

BİYOMEDİKAL KOBALT-KROM ALAŞIMI ÜZERİNDE OLUŞTURULAN TiO₂ TABAKASININ KARAKTERİZASYONUNUN VE BİYOAKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ

Doğukan ÇETİNER¹, Onur TAZEGÜL¹, Erdem ATAR², Hüseyin ÇİMENOĞLU*¹

¹ İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34469, İstanbul, Türkiye

² Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 41400, Kocaeli, Türkiye

Anahtar Kelimeler	Özet
Kobalt-Krom TiO ₂ Termal Oksidasyon Biyoaktivite	Bu çalışmada biyomedikal kobalt-krom alaşımı yüzeyinde oluşturulan TiO ₂ tabakasının, bu alaşımın biyoaktivitesi üzerine olan etkisi incelenmiştir. Çalışmanın amacı mekanik yönden yeterli fakat yüzey özellikleri biyoaktivite yönünden zayıf olan kobalt-krom alaşımı yüzeyinin titanyum dioksit tabakası yardımı ile biyoaktif hale getirmektir. Bu amaçla kobalt-krom alaşımı soğuk gaz dinamik püskürtme tekniği kullanılarak titanyum ile kaplanmış, ardından numuneler 400°C' de 30 saat ısıtılma tabii tutularak yüzeyde TiO ₂ tabakası oluşturulmuştur. Elde edilen TiO ₂ tabakanın kesit morfolojileri optik mikroskop ile incelenmiştir. Yüzeylerinde TiO ₂ tabakası oluşturulan altlık malzemenin biyoaktivite testleri İn-vitro olarak yapay vücut sıvısı içerisinde gerçekleştirilmiştir. Yüzeylerinde TiO ₂ oluşturulan ve işlemsiz kobalt krom numuneler, 7 gün süresince yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilmiştir. Yapılan biyoaktivite testi sonrasında TiO ₂ ile modifiye edilmiş yüzeyde daha yüksek oranlarda apatit yapısının oluştuğu belirlenmiş ve yüzeyde oluşturulan TiO ₂ 'nin altlık malzemesinin biyoaktivitesini artırdığı görülmüştür.

INVESTIGATION OF CHARACTERISTICS AND BIOACTIVITY OF TiO₂ LAYER FORMED ON COBALT-CHROME ALLOY

Keywords	Abstract
Cobalt-Chrome TiO ₂ , Thermal Oxidation, Bioactivity	In this study the effect of TiO ₂ layer, which was developed over the biomedical Cobalt-Chrome alloy, on bioactivity has been investigated. Aim of the study was to enhance the bioactivity of mechanically convincing Cobalt-Chrome alloy by forming of TiO ₂ layer on the surface. For this purpose, Cobalt-Chrome alloy was coated with titanium by cold spray technique and then subjected to thermal oxidation. Cross-sections and surface morphology of TiO ₂ layers were investigated with optical and scanning electron microscopes. Phase analyses of these layers were done with X-Ray Diffraction method. The effect of TiO ₂ layer on the bioactivity was investigated by in-vitro simulation body fluid bioactivity tests. Coated samples and Cobalt-Chrome substrates immersed in simulation body fluid for 12, 24, 72 and 168 hours. Finally, results of the tests were evaluated and compared.

1. Giriş

Kobalt-krom alaşımları ve paslanmaz çelikler mekanik açıdan yüklemeye uygun olmaları ve yüksek aşınma dirençleri sebebi ile günümüzde biyomedikal malzeme olarak kullanılmaya çok uygundur (Niinomi vd., 2012; Ren ve Yang, 2013; Carr ve Goswami, 2009; Martinez vd., 2013). Özellikle kalça ve eklem implantı gibi yük taşıyan sistemlerde tercih edilen bu malzemelerin biyoaktivitelerinin düşük seviyede olması en büyük dezavantajları olarak görülmektedir. Biyomedikal malzeme olarak kullanılan bir diğer metal olan titanyum ise biyoaktivite yönünden en uygun metallere biridir. Titanyum bu özelliğini oksijen afinitesi sebebi ile oda şartlarında bile yüzeyinde oluşturduğu TiO₂ tabakasından alır.

