

Hidroksiapatit Biyoseramiklerin Elektrokimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretimi

Erhan ÖZKAN^{1*}

¹Dikkan Ar-Ge Merkezi, İzmir

¹<https://orcid.org/0000-0002-3849-6713>

*Sorumlu yazar: erhanozkan81@icloud.com

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 19.01.2023

Kabul tarihi: 17.07.2023

Online Yayınlanma: 20.12.2023

Anahtar Kelimeler:

Biyomalzeme
Hidroksiapatit
Elektrokimyasal çöktürme
İmplant
Biyouyumluluk

ÖZ

Kalsiyum fosfat bazlı seramik grubunda yer alan Hidroksiapatit (HAP) doğal biyouyumluluğu nedeniyle biyomedikal uygulamalarda kemik ikamesi olarak ilgi çeken bir malzemedir ancak zayıf mekanik özelliği sebebiyle yük taşıyan iskelet sisteminde tek başına kullanılamamaktadır. Bu sebeple metalik implant malzemelerin üzerinde biyouyumluluğu arttırmaya yönelik kaplama malzemesi olarak tercih edilmektedir. Literatürde yaygın olarak titanyum bazlı implant malzemeler üzerinde gerçekleştirilen HAP kaplamalara ait çalışmalar yer almaktadır. Nispeten düşük maliyetli, mekanik ve korozyon direnci yüksek, üretimi yaygın olan 316L paslanmaz çelik malzeme yüzeylerinin elektrokimyasal yöntemle HAP kaplanmasına ilişkin yayınların sınırlı olması bu çalışmayı başlatan motivasyon olmuştur. Bu çalışmada, literatürde ilk kez farklı parametrelerde 316L üzerine sentezlenen HAP kaplamaların karakterizasyonu ile korozyon ve aşınma davranışlarının detayları okuyucular ile paylaşılmıştır. Elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile 25, 37, 50, 60 ve 70 °C sıcaklıklardaki elektrolitlerde 316L paslanmaz çelik yüzeyleri HAP ile kaplanmıştır. HAP kaplamaların karakterizasyonunda; enerji dağılımlı X-ışını mikroanalizi (EDS), X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve görüntü analizörlü optik mikroskop kullanılmıştır. Korozyon deneyleri 37 °C'de Laktatlı Ringer Solüsyonu'nda potansiyostat /galvanostat ile gerçekleştirilmiştir. Aşınma ve sürtünme testleri çok istasyonlu test makinesinde 10 mN yük ve 0,5 Hz frekansta yapılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde 50 °C'de sentezlenen kaplamaların en iyi HAP yapısına sahip olmasının yanında en iyi korozyon ve kabul edilebilir seviyede aşınma değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Production of Hydroxyapatite Bioceramics by Using Electrochemical Deposition Technique

Research Article

Article History:

Received: 19.01.2023

Accepted: 17.07.2023

Published online: 20.12.2023

Keywords:

Biomaterial
Hydroxyapatite
Electrochemical precipitation
Implant
Biocompatibility

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAP), which is in the calcium phosphate-based ceramic group, is an attractive material as a bone substitute in biomedical applications due to its natural biocompatibility, but due to its weak mechanical properties, it cannot be used alone in the load-bearing skeletal system. For this reason, it is preferred as a coating material to increase the biocompatibility on metallic implant materials. There are studies in the literature on HAP coatings, which are commonly performed on titanium-based implant materials. The limited number of publications on HAP coating of 316L stainless steel surfaces, which are widely produced, with relatively low cost, high mechanical and corrosion resistance, and electrochemical method has been the motivation that started this article. In this study, for the first time in the literature, the characterization of HAP coatings synthesized on 316L with different parameters and the details of their corrosion and wear behaviour were shared with the readers. 316L stainless steel surfaces were coated with HAP in electrolytes at 25, 37, 50, 60

and 70 °C by using electrochemical deposition method. In the characterization of HAP coatings, energy dispersive X-ray microanalysis (EDS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and optical microscope with image analyser were used. Corrosion tests were carried out with potentiostat/galvanostat in Lactated Ringer's Solution at 37 °C. Wear and friction tests were performed on a multi-station testing machine with a load of 10 mN and a frequency of 0.5 Hz. As a result of the studies carried out, it was determined that the coatings synthesized at 50 °C had the best HAP structure as well as the best corrosion and acceptable level of wear values.

To Cite: Özkan E. Hidroksiapatit Biyoseramiklerin Elektrokimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretimi. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(Ek Sayı): 245-262.

Giriş

Biyomalzemeler; insan vücudunda yer alan canlı dokuların görevlerini birebir yerine getirebilmek veya bu canlı dokulara işlevlerinde destek olabilmek için geliştirilen malzemelere verilen genel bir tanımlama olmasının yanında son yıllarda büyük ilerlemelerin kaydedildiği bilim dallarından birisi haline gelmiştir (Navarro ve Aleixandre, 2021). Bu malzemeler vücut akışkanları ile periyodik ya da sürekli olarak temas halindedirler ancak bu tanımlama cerrahi ve dişçilik alanlarında kullanılan implantları içermemesi nedeniyle sınırlı kalmıştır (Caroline ve arkadaşları, 2021). Cerrahi ve dişçilik alanlarında kullanılan implantlar ise vücut sıvısı ile temas halinde olmasına rağmen, vücut dokusunun yerini almamakta ya da dokunun işlevini geliştirememektedir (Özkan, 2006).

İmplantlarda kullanılan sentetik biyomalzemelerin büyük bir çoğunluğu mühendislerin ya da bilim insanlarının kullandıkları malzemeler ile birebir ilişkilidir (Lu ve arkadaşları, 2020). Genel olarak bu malzemeler: metaller, polimerler, seramikler ve kompozitler olarak sınıflandırılır. Tablo 1’de implant malzemelerin uygulama alanları verilmektedir (Brokesh ve Akhilesh 2020; Julien ve ark., 2021).

Tablo 1. İmplant malzemelerin kullanım alanlarına örnekler

Uygulama Alanı	Malzeme Türü
Eklemler	Titanyum ve alaşımları
Kemik ve eklem protezleri	Paslanmaz çelik, Cr-Co alaşımları
Kemik dolgu maddesi	Polimetal metakrilat (PMMA)
Kemik tedavisinde	Hidroksiapatit
Sentetik tendon	Teflon (Tetra flor etilen)
Diş implantları	Titanyum, alümina, kalsiyum fosfat
Diş onarımında	Altın alaşımları
Yapay kalp	Poliüretan
Kalp kapakçıkları	Karbon
Damar protezleri	Teflon, poliüretan
Kontakt lens	Hidrojel
İç kulak kanalları	Platin elektrotlar

Biyomalzemelere ilişkin en dikkat çeken özellik biyouyumluluktur (Su ve arkadaşları, 2021). Biyomalzemeler kendi çevresinde bulunan dokulardaki normal değişimlere engel olmamakla birlikte dokuda pıhtı, iltihaplanma gibi istenmeyen tepkiler de oluşturmeyen özellikteki malzemelerdir.

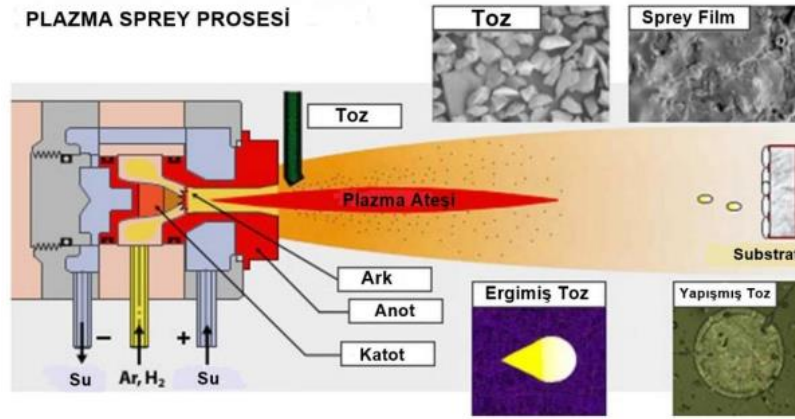
Biyoseramikler yüksek biyouyumluluğu ile bu amaca hizmet edecek şekilde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Davis, 2003).

