

PLD Yöntemiyle Kaplanmış Bakır Oksit İçerikli Hidroksiapatit İnce Filmin Aşınma ve Korozyon Davranışı

S. Yenal VANGÖLÜ^{1*}

¹ Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

*¹ yvangolu@atauni.edu.tr

(Geliş/Received: 14/01/2021;

Kabul/Accepted: 22/04/2021)

Öz: Canlı kemik ve implant arasındaki doğrudan bağ oluşumu olarak tanımlanan osseointegrasyonu iyileştirme ve malzeme üzerinde bakteri oluşumunu azaltma üzerine yapılan araştırmalar bilim dünyasının en güncel çalışmalarındandır. Osseointegrasyonu artırmada en çok kullanılan yöntemlerden biri hidroksiapatit kaplamalarken, bakteri oluşumunu azaltmada kullanılan yöntemler çeşitlilik göstermektedir. Bu yöntemlerden biri de antibakteriyel olduğu bilinen bakır oksitli hidroksiapatit içerisine gömüldüğü kaplamalardır. Bu çalışmada, 316L paslanmaz çelik yüzey üzerine darbeli lazer biriktirme (PLD) işlemi uygulanarak yüzeyde bakır içerikli hidroksiapatit ince film tabakası (HA/CuO) oluşturulmuştur. Kaplama işlemi sonrası işlemsiz ve kaplanmış numunelerin fosfat tamponlu tuz çözeltisi (PBS) ve yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde korozyon davranışları ve kuru ortam aşınma davranışları karşılaştırılmıştır. Yapısal karakterizasyonları taramalı elektron mikroskopu (SEM), X ışını kırınım cihazı (XRD) ve 3D profilometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: PLD, 316L, Hidroksiapatit, CuO, Korozyon.

Wear and Corrosion Behaviour of Copper Oxide Doped Hydroxyapatite Thin Film Layer Coated by PLD

Abstract: Researches on improving osseointegration which is defined as a direct bond formation between living bone and implant and reducing bacterial growth on the material, are still among the studies that engage scientists' attention. While hydroxyapatite coating is one of the most widely used approaches to increase osseointegration, methods used to reduce bacterial growth vary. One of these methods is to form a copper-doped hydroxyapatite layer on the implant, which is known to be antibacterial. In this study, a copper oxide-containing hydroxyapatite thin film layer (HA/CuO) was formed on the surface of 316L stainless steel by using pulsed laser deposition (PLD). Dry sliding wear behaviour and corrosion behaviour of untreated and coated samples were comparatively investigated in phosphate buffer saline (PBS) and simulated body fluid (SBF) after coating. Structural characterizations were examined with scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and 3D profilometer.

Keywords: PLD, 316L, Hydroxyapatite, CuO, Corrosion.

1. Giriş

Östenitik 316L paslanmaz çelikler sahip oldukları iyi mekanik özellikleri, kabul edilebilir biyouyumlulukları ve özellikle düşük maliyetleri sebebiyle ortopedide geniş kullanım alanına sahiptir [1–3]. Günümüzde, 316L daha çok ortopedik vida ve pimler, intramedüller çiviler, kemik plakaları gibi kısa süreli implantasyonlarda (birkaç aydan birkaç yıla kadar) veya bazen yük taşımayan kalıcı implant uygulamalarında (humeral stem – omuz implantı gövdesi) kullanılmaktadır [4–6]. Her ne kadar 316L'nin içeriğindeki Cr, Ni, Mo ve Mn sebebiyle korozyon dayanımı iyi olsa da uzun süreli implantasyonlarda vücut içerisindeki agresif ortamda sıklıkla korozyona uğramaya eğilim göstermektedirler. Bunun neticesinde de implant işlevini göremez hale gelmekte ve ikincil operasyonlara ihtiyaç duyulmaktadır. Kısa süreli implantasyonlarda bile korozyona uğrayabilmektedirler. Paslanmaz çeliklerin vücut içindeki korozyon özellikleri literatürde sıklıkla yüzey özellikleri ile ilişkilendirilmektedir [5–7]. Bunun yanı sıra 316L biyo inerttir ve dolayısıyla doku-implant etkileşimi ve kemikle bağ oluşturabilme yetisi yoktur. İmplantasyonu takiben doku, implantı fibröz kapsül içerisine alarak bir anlamda izole eder ve aralarındaki etkileşimi minimuma indirir [8,9]. Tüm bu etmenler göz önünde bulundurulduğunda gerek korozyon direncini artırmak gerek implant-doku etkileşimini geliştirmek ve gerekse de antibakteriyel özellikleri artırmak amacıyla bir yüzey kaplama yapılması önem arz etmektedir [7].

Günümüzde özellikle implantın vücutla uyumunu artırmada kullanılan en önemli yöntem implant yüzeyini hidroksiapatit (HA) seramik kaplamaktır [10,11]. Bulk ve toz formları ortopedik uygulamalarda kullanılan fakat

* Sorumlu yazar: yvangolu@atauni.edu.tr Yazarın ORCID Numarası: ¹ 0000-0001-8305-4562

düşük mekanik özellikleri açısından yük taşıyıcı uygulamalarda kullanımı uygun olmayan HA doğal kemiğin kimyasal kompozisyonunun yaklaşık %69 gibi büyük bir kısmını oluşturur. Bunun yanı sıra HA sadece sert dokularla değil aynı zamanda yumuşak dokularla da biyouyumluluk göstermektedir [12]. HA implant yüzeylerine ticari olarak sadece plazma spreyleme yöntemi kullanılarak kaplansa da bilim insanları laboratuvar ortamında HA'nın özellikle elektroforetik kaplama, plazma elektrolitik oksidasyon, PLD vb. yöntemlerle kaplanması üzerinde çalışmaktadırlar [13–15].

Yüzey kaplamada kullanılan elementlerden birisi de bakırdır. Bakır, insan vücudu içerisinde 1-3 mg/kg oranında bulunan ve yüksek oranda eksikliği iskelet deformasyonuna sebep olarak görülen bir elementtir. Bakır aynı zamanda vücut tarafından absorbe edilebilir (1 mg/gün) ve bakırın fazla miktarı da vücuttan atılabilir [6,16]. Bakırın kemik yapımını (osteojenez) stimüle ettiği, yeni oluşan kemik hücrelerinin çoğalmasına yardımcı olduğu ve kolajen birikimini artırdığı bilinmektedir [5,17]. Bunun yanı sıra özellikle implantların klinik başarılarını etkileyen en önemli faktörlerden biri de enfeksiyonlardır. Bakır, üzerinde enfeksiyona sebep olacak *S. aureus*, *E. coli*, *Salmonella enterica*, *Mycobacterium tuberculosis*, *P. gingivalis* vb. bakterileri tutmaması bakımından da çok iyi bir inorganik antibakteriyel elementtir [18–23]. Literatürde bakır içerikli paslanmaz çeliklerin hem *in vitro* hem de *in vivo* ortamda iyi antibakteriyel özellikler sergilediği ve aynı zamanda bu çeliklerde osteojenezin kolaylaştığı belirtilmiştir [5,18,19,24,25].

