

316L Yüzeyine SILAR Metoduyla Hidroksiapatit Kaplanması

Tuba ÇAYIR¹, Yunus AKALTUN², Özcan GÜNDOĞDU³

¹Erzincan Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Erzincan

²Erzincan Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Erzincan

³Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Kocaeli
tcayir@erzincan.edu.tr

(Gelis/Received:09.02.2016; Kabul/Accepted: 06.03.2016)

Özet

Hidroksiapatit (HAP) kemik minerallerine kimyasal benzerliğinden dolayı biyoaktif ve biyouyumlu olarak bilinmektedir. Fakat zayıf mekanik mukavemeti, yük taşıyıcı implant sistemlerinde tek başına kullanımını sınırlamaktadır. Bundan dolayı, HAP seramikler metalik implantların üzerinde kaplama tabakası olarak kullanılmaktadır. Özellikle ortopedik ve dental uygulamalarda bu durum büyük gelişme göstermiştir. Bu çalışmada implant 316L paslanmaz çelik altlık üzerine SILAR(Succesive Ionic Layer Adsorbition and Reaction) yöntemi ile hidroksiapatit kaplanmıştır. Kalsiyum kaynağı olarak, kalsiyum klorid dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), fosfat kaynağı olarak tri sodyum fosfat ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Kaplama öncesi 316L paslanmaz çelik yüzeyine aşındırıcı zımpara uygulanmış ve nitrik asit ve distile su ile pasivizasyon işlemi yapılmıştır. Paslanmaz çelik altlık üzerine daldırma yöntemi ile üniform kalınlıkta tabaka kaplanmıştır. Kaplanan metalik malzemenin yapısal ve yüzeyel özellikleri taramalı elektron mikroskobu(SEM), x-ışını kırınımı(XRD) kullanılarak incelenmiştir.

Anahtar Kelime: 316L Paslanmaz Çelik, İmplant, HAP Kaplama, SILAR Metod.

The Coating of Hydroxyapatite (HAP) on 316L Stainless Steel use by SILAR Method

Abstract

Hydroxyapatite (HAP) has been known to be bioactive and biocompatibility due to its chemical similarity with bone minerals that is used in dental and medical applications. However, poor mechanical strength of hydroxyapatite ceramics restricts their adaptation to load bearing implants made from HAP alone. Therefore usage of HAP ceramics as a coating on metallic implants, offers great improvement in orthopedic and dental applications. In this study, HAP coating was synthesized on implant stainless steel substrate via SILAR method. ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) is taken as P precursor and ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) is taken as Ca precursor to obtain HAP coating. Before deposition, titanium substrates were grinding and passivated in nitric acid then washed in distilled water. Deposition process on stainless steel was carried out by dipping technique uniformly. The HA deposits were investigated by means of scanning electron microscopy (SEM), X-Ray diffraction (XRD).

Key words: 316L Stainless Steel, Implant, HAP Coating, SILAR Method.

1.Giriş

Günümüzde önemli çalışmaların ve büyük ilerlemelerin kaydedildiği bilim dallarından biri olan biyomalzeme biliminde, biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum sağlayabilecek yeni malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır. Biyomalzemeler, insan

vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla(örneğin kan) temas ederler. Bilimsel anlamda çalışmaların yakın zamanımıza ait olmasına karşın, uygulama

açısından biyomalzeme kullanımı tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır [1].

Biyomalzemeler, yalnızca protez olarak değil, ekstrakorporeal cihazlarda (vücut dışına yerleştirilen ama vücutla etkileşim halindeki cihazlar), çeşitli eczacılık ürünlerinde ve teşhis kitlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır [2].

Biyouyumluluğu yüksek olan malzemeler, metaller, seramikler, polimerler ve kompozit malzemelerdir. Alüminyum oksit, biyoaktif cam ve hidroksiapatit (HAP) biyouyumlu seramik malzemelere verilebilecek örneklerdir. Özellikle hidroksiapatit (HA), insan iskelet sisteminde doğal olarak var olan apatit ile benzer kimyasal bileşime ve kristal yapıya sahiptir. HA bu benzerliği ile her ne kadar mükemmel denebilecek düzeyde biyouyumluluğa sahip olsa da, zayıf mekanik özellikleri açısından, yüke dayanım gerektiren bölgelerde tek başına bir biyomalzeme olarak kullanıma uygun değildir. Bu sebeple, HA genellikle metalik implant yüzeylerine kaplanarak kullanılmaktadır [3].

