



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

Eklemeli İmalat ve Geleneksel İmalat Yöntemi ile Üretilen CoCr Alaşımı Yüzeylerde Hidroksiapatit (HAp) Kaplamanın Karşılaştırılması

Gözde ERENER^{*1}, İbrahim GEZER², Erkan BAHÇE³

^{1,2,3} İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 44280, Malatya, Türkiye
Gözde ERENER, ORCID No: 0000-0002-4164-6380, İbrahim GEZER, ORCID No: 0000-0002-9874-116X,
Erkan BAHÇE, ORCID No: 0000-0001-5389-5571

*Sorumlu yazar e-posta: gozdeerener9@gmail.com

Makale Bilgileri

Geliş: 12.01.2022
Kabul: 26.02.2022
Online Nisan 2022
DOI:10.53433/yyufbed.1056997

Anahtar Kelimeler

Eklemeli imalat,
SLM,
CoCr,
HAp kaplama

Öz: Eklemeli imalat teknolojisi geleneksel imalat yöntemlerine kıyasla sağladığı avantajlar sayesinde son yıllarda medikal alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Eklemeli imalat teknolojisi ile implant yapımında üstün biyouyumluluk ve mekanik özelliklere sahip olan CoCr alaşımları tercih edilmektedir. Ancak implantasyondan sonra implant ve doku arasındaki uyum süresi oldukça uzundur. Bu sorunu gidermek için implant yüzeyinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada bir eklemeli imalat yöntemi olan seçici lazer ergitme (SLM-Selective laser melting) ve geleneksel imalat yöntemi olan (Döküm) ile üretilen CoCr alaşımları üzerine yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla HAp kaplamalar yapılmıştır. Numunelerin üretim yönteminin ve farklı konsantrasyonlarda HAp (%1, %3, %5, %7, %9) ile hazırlanan çözeltilerin kaplama morfolojisine etkisi SEM analizi yapılarak incelenmiştir. Ayrıca HAp partiküllerinin varlığı, EDS ve XRD analizleri ile desteklenmiştir. Deney sonuçları eklemeli imalat ile üretilen numunelerde geleneksel imalat ile üretilenlere kıyasla daha yüksek kalitede kaplama yapısı oluştuğunu göstermiştir.

Comparison of Hydroxyapatite (HAp) Coating on CoCr Alloy Surfaces Produced by Additive Manufacturing and Conventional Manufacturing Method

Article Info

Received: 12.01.2022
Accepted: 26.02.2022
Online April 2022
DOI: 10.53433/yyufbed.1056997

Keywords

Additive manufacturing,
SLM,
CoCr,
HAp coating

Abstract: Additive manufacturing technology has been widely used in the medical field in recent years, thanks to the advantages it provides compared to traditional manufacturing methods. CoCr alloys, which have superior biocompatibility and mechanical properties, are preferred in implant construction with additive manufacturing technology. However, after implantation, the adaptation period between the implant and the tissue is quite long. To overcome this problem, it is aimed to improve the implant surface. In this study, HAp coatings were made on CoCr alloys produced by selective laser melting (SLM-Selective laser melting), which is an additive manufacturing method, and CoCr alloys, which are produced with a traditional manufacturing method (Casting). The effects of the production method of the samples and the solutions prepared with different concentrations of HAp (1%, 3%, 5%, 7%, 9%) on the coating morphology were investigated by SEM analysis. In addition, the presence of HAp particles was supported by EDS and XRD analyzes. The test results showed that higher quality coating structure was formed in the samples produced by additive manufacturing compared to those produced by conventional manufacturing.

1. Giriş

Eklemeli imalat teknolojisi, geleneksel imalat yöntemlerinin aksine üreticiye sağladığı tasarım özgürlüğü, karmaşık şekiller üretebilme potansiyeli ve zaman tasarrufu özellikleri sayesinde önemini giderek arttırmaktadır. Döküm, dövme gibi geleneksel imalat yöntemlerine göre birçok avantaja sahip olan bu teknoloji havacılık, uzay, medikal gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Pereira ve ark., 2019). Eklemeli imalat teknolojisi medikal alanda özellikle CoCr alaşımı, Ti alaşımı ve paslanmaz çelik gibi biyomalzemelerin Seçici lazer ergitme yöntemi ile üretilmesinde tercih edilmektedir (Asri ve ark., 2016). Biyomalzemeler arasında CoCr alaşımları mükemmel biyoyumlulukları ve mekanik özellikleri sayesinde implant üretiminde öne çıkmaktadır (Wang & Luo, 2011). Ancak implantasyondan sonra implant ve doku arasındaki uyum süresi oldukça uzundur. Adaptasyonu hızlandırmak için implant yüzeyine kaplama yapılarak yüzey özelliklerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulur (Breme ve ark., 1995). HAp kaplamalar, implant ve kemik arasındaki biyolojik aktiviteyi artırarak iyileşme sürecini azaltmaktadır (Awasthi ve ark., 2021).