Biyoseramiklerden birisi olan ve klinik çalışmalarda çok sık kullanılan Hidroksiapatit [HAP; kimyasal formülü $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] kalsiyum fosfat esaslı bir seramiktir ve kemik dokusunun inorganik yapısını oluşturmaktadır (Fiume ve ark., 2021). Hidroksiapatit sahip olduğu biyouyumluluk sayesinde kırık ve çatlak kemiklere ait onarımlarda, çeşitli protezlerin yapımında yapay kemik olarak ve metalik biyomalzeme kaplama çalışmalarında kullanılmaktadır (Hench ve Wilson, 1993 ile Pasinli, 2004).

HAP zayıf mekanik özellikleri nedeni ile implant imalatında doğrudan kullanılamaz ancak biyouyumu, biyoaktifliği ve üzerinde kemik dokusu oluşumuna uyarıcı etkisi (oseintegrasyon) nedeniyle kaplama filmi olarak ilgi noktası olmayı sürdürmektedir.

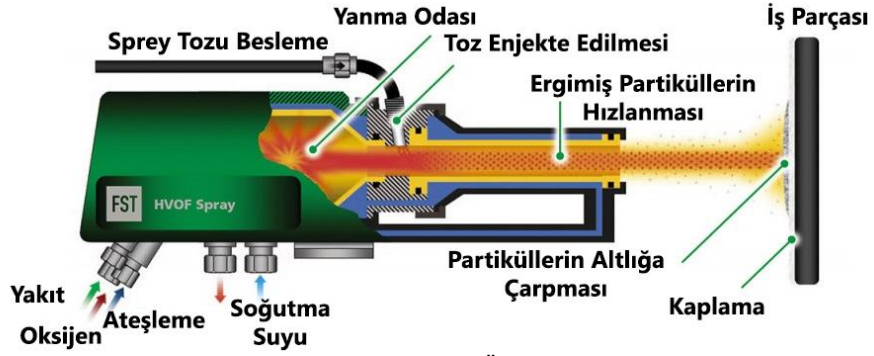
İmplantların HAP ile kaplanmasında; plazma püskürtme, yüksek hız oksijen yakıt prosesi, lazer çöktürme, iyon ışını saçılımı, sol-jel, elektroforetik, elektrokimyasal çöktürme, biyomimetik çöktürme vs. gibi yöntemler kullanılmaktadır (LeGeros, 1991).

Plazma püskürtme (farklı kaynaklarda plazma sprey olarak da anılmaktadır) ile özellikle Ti implant yüzeylerinin HAP ile kaplanması uzun zamandır ticari olarak uygulanmaktadır ancak plazma püskürtme tekniğine bağlı olarak, kararlı ve kristalli HAP tabakasının gözenekli ve amorf yapıları diğer CaP yapıları ile birlikte bulunması ve yüzeye kuvvetli yapışmaması uygulamada karşılaşılan en önemli sorun olmaya devam etmektedir (Sridhar, 2001). Şekil 1’de plazma püskürtme yönteminin çalışma prensibi verilmiştir.



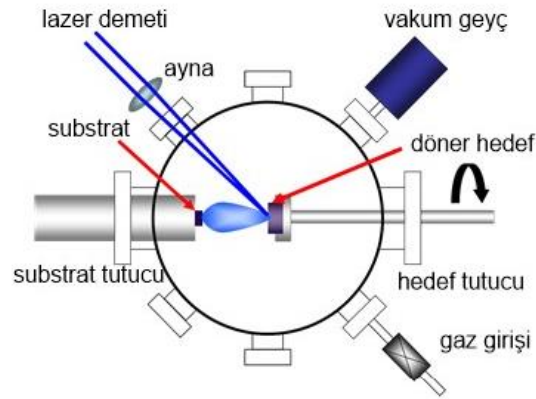
Şekil 1. Plazma püskürtme (sprey) işlemi (Bozkurt ve arkadaşları, 2017)

Yüksek hız oksijen yakıt prosesi (HVOF); yüksek kaliteli metal, karbür ve çeşitli spesifik kaplamaları üretmede geliştirilmiştir. HVOF temel olarak alevli toz püskürtme prosesine benzemektedir fakat bu teknikte tozlar aşırı derecede yüksek hızlarda püskürtülmektedir. Yüksek sıcaklık uygulaması bu prosesin büyük dezavantajıdır. Şekil 2’de bu yöntem şematik olarak verilmiştir.



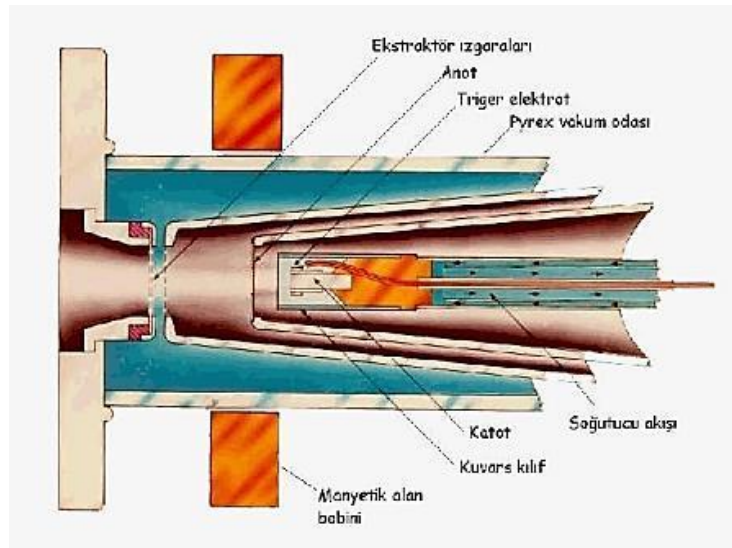
Şekil 2. Yüksek hız oksijen yakıt prosesi (Sakarya Üniversitesi, Teslab, Plazma Sprey, 2023)

Lazer çöktürme, pahalı ancak oda sıcaklığında çok çeşitli malzemeler üzerinde çöktürmede etkili bir tekniktir (Şekil 3).



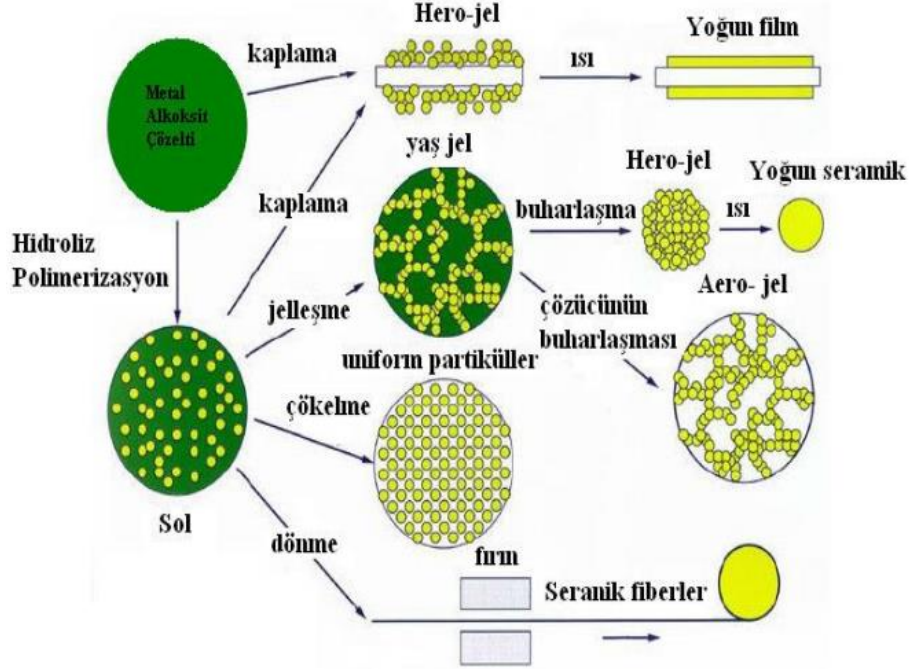
Şekil 3. Lazer çöktürme işlemi (Beşergil, 2023)

İyon ışını saçılımı tekniğinde, yüksek enerjili iyon kaynağı metal ya da dielektrik oksit hedef malzemesini yüksek hızlı iyonlarla bombardıman etmek amacıyla kullanılmaktadır. Hedef metalden fiziksel olarak koparılan ya da saçılan elektronlar kaplama altlık malzemesinin üzerine çökerek ince film tabakası elde edilir (Şekil 4).



