



AZ91 magnezyum alaşımının sol-jel yöntemiyle hidroksiapatit kaplanması Hydroxyapatite coating on AZ91 magnesium alloy via sol-gel method

Sevda ALBAYRAK^{1*}, Hanifi ÇİNİCİ¹, Recep ÇALIN², Canser CÖMERT³

¹Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
sevdaatas@gazi.edu.tr, hcinici@gazi.edu.tr

²Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, Türkiye.
recepcalin@hotmail.com

³Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, Türkiye.
canser.comert@cbu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 02.11.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 18.09.2017

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.34270

Özel Sayı Makalesi/Special Issue Article

Öz

Bu çalışmada amaç; biyomedikal uygulamalarda kullanılmak üzere mevcut biyomalzemelerden daha hafif, biyolojik saldırılara karşı dirençli ve kemik yapısına benzer, doku ile uyumlu bir malzeme üretebilmektir. Hafiflik biyomalzeme uygulamalarında son derece önemlidir, çünkü paslanmaz çelik ve bunun gibi ağır metalik alaşımlar vücutta kullanıldığında implant çevresindeki dokulara zarar vererek enfeksiyona sebep olabilmektedir. AZ91 Mg alaşımının hafifliği büyük bir avantaj olsa da vücutta kullanmak için yeterli mukavemete sahip değildir ve biyolojik ortamda bozunmaktadır. AZ91 Mg alaşım tozları 320 °C sıcaklık ve 275 MPa basınçta sıcak pres yöntemi ile preslendikten sonra, yeterli dayanımı sağlamak ve bozunmasını engellemek amacıyla sol-jel ve dip coating metoduyla yüzeyi farklı daldırma sayılarında hidroksiapatit ile kaplanmış ve 400 °C'de sinterlenmiştir. Kaplanan numunelerin yüzey morfolojileri SEM; faz yapıları ise XRD ile incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: AZ91 magnezyum alaşımı, Hidroksiapatit, Sol-jel Yöntemi

Abstract

Producing a material lighter than available biomaterials, having corrosion-resistance to biological attacks and histocompatible similar to the bone structure in order to use in biomedical applications is the purpose of this study. Lightness is extremely important in biomedical applications because stainless steel and many of the similar heavy metallic alloys can lead to infection by causing harm to tissues around the implant when it is used in the body. Although the lightness of AZ91 Mg alloy is an advantage, it is not strength enough to use in human body and it degrades in biological environment. After AZ91 Mg alloy powders were pressed with unidirectional hot pressing machine under 275 MPa pressure and 320 °C temperature, their surfaces were coated with hydroxyapatite to provide sufficient strength and prevent the degradation of specimens using sol-gel and dip coating method with different dipping number. Then the specimens were sintered at the temperature of 400 °C. The surface morphologies and phase structures of coated specimens were analyzed with SEM and XRD, respectively.

Keywords: AZ91 magnesium alloy, Hydroxyapatite, Sol-gel Method

1 Giriş

Biyomalzemeler, insan vücudundaki organ ya da dokuların işlevlerini geçici veya daimi olarak yerine getirmek için kullanılan malzemelerdir. Günümüz biyomalzeme uygulamalarının gözde konusu kemiğin kimyasal yapısı ve mekanik özellikleriyle doğrudan benzeyen Magnezyum alaşımlarıdır [1]-[5]. Özellikle yoğunluğu ve elastik modülü, 1.74-2 g/cm³ ve 41-45 GPa olup kemiğinkine çok yakındır (1.8-2.1 g/cm³, 3-20 GPa) [6]. Ancak bu alaşımın biyobozunur olması vücuttaki kullanımını güçleştirmektedir. Ayrıca içeriğindeki Al gibi bazı metaller, vücutta zararlılara sebep olmaktadır [7]. Dolayısıyla bu alaşımın korozyon davranışı önem kazanmakta ve kontrol altına alınabilmesi üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Bu amaçla çeşitli yöntemlerle farklı koşullarda işlemler yapılmakta ve korozyon davranışı incelenmektedir [8]-[10].

Metalik malzemelerin korozyon oranını düşürmek için alaşımlama veya yüzey modifikasyon işlemleri yapılmaktadır. Yüzey modifikasyonu en çok kullanılan yöntemlerdendir ve bu sol-jel, elektrokaplama, elektroforetik tortu tabakası, kimyasal çöktürme, hidrotermal işlem, mikroark oksidasyon ve radyo frekans püskürtme gibi yöntemlerle yapılmaktadır [3]-[5], [8].