Çalışmada kobalt-krom alaşımının mekanik özellikleri korunarak yüzeyinde oluşturulan TiO₂ tabakası ile biyoaktivite yönünden iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada ASTM-F75 kalite kobalt-krom alaşımı altlık malzemesi olarak kullanılmıştır. Kobalt-krom altlık numuneler 10 mm çapında çubuktan kalınlıkları yaklaşık 3 mm olacak şekilde kesilmiştir. 1200 grite kadar zımparalanarak hazırlanan numuneler soğuk gaz dinamik püskürtme tekniği kullanılarak 5mm/sn nozül hızı ile iki paso olacak şekilde ağırlıkça %95Ti+%5Al toz karışımı kullanılarak kaplanmıştır. Kaplama bileşiminde kullanılan alüminyum yapıya sünek bir fazın katılması ile kaplamanın tutunma

* İlgili yazar: cimenoglu@itu.edu.tr

miktarının artırılması amaçlıdır. Kaplanan numunelerin yüzeyleri tekrar zımparalanıp kaplamannın kalınlığı her yerde aynı miktara indirildikten sonra 3 mikron elmas ve 0.25 mikron koloidal silika yardımı ile parlatılmıştır. Bu aşamada kaplama yüzeyinin yaklaşık 0,07-0,08 mikron pürüzlülüğe sahip olduğu görülmüştür. Kaplama işlemleri sonrasında altlık malzeme yüzeyinde oluşturulan titanyum tabakasının oksidasyonu için numuneler atmosfer ortamı fırında 400 °C' de 30 saat ısıtılma tabi tutulmuştur.

Hazırlanan numuneler soğuk kalıba alınarak zımparalanıp parlatıldıktan sonra kesit morfolojisi

optik mikroskop ile incelenmiştir. İn vitro biyoaktivite incelemeleri yapay vücut sıvısı testleri ile yapılmıştır. Çalışmada kullanılan yapay vücut sıvısı bileşimi Tablo 1' deki gibidir. Yüzeyinde TiO₂ tabakası oluşturulan numuneler işlem görmemiş kobalt krom malzemeler ile beraber 36.5 °C yapay vücut sıvısı içerisinde 7 gün bekletilmiştir. Yapay vücut sıvısı testinden çıkarılan numunelerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile incelenerek EDS modu ile elementel analiz yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar yüzeylerinde TiO₂ oluşturulan ve işlemsiz numuneler için karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir.

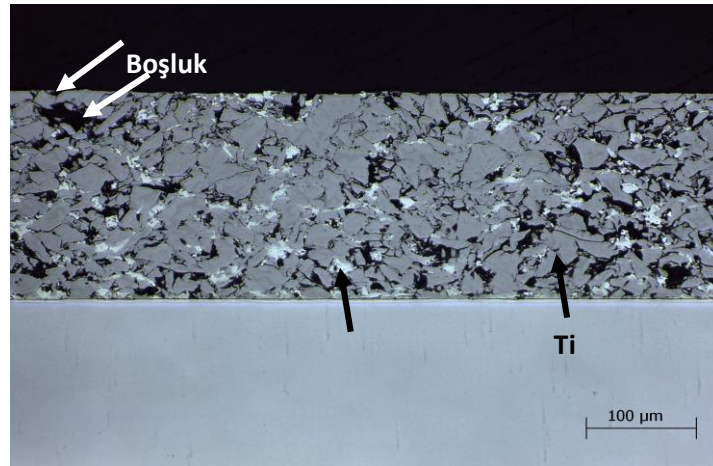
Tablo 1. Tas Yapay Vücut Sıvısı bileşimi (Jalota vd., 2006)

İyon	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HPO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Buffering Agent
nM	142	5	1,5	2,5	1	27	125	0,5	Tris

3. Araştırma Bulguları

Termal oksidasyon işleminden alınan numunelere ilk olarak Dektak 8 Yüzey Profilometresi cihazı ile yüzey pürüzlülüğü analizleri yapılmıştır. Oksidasyon işlemi öncesi 0,07-0,08 mikron yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerde pürüzlülüğün, oksidasyon sonrasında 0,2-0,3 mikron seviyelerine çıktığı görülmüştür.

