilen tozların hidroksiapatit yapısında olduğunu göstermektedir. FT-IR analizinde belirtilen piklerin dışında kalan pikler reaksiyondan arta kalan karboksil gibi bileşiklerdir. Şekil 1'de verilen sonuçlardan sentezlenen tozların düşük boyutlarına bağlı olarak bu tozların kullanılmasıyla elde edilecek olan kaplama tabakalarının düşük sıcaklıklarda sinterlenebileceği düşünülmektedir.



Şekil 1. Sol-Jel yöntemi ile sentezlenen tozların SEM görüntüsü (a), DTA-TG analizi (b), kalsinasyon sonrası (200 °C) X-ışınları analizi (c) ve tozlara ait FT-IR grafiği (d).

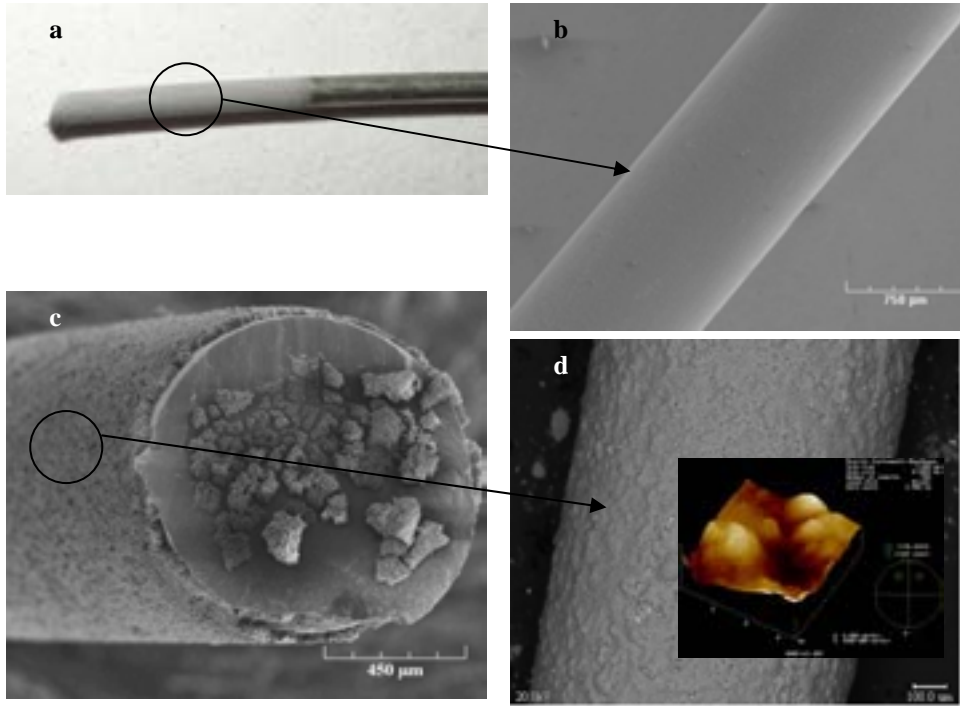
Kolloidal kaplama yöntemlerinden biri olan elektrokinetik biriktirme tekniğinde kullanılacak olan kolloidal çözeltilerin kararlılığı yani süspansiyonda bulunan nano boyutlu tozların çökmeden askıda kalması homojen yapıyla kaplama tabakalarının eldesi için çok kritik bir öneme sahiptir. Bu nedenle sentezlenen hidroksiapatit tozlarla karıştırılan yüzeyi modifiye edilmiş karbon nanotüp karışımlarının yapısı incelenerek bu iki farklı bileşenin birbirleri ile olan etkileşimleri çözelti aşamasında araştırılmıştır. Şekil 2a'da yüzeyi kimyasal olarak modifiye edilen karbon nanotüplerin genel yapısını gösteren SEM mikroyapısı, Şekil 2b'de ise çok duvarlı karbon nanotübün TEM'de alınan görüntüsü verilmektedir. Yüzeyi fonksiyonel gruplarla modifiye edilen karbon nanotüplerin sentezlenen hidroksiapatit tozlarla karışımını gösteren SEM mikroyapısı ise Şekil 2c'de verilmektedir. Bilindiği gibi karbon nanotüplerin en büyük dezavantajı ıslanmazlık özelliği nedeniyle kolloidal sistemlerde askıda kalmadan çökmesidir. Bu nedenle yüzeyi modifiye edilen karbon nanotüpler yüzeylerine absorbe olan COOH grupları gibi çok farklı fonksiyonel bileşikler sayesinde askıda kalma özelliği kazanmakta ve elektriksel olarak yüklenmektedirler. Şekil 2b'de verilen TEM görüntüsünden nanotüplerin çaplarının 20-30 nm aralığında olduğu ve herhangi bir aglomerasyonun bulunmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 2. Yüzeyi fonksiyonlaştırılmış karbon nanotüplerin SEM mikroyapısı (a), detaylı nanotüp yapısını gösteren TEM fotoğrafı (b) ve karbon nanotüp ile karıştırılan hidroksiapatit karışımının SEM görüntüsü (c).