Yapılan çalışmalar, HAp kaplamaların metal implantlar üzerindeki tutunma gücünün yüzey mikro yapısına ve proses parametrelerine bağlı olduğuna dikkat çekmektedir (Yang, 2018). İmplant yüzeyindeki gözeneklilik HAp kaplamanın başarı durumu için güçlü bir etkiye sahiptir. Çalışmalar HAp kaplama tutunmasının yüzeydeki gözeneklilik ile arttığını göstermektedir (Song ve ark., 2015). Bu nedenle implant üretiminde gözenekli yüzey oluşumunu destekleyen üretim yöntemlerinin tercih edilmesi önemli bir hedefdir. Eklemeli imalat teknolojisi ile implantlar toz parçacıklarının katman katman eritilmesiyle oluştuğundan geleneksel imalat yöntemi ile üretilen implantlara göre farklı olan doğal gözenekli bir yüzeye sahiptir (Tonelli ve ark., 2020). İmplant yüzeyindeki doğal gözenekler mekanik kilit etkisi oluşturarak bağlanma mukavemetini önemli ölçüde arttırmaktadır (Zhang ve ark., 2014). Bu nedenle eklemeli imalat teknolojisinin implant üretiminde daha uygun bir seçenek olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, implant üretim yönteminin değişmesi malzeme yüzeyinin mikro yapısını değiştirmekte ve bunun da kaplama üzerine etkisi olmaktadır. Günümüzde eklemeli imalat teknolojisinin gelişmesiyle birlikte implant mikro yapıları değişmiştir ve HAp kaplama önem kazanmıştır. Literatür numune malzeme yapısı, çözelti derişimi, sinterleme sıcaklığı, voltaj düzeyi ve daldırma hızı gibi deney parametrelerinin kaplama morfolojisini önemli oranda etkilediğini göstermiştir. Bu nedenle konuyla ilgili yapılan çalışmalar detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Kwok ve ark. (2009) Ti6Al4V üzerine elektroforetik yöntem ile HAp kaplama yaparak biriktirme süresi ve toz morfolojisinin ayarlanmasıyla kaplama kalınlığının ve kalitesinin kontrol edilebileceği sonucuna varmıştır. Xiao ve ark. (2006) Ti alaşımı üzerine elektroforetik yöntem ile HAp kaplanmasını araştırmışlardır. Yoğun üniform kaplama yapmak için optimum koşulları incelemişlerdir. Artan biriktirme süresinin ve yüksek voltajın kaplama kalınlığını arttırdığı belirtilmiştir. Grandfield ve ark. (2011) HAp kaplanan ve kaplanmayan CoCr implantların kemik temasını ve büyümesini karşılaştırmışlardır. Kaplanmayan implantlara kıyasla kaplanan numunelerin daha yüksek kemik teması gösterdiği ve HAp kaplamanın kemikte erken fiksasyonu iyileştirdiği sonucuna varmışlardır. Lacefield ve ark. (1988) dökme ile üretilen CoCrMo ve Ti6Al4V numune üzerine HAp kaplama yaparak kaplama yoğunluğunu ve mikro yapıyı inceleyerek yüksek sinterleme sıcaklığının kaplama mikro yapısını olumsuz etkilediğini belirtmiştir. Mohseni ve ark. (2014) HAp kaplama yapışmasını etkileyen faktörleri Ti6Al4V implanta kaplama yaparak tartışmışlardır. Artan kaplama kalınlığının yapışma mukavemeti üzerinde olumsuz etkileri olabileceğini görmüşlerdir. Naderi ve ark. (2021) numune malzeme yapısının implant performansı üzerindeki etkisini incelemek için metal substrat üzerine sol-jel yöntemi ile HAp kaplama yapmışlardır. Kaplanan implant yüzeyinin kaplanmayana göre daha iyi biyoaktivite gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Kien ve ark. (2021) çalışmalarında benzer sonuçlardan bahsetmiştir. Fadli ve ark. (2021) 316L Paslanmazçelik üzerine HAp kaplama yaparak çözelti derişiminin ve sinterleme sıcaklığının kaplamaya etkisini incelemişlerdir. Çözeltide distile su miktarının artmasıyla altlık malzeme üzerindeki kaplama kalınlığının azaldığını, sinterleme sıcaklığının artmasıyla ise kaplama kalınlığının arttığını gözlemlemişlerdir. Aminatun ve ark. (2015) çözelti konsantrasyonu ve daldırarak kaplama sırasındaki geri çekme hızının HAp kaplama kalınlığı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çözelti konsantrasyonu ve geri çekme hızının artmasıyla kaplama kalınlığının arttığını görmüşlerdir.

Yukarıda yapılan çalışmalar incelendiğinde eklemeli imalat ve geleneksel imalat üretim yöntemleri ile kaplama arasındaki ilişki üzerine bir çalışma yapılmadığı dikkat çekmektedir. Günümüzde karmaşık şekilli implant kullanımının artmasıyla geleneksel imalat yöntemlerinin bu tür yapıları üretmek için kısıtlı olduğu görülmüştür. Bu sebeple karmaşık şekilleri üstün kalitede üretmeye olanak sağlayan eklemeli imalat teknolojilerine geçiş dönemi başlamıştır. Geleneksel imalat yöntemi ve eklemeli imalat teknolojisinin kaplama üzerindeki etkisini incelemek için iki farklı yöntem ile üretilen CoCr numunelere aynı standartlarda deneyler uygulanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1 Materyal

Mükemmel korozyon direnci ve üstün mekanik özellikleri ile ortopedi uygulamalarında yaygın olarak kullanılan CoCr alaşımı, kaplama numunesi olarak tercih edilmiştir. CoCr alaşımının mekanik özellikleri Çizelge 1’de verilmiştir (Geetha ve ark.,2009 ; Tilton & Lewis, 2018 ; León ve ark., 2019). Bu çalışmada numuneler; seçici lazer ergitme ve döküm olmak üzere iki farklı yöntem ile üretilmiştir. Numunelerin üretiminde kullanılan CoCr alaşımının kimyasal kompozisyonu Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 1. CoCr alaşımının ve kortikal kemiğin mekanik özellikleri

Materyal	Akma Dayanımı (MPa)	Maksimum Çekme Mukavemeti(MPa)	Uzama (%)	Elastisite Modülü (GPa)
Seçici lazer ergitme CoCr	580	1050	32	230
Döküm CoCr	540	800	10	240
Kortikal Kemik	70-150	30-70	-	15-30

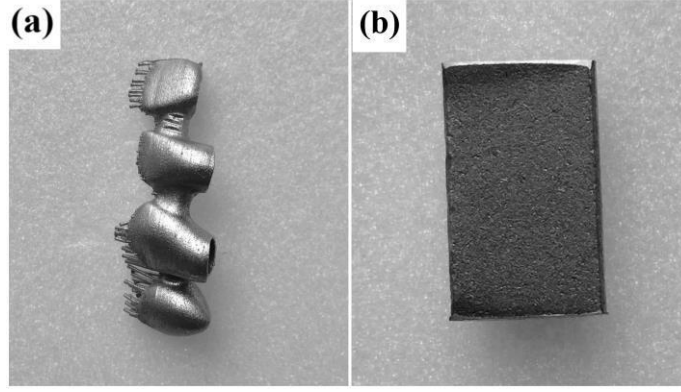
Çizelge 2. CoCr alaşımının kimyasal kompozisyonu

Element	Co	Cr	W	Si	C
Kompozisyon (% Ağırlık)	58.85	26.30	12.62	1.13	1.1

Döküm yöntemiyle üretilen numuneler ticari bir medikal firmasından temin edilmiştir. Seçici lazer ergitme yönteminde ise ilk olarak bilgisayar ortamında üretilecek numunelerin CAD modelleri tasarlanmıştır. Tasarlanan modeller STL formatına dönüştürülerek MLAB CUSİNG SLE cihazında üretim yapılmıştır. Seçici lazer ergitme cihazı için seçilen parametreler Çizelge 3’de verilmiştir.