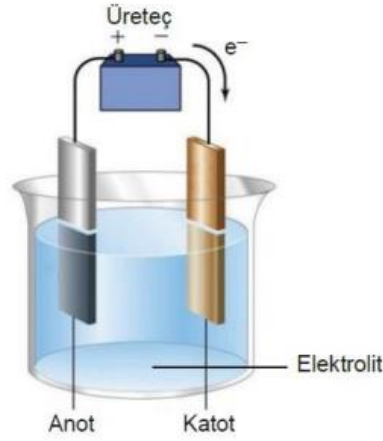
Şekil 4. İyon ışını saçılımı işlemi (Akkurt, 2023)

Sol-jel, seramik ve cam malzeme üretiminde kullanılan çok yönlü bir solüsyon prosesidir. Genel olarak sol-jel prosesi “sol” sıvı sisteminden (çoğunlukla heterojen) jel fazına geçişi içermektedir. Çeşitli formlardaki seramik veya cam malzemeleri sol-jel prosesi ile üretmek mümkündür (Şekil 5).



Şekil 5. Sol-jel üretim şeması (Nanoteknoloji, 2023)

Yeterli miktarda elektrik akımının elektrolitten geçmesi sonucunda, katyonlar katı halde kaplama oluştururlar. Bu proses elektrokimyasal çöktürme olarak adlandırılır. Elektrokimyasal çöktürme başlangıçta elektrik akımı iletebilen bir altlık üzerine yine elektrik akımını iletebilen metal ya da alaşımların yoğun ve altlığa sıkı tutunmuş bir şekilde kaplanabildiği ekonomik ve etkili bir yüzey modifikasyon tekniği olarak ele alınmış ancak teknolojinin gelişmesi ile metal veya alaşımların performansı bazı uygulamalarda yeterli olamamıştır. Bu durumu geliştirmek adına metal veya alaşımların dayanımını daha üst seviyelere ulaştırmak için seramik parçacıklarla takviye edilmesi ile elektrokimyasal çöktürme tekniği kompozit kaplamaların üretilebilmesinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Sistem, basit bir elektroliz devresinde yer alan; anot, katot, elektrolit ve güç ünitesi (üreteç) mantığında çalışmaktadır (Şekil 6). Günümüzde bu yöntem geleneksel olarak kaplamaların çöktürülmesinin yanında metalik ve yarı iletken nano tellerin üretiminde de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır



Şekil 6. Elektrokimyasal çöktürme yöntemi (Beşergil, 2023)

Mevcut üretim yöntemleri ve bu yöntemlerin dezavantajları Tablo 2’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Bu verilere göre yüksek sıcaklık prosesleri dezavantajlı görünürken zayıf mekanik özellikleri de bertaraf etmektedir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen elektrokimyasal kaplamaların zayıf mekanik özelliklerinin artan elektrolit sıcaklığına bağlı olarak artış gösterdiği literatür araştırmalarında tespit edilmiştir (Özkan, 2006).

Tablo 2. Mevcut kaplama yöntemleri ve bu yöntemlerin dezavantajları (Özkan, 2006)

Mevcut Kaplama Yöntemleri	Dezavantajları
Plazma Püskürtme	Heterojen yapı Zayıf adezyon Mikroyapı kontrolünün zorluğu Yüksek sıcaklık uygulaması
Lazer Çöktürme	Çatlak oluşumu Birleşik karbonat yapısı OH yetersizliği Arayüzey gerilmesi Yüksek sıcaklık uygulaması
Yüksek Hız Oksijen Yakıt (HVOF)	OH yetersizliği Zayıf adezyon Delaminasyon Yüksek sıcaklık uygulaması
Sol-Jel	Değişken kompozisyon Kırılma hasarı Delaminasyon Bakteriyel enfeksiyon
Elektrokimyasal Çöktürme	Düşük adezyon HAP empüriteleri Zayıf mekanik özellikler Kinetiği hakkında yetersiz bilgi Parametre çeşitliliği

Titanyum ve alaşımları, korozyona karşı dirençli ve vücut dokuları tarafından kolaylıkla kabul edilebilen malzemeler sınıfındadır. Üstün biyouyumluluk ve yüksek korozyon direnci göstermeleri sebebiyle tıp ve dişçilik gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmıştır. Bu yaygın kullanım sebebiyle literatürde elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile HAP kaplamaların neredeyse tamamı

Ti6Al4V malzeme sınıfında gerçekleştirilmiştir. Bu malzemelerin korozyon dirençleri ne kadar yüksek olursa olsun insan vücudunun ılık tuzlu ortamında korozyona uğrarlar (Davis, 2003).

Altın dışındaki tüm elementler, Gibbs serbest enerjilerini azaltmak için çözeltiler içerisinde, basit ve karmaşık iyonlar şeklinde çözünürler ve korozyon ürünleri olarak ayrışırlar. Kendilerine özgü üstün dayanımları, toklukları, işlenebilirlikleri ve düşük korozyon hızlarından dolayı cerrahi alaşımlar, ortopedik ve diş protezlerinin yapımında kullanılırlar (Özkan, 2006). Metalik protezler korozyona uğrarken protezlerin yapıldığı özel cerrahi alaşımlardan bazı elementler ve bunların bileşikler yerel dokulara geçerler ve büyük bir olasılıkla vücudun diğer kısımlarına dolaşım yolu ile taşınırlar. Bunlar; demir, krom, nikel, kobalt, molibden, titanyum, alüminyum ve vanadyumdur. Bu elementlerin çoğu cerrahi 316L paslanmaz çelik malzemenin ana alaşım elemanlarıdır. Günümüzde halen kullanılmakta olan klasik implantların çoğu tipik 316L paslanmaz çelik malzemeden yapılmaktadır. Protezlerin imalinde kullanılan paslanmaz çeliklerden; ortopedik vida, ortopedik plaka ve ameliyat araç gereçlerinde yararlanılmaktadır. Ancak Ti6Al4V'ye göre daha düşük olan biyouyumlulukları sebebiyle HAP kaplamalar üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda 316L malzemeler çok tercih edilmemektedir. Ti6Al4V'ye alternatif olarak sunulan 316L malzemelerle gerçekleştirilen çalışmalarda ise çoğunlukla sol-jel gibi ucuz ancak uzun ve zahmetli, HVOF gibi yatırım maliyeti yüksek ve yapı kontrolü zor yöntemler tercih edilmiştir (Chen, 2022). Elektrokimyasal çöktürme yönteminin genellikle düşük sıcaklıklarda yetersiz olduğu kanısı sebebiyle bu yöntemle gerçekleştirilen HAP kaplama çalışmaları sınırlı sayıda kalmıştır. Li (2020), gerçekleştirdiği çalışmada elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile HAP sentezlenmesinin diğer yöntemler ile karşılaştırmasını yapmış ancak bu yöntemin avantajlarını net bir şekilde 316L paslanmaz çelikler için sunamamıştır. Bu sebeple 70'li yılların ortalarından itibaren HAP ile ilgili çalışmalar sadece doğrudan kullanım üzerine gerçekleştirilmiştir.