Biyoseramikler iki sınıfa ayrılabilir; biyo inert ve biyoaktif. Organ nakline göre bioseramiklerin en önemli avantajları implantlar olarak bulunabilirliği, yeniden üretilebilirliği, güvenilirliği, dahası hastalar için herhangi bir virüslü ve bakteriyel bir risk taşımamasıdır. Biyo inert seramikler yaşayan dokunun çevresiyle etkileşmezler (alümina ve zirkonya gibi). Biyoaktif seramikler yaşayan doku ile bağ yapma özelliğine sahiptir. Kalsiyum fosfat seramikler onların osteophilic doğası nedeniyle klinik kullanım için ilgi çekici biyomalzemelerdir. Ca/P oranı ile kalsiyum fosfat seramikler hidroksiapatit $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2-HAP]$ ve diğer kalsiyum fosfat tuzları $Ca_4(PO_4)_2O$ tetrakalsiyum fosfatlar ve $Ca_3(PO_4)_2$ tri kalsiyum fosfatlar içeren farklı kararlı fazlar oluştururlar. Hidroksiapatit mükemmel biyouyumluluğu ve biyoaktifliği nedeni ile kaplama olarak birçok biyotıbbi uygulamada kullanılarak polimerin yapışmasını ve kemik oluşumunu artırmaktadır. HAP sadece biyoaktif değil aynı zamanda ostekondüktif, toksik olmayan bir maddedir [4,5]. Maalesef HAP'nın mekanik dayanıklılığı oldukça düşüktür. Yüksek mekanik dayanıklı bioaktif materyaller elde etmek için genellikle metal implantlar (Ti alaşımları, paslanmaz çelik

alaşımları) HAP'ın ince bir tabakası ile kaplanır [6].

Biyomalzeme alanında yapılan çalışmalar incelendiğinde her geçen gün biyouyumlu ve ekonomik implanta olan gereksinim artmakta olduğu görülmektedir. Bu amaçla, optimum şartları elde etmek için metalik biyomalzemelerin kaplanması yoluna başvurulmakta ve farklı kaplama metotları kullanılmaktadır. İmplant malzemeler üzerine HAP kaplamada elektroporetik, plazma sprey, magnetron sputter, kimyasal buhar çöktürme (CVD), Sol-Jel gibi metodlar etkin bir şekilde kullanılmaktadır [7-11]. Bu çalışmada ise, kaplama metodu olarak sıralı iyonik tabaka adsorbsiyon ve reaksiyonu SILAR metodu kullanılmıştır. SILAR, diğer metotlara göre ucuz, basit ve büyük alan katkılama için uygun bir metottur. SILAR'ın diğer avantajları:

- i. Belli oranlarda hazırlanmış katyodik çözelti kullanılarak film oluşturmak kolaydır.
 - ii. Kapalı buhar katkılama metodunda olduğu gibi SILAR, hem yüksek kalitede altlık hem de her aşamada vakum gerektirmez.
 - iii. Katkılama oranı ve film kalınlığı, döngü sayısı değiştirilerek kolayca kontrol edilebilir.
 - iv. Oda sıcaklığında yapılan işlemlerde, daha az dayanıklı materyaller üzerinde filmler üretilebilir.
 - v. Altlık materyalin boyutlarında veya yüzey profilinde herhangi bir kısıtlama yoktur.
- Bu çalışmanın amacı 316L paslanmaz çelik yüzey üzerine SILAR metoduyla hidroksiapatit kaplama yapmaktır. Yüzeyde oluşan yapı SEM ile karakterize edilmiştir. Hidroksiapatit oluşumu XRD yöntemiyle incelenmiştir.