PLD sistemi çok ince ve yoğun film tabakaları oluşturmada kullanılan en önemli yöntemlerden biridir. Adezyonu çok iyidir ve oluşan tabakaların birbirinden ayrılma olasılığı düşüktür. Yüksek adezyon nedeniyle kaplamaların aşınma dayanımları yüksektir ve her ne kadar çok ince de olsa bu tabaka vücut içerisinde iyon salınımlarını da önler [26,27]. Temel olarak PLD sisteminde aseton ve metanol ile temizlenen parlatılmış numune (altaş) vakum odasına yerleştirilir. Oda vakum atmosferine alındıktan sonra numune ısıtılır. Hedefe lazerle atış yapılarak uyarılır ve uyarılmış molekül, atom, iyon ve elektron içeren bir plazma oluşturulur. Plazma vakum ortamında genişler ve ısıtılan numune yüzeyinde ince film tabakası büyür [28].

Bu çalışmada PLD yöntemiyle 316L paslanmaz çelik malzeme yüzeyinde antibakteriyel ve biyouyumlu olduğu bilinen HA/CuO ince film tabakası oluşturulmuştur. HA/CuO kaplamaların antibakteriyel özellikleri, osteojeneze ve anjiyojeneze etkileri konusunda pek çok çalışma yapılmış olmasına rağmen *in vitro* korozyon ve aşınma davranışlarına dair çok fazla çalışma yoktur. Dolayısıyla numuneler PLD işlemini müteakip PBS ve SBF içerisinde korozyon deneylerine tabi tutulmuş ve *in vitro* ortamda korozyon davranışları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bununla birlikte yine numuneler aşınma deneylerine tabi tutularak, aşınma davranışları da gözlemlenmiştir.

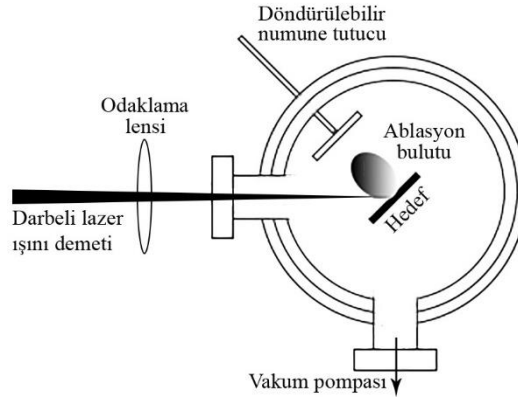
2. Materyal ve Metot

Tüm işlemlerde altaş olarak kimyasal bileşimi Tablo 1’de verilen 20x20x1 mm³ boyutlarında 316L plakalar kullanılmıştır. Tüm numuneler sırasıyla 600-1200’lük SiC zımpara kâğıtlarıyla zımparalanmış, tümüne parlatma işlemi yapılmış, aseton, etanol ve saf su ile temizlenmiştir. Numuneler PLD işleminden hemen önce ultrasonik temizleyicide aseton ve etanol ile tekrar temizlenmiştir. Numunenin tutucuya yapıştırılmasında sıvı iletken gümüş yapıştırıcı kullanılmıştır.

Tablo 1. 316L paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi

316L	% Ağırlık									
	Cr	Ni	Mo	C	Mn	P	S	Si	N	Fe
	16-18	10-14	2-3	0,030	2	0,045	0,03	0,75	0,1	Denge

Kaplamalar şematik gösterimi Şekil 1’de verilen “Neocera Complete P180 PLD Laboratory” darbeli lazer kaplama sisteminde yapılmıştır. Hedef üzerine düşen lazer enerjisi 2,5 J/cm² olarak ayarlanmıştır. Kaplama basıncı 100 mTorr ve plazma bulutunun bu basınçtaki boyutu göz önüne alınarak numune-hedef mesafesi de 5 cm olarak belirlenmiştir. Daha önceki çalışmalar göz önünde bulundurularak kaplamalar argon ortamında yapılmış ve sıcaklık üst sınırı olarak 650°C belirlenmiştir [28]. Lazer atışları HA/CuO için 10:1 olarak alınmıştır. Kaplama işlemi öncesi numune yüzeyi koruyucu plaka ile kapatılarak CuO ve HA hedeflere ayrı ayrı 1000 temizlik atışı yapılmıştır. Temizlik atışları sonrası homojen ince film oluşturmak için koruyucu plaka kaldırılmış sırasıyla önce HA hedefe 1000, sonra CuO hedefe 100 lazer atışı yapılmış sonra hedef tekrar HA’ya çevrilerek yeni döngü başlatılmış ve toplamda 11000 atış tamamlanacak şekilde devam etmiştir.



Şekil 1. PLD sisteminin şematik gösterimi

Elektrokimyasal karakterizasyon işlemlerinde Gamry G750 marka potansiyostat/galvanostat/ZRA üçlü elektrot hücre kullanılmıştır. Deneylerde Ag/AgCl referans elektrotu kullanılmış, kaplanmış ve kaplanmamış numuneler çalışma elektrotu olarak ve grafit çubuk da karşıt olarak kullanılmıştır. Numuneler üzerinde korozyona uğrayan bölgeyi her bir numune için $0,38 \text{ cm}^2$ 'de sabit tutmak için yalıtkan bir numune tutucu kullanılmıştır. Tüm potansiyodinamik polarizasyon, açık devre potansiyeli (OCP) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri oda sıcaklığında yapay vücut sıvısı (SBF) ve fosfat tamponlu tuz çözeltisi (PBS) içerisinde yapılarak birbirleriyle karşılaştırılmıştır. PBS, Termofischer marka, tablet formunda olup bir tabletin 100 ml saf suda eritilmesiyle elde edilmiştir. PBS'nin içeriği üretici firma bilgilerine göre 8g/l NaCl, 0,2g/l KCl, 1,42g/l Na_2HPO_4 ve 0,24g/l KH_2PO_4 'den oluşmaktadır. SBF solüsyonu, içeriği ve kullanım miktarları Tablo 2'de verilmiş olan, Kokubo'nun 2006 yılında yayımladığı revize edilmiş reçetesi kullanılarak hazırlanmıştır [29]. Numunelerin açık devre potansiyelleri 5000 saniyede tamamlanmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon deneyleri de $-0,5 - +2 \text{ V}_{\text{Ref}}$ potansiyel aralığında 1 mV/sn tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2. Kokubo'nun reçetesine göre 1000 ml SBF yapmak için kullanılan reaktifler, saflık oranları ve miktarları [29].