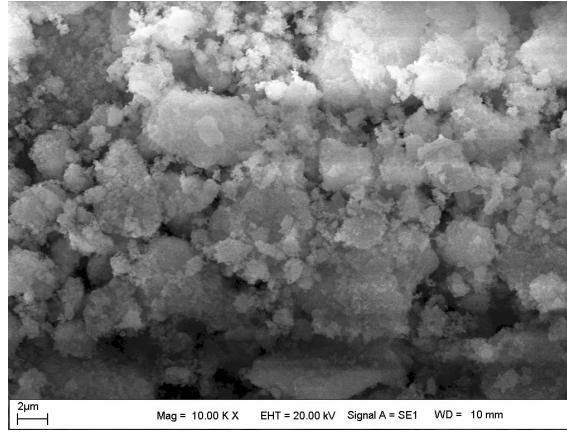
Çizelge 3. Seçici lazer ergitme cihazı üretim parametreleri

Üretim Parametreleri	Değerler
Lazer gücü (W)	80
Tarama hızı (mm/s)	700
Lazer çapı (µm)	50
Toz boyutu (µm)	15-50
Katman kalınlığı (µm)	20
Atıl gaz	Argon



Şekil 1. Eklemeli imalat ile üretilen numune (a), geleneksel imalat yöntemi ile üretilen numune (b).

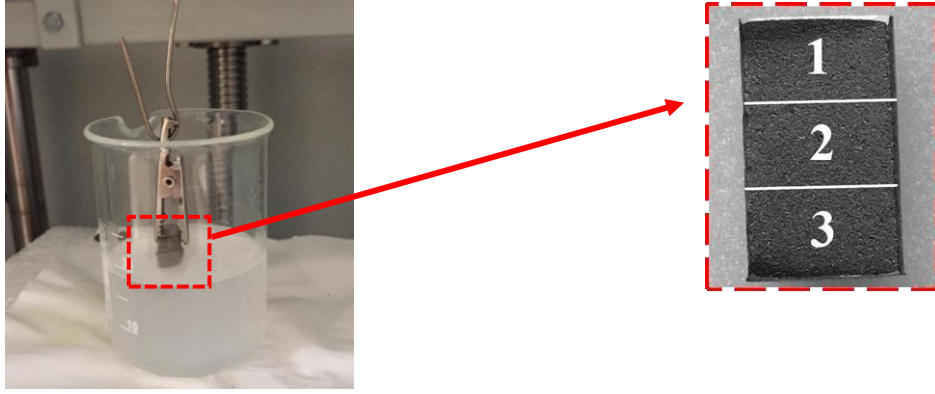
Kaplama işleminde kullanılan nano HAp tozu BROGEN Moleküler Genetik Tıbbi Cihazlar tarafından ticari olarak temin edilmiştir. HAp tozunun SEM görüntüsü Şekil 2’de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda HAp tozunun nano boyutu ortalama 98.87-151.4 nm aralığında ölçülmüştür.



Şekil 2. HAp tozunun SEM görüntüsü.

3. Yöntem

Homojen bir kaplama elde etmek için numuneler etanol ve distile su ile yıkanmıştır. Daha sonra ultrasonik yıkama yapılarak yüzeyleri temizlenmiştir. Kaplamaya hazır hale gelen numuneler vakumlanarak paketlenmiş ve kaplama işlemine kadar steril bir şekilde bekletilmiştir. Kaplama çözeltisi için tüm çözeltilere oranla %60 etanol içerisine sırasıyla %1, %3, %5, %7 ve %9 konsantrasyonlarda nano HAp tozu karıştırılarak sol-jel yöntemi ile 5 farklı kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH değeri HCl ilavesi ile 2-3 aralığına ayarlanmıştır. Çözeltiler 4 saat manyetik karıştırıcıda karışıktan sonra kaplama işlemine geçilmiştir. Kaplama işlemi için Daldırarak Kaplama (Dip Coating) Cihazı kullanılmıştır. Numuneler cihaz içerisindeki mandala standart olarak belirli bir bölgeden sabitlenmiştir. Kaplama çözeltisi de cihaz içerisine yerleştirilerek 10 cm dak⁻¹ daldırma hızında kaplama işlemi başlamıştır. Kaplanan numuneler 1 gün oda koşullarında kurutulmuştur. Şekil 2’de kaplama işleminin fotoğrafı verilmiştir. Üç farklı bölgeye ayrılan yüzeyde 3 numaralı bölge mandal ile tutturularak 1 ve 2 numaralı bölge sol-jel çözeltilisine daldırılmıştır. Ölçümler 2 numaralı bölgeden alınmıştır.

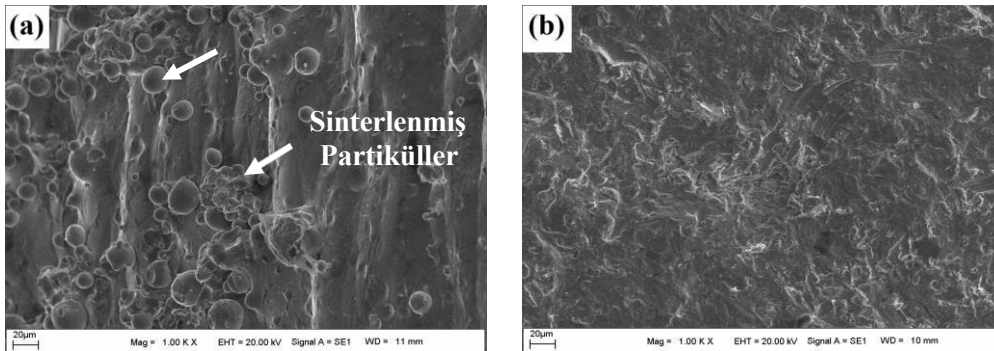


Şekil 3. Daldırarak kaplama.

Bu çalışmada iki farklı yöntemle üretilen CoCr alaşımı numunelere HAp kaplama yapılmıştır. Kaplamanın yüzey morfolojisi, element analizi ve faz analizi SEM, EDS, XRD analizleri ile incelenmiştir. Numune üretim yöntemi ve çözelti derişimi parametrelerinin kaplamaya etkisi araştırılmıştır.