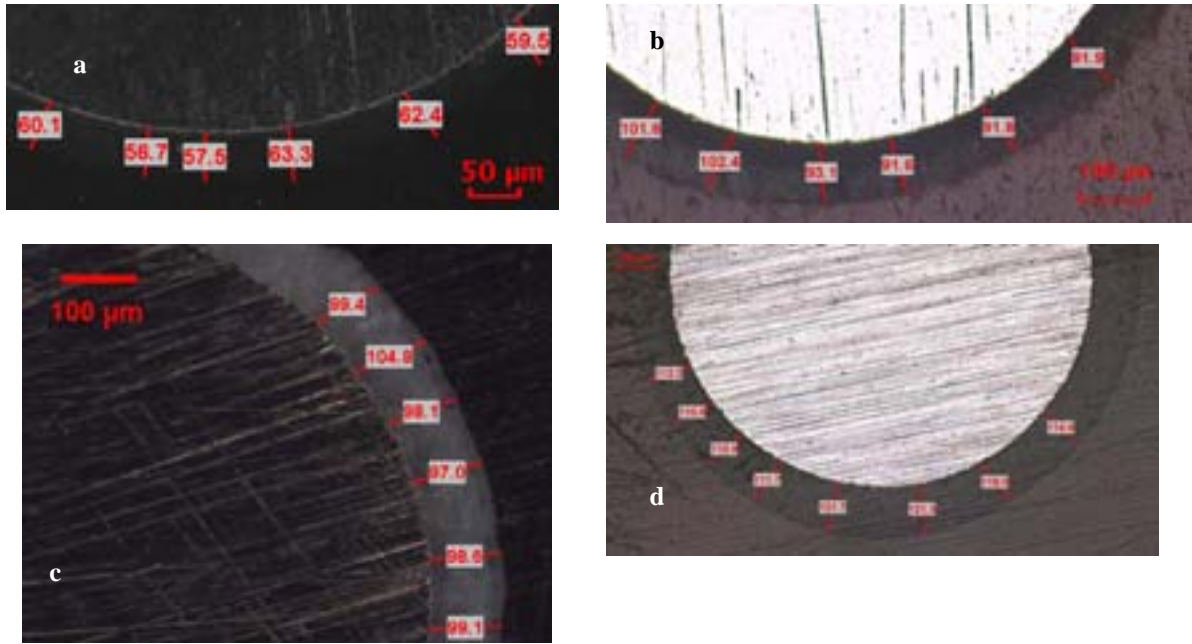
Şekil 2c'de verilen SEM mikroyapısında nano boyutlardaki hidroksiapatit tozlarla yüzeyi modifiye edilen karbon nanotüplerin homojen olarak karıştığı ve arzu edilmeyen büyük boyutlardaki aglomerelerin oluşmadığı görülmektedir. Nanotüp yüzeylerinde oluşturulan COOH grupları nedeniyle yüzeylerin negatif olarak yüklendiği ve pozitif yüzey yüküne sahip hidroksiapatit tozların elektrostatik çekim kuvvetleri nedeniyle birbirini çektiği ve homojen karışımın elde edildiği Şekil 2c'den görülmektedir. Süspansiyon aşamasında oluşan bu tür homojen karışımların kaplama deneyleri

sonucunda elde edilecek olan tabakaların sinterleme sırasında bölgesel kısılma farklılıklarının önlenmesinde çok büyük önemi olacaktır. 20 V'luk bir uygulama voltajı altında 4 dakikalık bir kaplama süresinde Ti-6Al-4V alaşımı üzerinde elde edilen monolitik hidroksiapatit kaplamaların sinterleme öncesi ve sonrası mikroyapıları sırasıyla Şekil 3a ve b'de, ağırlıkça %1 karbon nanotüp içeren kaplama tabakalarının sinterleme öncesi ve sonrası yapıları ise Şekil 3c ve d'de verilmektedir (% 5'lik çözelti konsantrasyonu kullanılmış olup sinterleme sıcaklığı 600 °C'tır). Şekil 3'te gösterildiği gibi kaplama tabakalarında sinterleme öncesi ve sonrası herhangi bir çatlak oluşumu gözlenmezken, karbon nanotüp içeren kaplama tabakasının yüzeyinin daha pürüzlü olduğu Şekil 3d'de verilen AFM görüntüsünden anlaşılmaktadır.