70'li yılların ortalarında üç grup: Jacho ve arkadaşları ABD'de, deGroot, Denissen ve arkadaşları Avrupa'da, Aoki ve arkadaşları Japonya'da eşzamanlı ancak birbirlerinden bağımsız olarak HAP'ın kemik tedavisinde, kemikte büyümesinde ve kemik hücresi ile yer değişiminde bir biyomalzeme olarak kullanımının gelişmesi ve ticarileşmesi amacıyla çalışmalar yapmışlar ve bu çalışmalardan HAP'ın zayıf mekanik özellikleri nedeni ile implant uygulamalarında doğrudan kullanımın sınırlı olduğu sonucunu çıkartarak genel olarak metalik implantları kaplama malzemesi olarak kullanılabileceği sonucuna varmışlardır ancak vücudun mekanik etkilere maruz kalmayan bölgelerinde HAP implantlar kullanılabilir. Şekil 7'de farklı türde yapay HAP gözler gösterilmektedir (Jordan ve ark., 1998; Daculsi ve ark., 1991; Rössler ve ark., 2002., Chen ve ark., 2022).



Şekil 7. Çeşitli HAP göz implantları (Chen ve ark., 2022)

Bu çalışmada yüksek biyouyumluluk ve farklı yöntemlerle üretilebilme avantajına sahip olan HAP kaplamaların; düşük yatırım maliyeti, hızlı üretim ve parametrelere göre özelliklerinin kontrol edilebileceği bir yöntem olan elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile sentezi, karakterizasyonu, korozyon ve aşınma davranışları hakkında detaylı bir çalışma okuyucular ile paylaşılmıştır. HAP kristal yapılı ve 1100 °C gibi yüksek erime sıcaklığına sahip olmanın yanı sıra düşük aşınma ve korozyon direnci sebebiyle yaygın bir kullanım alanında kendisine yer edinememiştir. Bu çalışmayı başlatan motivasyon; elektrokimyasal çöktürme işlem parametreleri ile üretilen HAP kaplamaların yüzeyindeki korozyon ve aşınma direncini arttırmak ve homojen bir kaplama elde etmektir. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan implant malzeme olan 316L paslanmaz çelik yüzeylerinde sırasıyla; 25 °C oda sıcaklığı, 37 °C ideal vücut sıcaklığı ile 50, 60 ve 70 °C sıcaklıklardaki elektrolitlerde elde edilen kaplamaların karakterizasyonları gerçekleştirilmiş olup aşınma ve korozyon davranışları hakkında detaylı bilgiler okuyuculara sunulmuştur. Tüm sonuçların detaylı olarak irdelenmesi neticesinde 50 °C sıcaklık seviyesinin optimum HAP üretimi için kritik bir sıcaklık olduğu tespit edilmiş ve bu sıcaklıkta sentezlenen kaplamaların korozyon ve aşınma değerlerinin de diğer kaplamalara eşdeğer özellikler sergilediği gözlenmiştir.

Materyal ve Metot

HAP kaplamalar, elektrokimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak Ø 20 mm 316 L paslanmaz çelik altlık malzeme yüzeyinde sentezlenmiştir. Kaplama işlemleri Gamry PC 750-4 Potansiyaostat/Galvanostat ile gerçekleştirilmiştir. Altlık malzemeler; yüzeylerindeki kir, pas, yağ gibi sentezlenmeyi olumsuz etkileyecek tabakaların temizlenmesi amacıyla kalından inceye doğru 220, 400, 600, 800, 1000, 1200 SiC zımpara kağıtları ile zımparalanmış daha sonra 1 µ elmas pasta kullanarak ayna yüzeyinde çiziksiz olacak şekilde parlatılmış daha sonra ultrasonik ortamda aseton ile 15 dakika temizlendikten sonra distile su ile yıkanmıştır. Şekil 8'de kaplamaların üretildiği elektrokimyasal hücre verilmiştir.



Şekil 8. Kaplamaların üretildiği elektrokimyasal hücre

Altlık malzemeler, sadece kaplama yapılacak yüzey açıkta kalacak şekilde soğuk kalıp akrilik reçineye alınarak elektrokimyasal çöktürme hücresi içerisine yerleştirilmiştir. 3 elektrot sistemi kaplama hücresi olarak kullanılmıştır. Doymuş kalomel elektrot (SCE) referans elektrot, grafit çubuk yardımcı elektrot ve 316 L paslanmaz çelik numuneler ise çalışma elektrodu olarak devreye alınmıştır. Kaplama aşamasında açık devre potansiyelinden başlayarak -3,0 V'a kadar katodik polarizasyon gerçekleştirilmiştir. SCE elektroduna karşı 25, 37, 50, 60 ve 70 °C olacak şekilde farklı sıcaklıklarda -0,5 mV/s hızında kaplamalar potansiyodinamik olarak üretilmiştir. Bu aşamada filmin kimyasal bileşimini oluşturacak stokiyo metrisine karşılık gelen Ca/P molar oranı 1.67 olan test solüsyonu hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenen kaplamaların kristal yapı karakterizasyonu ve içerdiği fazların tespiti Rigaku D/Max-2200/PC model X-ışınları difraktometresi, Cu-K α (dalga boyu, $\lambda=0.15418$ nm, 40 kV voltaj ve 20 mA akımda) radyasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

HAP olduğu tespit edilen kaplamaların; yüzey morfolojileri, partiküllerin yapısı ve dağılımı, yüksek büyütmelelerdeki homojenlikleri JEOL JJM 6060 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gözlemlenmiştir.

Kaplama yüzeylerinin X-ışınları ile noktasal ve bölgesel elementel analizleri 500D Digital Processing IXRF EDS Spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

Kaplama kalınlıkları Nikon ECLIPSE ME600D mikroskobu ile tespit edilmiş, ölçümlerinde ise yazılımla desteklenen görüntü analiz programı Lucia kullanılmıştır.

Sentezlenen HAP kaplamaların korozyon deneyleri GAMRY PC4/750 potansiyostat/galvanostat ile gerçekleştirilmiştir. HAP kaplı 316 L paslanmaz çelik numuneler testten önce saf su içerisinde

ultrasonik olarak 15 dakika temizlenmiştir. 3 elektrot sistemi korozyon hücresi olarak kullanılmıştır. Doymuş kalomel elektrot referans elektrot, grafit çubuk yardımcı elektrot ve HAP kaplı 316 L paslanmaz çelik ise çalışma elektrodu olarak seçilmiştir. Tüm deneyler vücut ortamını simüle etmesi amacıyla Laktatlı Ringer Solüsyonu'nda ve 37 °C sıcaklıkta yapılmıştır.

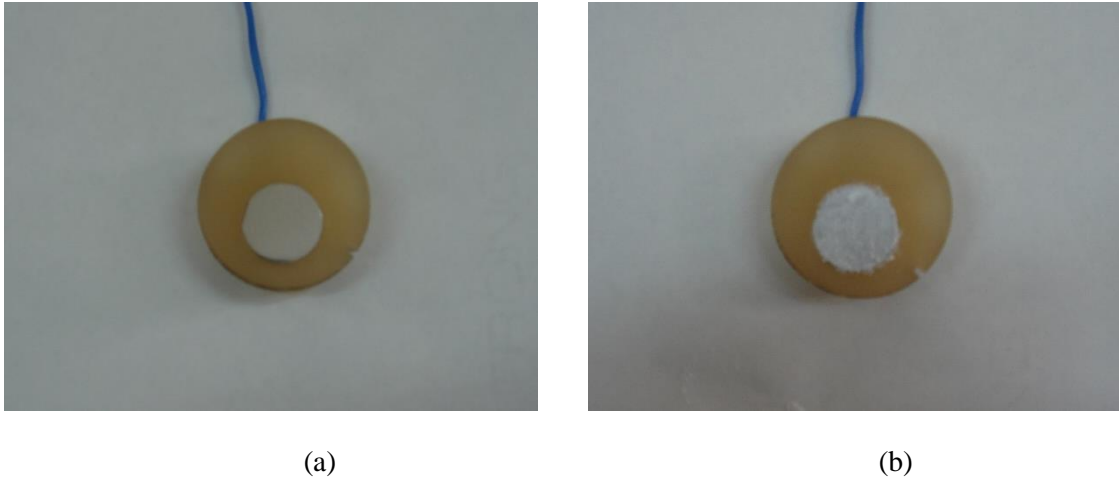
HAP kaplamaların aşınma ve sürtünme özellikleri PLINT&PARTNERS Model TE 88 Çok İstasyonlu Sürtünme-Aşınma Test Makinesi'nde 10 mN yük ve 0,5 Hz frekansında pin on plate modunda gerçekleştirilmiştir.