Kaplama malzemesi de ana malzeme kadar önemli olup yine kemik yapısına uygun, biyoyumlu ve özellikle korozyon dirençli bir malzeme olmalıdır. Kemik dokusunun inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fosfat esaslı hidroksiapatit (Ca₁₀(PO₄)₆OH₂, HA), kaplama için uygun bir malzemedir [1], [4], [10], [11]. Böyle bir kaplama ile dıştan kemik yapısı ile uyumlu, içten ise kemiğin kimyasal yapısına oldukça yakın bir malzeme elde edilebilir.

Bu çalışma AZ91 Magnezyum alaşımının sol-jel ve dip coating yöntemini birleştirerek yüzeyinde hidroksiapatit kaplama tabakasının elde edilmesi üzerinedir. Kaplama parametrelerinden olan daldırma sayısının kaplama yapısına etkisi incelenmiştir. Yüzeyde elde edilen kaplamanın morfolojisi ve kaplama kalınlığı SEM ile analiz edilmiştir. Ayrıca XRD ile kaplamanın faz yapısı incelenmiştir.

2 Materyal ve metot

2.1 Numune hazırlama

AZ91 Mg alaşım tozları 275 MPa basınçta ve 325 °C sıcaklıkta eş eksenli sıcak preste 1 saat süre ile sıkıştırılarak sinterlenmiştir. Üretilen numuneler kaplanmak üzere 60×10×8 mm parçalar halinde kesilmiştir. Kesilen numuneler SiC zımpara ile mekanik olarak zımparalanmış ve 1200 grit ile zımparalama işlemi tamamlanmıştır. Daha sonra yüzeyler 6 ve

3 µ'luk elmas çözelti ile parlatılmıştır. Numunelerin yüzeyi ultrasonik banyoda sırasıyla 10 ve 20 dk. olmak üzere aseton ve etanolde temizlenmiştir.

2.2 Sol-jel hazırlama

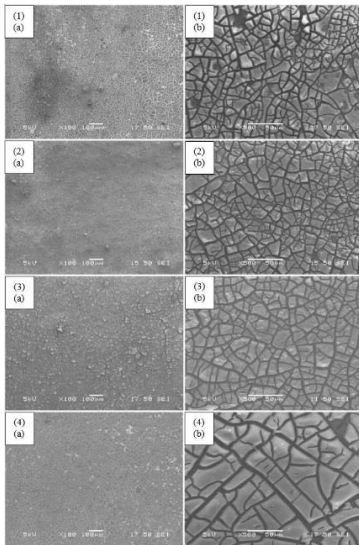
Kalsiyum nitrat tetra hidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve di fosfor pentaoksit (P_2O_5), Ca ve P sağlayıcıları olarak seçilmiştir. Stokiyometrik oranı molce 1.67:1 (Ca:P) olacak şekilde 40 ml etanol içerisinde ayrı ayrı karıştırılarak çözündürüldükten sonra Ca içerikli çözelti P içerikli çözelti içerisine damlatılarak ilave edilmiştir. İşlem tamamlandıktan sonra çözelti manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 5 sa. karışmaya bırakılmıştır.

2.3 Dip coating ile sol-jel uygulanması

Numuneler dip coating cihazında solüsyona dikey olarak 1, 3, 5 ve 7 daldırma sayıları ile ayrı ayrı kaplanmıştır. Daldırma ve çıkarma işlemlerinin her birinde hız, 6 mm/dk. olacak şekilde ayarlanmış ve her dip sonunda 60 °C olan kurutma fırından geçirilmiştir. Kaplanan numuneler 24 sa. boyunca oda sıcaklığında bekletilmiş ardından yine 24 sa. süre ile 60 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. İstenilen kaplama sayılarında hazırlanan numuneler 1 °C/dk. ısıtma hızı ile 400 °C de 6 sa. süre ile sinterlenmiş ve fırın içinde soğutulmuştur.