2. Materyal ve Metod

Bu çalışmada implant 316L paslanmaz çelik altlık üzerine SILAR yöntemi ile hidroksiapatit kaplanmıştır. Ca kaynağı olarak kullanılan saf $CaCl_2$ tuzu suda kolay çözünebilir ve formül ağırlığı 110.98g/mol olan bileşiktir. Çözelti 0.1M konsantrasyonunda ve 50 ml saf su içerisinde 0.55g $CaCl_2$ çözülecek şekilde hazırlanmıştır. P kaynağı olarak kullanılan $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ tuzu suda kolay çözünebilir ve formül ağırlığı 380.18g/mol olan bileşiktir. Çözelti 0.05M konsantrasyonunda ve 50 ml saf su içerisinde 0.95g $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ çözülecek şekilde hazırlanmıştır. Taban malzeme önce

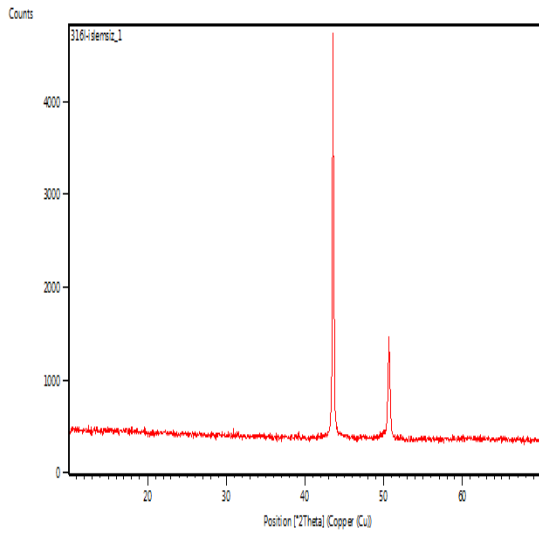
kalsiyum klorid dihidrat çözeltisine daldırılıp 30 sn bekletilmiştir. Saf su içerisinde 40 sn çalkalama işlemi uygulandıktan sonra tri sodyum fosfat çözeltisine daldırılıp 30 sn bekletilerek reaksiyona girme işlemi tamamlanıp tekrar taban malzeme saf su içerisinde 40 sn çalkalama işlemine tabi tutulmuştur. Yapmış olduğumuz bu işlemle SILAR metodunun bir döngüsünü tamamlamış olup bu işlemi taban malzemenin yüzeyi homojen bir şekilde kaplanana kadar devam edilmiştir. Taban malzeme 55 tur sonunda homojen bir kaplamaya sahip olmuştur. Paslanmaz çelik altlık üzerine daldırma yöntemi ile üniform kalınlıkta tabaka kaplanmıştır.

Bu işlemler sonucu elde edilen malzemenin yapısal karakterizasyonu için X-ışını difraksiyonu Rigaku 2200D/Max X-Ray Diffractometer cihazı, morfolojik özellikleri için Zeiss Supra 50 VP model taramalı elektron mikroskobu(SEM) kullanılmıştır.

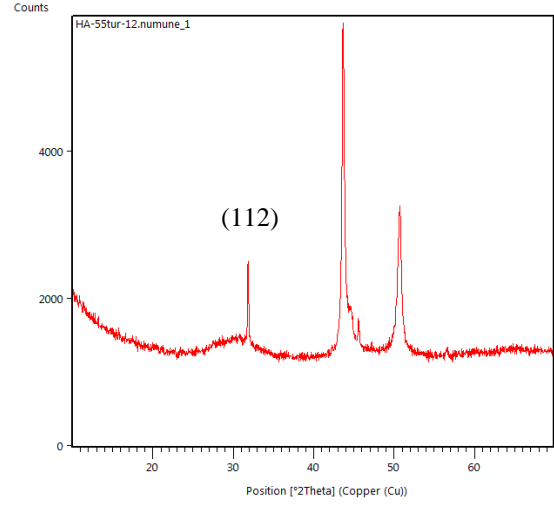
3.Deneysel Bulgular Ve Tartışma

3.1.XRD analizleri

Numune yüzeylerinde oluşan yapıların incelenmesi amacıyla yapılan XRD analizlerinde; 316L paslanmaz çelik taban malzeme üzerine SILAR metoduyla kaplanan hidroksiapatitin taban malzeme üzerinde meydana getirdiği yapılar incelenmiştir. Analiz sonuçları Şekil 1 ve 2’de sunulmuştur.