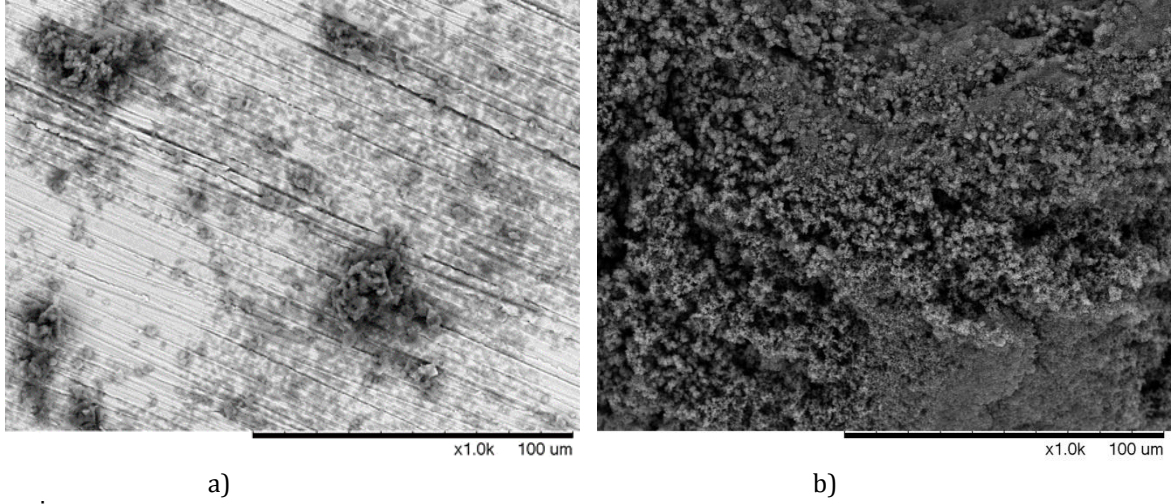
Numunelerin Leica optik mikroskop ile alınan kesit görünümü Şekil 1' de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere kalın, yüzeye iyi bir şekilde tutunmuş ve bir miktar boşluk içeren bir kaplama elde edilmiştir.



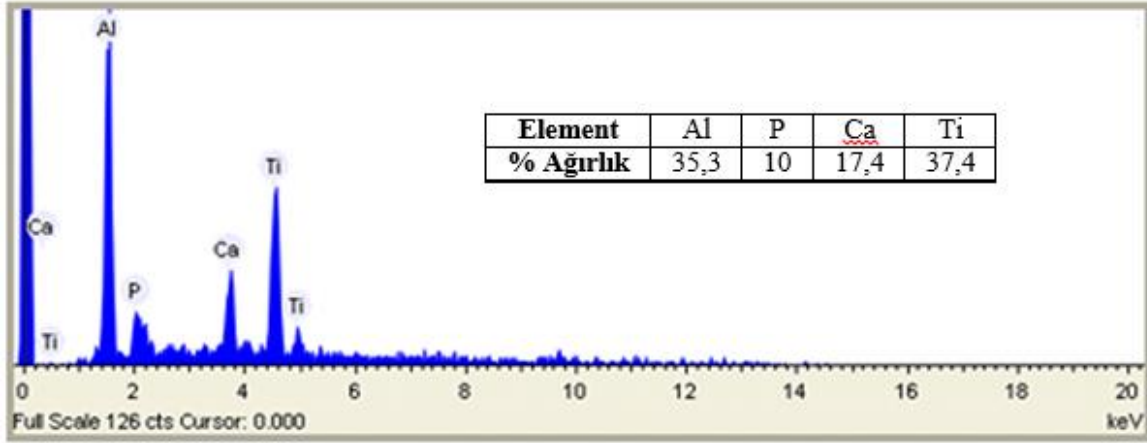
Şekil 1. Soğuk gaz dinamik püskürtme tekniği ile kaplanan Co-Cr alaşımının oksidasyon işleminden sonra kesit görünümü.