Sıra	Reaktif	Saflık (%)	Miktar
1	NaCl	99,5	8,035 gr
2	NaHCO_3	99,5	0,355 gr
3	KCl	99,5	0,225 gr
4	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99,0	0,231 gr
5	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98,0	0,311 gr
6	1M-HCl	-	39 ml
7	CaCl_2	95,0	0,292 gr
8	Na_2SO_4	99,0	0,072 gr
9	TRIS [$(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$]	99,0	6,118 gr
10	1M-HCl	-	0-5 ml (pH ayarlaması)

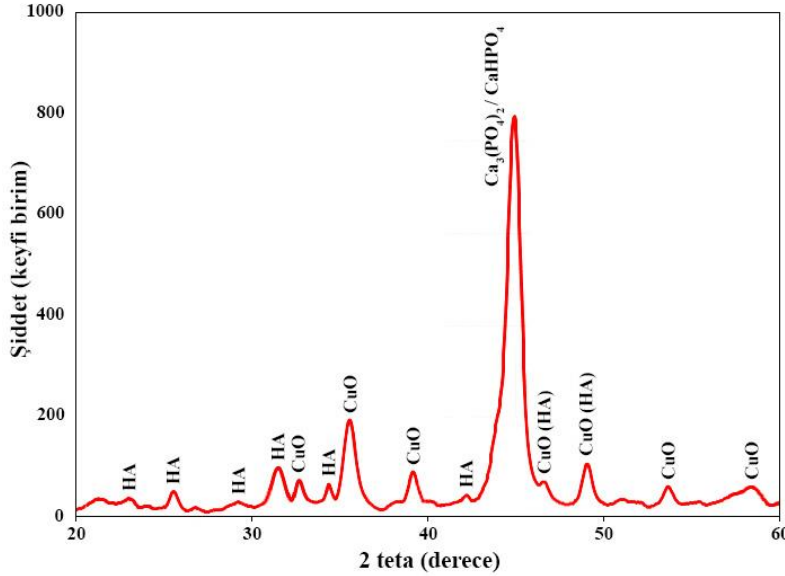
Aşınma deneyleri içinse TriboTechnic pin-on-disk tribotester kullanılmıştır. Pin olarak 100CR6 çelik bilye kullanılmıştır. Aşınma deneylerinde yük 1N ve aşınma mesafesi 30m olarak alınmıştır. Testler oda sıcaklığında, herhangi bir yağlayıcı kullanılmadan yapılmıştır. Aşınma oranlarının hesaplanmasında formülasyonu $V = k \left(w \frac{s}{H} \right)$ olan Archard denklemi kullanılmıştır. Bu denklemde; V aşınan hacim, k aşınma katsayısı, w normal yük, s aşınma mesafesi ve H de yüzey sertliği olarak alınmıştır. Aşınma izleri ve yüzey pürüzlülükleri 3D optik mikroskop (Bruker Contour GT Optical Microscope) kullanılarak yapılmıştır. Yüzey sertlik ölçümleri için Shimadzu HMV-G mikro-sertlik cihazından yararlanılmıştır. Sertlik ölçümlerinde 100gr yük 10sn boyunca uygulanmıştır ve Knoop ucu kullanılmıştır. Değerler daha sonra Vickers'e tablolar kullanılarak dönüştürülmüştür. Ölçümler izler arasındaki mesafe 2mm olacak şekilde numunenin merkezine yakın noktalardan yapılmıştır. Ayrıca kaplama kalınlık analizleri Mahr MarSurf M1 perthometer kullanılarak belirlenmiştir. Bunun için kaplanmamış yüzeyden kaplanmış yüzeye doğru yapılan çoklu ölçümlerin ortalaması dikkate alınmıştır. Numunelerin faz analizleri ise PANalytical Empyrean X-Işını Kırınım Ölçer yardımıyla düşük açılı yüzey taramalı X-Işını kırınım ölçümü

(GIXRD) modunda (CuK α radyasyonunda, 45 kV gerilim, 40 mA akım, 0,5° açı, 0,02° tarama adım boyu) yapılmıştır. Yüzey incelemelerinde ise Quanta FEG 250 marka taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Yüzey karakterizasyonu

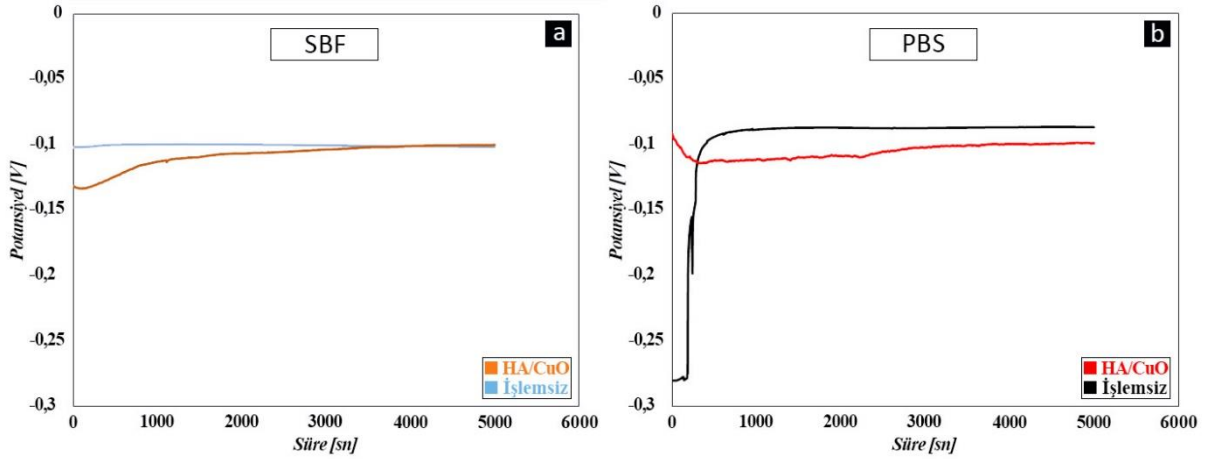
Yüzey kalınlıklarının Mahr perthometre yardımıyla 0,35±0,05 μm olarak belirlendiği numunelerin XRD analizleri PANalytical Empryan X-Işını Difraktometresi yardımıyla GIXRD modunda yapılmıştır. Şekil 2’de PLD ile HA/CuO film tabakasıyla kaplanmış 316L paslanmaz çelik numunelerin 20-60° aralığında taranmış GIXRD grafikleri verilmiştir. GIXRD analizleri sonucunda şekilde de görüldüğü üzere yoğunluklu olarak HA ve CuO pikleri elde edilmiştir. Kaplamadan sonra şekilden de görüldüğü üzere karakteristik HA pikleri (JCPDS-09-0432) ve aynı zamanda da CuO pikleri (JCPDS-02-1041) tespit edilmiştir. JCPDS kartlarının ışığında özellikle 46,5° ve 49,5° civarlarında hem daha az şiddetli HA piklerinin ve hem de daha çok şiddetli CuO piklerinin bulunduğu gözlemlenmiştir. Tüm bu pikler literatürle de uyumluluk göstermektedir [30–34]. Yaklaşık 44,5°’de görülen pik hem hidroksiapatit (JCPDS-09-0432), hem kalsiyum hidrojen fosfat-CaHPO₄ (JCPDS-03-0398) ve hem de β -trikalsiyum fosfat- β -TCP (JCPDS-02-0786, JCPDS-09-0169, JCPDS-055-0898, JCPDS-04-014-2292) bileşiklerinin JCPDS kartlarındaki aynı derecedeki piklerle ve aynı zamanda da literatürle uyum göstermektedir [28,35,36]. Bu pikin CaP içerikli pek çok fazın üst üste bindiği bir pik olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2. HA/CuO kaplanmış 316L'ye ait GIXRD grafiği