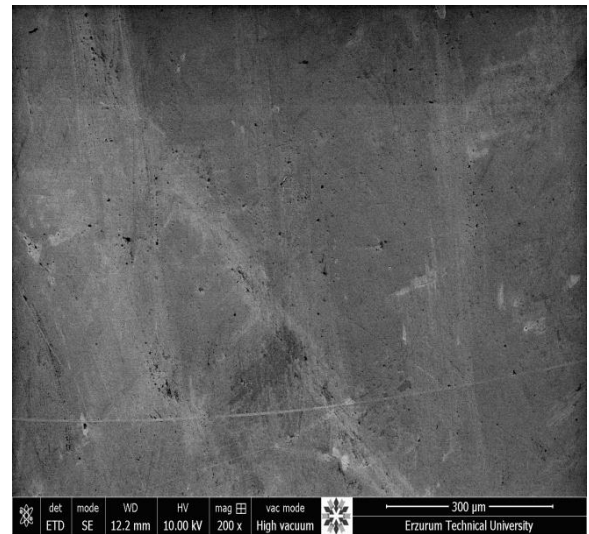
Şekil 1: Kaplama yapılmamış olan 316L paslanmaz çeliğin XRD görüntüsü



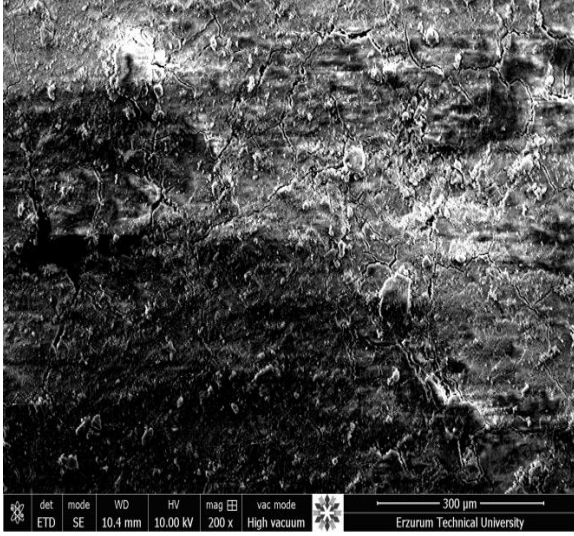
Şekil 2:HAP kaplanan 316L paslanmaz çeliğin XRD görüntüsü.

HAP kaplanan 316L paslanmaz çeliğin XRD analizinde; kaplamasız ve HAP kaplanan numunelerin XRD paternleri karşılaştırılmıştır. 20° ile 80° arasında alınan ölçümler sonucunda 32,22° de alınan pikin (112) yönelimine sahip olduğu görülmüştür. Buda 316L paslanmaz çelik üzerinde kaplanan HAP kristal yapısının hegzagonal yapıya sahip olduğunun ispatıdır. HAP tozlarının pik genişliğinin dar olması HAP toz kristalize derecesinin arttığını göstermektedir.

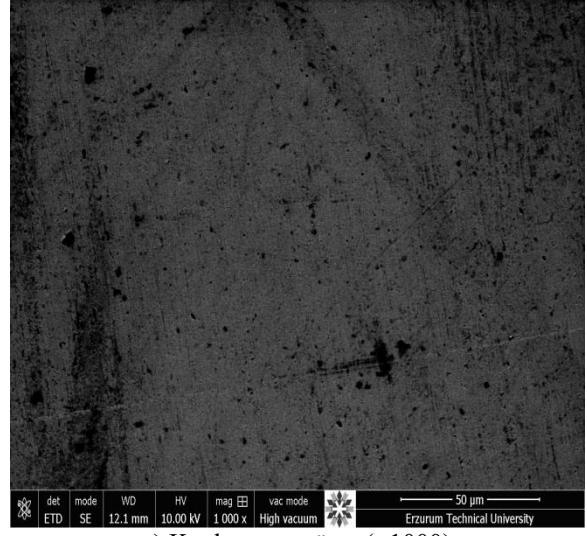
3.2. SEM Analizleri



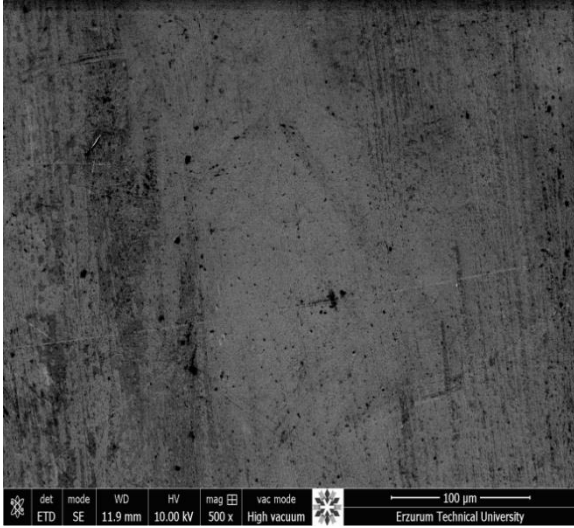
316L Yüzeyine SILAR Metoduyla Hidroksiapatit Kaplanması