4. Bulgular ve Tartışma

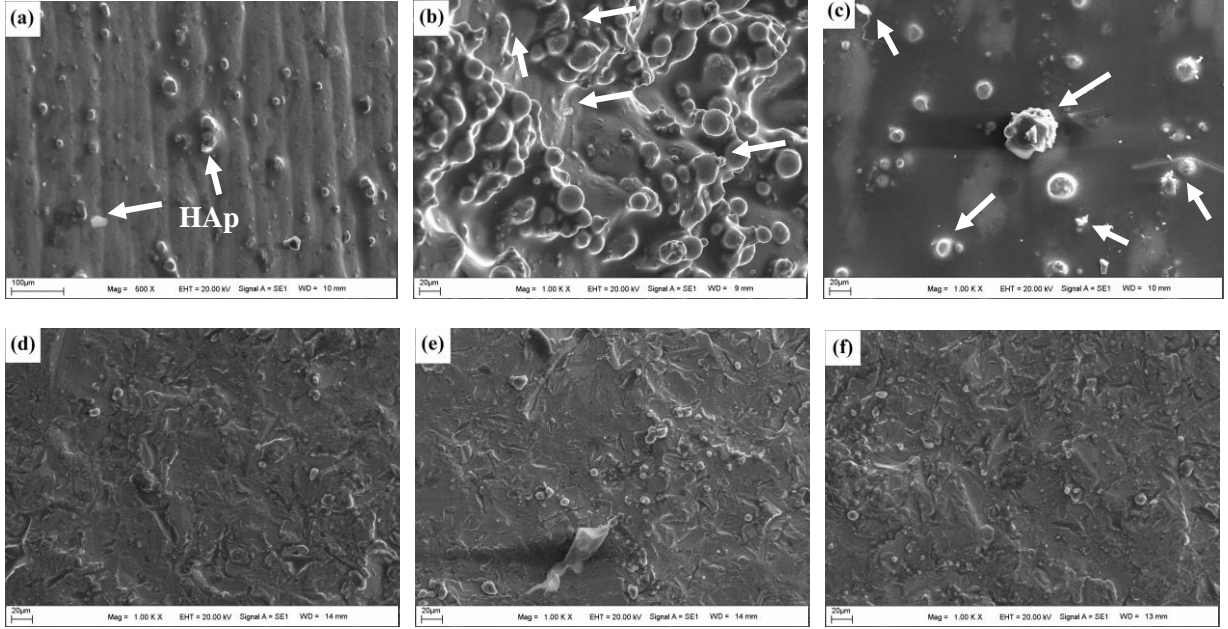
Kaplanan numunelere SEM analizi yapılarak yüzey morfolojileri incelenmiştir. Şekil 4'te kaplanmayan numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4(a)'da eklemeli imalat yönteminde numuneler sinterleme ile üretildiğinden toz partiküllerinin yüzeye yapışarak küresel ve farklı boyutlarda CoCr toz parçacıkları oluşturduğu görülmektedir. Literatürde "uydulaşma" olarak bahsedilen bu yapının yüzeyde doğal bir gözenek yapısı oluşturduğu düşünülmektedir (Hong & Yeoh, 2019). Baciu vd.'de çalışmalarında benzer yapıyı gözlemleyerek bu gözenek yapısının HAp partiküllerinin yüzeye daha iyi tutunmasını sağladığını ve kaplama işlemine avantaj oluşturduğunu belirtmişlerdir (Baciu ve ark., 2021). Bu gözenek yapısının avantajlarını daha iyi tespit edebilmek için eklemeli imalat ve geleneksel imalat ile üretilmiş yüzeylere sırasıyla %1, %3, %5, %7 ve %9 konsantrasyonlarda HAp kaplama uygulanarak karşılaştırılmıştır. Şekil 4(b)'de ise döküm yöntemiyle üretilen CoCr alaşımı yüzey morfolojisinin eklemeli imalat ile üretilene kıyasla daha düz ve gözeneksiz yapıda olduğu görülmektedir. Ayrıca kaplama işleminden önce numunelerden alınan yüzey pürüzlülüğü ölçümleri de bu sonucu desteklemektedir. Seçici lazer ergitme yöntemi ile üretilen numunelerin ortalama pürüzlülük değeri (Ra) 2.18 μm ölçülürken, döküm yöntemi ile üretilen numunelerde bu değer 0.61 μm olarak ölçülmüştür. Sonuçlar, numunelerden alınan beş farklı ölçümün ortalaması alınarak elde edilmiştir. Literatür, yüzey pürüzlülüğünün implant ve doku arasındaki kemik oluşumunu desteklediğini ve tercih edilen pürüzlülük değerinin ortalama 1-3 μm olduğunu belirtmiştir (Anselme, 2000; Wennerberg & Albrektsson, 2009)



Şekil 4. Kaplamadan önce CoCr alaşımının yüzey morfolojisi: Eklemeli imalat ile üretilen CoCr alaşımı (a), geleneksel imalat yöntemi ile üretilen CoCr alaşımı (b).

Şekil 5'te eklemeli imalat ve geleneksel imalat üretilen ve %1, %3 ve %5 HAp konsantrasyonları ile kaplanan numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir.

Eklemeli imalat ile üretilen numunelerin görüntülerinde, kaplama tabakasının HAp konsantrasyonu ile orantılı bir şekilde arttığı görülmektedir. Geleneksel imalat yöntemi ile üretilen numunelerde ise %1, %3, %5 HAp konsantrasyonu ile yapılan kaplamalar yüzeye tutunmamış ve kaplama tabakası net bir şekilde gözlenmemiştir. Kaplama işleminde geleneksel imalat yönteminin eklemeli imalat kadar etkisinin olmadığı görülmüştür.