3.2. Korozyon davranışları

Tüm deney şartlarına ait açık devre potansiyeli grafikleri Şekil 3-a ve Şekil 3-b’de gösterilmiştir. Fosfat tampon çözeltisinde gerçekleştirilen deney sonuçlarına göre, açık devre potansiyel değerleri birbirine oldukça yakındır ve işlemsiz numune için -87 mV iken kaplı numune için -99 mV seviyesindedir. İşlemsiz numuneye göre elde edilen değişim negatif yönde yaklaşık %14 kadar büyüktür. Yapay vücut sıvısı içerisinde yapılan deneylere bakıldığına işlemsiz numunenin açık devre potansiyeli -101 mV, kaplı numuneninki ise -100 mV değerindedir. Oldukça yakın potansiyeller nano mertebesindeki kaplama kalınlığı ile açıklanabilir [37].



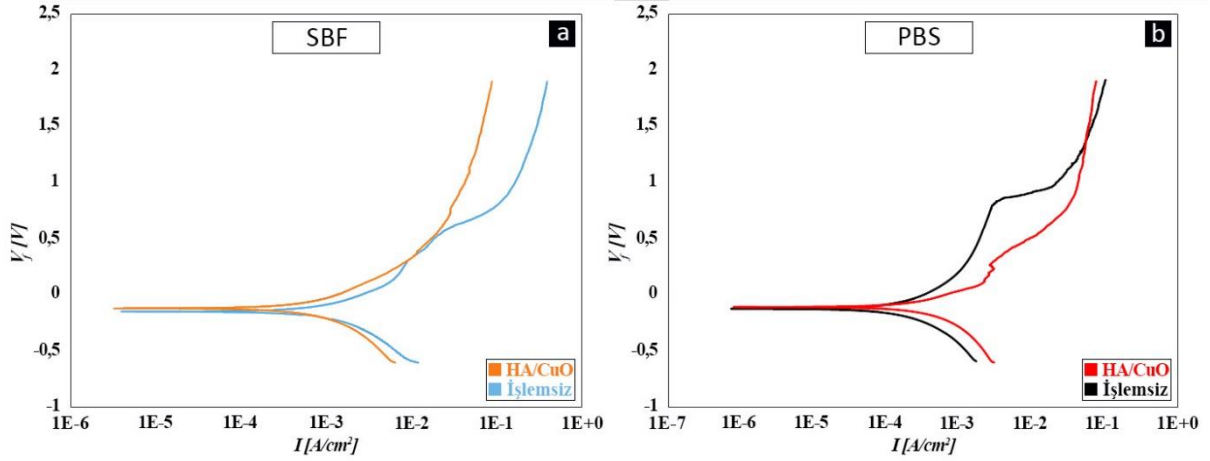
Şekil 3. Kaplanmış ve işlemsiz numunelerin açık devre potansiyelleri: a) SBF ve b) PBS

İnce filmlerin, işlemsiz numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini ve korozyon karakteristiğini ifade eden grafik Şekil 4-a ve Şekil 4-b'de gösterilmiştir. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen veriler (korozyon potansiyeli E_{corr} , korozyon akım yoğunluğu I_{corr} , β_a , β_c ve korozyon hızı) Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen veriler

Çözelti – Numune	Korozyon Parametreleri				Korozyon hızı (mm/yıl)
	E_{corr} (mV)	$I_{corr} \times 10^{-4}$ (A/cm ²)	β_a (V/decade)	β_c (V/decade)	
PBS – Kaplanmamış	-122	3,68	0,6858	0,627	2,96
PBS – HA + CuO	-106	2,44	0,2152	0,2158	2,84
SBF – Kaplanmamış	-148	35,6	1,045	0,9373	41,33
SBF – HA + CuO	-120	21,1	0,9194	0,8659	24,52

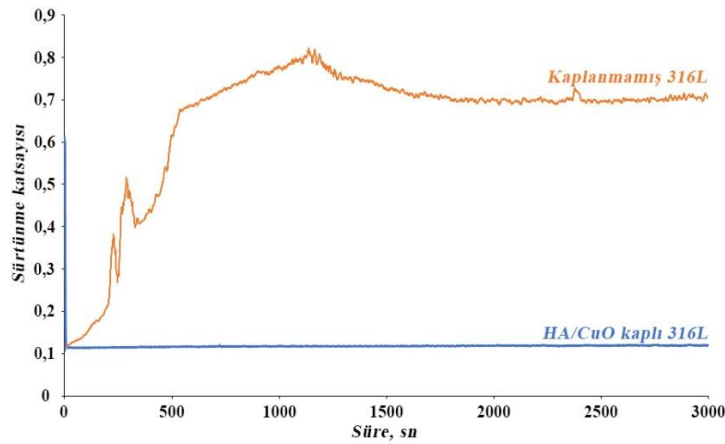
Fosfat tampon çözeltisi içinde yapılan deney sonuçlarına göre işlemsiz numunenin E_{corr} değeri -122 mV iken HA/CuO kaplı numunenin değeri %13'lük bir azalma ile -106 mV değerine yükselmiştir. Bu sonuca göre mutlak değerce işlemsiz numune daha büyüktür. Dolayısıyla kaplama yapılmış numune daha soy bir davranış göstermiştir. Benzer şekilde yapay vücut sıvısı içerisinde yürütülen deneylere göre HA/CuO kaplı numunenin değeri -120 mV'dir. Mutlak değerce işlemsiz numuneye göre yaklaşık %19'lük bir düşüş söz konusu olmuştur. Fosfat tampon çözeltisinde yapılan işlemde olduğu gibi işlem görmüş 316L malzemenin korozyon direnci daha yüksektir. Kaplama yapılmış numunelerdeki ince film karakteri, korozyon başlangıcını geciktirmiştir. Filmin kırılmaya uğradığı bölgelerde elektrolit sızıntı şeklinde taban malzemeye ulaşmıştır [38,39]. Korozyon hızlarına ait değerlere bakıldığında fosfat tampon çözeltisi için sırasıyla işlemsiz numune 2,96 mm/yıl iken, kaplı numune 2,84 mm/yıl değerindedir. Bu sonuçlara göre HA/CuO filmler korozyon hızlarını önemli ölçüde düşürmüştür. Şekil 4b'ye bakıldığında özellikle fosfat tampon çözeltisi için kaplı numunede pasifleşme bölgesi oldukça belirgindir. Bu durumda korozyon potansiyeli ile pasifleşme bölgesi büyüklüğünün ters orantılı olduğu söylenebilir. Çözelti türlerine göre bir kıyas yapıldığında, iyon agresyonu (saldırganlığı) daha yüksek olan yapay vücut sıvısı taban malzeme ve kaplamanın korozyon direncini oldukça düşürmüştür [40,41]. Ayrıca PBS çözeltisinin ihtiva ettiği iyon çeşidi ve miktarı SBF ye göre oldukça düşüktür. Korozyon direnci perspektifinde agresif iyon olarak nitelendirilen tuzlar, korozyon hızını artırır. Dolayısıyla daha düşük potansiyel görülmesi beklenen bir durumdur. İşlemsiz numunelere bakıldığında fosfat tampon çözeltideki korozyona uğrama hızı yaklaşık 14 kat daha düşüktür. Kaplanmış numunelerde ise yaklaşık 9 kat mertebesindedir.