Kaplamaların poroziteleri elektrokimyasal olarak ölçülmüştür. Denklem 1'de bu ölçüm formülasyonu yer almaktadır (Oberlaender, 1992). Bu denklemde F kaplama yüzeyindeki porozite yüzdesini, $R_{p,m}$ altlık malzemesinin polarizasyon direncini, R_p kaplamanın polarizasyon direncini, ΔE_{cor} altlık malzemesi ve kaplama arasındaki korozyon potansiyeli farkını, β_a altlık malzemesi anodik Tafel eğimini ifade etmektedir.

$$F = \frac{R_{p,m}}{R_p} \log\left(\frac{-|\Delta E_{cor}|}{\beta_a}\right) \quad (1)$$

Bulgular ve Tartışma

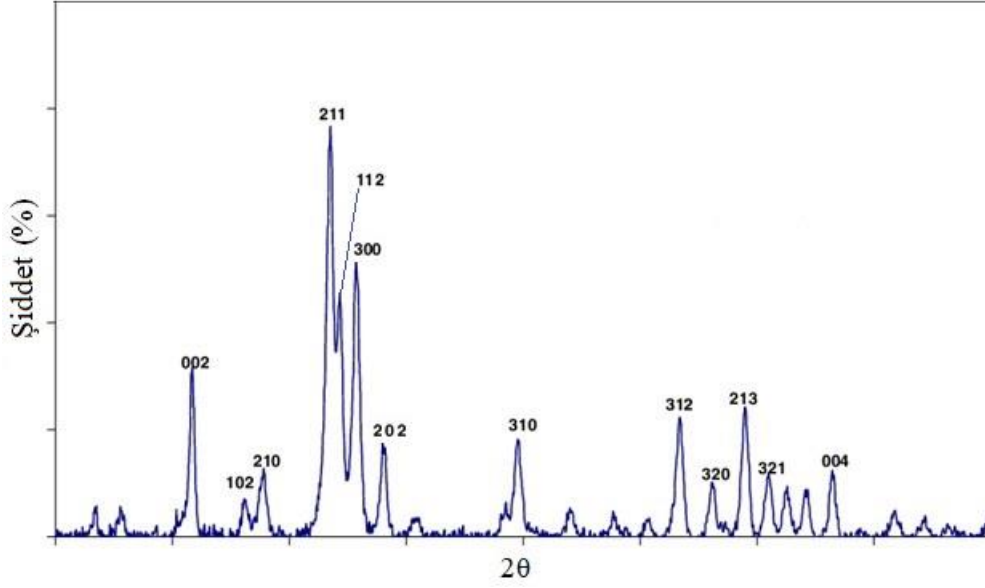
Oda sıcaklığından başlayarak artan sıcaklıklarda elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile paslanmaz çelik yüzeyinde beyaz ve homojen bir çöküntü tabakası meydana gelmiştir. Şekil 9'da kaplamadan önceki paslanmaz çeliğin yüzeyi (a) ve elektrokimyasal çöktürme prosesinden sonra altlık malzeme yüzeyinde sentezlenmiş kaplamalar (b) yer almaktadır.



Şekil 9. (a) 316L paslanmaz çeliği (b) Yüzeyi kaplanmış paslanmaz çelik

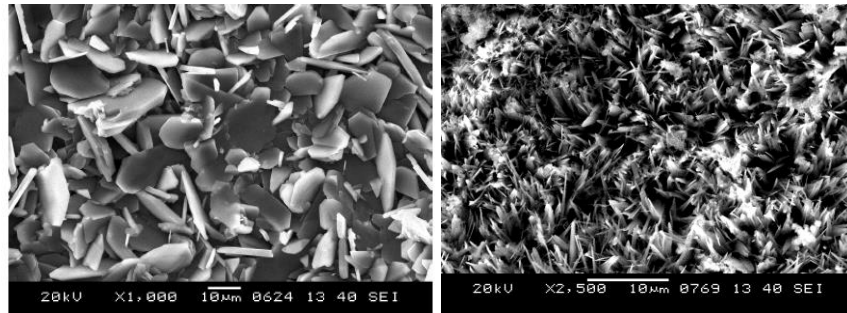
Paslanmaz çelik yüzeyine çöktürülen kaplamaların HAP yapısına sahip olup olmadığını tanımlamak için gerçekleştirilen XRD analizi neticesinde patern elde edilmiş ve piklerin tanımlanması gerçekleştirilmiştir. XRD sonuçlarına 25 °C ve 37 °C'de üretilen kaplamalarda HAP pikleri elde edilememiş, 50 °C'den itibaren HAP pikleri gözlenmiş, en temiz ve pürüzsüz piklerin 50 °C'de

gerçekleştirilen sentezlere ait olduğu tespit edilmiştir. XRD analizi sonucunda üretilen HAP'ın faz safsızlığı %99,05 ($\pm 0,5$), $a = 9,4263 (\pm 0,04)$ (9,4420 nm (Puajindanetr 1993)) ve $c = 6,8944 (\pm 0,04)$ nm (6,8800 nm (Puajindanetr 1993)) örgü parametreleri belirlenmiştir. Kaydedilen örgü parametre değerleri ile elde edilen XRD modelleri literatürde bulunan tipik HAP karakterizasyonları ile birebir uygun olduğu görülmüştür (Kweh ve ark.,1999., Turkoz ve ark., 2013) (Puajindanetr 1993, Smičiklas ve ark., 2005). Şekil 10, 50 °C'de elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile paslanmaz çelik üzerinde sentezlenmiş HAP kaplamanın XRD paternini göstermektedir.



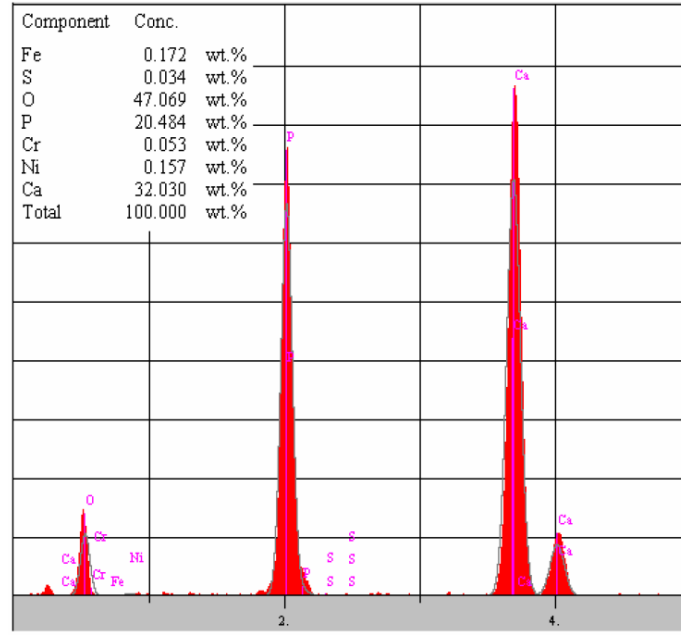
Şekil 10. Üretilen HAP kaplamanın XRD paterni (50 °C)

Şekil 11'deki SEM görüntülerinden de belli olduğu gibi kaplamada açık gözenekler ve gözenekler arası bağlantılar görülmektedir. HAP'ın yapısının morfolojik olarak çok pürüzlü ve gözenekli olması kemik üreten hücrelerin tercihi olarak buraları kullanması açısından oldukça önemlidir. Elektrokimyasal çökelti yüzeyinin bu şekilde morfoloji sunması kemik üreten hücrelerin oluşmasında nükleasyonların birikmesini olumlu yönde etkileyecektir. Mikroyapı tam olarak homojen bir yapı sergilememektedir. Kaplama mikroyapısının homojen olmaması kemik ile osteointegrasyonu kolaylaştırmanın yanında 316L'nin biyoyumunu artırıcı bir etki oluşturacaktır (Li, 2020).