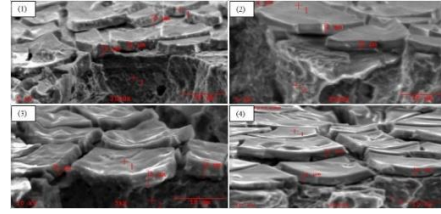
3 Sonuçlar

Şekil 1'de 1, 3, 5 ve 7 daldırma sayıları sonucu elde edilen kaplama yüzeylerinin morfolojileri gösterilmiştir. SEM görüntülerinde görüldüğü gibi yüzeyde homojen kaplama elde edilmiştir ve çatlaklar mevcuttur. Bu çatlaklar sinterleme sırasında kaplama tabakasındaki uçucu maddelerin yüzeyden uzaklaşması sonucu oluşmuştur. 1 kez daldırma işlemi uygulanan Şekil 1. (a) ve (b)'de oluşan kaplama tabakalarında kopmaların olduğu görülmüştür. Bu nedenle tek daldırmanın uygun kaplamayı sağlayabilmek için yetersiz olduğunu söyleyebiliriz. Buna karşın Şekil 1 (2), (3) ve (4)'te görülen 3, 5 ve 7 daldırma sayılı kaplamalarda üst üste yapılan daldırmalar sayesinde yüzeyde daha homojen kaplamalar elde edildiği görülmektedir. Daldırma sayısı arttıkça, yüzeydeki çatlakların sayısı azalmış fakat çatlakların büyüklüğü artmıştır ve kaplama adacıklarının boyutunda bir büyüme görülmüştür.



Şekil 1: 400 °C'de sinterlenmiş hidroksiapatit kaplı AZ91 Mg alaşımının (1): 1 daldırma, (2): 3 daldırma, (3): 5 daldırma ve (4): 7 daldırmadaki (a): 100X ve (b): 500X SEM görüntüleri.

Şekil 2 (1), (2), (3) ve (4)'te sırasıyla 1, 3, 5 ve 7 daldırmaya ait kaplama kalınlıklarının kesit görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde görüldüğü gibi daldırma sayısı arttıkça kaplama kalınlıkları 2 µm'den 4 µm'ye kadar artmıştır. Şekil 2'de görülen 1 ve 2 noktalarına ait EDS verilerinin ağırlıkça % ortalama değerleri Tablo 1'de verilmiştir. 1 noktası kaplama, 2 noktası ise ana malzemeyi temsil etmektedir. EDS analizine göre 1 noktasında Ca, P ve O kaplama elementlerinin yanı sıra Mg ana elementi de mevcuttur; aynı şekilde 2 noktasında ise Mg ana elementinin yanı sıra kaplama elementleri de mevcuttur. Bu durum kaplama tabakası ile ana malzeme arasında bir bütünleşme olduğunu ve geçiş bölgesinin oluştuğunu göstermektedir.

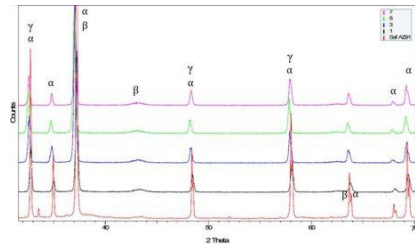


Şekil 2: 400 °C'de sinterlenmiş hidroksiapatit kaplı AZ91 Mg alaşımının 1) 1 daldırma, 2) 3 daldırma, 3) 5 daldırma ve 4) 7 daldırmadaki kesit görüntüleri.

Tablo 1: Şekil 2'de verilmiş olan 1 ve 2 noktalarına ait EDS verilerinin ağırlık olarak % ortalama değerleri.

Element	Nokta 1 Ortalama %	Nokta 2 Ortalama %
Mg	7.636	91.609
P	16.818	1.700
Ca	57.906	5.265
O	17.640	1.426

Şekil 3'te AZ91 Mg alaşımının ve 1, 3, 5 ve 7 daldırma ile hidroksiapatit kaplanmış alaşımın XRD grafiği verilmiştir. Saf AZ91 ve kaplamaya ait XRD paternleri α : Mg, β : $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ve γ : hidroksiapatit fazlarının piklerinden oluşmuş olup; Hou ve ark. (2015), Razavi ve ark. (2014), Kabirian & Mahmudi (2014) ve Lee ve ark.'nın (2013) yaptığı çalışmalarda elde ettiği XRD paternleri ile uyusmaktadır [12]-[15]. 1, 3, 5 ve 7 daldırma sonucu substrat dışında belirgin piklerin oluşmadığı ancak substrattan gelen piklerin şiddetinde azalma olduğu gözlenmiştir. Kaplamaya ait γ faz piklerinin, substrat piklerinin yerlerine çok yakın olduğu görülmektedir. Burada kaplamaya ait belirgin pikler elde edilememesinin sebebi kaplama tabakasının X-ray ışınlarının rahatlıkla alta geçebileceği kadar ince olmasından kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 3: Saf AZ91 Mg alaşımı ve 1, 3, 5 ve 7 daldırma ile hidroksiapatit kaplanan AZ91 alaşımının XRD grafiği (α : Mg, β : $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ve γ : hidroksiapatit).