Şekil 4. Kaplanmış ve işlemsiz numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve korozyon karakteristikleri a) SBF ve b) PBS içerisinde

3.3. Aşınma davranışları

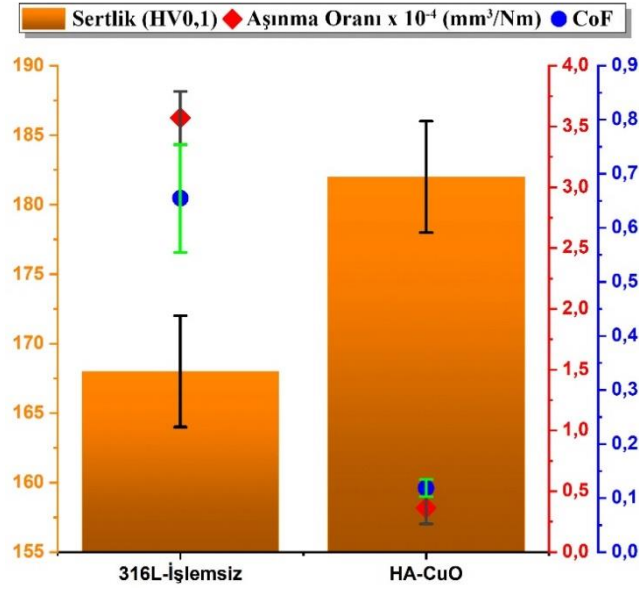
HA/CuO kaplı ve işlemsiz 316L numunelere ait zaman-sürtünme katsayısı (CoF) grafiği Şekil 5'te verilmiştir. Grafik incelendiğinde, işlemsiz numunede sürtünme katsayısının yaklaşık ilk 5 dakika hızlı bir şekilde giderek arttığı sonra bir müddet daha yavaş bir şekilde artış trendini sürdürdüğü görülmektedir. Bu artışın en önemli sebebi pin ve numune arasında temas anında oluşan Hertz basıncıdır. Belirli bir süre sonra aşındırıcı bilye ile numune arasındaki temas alanının daha stabil hale gelmesiyle yani yüzeyin sürtünmenin etkisiyle daha pürüzsüz olmasıyla birlikte aşınma göreceli olarak dinamik denge durumuna ulaşmış, sürtünme katsayısı gitgide daha kararlı bir hal almış ve sadece çok ufak salınımlarla sabit bir çizgiye oturmuştur [42–44]. Kaplanmış numunede ise sürtünme katsayısı direkt sabit bir değer aralığına gelmiş ve deneyin sonuna kadar bu kararlı halini bozmamıştır. Yapılan çalışmalar CuO kaplamaların sürtünmenin olduğu ortamlarda katı yağlayıcı gibi davrandığını göstermiştir [45–47]. Hem CuO tabakasının katı yağlayıcı gibi davranması ve hem de kaplamanın oldukça pürüzsüz ve sert olması sürtünme katsayısının işlemsiz numuneye göre oldukça düşük çıkmasına sebep olmuştur. Ayrıca kaplamanın adezyonunun yüksek oluşu sebebiyle uygulanan yükte birlikte aşındırıcı bilye deney süresince yüzey kaplamayı kırmayı başaramamıştır.



Şekil 5. Kaplanmış ve işlemsiz numunelerin sürtünme katsayıları

Yüzeylerin sertlik, aşınma oranı ve sürtünme katsayıları Şekil 6'da gösterilmiştir. Kaplanmamış numuneye bakıldığında sertliğinin işlem görmüş numuneden bir miktar az, fakat aşınma oranının ve sürtünme katsayısının oldukça düşük olduğu görülmektedir. PLD kaplamayla yüzeyde daha sert ve kararlı bir tabaka oluşmuş ve bu tabakanın sahip olduğu kuvvetli adezyon numune yüzeyinin aşınma oranını ve sürtünme katsayısını olumlu yönde

etkilemiştir. Ayrıca CuO'nun yağlayıcı etkisi ve yüzey pürüzlülüğünün az olmasıyla ortalama sürtünme katsayısının hata değerleri de kaplanmamış numuneye göre büyük ölçüde azalmıştır. Numunelerin kaplama öncesi ve sonrasındaki pürüzlülük değerlerinde ise çok anlamlı bir değişim olmamıştır. Zaten PLD ile yapılan kaplamaların pürüzlülüğünün az olması, kaplama sonrası pürüzlülüğün anlamlı bir şekilde değişmemesine sebep olmuştur (Tablo 4).