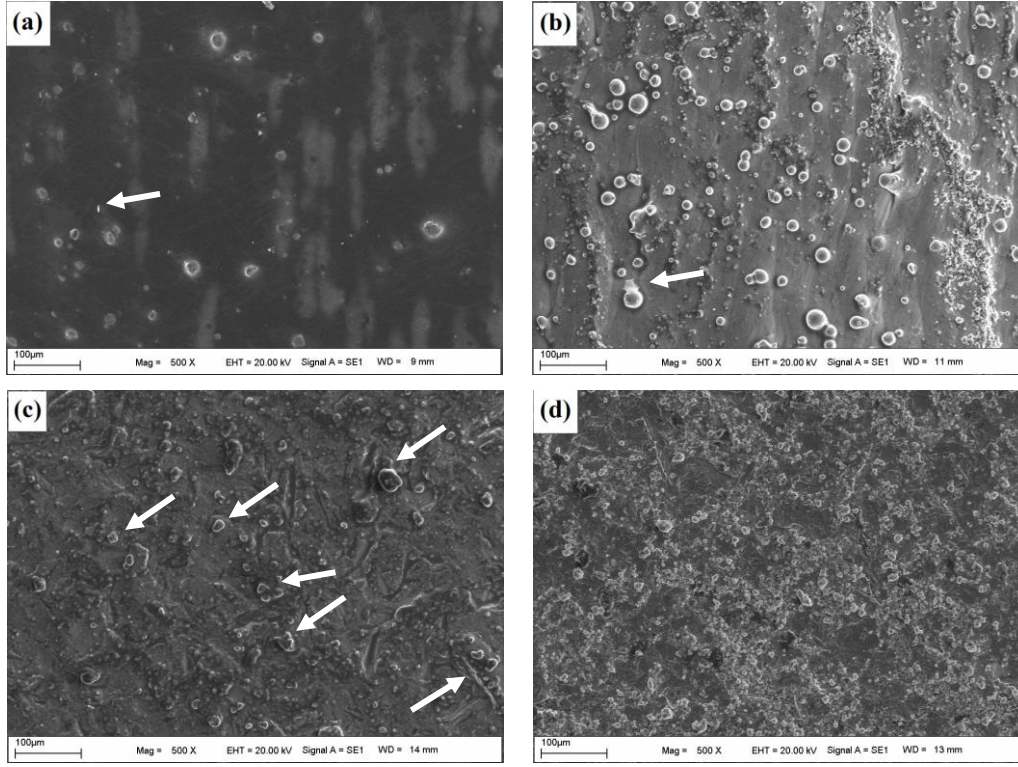


Şekil 5. %1, %3 ve %5 HAp konsantrasyonlarında kaplanan yüzeylerin 1000X SEM görüntüleri: eklemeli imalat numuneleri (a), (b) ve (c), geleneksel imalat numuneleri (d), (e) ve (f).

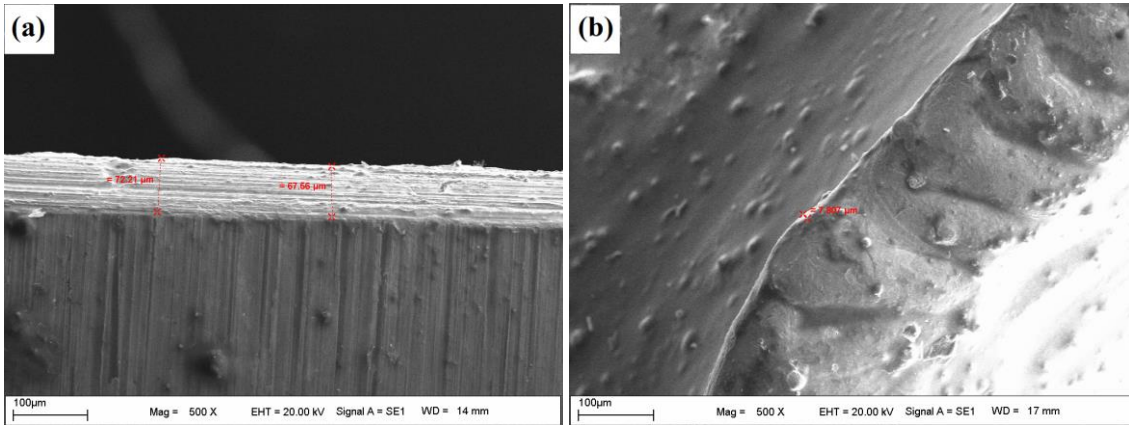
Şekil 6'da %7 ve %9 HAp konsantrasyonu ile kaplanan eklemeli imalat ve geleneksel imalat yöntemiyle üretilmiş numunelerin SEM görüntüsü verilmiştir. Eklemeli imalat ile üretilen numuneler incelendiğinde (Şekil 6 (a), (b) ve (c)) yüzey yapısının homojen olduğu ve HAp partiküllerinin yüzeyde oldukça az miktarda bulunduğu görülmektedir. Geleneksel imalat yöntemi ile üretilmiş numunelerin SEM görüntülerinde ise (Şekil 6 (c), (d) ve (e)) kaplama tabakası gözle görülür bir şekilde artmıştır. Üretim yönteminin kaplama morfolojisini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Bu etkiyi ve daha net görmek ve kıyaslama yapmak amacıyla numunelerin kesit görüntüleri alınarak kaplama kalınlıkları ölçülmüştür. Eklemeli imalat ve geleneksel imalat yöntemiyle üretilerek %9 HAp konsantrasyonu ile kaplanan numunelerin kaplama kalınlıkları Şekil 7'de verilmiştir. Eklemeli imalat ile üretilen numunenin kaplama kalınlığı ortalama $7.807\mu\text{m}$ ölçülürken, geleneksel imalat yöntemi ile üretilen numunede bu değer ortalama $72.21- 67.56\mu\text{m}$ ' ye çıkmıştır. Bu farkın sebebinin, artan HAp konsantrasyonunun eklemeli imalat ile üretilmiş numune yüzeyindeki gözenekleri doldurduğu ve dolayısıyla oluşan kapalı gözenek yapısının daha pürüzsüz bir görüntüye sahip olması olduğu düşünülmektedir. Kim ve ark. (2004) çalışmalarında artan çözelti konsantrasyonunun numune yüzeyindeki gözenekleri tıkadığını belirtmiştir. Simka ve ark. (2013) gözenekli yapı üzerine yapılan kaplamada CaP oranının zenginleşmesiyle yapıdaki gözeneklerin Ca ve P iyonlarıyla dolduğunu ve önemli miktarda kapalı gözenek oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Yang ve ark. (2017) artan HAp konsantrasyonu ile yüzeydeki gözeneklerin çoğunun kaplandığını ve gözenek sayısının çarpıcı bir şekilde düştüğünü gözlemlemiştir. HAp konsantrasyonu ile kaplama mikro yapısının önemli ölçüde değiştiğini desteklemiştir. Geleneksel imalat yöntemi ile üretilen numune yüzeylerinde ise gözenek olmadığından, artan HAp partiküllerinin yüzeyde biriktiği düşünülmektedir. Zheng ve ark. (2018) altın sensör üzerine farklı konsantrasyonlarda HAp kaplama yaparak yüzey morfolojisini incelemişlerdir. HAp konsantrasyonun az olduğu çözelti ile yapılan kaplama morfolojisinde düzensiz HAp parçacık birikintileri görülürken, konsantrasyonun artmasıyla daha düzgün ve yoğun parçacık tabakası gözlenmiştir. HAp çözelti konsantrasyonlarının kaplama kompaktlığını etkilediği vurgulanmıştır. HAp konsantrasyonunun artmasıyla numunelerde daha düzgün bir kaplama gözlemlemişlerdir.