İN vitro biyoaktivite incelemeleri için yapay vücut sıvısı içerisinde 7 gün bekletilen TiO₂ kaplı ve işlemsiz numunelerin yüzeylerinde biriken yapıların Hitachi TM1000 elektron mikroskobu ile alınan görüntüleri Şekil 2'de görülmektedir. Biriken yapıların görüntüleri literatürdeki apatit fazlarının görüntüleri

ile uyumla beraber bu noktalardan alınan EDS analizi sonuçları Şekil 3' de verilmiştir. 7 gün sonunda işlemsiz numunenin yüzeyinde ise bu tür yapılardan çok az bulunduğu ve yüzeyde biriken yapıların çok zayıf bir tutunma davranışı sergilediği görülmüştür.



Şekil 2. İşlemsiz (a) ve yüzeyi TiO₂ ile modifiye edilen (b) kobalt-krom alaşımının yapay vücut sıvısı içerisinde 7 gün bekletildikten sonra yüzeylerinde biriken yapıların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.



Şekil 3. Yapay vücut sıvısı testleri sonucunda yüzeyde biriken yapıların EDS analiz sonuçları

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışmada soğuk gaz dinamik püskürtme ve termal oksidasyon yöntemlerinin sıralı olarak kullanılması ile biyomedikal kobalt-krom alaşımı üzerinde oluşturulan TiO₂ tabakasının biyoaktivite üzerine etkisi incelenmiştir. Termal oksidasyon sonucunda yüzeyde elde edilen TiO₂ tabakası mor görünümde olmakla beraber literatür incelendiğinde bu kalınlığın yaklaşık 25-40 nanometre olduğu düşünülmektedir (Hamilton vd., 2013). Elde edilen Ti/TiO₂ çok katmanlı yapının altlık malzemesine tutunmasının yeterli seviyede olduğu ve oksidasyon işlemi sırasında termal genleşme katsayıları farklarından kaynaklanabilecek gerilmeler sebebi ile kaplama ile altlık malzeme arasında herhangi bir ayrılmanın olmadığı görülmüştür. İn vitro biyoaktivite incelemelerinde 7 gün yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilen işlemsiz ve yüzeyleri TiO₂ ile modifiye edilen numuneler karşılaştırmalı olarak incelendiğinde apatit birikiminin yüzeyleri TiO₂ ile modifiye edilen numunelerde gözle görülür derecede fazla olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde soğuk gaz dinamik püskürtme ve termal oksidasyon yöntemlerinin sıralı olarak kullanılması ile kobalt-

krom alaşımı yüzeyinde oluşturulan TiO₂ tabakasının biyoaktivite yönünden olumlu etki yaptığı belirlenmiştir.

Conflict Of Interest

No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar

Carr, B.C., Goswami, T., 2009. Knee implants – Review of models and biomechanics. *Materials & Design* 30(2), 398–413

Hamilton, M.D., Butt, A., Patel, S., Sukotjo, C., Royhman, D., Takoudis, C.G., Phase, A., 2013. Hydrophilicity, and Thickness of Thermally Oxidized TiO₂ Layer on Titanium-V Alloy. *Journal of Undergraduate Research* 6, 16-19

Jalota, S., Bhaduri, S.B., Tas, A.C., 2006. Effect of carbonate content and buffer type on calcium phosphate formation in SBF solutions. *J Mater Sci: Mater Med.* 17,697–707

Martínez, R., Escobedo, J.C., Cortés, D.A., Alves, G.G., Linhares, A.B.R., Granjeiro, J.M., Pradoe, M., Ortiz, J.C., Almanza, J.M., Múzquiz-Ramos, E.M., 2013. In vitro bioactivity and biocompatibility of a Co-Cr-Mo alloy after heat treatment in contact with different bioactive systems. *Ceramics International* 39(2), 2003-2011

Niinomi, M., Nakai, M., Hieda, J., 2012. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia* 8(11), 3888-3903

Ren, L., Yang, K., 2013. Bio-functional Design for Metal Implants, a New Concept for Development of Metallic Biomaterials. *Journal of Materials Science & Technology*, 29(11), 1005-1010