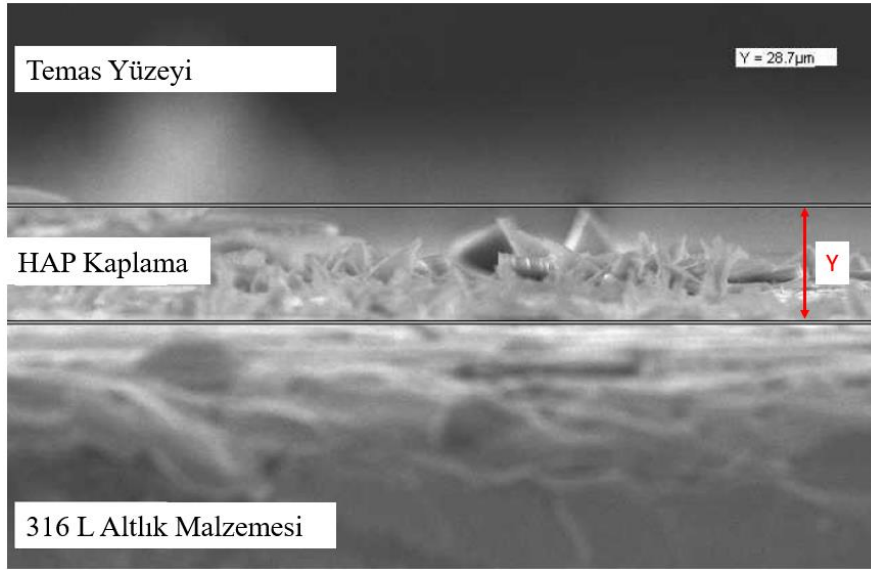
Şekil 11. HAP kaplamanın SEM görüntüsü (50 °C)

Şekil 12’de kaplama yüzeyinin EDS analizi yer almaktadır. Elektrokimyasal çöktürme için çözelti hazırlanırken sistemin %5 kayıplara göre çalışacağı ön görülmüş ve HAP’ın stokiyometrik analizini sağlayacak 1,57 oranına %5 fire oranı eklenerek Ca/P oranı 1,67 olacak şekilde çözelti hazırlanmıştır. EDS analizi neticesinde Ca/P 1,67 oranının 1,57 mertebelerine düştüğü gözlenmiş ve bu stokiyometrik oran ile HAP sentezinin başarıyla gerçekleştiği ve XRD sonuçlarıyla bire bir örtüştüğü tespit edilmiştir. Sridhar, 2001 yılında gerçekleştirdiği çalışmada HAP kimyasal formülündeki Ca ve P oranının %1,5 olması durumunda istenilen kimyasala sahip ürünün elde edilmesinin sağlanacağını belirtmiştir. EDS sonucunda elde edilen bulgular Sridhar’ın çalışma verilerini doğrulamaktadır.



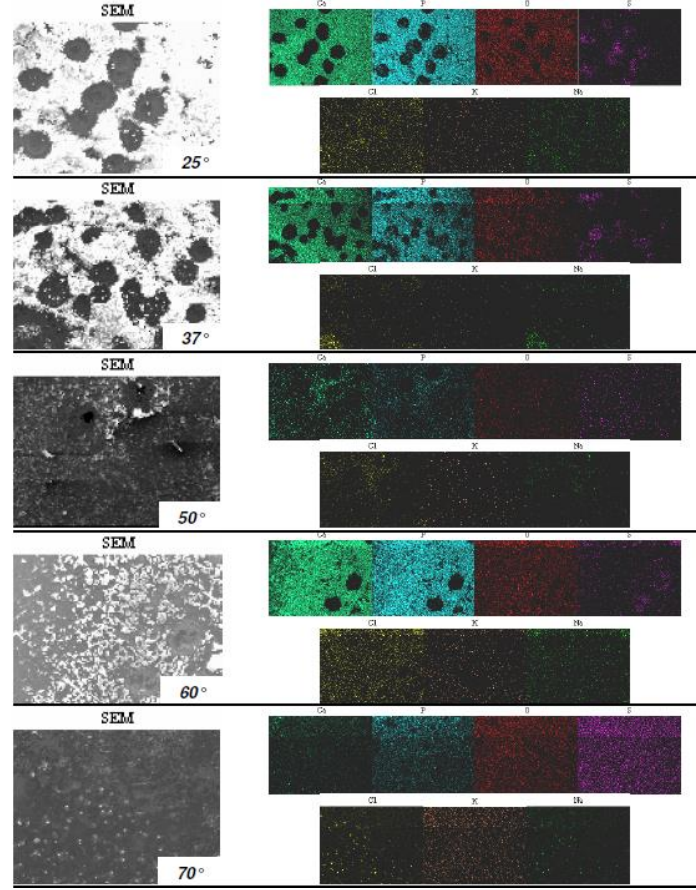
Şekil 12. HAP kaplamanın EDS analiz görüntüsü (50 °C)

Elektrokimyasal çöktürme yönteminin en önemli avantajlarından bir tanesi de kaplama kalınlıklarının homojen ve parametreler ile kontrol edilebilir olmasıdır. Parçacıkların çökmesi için belirlenen süre ne kadar az olursa kaplama kalınlığı çözelti ve altlık malzemesinin tam yapışmamasından kaynaklı olarak daha ince olacaktır (Giulietti ve ark., 2001). Eşit sürelerde fakat farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sentezler neticesinde, kaplama kalınlıklarının sıcaklıktan bağımsız bir şekilde büyüdüğü gözlenmiş olup gerçekleşen HAP kaplamaların 28,7-31,4 µm aralığında kalınlığa sahip olduğu tespit edilmiştir. Şekil 13’te kaplama kalınlık ölçümünün yapıldığı görüntü yer almaktadır.



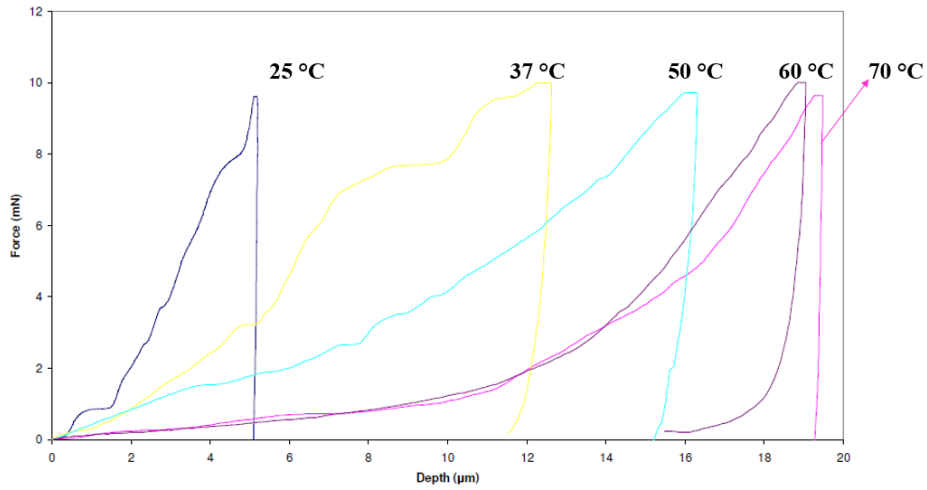
Şekil 13. HAP kaplamanın optik mikroskop kaplama kalınlığı ölçümü (50 °C)