4 Teşekkür

07/2015-08 kodlu Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesinin desteklemiş olduğu Nano Malzeme Laboratuvarı ve Karakterize-Analiz Laboratuvarı'nın bu çalışmaya katkılarından dolayı teşekkür ederim.

5 Kaynaklar

- [1] Wang H, Guan S, Wang X, Ren C, Wang L. "In vitro degradation and mechanical integrity of Mg-Zn-Ca alloy coated with ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process". *Acta Biomaterialia*, 6, 1743-1748, 2010.
- [2] Razavi M, Fathi M, Savabi O, Vashae D, Tayebi L. "In vivo assessments of bioabsorbable az91 magnesium implants coated with nanostructured fluoridated hydroxyapatite by MAO/EPD technique for biomedical applications". *Materials Science and Engineering C*, 48, 21-27, 2015.
- [3] Liu G, Hu J, Ding Z, Wang C. "Bioactive calcium phosphate coating formed on micro-arc oxidized magnesium by chemical deposition". *Applied Surface Science*, 257, 2051-2057, 2011.
- [4] Niu B, Shi P, Wei D, ES, Li Q, Chen Y. "Effects of sintering temperature on the corrosion behavior of AZ31 alloy with Ca-P Sol-gel Coating". *Journal of Alloys and Compounds*, 65, 435-442, 2016.
- [5] Ren Y, Zhou H, Nabiyouni M, Bhaduri S. "Rapid coating of az31 magnesium alloy with calcium deficient hydroxyapatite using microwave energy". *Materials Science and Engineering C*, 49, 364-372, 2015.
- [6] Jamesh MI, Wu G, Zhao Y, McKenzie D, Bilek M, Chu P. "Electrochemical corrosion behavior of biodegradable Mg-Y-RE and Mg-Zn-Zr Alloys in Ringer's solution and simulated body fluid". *Corrosion Science*, 91, 160-184, 2015.
- [7] Zhang S, Zhang X, Zhao C, Li J, Song Y, Xie C, Tao H, Zhang Y, He Y, Jiang Y, Bian Y. "Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial". *Acta Biomaterialia*, 6, 626-640, 2010.
- [8] Xu L, Panc F, Yu G, Yang L, Zhang E, Yang K. "In vitro and in vivo evaluation of the surface bioactivity of a calcium phosphate coated magnesium alloy". *Biomaterials*, 30, 1512-1523, 2009.
- [9] Razavi M, Fathi M, Meratian M. "Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion evaluation of biodegradable AZ91-FA nanocomposites for biomedical applications". *Materials Science and Engineering A*, 527, 6938-6944, 2010.
- [10] Wang H, Guan S, Wang Y, Liu H, Wang H, Wang L, Ren C, Zhu S, Chend K. "In vivo degradation behavior of ca-deficient hydroxyapatite coated Mg-Zn-Ca alloy for bone implant application". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 88, 254-259, 2011.
- [11] Rojaee R, Fathi M, Raeissi K. "Comparing nanostructured hydroxyapatite coating on AZ91 alloy samples via sol-gel and electrophoretic deposition for biomedical applications". *IEEE Transactions on NanoBioscience*, 13, 409-414, 2014.
- [12] Hou DH, Liang SM, Chen RS, Dong C, Han EH. "Effects of Sb content on solidification pathways and grain size of AZ91 magnesium alloy". *Acta Metallurgica Sinica*, 28, 115121, 2015.
- [13] Razavi M, Fathi M, Savabi O, Beni BH, Razavi SM, Vashae D, Tayebi L. "Coating of biodegradable magnesium alloy bone implants using nanostructured diopside (CaMgSi₂O₆)". *Applied Surface Science*, 288, 130-137, 2014.
- [14] Kabirian F, Mahmudi R. "Impression creep behavior of a cast az91 magnesium alloy". *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40, 116-127, 2009.
- [15] Lee DSH, Pai Y, Chang S. "Effect of thermal treatment of the hydroxyapatite powders on the micropore and microstructure of porous biphasic calcium phosphate composite granules". *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 4, 114-118, 2013.