Adeleke ve ark. (2018) Ti6Al4V yüzeyine HAp kaplama yaparak çözeltilerde artan HAp

konsantrasyonun kaplama tabakasına sızan partikül miktarının yanı sıra kaplama kalınlığını arttırdığını tespit etmişlerdir. Bu sonuçlar gözenekli yapıdaki artan HAP konsantrasyonu ile gözenekliliğin azaldığını göstermektedir. Ayrıca çalışmalar artan HAP konsantrasyonunun implant ve doku arasındaki kemik hücre büyümesini de arttırdığını göstermiştir (Xu ve ark., 2009).

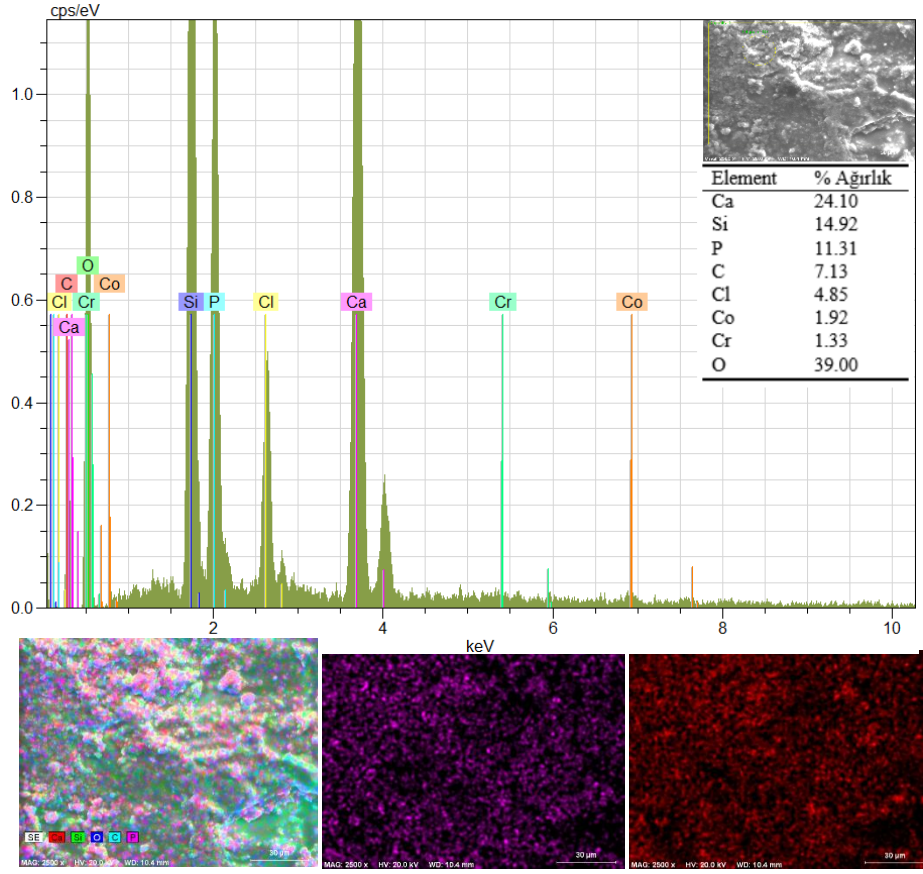


Şekil 6. %7 ve %9 HAP konsantrasyonunda kaplanan yüzeylerin 500X SEM görüntüleri: eklemeli imalat numuneleri (a) ve (b), geleneksel imalat numuneleri (c) ve (d).

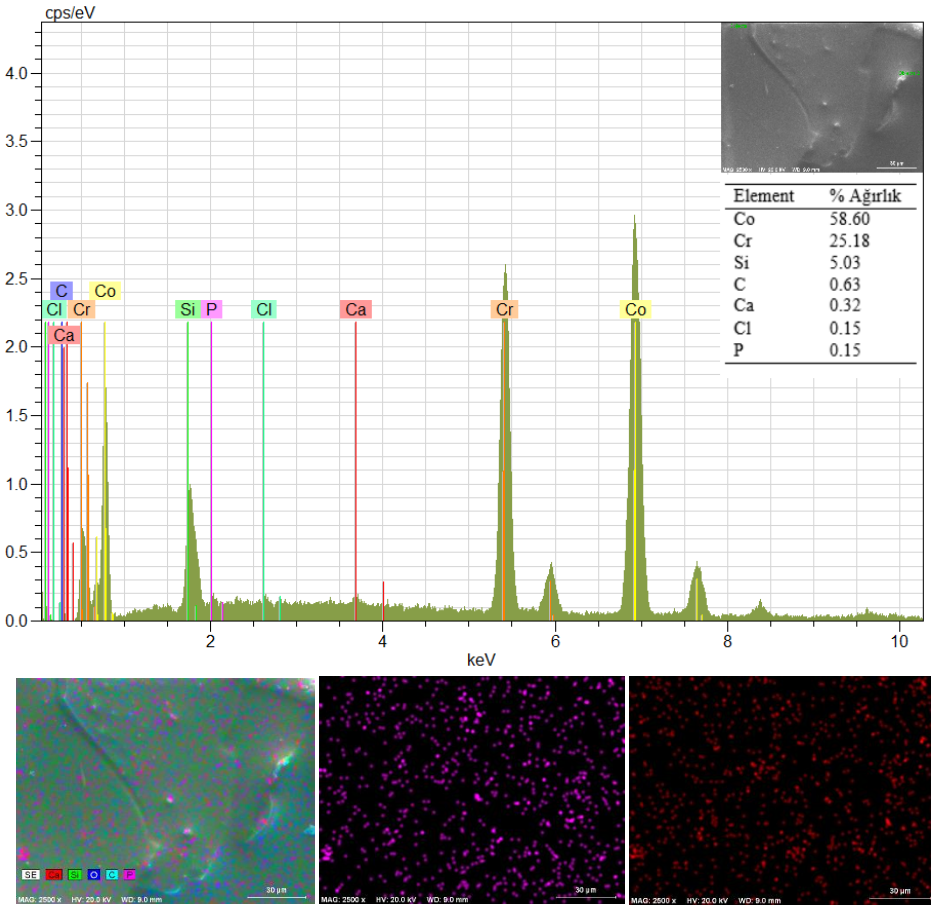


Şekil 7. Numunelerin kaplama kalınlıkları: Eklemeli imalat ile üretilen numune (a), geleneksel imalat yöntemi ile üretilen numune (b).

Bu çalışmada SEM görüntülerindeki HAP varlığını desteklemek amacıyla %5 derişimle kaplanan numunelere EDS (Enerji dağılım spektrometre) ve haritalama ile elementel analiz, XRD (X-ışını difraksiyonu) ile faz analizi yapılmıştır. Şekil 8 ve Şekil 9’da kaplanan numunelerin EDS grafiği ve haritalama görüntüleri verilmiştir. Analizler incelendiğinde, eklemeli imalat ile üretilen numunede %5 HAP konsantrasyonunda kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Geleneksel imalat ile üretilen numunede ise HAP partiküllerinin oldukça az miktarda olduğu görülmektedir.