Şekil 3. Elektrokinetik biriktirme yöntemiyle hidroksiapatit (a, b) ve hidroksiapatit ile karıştırılmış karbon nanotüp (c,d) kaplanmış Ti-6Al-4V alaşımlarının SEM mikroyapı görüntüleri ve karbon nanotüp içeren yüzeyin AFM topografik görüntüsü (d).

Co-Cr-Mo alaşımı üzerinde yapılan kaplama deneylerinde 2 dakikalık kaplama süresinde ortalama 60 µm kalınlığında bir kaplama tabakası oluştuğu buna karşılık 4 dakika süresince yapılan kaplamada ise ortalama 97,5 µm kalınlığında kaplama tabakasının oluştuğu Şekil 4'de gösterildiği gibi belirlenmiştir. Kaplama süresi 2 katına çıkmasına rağmen kaplama tabakasının kalınlığındaki artış yaklaşık %60 olduğu görülmektedir, bu durum metalik malzemenin yüzeyinde biriken tabakanın kalınlığının artmasına bağlı olarak iletkenlikteki düşüşüne ve elektriksel direncinin artmasına bağlıdır. Ti alaşımlarında Şekil 4b ve d'de gösterildiği gibi aynı sürelerde benzer kalınlıklar elde edilmiştir. Karbon nanotüp ilave edilen kaplama tabakalarının bağlanma mukavemetlerinin 0.7 MPa seviyelerinden (monolitik hidroksiapatit için), %1 oranında nanotüp içeren tabakaların bağlanma mukavemetlerinin 1.8 MPa seviyelerine çıktığı bulunmuştur.



Şekil 4. 30 V sabit voltaj altında değişik kaplama sürelerinde (çözelti konsantrasyonu ağırlıkça % 1) Co-Cr-Mo alaşımı (a,b) ve Ti-6Al-4V alaşımı (c,d) üzerinde elde edilen hidroksiapatit tabakaların görüntüsü: 2 dakika (a,c) ve 4 dakika (b,d).

Sonuç olarak karbon nanotüp takviyeli ve takviyesiz hidroksiapatit tabakaların elektrokinetik biriktirme yöntemiyle eldesi sağlanmış ve mikroyapısal karakterizasyonu yapılmıştır. Nanotüp içeren tabakaların daha yüksek bağlanma mukavemeti gösterdiği ve daha pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu bulunmuş, kaplama süresinin kalınlığa olan etkisi irdelenmiştir.

4. TEŞEKKÜR

Projeyi (proje no: 105T253) destekleyen TÜBİTAK'a, AFM ve TEM incelemeleri sırasında katkılarından dolayı Dr. I. Singh'e (Brunel University, UK) ve A. Alptuğ Tanrıku'na kaplama deneyleri için teşekkür ederiz.

5. KAYNAKLAR

1. Browne, M., and Gregson, P.J., 1993. *Surface Modification of Titanium Alloy Implants*, Biomaterials, 15, 11, 894-898, 1993
2. Buehler, W.J., Gilfrich, J.V., and Wiley, R.C., 1963. *Effect of low temperature phase changes on the mech. properties of alloys near composition Ti-Ni*, Jour. Appl. Phys. 34, 1475-1477, 1963.
3. Ilaria Corni, Mary P. Ryan, Aldo R. Boccaccini Electrophoretic deposition: *From traditional ceramics to nanotechnology* Journal of the European Ceramic Society, Volume 28, Issue 7, Pages 1353-1367, 2008.
4. Kaya C, Kaya F, B. Su, B. Thomas, A. R. Boccaccini *Structural and functional thick ceramic coatings by electrophoretic deposition* Surface and Coatings Technology, Volume 191, Issues 2-3, 21 February, Pages 303-310, 2005.
5. Hirata, Yoshihiro, Nishimoto, Akihiko, Ishihara, Yoshimi, *Forming of alumina powder by electrophoretic deposition*, Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan Volume 99, Issue 1146, February, Pages 108-113, 1991.