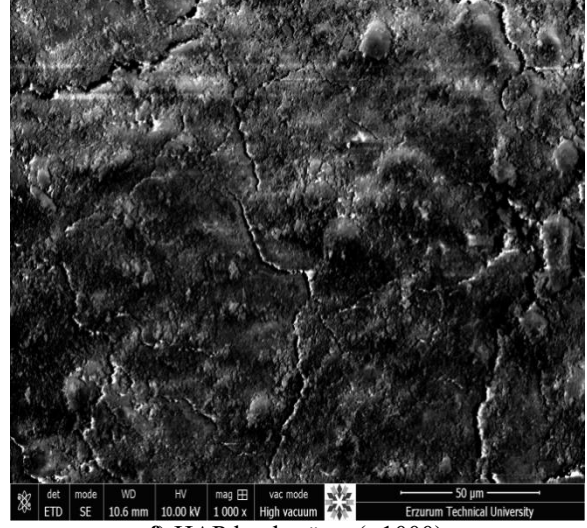
b) HAP kaplı yüzey(×200)



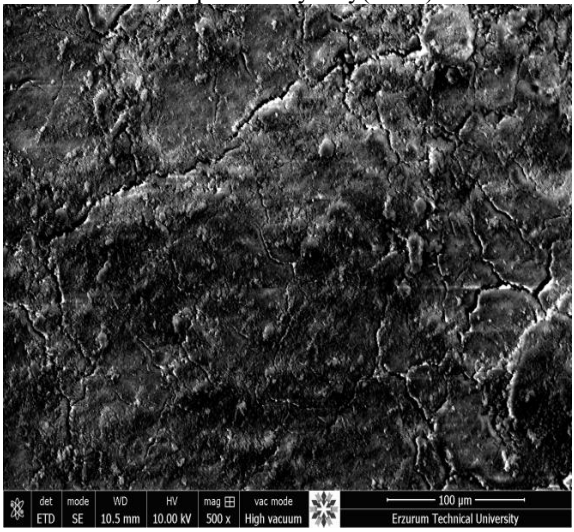
e) Kaplamasız yüzey(×1000)



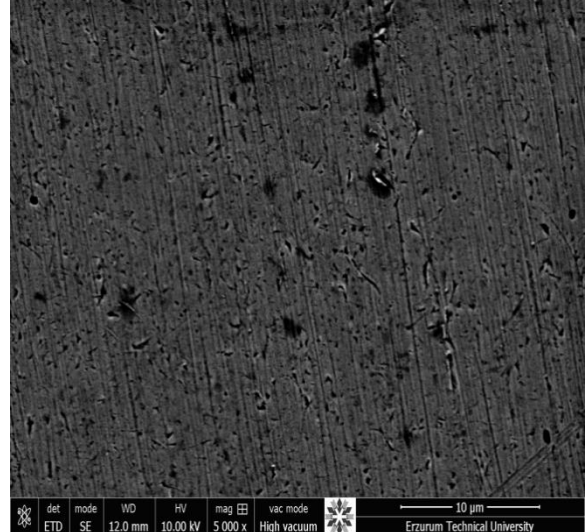
c) Kaplamasız yüzey(×500)



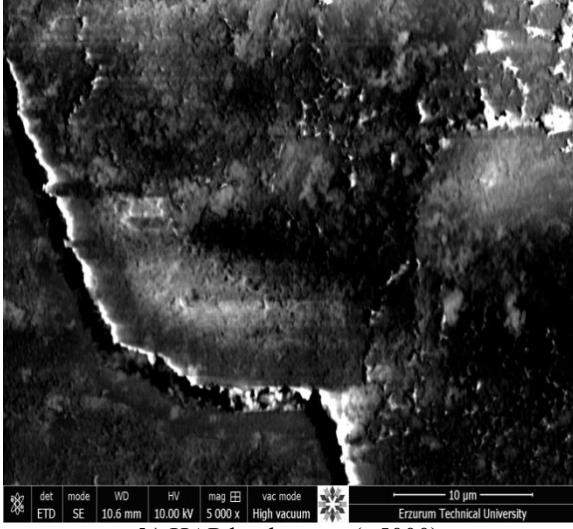
f) HAP kaplı yüzey(×1000)



d) HAP kaplı yüzey(×500)



g) Kaplamasız yüzey(×5000)



h) HAP kaplı yüzey(×5000)

Şekil 3: 316L paslanmaz çeliğin SEM görüntüleri.