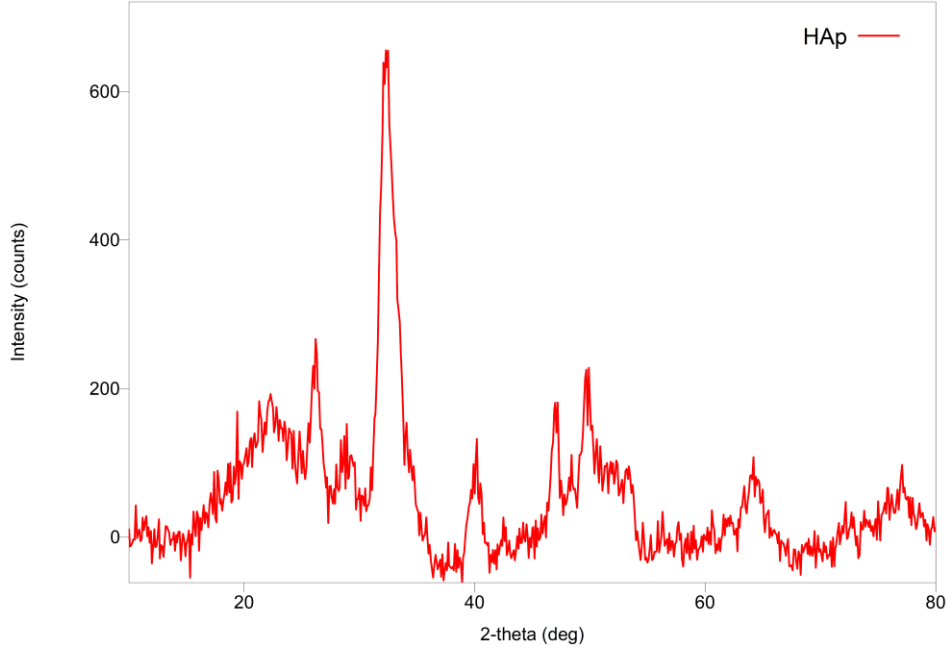


Şekil 8. Ekllemeli imalat ile üretilen ve %5 HAP konsantrasyonu ile kaplanan numunenin EDS grafiği.



Şekil 9. Geleneksel imalat ile üretilen ve %5 HAP konsantrasyonu ile kaplanan numunenin EDS grafiği.

Kaplama tabakasının faz analizi XRD analizi ile incelenmiştir. Şekil 10'da HAp kaplamanın XRD grafiği verilmiştir.



Şekil 10. HAp kaplamanın XRD grafiği.

5. Sonuç

Bu çalışmada eklemeli imalat ve geleneksel imalat yöntemleriyle üretilen CoCr alaşımı üzerine farklı konsantrasyonlarda HAp sol-jel yöntemi ile başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Çözeltideki HAp konsantrasyonunun ve numune üretim yönteminin kaplama morfolojisine etkisi SEM, EDS ve XRD analizleri ile incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, eklemeli imalat ile üretilen numuneler üzerine yapılan %1, %3 ve %5 HAp konsantrasyonunda kaplamaların SEM görüntülerinde kaplama net bir şekilde görülürken, %7 ve %9 HAp konsantrasyonları ile kaplanan numune yüzeyinde kaplama görüntüsünün azaldığı görülmüştür. Bunun nedeninin eklemeli imalat ile üretilen numunelerin doğal gözenekli yapıya sahip olması ve HAp konsantrasyonu artmasıyla kaplamanın bu gözeneklere dolması olduğu düşünülmektedir. Döküm ile üretilen numunelerde ise %1, %3 ve %5 HAp konsantrasyonu ile yapılan kaplamaların SEM görüntülerinde gözle görülür bir kaplama olmazken, %7 ve %9 HAp konsantrasyonu ile kaplanan numunelerde kaplama giderek artmıştır. Bu durum döküm ile üretilen numune yüzeyinin gözeneksiz düz bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır ve literatürle uyumludur. Gelecek çalışmalar için döküm numunelerde %1,%3 ve %5 HAp konsantrasyonlarında başarılı kaplama yapılabilmesi için ön yüzey işlemi uygulanması önerilmektedir.

Sonuç olarak, kaplama işleminde eklemeli imalat kullanımı, gözenekli yapısı sayesinde geleneksel imalat yöntemine kıyasla avantaj sağlamıştır. Eklemeli imalat ile üretilen numuneler üzerine yapılan %7 ve %9 HAp konsantrasyonundaki kaplamanın gözeneklere dolarak derinlere inmesinin osseointegrasyonu arttıracığı ve iyileşme süresinin azalmasına yardımcı olacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Çalışma FYL-2021-2455 kodlu proje kapsamında İnönü Üniversitesi BAP (Bilimsel Araştırma Projeleri) tarafından desteklenmiştir.

Kaynakça

Adeleke, S., Ramesh, S., Bushroa, A., Ching, Y., Sopyan, I., Maleque, M., Krishnasamy, S., Chandran, H., Misran, H., & Sutharsini, U. (2018). The properties of hydroxyapatite ceramic coatings