Şekil 6. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin sertlik değerleri, aşınma oranı ve sürtünme katsayıları (CoF)

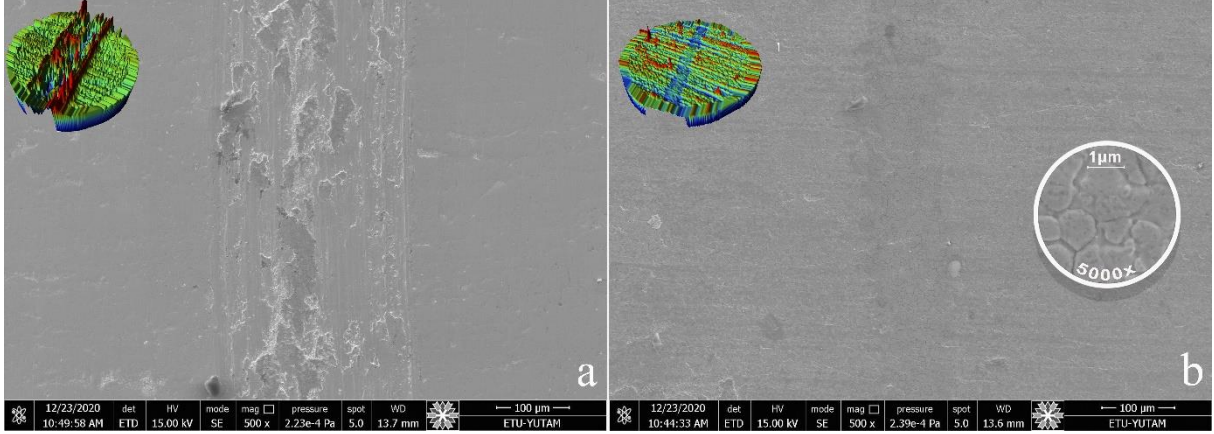
Tablo 4. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin mikro-sertlikleri, yüzey pürüzlülükleri, sürtünme katsayıları ve aşınma oranları

Numune	Ortalama yüzey sertliği (HV _{0,1})	Ortalama yüzey pürüzlülüğü - Ra (µm)	Ortalama sürtünme katsayısı	Ortalama aşınma oranı (mm ³ /Nm)
Kaplanmamış 316L	168 ± 3,08	0,255 ± 0,007	0,6547 ± 0,016	3,57x10 ⁻⁴ ± 2,18x10 ⁻⁵
HA/CuO kaplı 316L	182 ± 4,82	0,275 ± 0,022	0,11851 ± 0,1	3,62x10 ⁻⁵ ± 1,32x10 ⁻⁵

Şekil 7'de aşınan yüzeylerin SEM görüntüleri ve 3D profilometre analizleri görülmektedir. İşlemsiz 316L numunesi beklendiği gibi genel kabul edilebilir bir sürtünme ve aşınma davranışı sergilemiştir. İşlemsiz 316L'nin sertliğinin işlem görmüş numuneden düşük olması sebebiyle aşınma deneyi esnasında işlem görmüşe nazaran düşük yük taşıma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür ve bu sebeple pin malzeme yüzeyine daha kolay penetre olabilmektedir. İşlemsiz 316L numunesinin aşınma davranışı incelendiğinde, pin ile numune arasındaki sürtünme sebebiyle oluşan plastik deformasyon, malzeme transferi ve aşınan, kopan partiküllerin oluşturduğu abrazyon kanalları gibi östenitik paslanmaz çelik-çelik pin aşınmasında görülen tipik adhesif aşınma özellikleri görülmüştür [48,49]. Aşınma esnasında parça yüzeyinden kopan aşınma partiküllerinin bir kısmı gerek iz içerisinde kalarak ve gerekse de aşındırıcı yüzeye sıvanarak işlem görmemiş numunelerde hem adhesif ve hem de abrasif aşınma görülmesine sebep olmuşlardır [50,51]. Ayrıca Şekil 7-a'da 316L'nin maruz kaldığı bu şiddetli aşınma sonucunda işlemsiz numunenin aşınma izinde bulunan mikro çatlaklar ve küçük aşınma kalıntıları da görülebilmektedir.

PLD'nin sahip olduğu proses özellikleri sayesinde bu yöntemle yapılan ince film kaplamaların taban malzemelerin aşınma dirençlerini bir miktar artırdıkları bilimsel literatürde söylenmektedir [27]. Bunun yanı sıra Rajih ve arkadaşları, PLD ile 316L altına yaptıkları HA ince film kaplamaların da aynı şekilde aşınma hacminde neredeyse yarı yarıya düşüşe sebep olduğunu bildirmişlerdir [30]. Şekil 7-b'deki SEM ve 3D profilometre görüntülerinden de görüldüğü üzere çelik pin HA/CuO kaplama üzerinde işlemsiz numuneye göre daha dar bir iz bırakmıştır ve uygulanan süre boyunca kaplamayı kıramamış, sadece kaplama üzerinde bir miktar aşınmaya sebep olmuştur. Burada çelik pin HA/CuO kaplı numunede yaklaşık 110 µm genişliğinde bir iz bırakmıştır ki bu neredeyse işlemsiz numune üzerinde oluşturduğunun 1/3'ü kadardır. Film tabakanın yüksek oranda büyütülmüş görüntüsü (5000x) yine Şekil 7-b'de verilmiştir. Buradan da görüldüğü üzere PLD işlemi sırasında kullanılan

parametrelerin (argon gazı, sıcaklık) de etkisiyle uniform şekle ve boyuta sahip yaklaşık 1-3 μm büyüklüğünde partiküller tüm yüzeyi kaplamıştır. Bu sayede yüzeyde pürüzlülüğü düşük, yoğun ve uniform bir kaplama elde edilmiştir [52]. Tablo 4'te de verildiği üzere özellikle aşınma oranları incelendiğinde HA/CuO kaplı numunenin aşınma oranının ($3,57 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) işlemsiz numuneden ($3,62 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) yaklaşık 10 kat daha az olduğu görülmüştür. Bu farkın sebebinin, kullanılan proses olan PLD ve kaplanan malzeme olan HA ile ilişkilendirilmesinin yanı sıra HA tabaka içerisine dope edilen CuO tabakasının katı yağlayıcı gibi davranmasının da etkili olduğu düşünülmektedir. PLD ile oluşturulan ince, yoğun ve adezyonu yüksek film tabaka, içerisindeki CuO'nun da yardımıyla aşınma oranında büyük bir düşüşe sebep olmuştur.



Şekil 7. Numunelerin aşınma izlerine ait SEM ve 3D profilometre görüntüleri; a) işlemsiz 316L ve b) HA/CuO kaplanmış 316L