Laktatlı Ringer Solüsyonu yüksek miktarda klor iyonları içermesi sebebiyle oyukçuk korozyonu oluşturmaya müsait bir ortamdır. Klor iyonları paslanmaz çeliklerdeki pasif film tabakasının kırılması ile yüzeyde yuvarlak şekilde çözümler meydana getirmektedir. Oyukçuk korozyonunun bir ileri aşaması pasif film tabakasının kırılıp yüzeyin tamamen korozyon hasarına uğramasıdır (Özkan, 2006). Bu sebeple elde edilen HAP kaplamaların Laktatlı Ringer Solüsyonu içerisinde paslanmaz çelik altlıkları ne kadar koruyabildiği, oyukçuk ve homojen korozyon eğilimlerinin analizi, korozyon testi sonrası yapıda meydana gelen değişimin gözlenmesi önem arz etmektedir. Gerçekleştirilen korozyon testi neticesinde 25 ve 37 °C’de sentezlenen kaplamalarda Ringer Solüsyonu’ndaki klor iyonlarından kaynaklanan oyukçuk korozyonu net bir şekilde gözlenmiş, HAP yapısındaki kalsiyum ve fosforun yuvarlak şekillerde oyulduğu tespit edilmiştir. 50 °C’de sentezlenen kaplama en iyi korozyon dayanımı göstermiştir. 60 °C’de ise yine oyukçuk korozyonu etkin bir şekilde ortaya çıkmıştır. 70 °C’deki kaplamalarda ise oyukçuk korozyonu yerine tüm yüzeyin eşit bir şekilde yenime uğradığı homojen korozyon tespit edilmiştir. Şekil 14’te tüm kaplamaların korozyon testi sonrasında elde edilen yüzeylerin SEM görüntüleri ve EDS dağılımı gösterilmektedir. 50 °C’deki kaplamaların avantajı ve diğer kaplamalarda meydana gelen korozyon değişimi net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 14. HAP kaplamanın 37 °C Ringer Solüsyonu'nda korozyon testi sonrasındaki yüzey görünümleri ve elementel EDS dağılımı

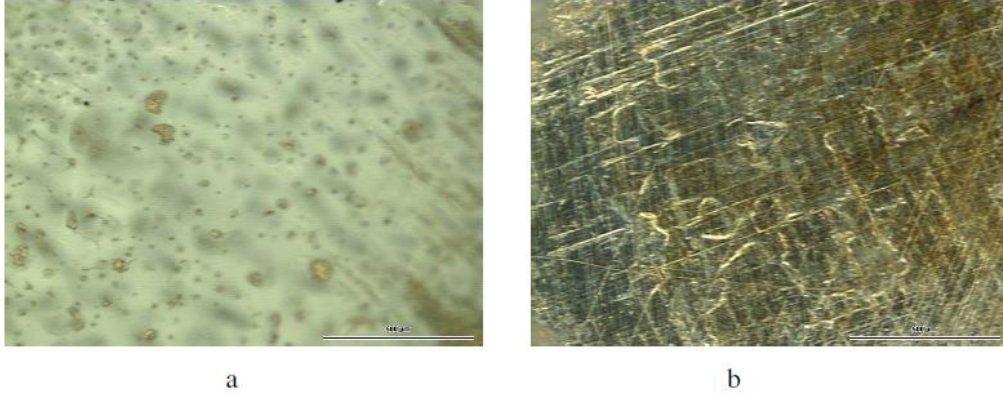
Korozyon testi bir tarafta ilerlerken kaplamaların mekanik özelliklerinin tanımlanması için korozyon testinden bağımsız bir şekilde ürünler aşınma testine tabi tutulmuştur. Şekil 15'te yük ve bu yüke karşılık gelen kaplama aşınma derinliği gösterilmiştir.



Şekil 15. HAP kaplamanın aşınma testi sonuçları

HAP çöktülerinin kaplanacak yüzeyde kaliteli ve temiz yapıda olması için sıcaklığın artırılması ile parçalardaki porozite oranı düşürerek yüzeye tutunmada sorunlarla karşılaşıldığı ve yüzeyden kolaylıkla

aşınabileceğini belirtilmiştir (Rössler ve ark., 2002). Bu durum Şekil 15 ve Tablo 3'te net bir şekilde gözlenmiştir. Aşınma testleri neticesinde artan sentezleme sıcaklığına bağlı mekanik özelliklerin ters orantılı bir şekilde düştüğü, 70 °C'de gerçekleştirilen kaplamaların düşük aşınma direncine sahip olduğu tespit edilmiştir. En iyi aşınma direnci ve homojen yapıya sahip olan 50 C'de gerçekleştirilen kaplamanın aşınma testi sonrasında meydana gelen deformasyonun gözlenmesi için sürtünme testi yüzeyleri optik mikroskopta gözlenmiştir. Şekil 16'da verilen optik mikroskop görsellerinde aşınma sonrasında kaplama yüzeyinde meydana gelen deformasyon net bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 16. HAP kaplamanın aşınma testi öncesi (a) ve sonrası (b) yüzeylerinin optik mikroskop görüntüleri (50 °C)

Elektrokimyasal yöntemlerle tespit edilen porozite miktarları artan sıcaklığa göre düşüş göstermiştir. Artan sıcaklık ile çözeltilerin buharlaşması sebebiyle elektrolit pH'ının artması basit bir yaklaşımla bu sonuçları doğrulamaktadır. Artan sıcaklık ile porozitenin azalması ise sistemin akım yoğunluğunun ve difüzyonunun artması ile ilgilidir (Davis, 2003). Elektrokimyasal verilerden hesaplanan HAP kaplamaların % porozite oranları ile elektrolit pH'ları Tablo 3'te verilmiştir. Numuneler artan sıcaklığa göre sıralanmıştır.

Tablo 3. Farklı kaplamalara ait bazı fiziksel özellikler

Numune	Sıcaklık (°C)	Elektrolit pH'ı	Porozite (%)
1	25	3,99	2,60
2	37	3,63	2,53
3	50	3,47	1,15
4	60	3,33	0,96
5	70	3,23	0,55

Bu çalışma içerisinde elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenen HAP kaplamalarda; faz, mikro yapı, korozyon ve mekanik özelliklerin artan sıcaklığa bağlı değişimi açıklanmaya çalışılmıştır. Artan elektrolit sıcaklık değerleri sonucunda yükselen korozyon dayanımı biyolojik uygulamalar için kabul edilebilir bir sonuç olsa da azalan mekanik özelliklerle malzemenin bozunma olasılığının artması istenen bir durum değildir. Bu nedenle optimum bir korozyon ve mekanik değeri seçilmelidir. Sıcaklık değerlerindeki değişimler malzemelerin porozite ve morfolojisi üzerinde etkili olduğundan

HAP için ayırt edici temel özellikler olan mekanik eğilme mukavemeti, gerilme mukavemeti ve kırılma dayanıklılığı gibi değerler üzerinde de değişimlere sebep olacaktır (Turkoz ve ark., 2013). Özellikle ortopedi uygulamalarında mekanik özelliklerdeki değişimler dikkatle incelendiğinden bu değişimlerin bu tarz uygulamalar için değerlendirilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Sonuç