- produced by plasma electrolytic oxidation. *Ceramics International*, 1802-1811. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.10.114.
- Aminatun, R. A., Yusuf, Y., & Suhariningsih. (2015). Synthesis and characterization of hydroxyapatite layer on cobalt alloys through dip coating method as a prosthetic bone implant candidate. *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, 2015(7), 11-18.
- Ann Wennerberg, T. A. (2009). Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review. *Clinical oral implants research*, 20, 172-184. doi:10.1111/j.1600-0501.2009.01775.x
- Anselme, K. (2000). Osteoblast adhesion on biomaterials. *Biomaterials*, 21, 667-681. doi:10.1016/S0142-9612(99)00242-2
- Asri, (2016). A review of hydroxyapatite-based coating techniques: Sol-gel and electrochemical depositions on biocompatible metals. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 57, 95-108. doi:10.1016/j.jmbbm.2015.11.031
- Awasthi, S., Pandey, S. K., Arunan, E., & Srivastava, C. (2021). A review on hydroxyapatite coatings for the biomedical applications: experimental and theoretical perspectives. *Journal of Materials Chemistry B*, 9, 228-249. doi:10.1039/D0TB02407D
- Baciu, E.-R., Cimpoeşu, R., Vişalariu, A., Baciu, C., Cimpoeşu, N., Sodor, A., Zegan G., & Murariu, A. (2021). Surface analysis of 3D (SLM) Co-Cr-W dental metallic materials. *Applied Sciences*, 11, 255. doi:10.3390/app11010255
- Kwok, C. T., Wong, P. K., Cheng, F. T. & Man, H.C. (2009). Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition. *Applied Surface Science*, 255, 6736-6744. doi:10.1016/j.apsusc.2009.02.086
- Mohseni, E., Zalnezhad, E., & Bushroa A. R. (2014). Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 48, 238-257. doi:10.1016/j.ijadhadh.2013.09.030
- Fadli, A., Kristin, F., Arini, P., Wisrayeti, Yenti, S. R., & Irianty, R. S. (2021). Hydroxyapatite Coating On 316L Stainless Steel Using Dip Coating Technique. *Journal of Physics: Conference Series*, 2049, 012047. doi:10.1088/1742-6596/2049/1/012047
- Grandfield, K., Palmquist, A., Gonçalves, S., Taylor, A., Taylor, M., Emanuelsson, L., Thomsen, P., & Engqvist, H. (2011). Free form fabricated features on CoCr implants with and without hydroxyapatite coating in vivo: a comparative study of bone contact and bone growth induction. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22, 899-906. doi:10.1007/s10856-011-4253-3
- Hong, J. H., & Yeoh, F. Y. (2020). Mechanical properties and corrosion resistance of cobalt-chrome alloy fabricated using additive manufacturing. *Materialstoday Proceedings*, 29, 196-201. doi:10.1016/j.matpr.2020.05.543
- Breme, J., Zhou, Y., & Groh L. (1995). Development of a titanium alloy suitable for an optimized coating with hydroxyapatite. *Biomaterials*, 16, 239-244. doi:10.1016/0142-9612(95)92123-N
- Kien, P. T., Quan, T. N., & Anh, L. H. (2021). Coating characteristic of hydroxyapatite on titanium substrates via hydrothermal treatment. *Coatings*, 11, 1226. doi:10.3390/coatings11101226
- Kim, H. W., Knowles, J. C., & Kim, H. E. (2004). Hydroxyapatite/poly(ϵ -caprolactone) composite coatings on hydroxyapatite porous bone scaffold for drug delivery. *Biomaterials*, 25, 1279- 1287. doi:10.1016/j.biomaterials.2003.07.003
- Lacefield, W. (1988). Hydroxyapatite coatings. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 523, 72-80. doi:10.1111/j.1749-6632.1988.tb38501.x
- León, M. R., García, L. C., & Özcan, M. (2019). Implant-prosthetic discrepancy of complete-arch cobalt-chromium implant frameworks manufactured. *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, 34. doi:10.11607/jomi.6739
- Wang, L. N., & Luo, J. L. (2011). Preparation of hydroxyapatite coating on CoCrMo implant using an effective electrochemically-assisted deposition pretreatment. *Materials Characterization*, 62, 1076-1086. doi:10.1016/j.matchar.2011.08.002
- Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., & Gogia, A. K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, 54, 397-425. doi:10.1016/j.pmatsci.2008.06.004
- Naderi, A., Zhang, B., Belgodere, J. A., Sunder, K., & Palardy, G. (2021). Improved biocompatible, flexible mesh composites for implant applications via hydroxyapatite coating with potential for 3-dimensional extracellular matrix network and bone regeneration. *ACS Applied Materials &*

- Interfaces*, 13, 26824–26840. doi:10.1021/acsami.1c09034
- Pereira, T., Kennedy, J. V., & Potgieter, J. (2019). A comparison of traditional manufacturing vs additive manufacturing, the best method for job. *Procedia Manufacturing*, 30, 11-18. doi:10.1016/j.promfg.2019.02.003
- Simka, W., Krzakała, A., M.Korotin, D., Zhidkov, I. S., Kurmaev, E. Z., Cholakh, S. O., Kuna K., Dercz G., Michalska J., Suchanek K., & Gorewoda, T. (2013). Modification of a Ti–Mo alloy surface via plasma electrolytic oxidation in a solution containing calcium and phosphorus. *Electrochimica Acta*, 96, 180-190. doi:10.1016/j.electacta.2013.02.102
- Song, B., Zhao, X., Li, S., Han, C., Wei, Q., Wen, S., Liu J., & Shi, Y. (2015). Differences in microstructure and properties between selective laser melting and traditional manufacturing for fabrication of metal parts: A review. *Frontiers of Mechanical Engineering*, 10, 111-125. doi:10.1007/s11465-015-0341-2
- Tilton, M., Lewis, G. S., & Manogharan, G. P. (2018). *Additive manufacturing of orthopedic implants*. Springer, Cham: Orthopedic Biomaterials. doi:10.1007/978-3-319-89542-0_2
- Tonelli, L., Fortunato, A., & Ceschini, L. (2020). CoCr alloy processed by Selective Laser Melting (SLM): effect of laser energy density on microstructure, surface morphology, and hardness. *Journal of Manufacturing Processes*, 52, 106-119. doi:10.1016/j.jmapro.2020.01.052
- Xiao, X. F., & Liu, R. F. (2006). Effect of suspension stability on electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings. *Materials Letters*, 60, 2627-2632. doi:10.1016/j.matlet.2006.01.048
- Xu, Z. L., Sun, J., Liu, C. S., & Wei, J. (2009). Effect of hydroxyapatite nanoparticles of different concentrations on rat osteoblast. *Materials Science Forum*, 610, 1364-1369. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.610-613.1364
- Yang, J., Lu, X., Blawert, C., Di, S., & Zheludkevich, M. L. (2017). Microstructure and corrosion behavior of Ca/P coatings prepared on magnesium by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 319, 359-369. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.04.001
- Yang, X. (2017). Hydroxyapatite: design with nature. *Orthopedic Biomaterials*, 141-165. doi:10.1007/978-3-319-73664-8_6
- Zhang, S., Li, Y., Hao, L., Xu, T., Wei, Q., & Shi, Y. (2014). Metal-ceramic bond mechanism of the Co-Cr alloy denture with original rough surface produced by selective laser melting. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 27, 69-78. doi:10.3901/CJME.2014.01.069
- Zheng, L., Gong, W., Tang, Y., Ma, G., Zheng, J., Chen, S. Z., & Li, W. H. (2018). Electrophoretic-deposited HAP nano-layer as a QCM-D sensor coating: effects of suspension. *Biosurface and Biotribology*, 4, 79-84. doi:10.1049/bsbt.2018.0