4. Sonuç

AISI 316L östenitik paslanmaz malzemenin aşınma ve korozyon özelliklerini iyileştirmek için malzeme yüzeyine PLD ile HA/CuO ince film kaplaması gerçekleştirilen bu çalışmada, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- PLD yöntemiyle 316L taban malzeme üzerinde yüksek adezyona sahip, aynı zamanda ince ve yoğun CuO içerikli HA tabakası başarıyla oluşturulmuştur.
- Potansiyodinamik polarizasyon taraması ile gerçekleştirilen korozyon ölçümleri sonucuna göre CuO kaplı numuneler işlemsizlere göre daha yüksek korozyon direncine sahiptir.
- Artan iyon derişimi korozyon hızını artırmıştır. Yapay vücut sıvısı için yapılan deneylerde daha düşük korozyon direnci elde edilmiştir.
- İşlemsiz numunenin 168 $\text{HV}_{0,1}$ olan sertliği, yapılan kaplama sonrasında 182 $\text{HV}_{0,1}$ 'e çıkmıştır. Sertlik yaklaşık %7,7 oranında artmıştır.
- HA/CuO kaplamanın ortalama sürtünme katsayısı $0,11851 \pm 0,1$ iken işlemsiz numuneninki $0,6547 \pm 0,016$ olarak hesaplanmıştır. Kaplama sonrası sürtünme katsayısı yaklaşık %82 azalmıştır.
- Yapılan kaplamayla aşınma oranı 10 kat düşmüştür ve aşınmaya çok daha dirençli bir yüzey elde edilmiştir.
- PLD ile yapılan HA/CuO kaplamanın daha biyouyumlu, biyoaktif ve antibakteriyel olmasının yanında korozyon dayanımını ve aşınma direncini de önemli ölçüde iyileştirdiği görülmüştür. Bundan sonraki aşamalarda *in vivo* çalışmaların yapılmasının bu yöntem ve kaplamanın biyomalzemelerde kullanımlarının araştırılması açısından yararlı olacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Yazar, yardımlarından dolayı Doç. Dr. Halim KOVACI'ya, Dr. Öğr. Üyesi M. Tolga YURTCAN'a, Arş. Gör. Yusuf Burak BOZKURT'a ve yüksek lisans öğrencisi Savaş KILIÇ'a, Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezine (DAYTAM) ve Yüksek Teknoloji Araştırma Merkezine (YÜTAM) teşekkür etmektedir.

Kaynaklar

- [1] Mina A, Castaño A, Caicedo JC, Caicedo HH, Aguilar Y. Determination of physical properties for β -TCP + chitosan biomaterial obtained on metallic 316L substrates. *Mater Chem Phys*. 2015; 160: 296–307.
- [2] Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE. *Biomaterials Science*. 3rd ed. Oxford, UK: Academic Press, 2013.
- [3] Jung H Do, Jang TS, Wang L, Kim HE, Koh YH, Song J. Novel strategy for mechanically tunable and bioactive metal implants. *Biomaterials*. 2015; 37: 49–61.
- [4] Pecheva E, Pramatarova L, Fingarova D, Hikov T, Dineva I, Karagyozyova Z, et al. Advanced materials for metal implant coatings. *J Optoelectron Adv Mater*. 2009; 11(9): 1323–6.
- [5] Yuan Y, Jin S, Qi X, Chen X, Zhang W, Yang K, et al. Osteogenesis stimulation by copper-containing 316L stainless steel via activation of akt cell signaling pathway and Runx2 upregulation. *J Mater Sci Technol*. 2019; 35(11): 2727–33.
- [6] Chen Q, Thouas G. *Biomaterials: A basic introduction*. Biomaterials: A Basic Introduction. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2014. 1–693 p.
- [7] Katta PPK, Nalliyar R. Corrosion resistance with self-healing behavior and biocompatibility of Ce incorporated niobium oxide coated 316L SS for orthopedic applications. *Surf Coatings Technol*. 2019; 375: 715–26.
- [8] Kondyurina I, Kondyurin A. Foreign body reaction (immune respond) for artificial implants can be avoided. *arXiv*. 2019.
- [9] Silva G, Baldissera MR, De Sousa Trichês E, Cardoso KR. Preparation and characterization of stainless steel 316L/HA biocomposite. *Mater Res*. 2013; 16(2): 304–9.
- [10] Liu F, Wang F, Shimizu T, Igarashi K, Zhao L. Hydroxyapatite formation on oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment. *Ceram Int*. 2006; 32(5): 527–31.
- [11] Garcia-Sanz FJ, Mayor MB, Arias JL, Pou J, León B, Pérez-Amor M. Hydroxyapatite coatings: A comparative study between plasma-spray and pulsed laser deposition techniques. In: *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. Chapman & Hall Ltd, 1997. pp. 861–5.
- [12] Larsson A, Andersson M, Wigren S, Pivodic A, Flynn M, Nannmark U. Soft Tissue Integration of Hydroxyapatite-Coated Abutments for Bone Conduction Implants. *Clin Implant Dent Relat Res*. 2015; 17: e730–5.
- [13] Wang DG, Chen CZ, Yang XX, Ming XC, Zhang WL. Effect of bioglass addition on the properties of HA/BG composite films fabricated by pulsed laser deposition. *Ceram Int*. 2018; 44(12): 14528–33.
- [14] Ke D, Vu AA, Bandyopadhyay A, Bose S. Compositionally graded doped hydroxyapatite coating on titanium using laser and plasma spray deposition for bone implants. *Acta Biomater*. 2019; 84: 414–23.
- [15] Liu X, He D, Zhou Z, Wang G, Wang Z, Guo X. Effect of post-heat treatment on the microstructure of micro-plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Surf Coatings Technol*. 2019; 367: 225–30.
- [16] Rodríguez JP, Ríos S, González M. Modulation of the proliferation and differentiation of human mesenchymal stem cells by copper. *J Cell Biochem*. 2002; 85(1): 92–100.
- [17] Gérard C, Bordeleau LJ, Barralet J, Doillon CJ. The stimulation of angiogenesis and collagen deposition by copper. *Biomaterials*. 2010; 31(5): 824–31.
- [18] Zhang D, Ren L, Zhang Y, Xue N, Yang K, Zhong M. Antibacterial activity against *Porphyromonas gingivalis* and biological characteristics of antibacterial stainless steel. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 2013; 105: 51–7.
- [19] Chai H, Guo L, Wang X, Fu Y, Guan J, Tan L, et al. Antibacterial effect of 317L stainless steel contained copper in prevention of implant-related infection in vitro and in vivo. *J Mater Sci Mater Med*. 2011; 22(11): 2525–35.
- [20] Noyce JO, Michels H, Keevil CW. Potential use of copper surfaces to reduce survival of epidemic methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* in the healthcare environment. *J Hosp Infect*. 2006; 63(3): 289–97.
- [21] Wilks SA, Michels H, Keevil CW. The survival of *Escherichia coli* O157 on a range of metal surfaces. *Int J Food Microbiol*. 2005; 105(3): 445–54.
- [22] Faúndez G, Troncoso M, Navarrete P, Figueroa G. Antimicrobial activity of copper surfaces against suspensions of *Salmonella enterica* and *Campylobacter jejuni*. *BMC Microbiol*. 2004; 4(1): 1–7.
- [23] Mehtar S, Wiid I, Todorov SD. The antimicrobial activity of copper and copper alloys against nosocomial pathogens and *Mycobacterium tuberculosis* isolated from healthcare facilities in the Western Cape: an in-vitro study. *J Hosp Infect*. 2008; 68(1): 45–51.
- [24] Ren L, Wong HM, Yan CH, Yeung KWK, Yang K. Osteogenic ability of Cu-bearing stainless steel. *J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater*. 2015; 103(7): 1433–44.
- [25] Hidalgo-Robatto BM, López-Álvarez M, Azevedo AS, Dorado J, Serra J, Azevedo NF, et al. Pulsed laser deposition of copper and zinc doped hydroxyapatite coatings for biomedical applications. *Surf Coatings Technol*. 2018; 333: 168–77.
- [26] Duta L, Popescu A. Current Status on Pulsed Laser Deposition of Coatings from Animal-Origin Calcium Phosphate Sources. *Coatings*. 2019; 9(5): 335.
- [27] Voevodin AA, Zabinski JS, Jones JG. Pulsed Laser Deposition of Tribological Coatings. In: Eason R, editor. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006. pp. 585–609.
- [28] Ekmekçi S, Yurtcan MT. Darbeli Lazer Biriktirme (PLD) ile Ti-6Al-4V Üzerine Hidroksiapatitin (HAp) İnce Filmlerinin Hazırlanması. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilim Derg*. 2020; 9(1): 598–605.
- [29] Kokubo T, Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*. 2006; 27(15):