Yüksek biyouyumluluğa sahip HAP biyoseramikler 316 L paslanmaz çelik yüzeylerinde elektrokimyasal çöktürme yöntemi sırasıyla; 25, 37, 50, 60 ve 70 °C'de başarıyla sentezlenmiştir. XRD sonuçlarına göre 25 ve 37 °C'de üretilen kaplamalarda HAP pikleri elde edilememiş, 50 °C'den itibaren HAP pikleri gözlenmiş, en temiz ve pürüzsüz piklerin 50 °C'de gerçekleştirilen sentezlere ait olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen kaplamaların yüzey morfolojileri ve mikro yapıları araştırıldığında en iyi yüzeye sahip olan kaplamanın yine XRD sonuçlarında olduğu gibi 50 °C'de sentezlenen kaplamaya ait olduğu gözlenmiştir ayrıca bu kaplamanın; az deformasyona uğramış, düzgün dağılımlı, küresel ve düzenli şekilli parçacıklara sahip olduğu görülmüştür. Korozyon testlerinde 25 ve 37 °C'de sentezlenen kaplamalarda yoğun oyukçuk (pitting) korozyonu gözlenmiş olup, 60 °C'de sentezlenen kaplamalarda kısmi oyukçuk korozyonu gözlenirken, 70 °C'de sentezlenen kaplamada ise homojen korozyon gözlenmiştir. 50 °C'de sentezlenen kaplama ise iyi bir oyukçuk ve homojen korozyon direnci göstermiştir. Gerçekleştirilen aşınma testleri neticesinde en iyi aşınma direncinin 25 °C'de gerçekleştirilen kaplamaya ait olduğu tespit edilmiştir. Bunu, 37 ve 50 °C'de sentezlenen kapmalar takip etmiştir. Kaplamalarda artan sıcaklığa bağlı olarak elektrolit pH'ı düşmektedir bu durum HAP'ın asidik ortamlardaki dayanım etkisi anlamında 70 °C'de sentezlenen kaplamaların en iyi sonucu verdiğini göstermektedir. Elektrokimyasal yöntemlerle tespit edilen porozite miktarları artan sıcaklığa göre düşüş göstermiştir. Bu durum korozyon direncinin artmasına sebep olurken aşınma yüzeylerinin daha kolay ayrılmasına neden olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen tüm sonuçlar irdelendiğinde 50 °C seviyesinin elektrokimyasal yöntemler ile HAP üretimi için kritik bir sıcaklık olduğu gözlenmiştir. 25 ve 37 °C'de üretilen kaplamalarda HAP yapısı oluşmazken bu yapıların HAP'a dönüşmesi için yüksek sıcaklıkta (minimum 500 °C) ısıtım işlem uygulanması gerekmektedir. 50 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda HAP oluşumunun başladığı tespit edilmiştir. 50 °C'nin üzerinde gerçekleştirilen sıcaklıklarda elektrolit pH'ının düşmesi nedeniyle heterojen kaplamalar elde edilmiştir. Elde edilen bu kaplamaların çok iyi korozyon direnci verdiği ancak kötü bir aşınma direncine sahip olduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak ülkemizde artan bir öneme sahip olan biyomalzemeler ve bu malzemelerden yaygın olarak kullanılan 316 L paslanmaz çeliklerin üzerinde HAP sentezlenmesi ile implant malzemelerin korozyon ve aşınma özelliklerinin düşük bir elektrokimyasal hücre yatırım maliyeti ile hızlı bir şekilde iyileştirilebildiği tespit edilmiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazar makaleye %100 oranında katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Kaynakça

- Bozkurt Y., Kaya ÖA., Çakır K. Plazma püskürtme yöntemiyle çelik levha üzerine farklı alaşımların kaplanması. Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi 2017; 9(3): 36-42.
- Brokesh M., Akhilesh K. Inorganic biomaterials for regenerative medicine. ACS Applied Materials & Interfaces 2020; 12(5): 5319-5344.
- Chen Y., Xue Y., Xing-Li F. The evolution of orbital implants and current breakthroughs in material design, selection, characterization, and clinical use. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology 2022; 9: 1528.
- Daculsi G., Le Geros RZ., Le Geros JP., Mitre D. Lattice defects in calcium phosphate ceramics; high resolution TEM ultrastructural study. J. Appl. Biomat. 1991; 2: 147-152.
- Davis JR. Handbook of materials for medical devices. ASM International; 2003.
- Engin NO., Tas AC. Manufacture of macroporous calcium hydroxyapatite bioceramics. Journal of the European Ceramic Society 1999; 19: 2569-2572
- Fiume E., Magnaterra G., Rahdar A., Verné E., Bairo F. Hydroxyapatite for biomedical applications. A short overview. Ceramics 2021; 4(4): 542-563.
- Giulietti M., Seckler M., Derenzo S., Ré I., Cekinski E. Industrial crystallization and precipitation from solutions: State of the Technique. Brazilian Journal of Chemical Engineering 2001; 18: 423-440.
- Hench LL., Wilson J. An Introduction to bioceramics, World Scientific; 1993.
- <https://teslab.sakarya.edu.tr/tr/icerik/10716/42049/hvof> (Alınma tarihi: 09.04.2023)
- <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/pulslu-lazer-depozisyon-pulsed-laser.html> (Alınma tarihi: 09.04.2023)
- <https://docplayer.biz.tr/105293779-Iyon-isini-ile-isleme-derleyen-prof-dr-adnan-akkurt.html> (Alınma tarihi: 09.04.2023)
- <https://nanoteknoloji.org/sol-jel/> (Alınma tarihi: 09.04.2023)
- Jordan R., Munro M., Brownstein S., Gilberg M., Grahovac SZ. A synthetic hydroxyapatite implant: the so-called counterfeit implant. Ophthalmic Plastic & Reconstructive Surgery 1998; 14(4): 244-249.
- LeGeros RZ. Calcium phosphates in oral biology and medicine. Monographs in Oral Sciences. ed. H. Myers (S. Karger, Basel); 1991(15).

- Li T., Ting L., Lin MC., Peng, HK., Ren HT., Lou CW., Lin JH. Recent advances in multifunctional hydroxyapatite coating by electrochemical deposition. *Journal of Materials Science* 2020; 55(15): 6352-6374.
- Kweh SWK., Khor K., Cheang P. The production and characterization of hydroxyapatite (HA) powders. *Journal of Materials Processing Technology* 1999; 89: 373–377.
- Montoya C., Du Y., Gianforcaro AL., Orrego S., Yang M., Lelkes PI. On the road to smart biomaterials for bone research: Definitions, concepts, advances, and outlook. *Bone Research* 2021; 9(1): 12.
- Oberlaender BC., Lugschneider E. *Mater. Sci. Technol.* 1992; 8: 657-665.
- Özkan E. Wear and corrosion behaviour of electrochemically deposited bioactive hydroxyapatite coatings on implant materials (Y.Lisans Tezi). Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü; 2006.
- Rodrigo A., Aleixandre A., Sankaran S., Dalby MJ., del Campo A., Salmeron-Sanchez M. Engineered living biomaterials. *Nature Reviews Materials* 2021; 6(12): 1175-1190.
- Roth Julien G., Huang MS., Li TL., Feig VR., Jiang Y., Cui B., Heilshorn SC. Advancing models of neural development with biomaterials. *Nature Reviews Neuroscience* 2021; 22(10): 593-615.
- Pasinli A. Hidroksiapatit biyoseramiklerin biyomedikal uygulamaları (Doktora Tezi). Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü; 2004.
- Puajindanetr S. Characterisation and sintering of precipitated hydroxyapatite. Queen Mary and Westfield College London 1993.
- Rössler S., Sewing A., Stölzel M., Born R., Scharnweber D., Dard M., Worch, H. Electrochemically assisted deposition of thin calcium phosphate coatings at near-physiological pH and temperature. *Institute of Materials Science, Dresden University of Technology* 2002; 13.
- Smičiklas I., Antonije O., Slavica R. Experimental design approach in the synthesis of hydroxyapatite by neutralization method. *Separation and Purification Technology.* 2005.
- Sridhar TM. Synthesis, electrophoretic deposition and characterization of hydroxyapatite coatings on type 316L SS for orthopaedic applications. (PhD thesis), University of Madras, Chennai; 2001.
- Su L., Feng Y., Wei K., Xu X., Liu R., Chen G., Carbohydrate-based macromolecular biomaterials. *Chemical Reviews* 2021; 121(18): 10950-11029.
- Turkoz M., Aykan OA., Zafer E. Silver and fluoride doped hydroxyapatites: Investigation by Microstructure, Mechanical and Antibacterial Properties. *Ceramics International* 2013; 39(8): 8925–31.
- Wang L., Wang C., Wu S., Fan Y., Li X. Influence of the mechanical properties of biomaterials on degradability, cell behaviors and signaling pathways: current progress and challenges. *Biomaterials Science* 2020; 8(10): 2714-2733.