Şekil 3 deki SEM görüntülerinden de belli olduğu gibi kaplamada açık gözenekler, gözenekler arası bağlantılar görülmektedir. HAP'ın yapısının morfolojik olarak çok pürüzlü ve gözenekli olması kemik üreten hücrelerin tercihli olarak buraları kullanması açısından oldukça önemlidir. Sinterleme yüzeyinin bu şekilde morfoloji sunması kemik üreten hücrelerin oluşmasında nükleasyonların birikmesini olumlu yönde etkileyecektir. Kaplama tam homojen değildir. Bölgesel farklılıklar gözlenmektedir. Yüzeyin homojen olmaması kemik ile osteointegrasyonu kolaylaştırmaktadır. Gözenekler içinde paslanmaz çelik altlık görülmektedir. Bu da saldırgan iyonların gözeneklerden geçerek oksit katmanının bozmasına neden olmaktadır. HAP'nın çubuklar şeklinde ve homojen olmaması osteointegrasyonu kolaylaştırmaktadır. Kaplama metal yüzeyindeki elektriksel taşınmayı da azaltmaktadır.

4. Sonuçlar

- 1) SEM görüntülerinden de belli olduğu gibi kaplamada açık porlar, porlar arası bağlantılar görülmektedir. HAP'ın yapısının morfolojik olarak çok pürüzlü ve gözenekli olması kemik üreten hücrelerin tercihli olarak buraları kullanması açısından oldukça önemlidir.
- 2) XRD analizleri; 316L paslanmaz çelik üzerinde oluşan kaplamanın hidroksiapatit yapısında olduğunu göstermiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Erzurum Üniversitesi BAP komisyonu FEN-A-140613-0038 nolu proje tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

1. Gümüşderelioğlu, M., (2002). Biyomalzemeler, TÜBİTAK Bilim ve Teknik dergisi, Temmuz eki, Ankara, 1-3.
2. Gümüşderelioğlu, M., Biyomalzemeler Bilim ve Teknik Dergisi, TÜBİTAK, Temmuz Özel Sayısı, 2002.
3. Wang, D., Chen, C., He, T. ve Lei, T., (2008). Hydroxyapatite Coating on Ti6Al4 V Alloy by a Sol-Gel Method, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **19**, 2281–2286.
4. Bogdanovicene, I., Beganskiene, A., Tonsuaadu, K., Glaser, J., Meyer, H.J., Kareiva, A., (2006). Calcium hydroxyapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ceramics prepared by aqueous sol-gel processing, *Materials Research Bulletin*, **41**, 1754-1762.
5. Murugan, R. and Ramakrishna, S., (2005). Development of nanocomposites for bone grafting, *Composites Science and Technology*, **65**, 2385-2406.
6. Hoepfner, T.P. and Case, E.D., (2000). Physical Characteristics of Sintered Hydroxyapatite. *Bioceramics: Materials and Applications III, Ceramic Transactions*, **110**, 53-54,
7. Wen, C. E., (2007). Hydroxyapatite/titana sol-gel coatings on titanium-zirconium alloy for biomedical applications, *Acta Biomaterialia*, **3**, 403-410.
8. Büyüksağış, A., (2010). 316L Paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı üzerine Sol Jel yöntemi ile Hidroksiapatit (HAP) kaplanması, *Makine teknolojileri elektronik dergisi*, **7**, 1-11.
9. Cannillo, V., (2009). In vitro characterisation of plasma-sprayed apatite/wollastonite glass-ceramic biocoatings on titanium alloys, *Journal of the european ceramic society*, **29**, 1665-1667.
10. Aksakal, B., Hanyaloğlu C., (2008). Bioceramic dip-coating on Ti-6Al 4V and 316L SS implant materials, *Journal Material Science:Material Medicine*, **19**, 2097-2014.
11. Kwok, C.T., (2009). Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coating on Ti6AlV4 fabricated by electrophoretic deposition, *Applied Surface Science*, **255**, 6736-6744.