- 2907–15.
- [30] Wahid Rajih A, Mohammed Dawood N, Sami Rasheed F, Sami Rasheed F. Wear resistance of pulsed laser deposition of hydroxyapatite on Stainless Steel 316L. *Adv Nat Appl Sci*. 1998; 11(14): 28–38.
- [31] Sridhar TM, Kamachi Mudali U, Subbaiyan M. Preparation and characterisation of electrophoretically deposited hydroxyapatite coatings on type 316L stainless steel. *Corros Sci*. 2003; 45(2): 237–52.
- [32] Thanh DTM, Nam PT, Phuong NT, Que LX, Anh N Van, Hoang T, et al. Controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel. *Mater Sci Eng C*. 2013; 33(4): 2037–45.
- [33] Zhu D, Wang L, Yu W, Xie H. Intriguingly high thermal conductivity increment for CuO nanowires contained nanofluids with low viscosity. *Sci Rep*. 2018; 8(1): 1–12.
- [34] Mevada Bina Sengupta Research Scholar Associate Professor C. Effect of Temperature and Precursor Concentration on Morphology of Copper Oxide Synthesized on Glass Substrates Via Hydrothermal Method. Vol. 3, *IJSTE-International Journal of Science Technology & Engineering* |. 2017 May.
- [35] Ruiz-Aguilar C, Olivares-Pinto U, Aguilar-Reyes EA, López-Juárez R, Alfonso I. Characterization of β -tricalcium phosphate powders synthesized by sol-gel and mechanosynthesis. *Bol la Soc Esp Ceram y Vidr*. 2018; 57(5): 213–20.
- [36] Topsakal A, Ekren N, Kilic O, Oktar FN, Mahirogullari M, Ozkan O, et al. Synthesis and characterization of antibacterial drug loaded β -tricalcium phosphate powders for bone engineering applications. *J Mater Sci Mater Med*. 2020; 31(2): 1–17.
- [37] Surmeneva MA, Surmenev RA. Microstructure characterization and corrosion behaviour of a nano-hydroxyapatite coating deposited on AZ31 magnesium alloy using radio frequency magnetron sputtering. *Vacuum*. 2015; 117: 60–2.
- [38] Liu YD, Sun J, Pei ZL, Li W, Liu JH, Gong J, et al. Oxidation and hot corrosion behavior of NiCrAlYSi+NiAl/cBN abrasive coating. *Corros Sci*. 2020; 167.
- [39] Mengesha GA, Chu JP, Lou B-S, Lee J-W. Corrosion performance of plasma electrolytic oxidation grown oxide coating on pure aluminum: effect of borax concentration. *J Mater Res Technol*. 2020; 9(4): 8766–79.
- [40] Hu P, Song R, Li X jing, Deng J, Chen Z yu, Li Q wei, et al. Influence of concentrations of chloride ions on electrochemical corrosion behavior of titanium-zirconium-molybdenum alloy. *J Alloys Compd*. 2017; 708: 367–72.
- [41] Liang M jie, Wu C, Ma Y, Wang J, Dong M, Dong B, et al. Influences of aggressive ions in human plasma on the corrosion behavior of AZ80 magnesium alloy. *Mater Sci Eng C*. 2021; 119: 111521.
- [42] Huang Y, Yang S, Gu J, Xiong Q, Duan C, Meng X, et al. Microstructure and wear properties of selective laser melting 316L. *Mater Chem Phys*. 2020; 254: 123487.
- [43] Upadhyay RK, Kumar A. Scratch and wear resistance of additive manufactured 316L stainless steel sample fabricated by laser powder bed fusion technique. *Wear*. 2020; 458–459: 203437.
- [44] Kovacı H. Comparison of the microstructural, mechanical and wear properties of plasma oxidized Cp-Ti prepared by laser powder bed fusion additive manufacturing and forging processes. *Surf Coatings Technol*. 2019; 374: 987–96.
- [45] Czupryk W, Grzeszczak A, Pisarek M. Study of CuO admixtures as antiwear additive in Machine Grease – 2. *Tribol - Mater Surfaces Interfaces*. 2014; 8(3): 154–8.
- [46] Jatti VS, Singh TP. Copper oxide nano-particles as friction-reduction and anti-wear additives in lubricating oil †. *J Mech Sci Technol*. 2015; 29(2): 793–8.
- [47] Kovacı H, Akaltun Y, Yetim AF, Uzun Y, Çelik A. Investigation of the usage possibility of CuO and CuS thin films produced by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) as solid lubricant. *Surf Coatings Technol*. 2018; 344: 522–7.
- [48] Peruzzo M, Serafini FL, Ordoñez MFC, Souza RM, Farias MCM. Reciprocating sliding wear of the sintered 316L stainless steel with boron additions. *Wear*. 2019; 422–423: 108–18.
- [49] Kazerooni NA, Bahrololoom ME, Shariat MH, Mahzoon F, Jozaghi T. Effect of ringer’s solution on wear and friction of stainless steel 316L after plasma electrolytic nitrocarburising at low voltages. *J Mater Sci Technol*. 2011; 27(10): 906–12.
- [50] Farias MCM, Souza RM, Sinatora A, Tanaka DK. The influence of applied load, sliding velocity and martensitic transformation on the unlubricated sliding wear of austenitic stainless steels. *Wear*. 2007; 263(1-6 SPEC. ISS.): 773–81.
- [51] Li G jiang, Peng Q, Li C, Wang Y, Gao J, Chen S yuan, et al. Effect of DC plasma nitriding temperature on microstructure and dry-sliding wear properties of 316L stainless steel. *Surf Coatings Technol*. 2008; 202(12): 2749–54.
- [52] Zeng H, Lacefield WR, Mirov S. Structural and morphological study of pulsed laser deposited calcium phosphate bioceramic coatings: Influence of deposition conditions, laser parameters, and target properties. *J Biomed Mater Res*. 2000; 50(2): 248–58.