



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



316L/HA kompozitlerinin farklı fizyolojik sıvılardaki korozyon ve biyoaktivite davranışının araştırılması

Investigation of corrosion and bioactivity behavior of 316L/HA composites in different physiological fluids

Yazar(lar) (Author(s)): Özlem CANPOLAT^{1*}, Aykut ÇANAKÇI²

ORCID¹: 0000-0002-9336-3040

ORCID²: 0000-0001-5244-6467

To cite to this article: Canpolat Ö., Çanakçı A., “316L/HA Kompozitlerinin Farklı Fizyolojik Sıvılardaki Korozyon ve Biyoaktivite Davranışının Araştırılması”, *Journal of Polytechnic*, 27(5): 1913-1921, (2024).

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz: Canpolat Ö., Çanakçı A., “316L/HA Kompozitlerinin Farklı Fizyolojik Sıvılardaki Korozyon ve Biyoaktivite Davranışının Araştırılması”, *Politeknik Dergisi*, 27(5): 1913-1921, (2024).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.1312685

316L/HA Kompozitlerinin Farklı Fizyolojik Sıvılardaki Korozyon ve Biyoaktivite Davranışının Araştırılması

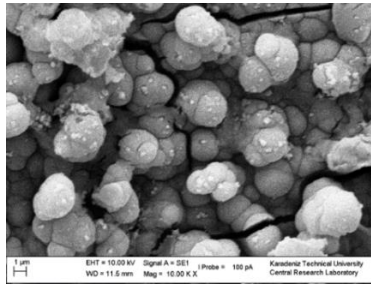
Investigation of Corrosion and Bioactivity Behavior of 316L/HA Composites in Different Physiological Fluids

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ 316L/% HA kompozitlerinin toz metalürjisi yöntemiyle üretilmesi / Production of 316L/% HA composites by powder metallurgy method
- ❖ Kompozitlerin yoğunluk, mikroyapı, faz analizinin ve sertliğinin araştırılması / Investigation of density, microstructure, phase analyse and hardness of composites
- ❖ Ringer ve Hanks solüsyonlarında korozyon testlerinin yapılması / Conducting corrosion tests on Ringer and Hanks solutions
- ❖ Yapay vücut sıvısı içinde 7 ve 14 gün bekletilmesi / Soaking in simulated body fluid for 7 and 14 days

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Toz metalürjisi yöntemiyle üretilen 316L/% HA kompozitlerinin 14 gün SBF içinde bekletilmesinin ardından yüzeyde oluşan apatit tabakası / Apatite layer formed on the surface after 316L/% HA composites produced by powder metallurgy method were immersed in SBF for 14 days.



Şekil. 14 gün sonundaki 316L/% HA yüzeyinde oluşan apatit tabakası / **Figure.** Apatite layer formed on 316L/% HA surface after 14 days

Amaç (Aim)

316L/% HA kompozitleri biyoyumluluğu arttırmak amacıyla üretilmiştir. / 316L/% HA composites were produced to increase biocompatibility.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Kompozitler toz metalürjisi yöntemiyle üretilmiştir. / Composites were produced by powder metallurgy method.

Özgünlük (Originality)

Farklı fizyolojik sıvılarda korozyon ve biyoaktivite özelliklerinin belirlenmiştir. / Corrosion and bioactivity properties in different physiological fluids were determined.

Bulgular (Findings)

HA oranının artışı ile birlikte yoğunluk ve sertlik azalmış, apatit yoğunluğu artmıştır. / With the increase of HA ratio, the density and hardness decreased, and the apatite density increased.

Sonuç (Conclusion)

HA takviyesi ile 316L'nin biyoyumluluğu artırılmıştır. / The biocompatibility of 316L is enhanced by HA reinforcement.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission

316L/HA Kompozitlerinin Farklı Fizyolojik Sıvılardaki Korozyon ve Biyoaktivite Davranışının Araştırılması

Araştırma Makalesi / Research Article

Özlem Canpolat^{1*}, Aykut Çanakçı²

¹Abdullah Kanca MYO, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Türkiye

²Metaller ve Malzeme Mühendisliği, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 10.06.2023 ; Kabul/Accepted : 24.11.2023 ; Erken Görünüm/Early View : 10.01.2024)

ÖZ

Bu çalışmada, biyomedikal uygulamalar için toz metalurjisi yöntemi ile SS316L/HA kompozitleri üretilmiş; yoğunluğu, mikroyapısı, sertliği, korozyon direnci ve biyoaktivite özellikleri incelenmiştir. 316L matrisine ağırlıkça %3, %5 ve %7 oranında hidroksiapatit (HA) takviye edilmiştir. HA oranının artışı ile birlikte yoğunluk ve sertlik azalmış, porozite ise artmıştır. XRD analizlerinde 316L ve HA piklerinin yanı sıra CaCr2O4 fazının pikleri de görülmüştür. Korozyon deneyleri Ringer ve Hank's fizyolojik sıvılarında gerçekleştirilerek kompozitler içinde %5 takviyeli olan numunenin korozyon hızı en düşük çıkmıştır. Biyoaktivite testleri simüle edilmiş vücut sıvısında (SBF) 7 ve 14 gün bekletilerek gerçekleştirilmiş ve her iki sürenin sonunda numune yüzeylerinde küresel kristalitlerden oluşan apatit tabakası gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: 316L, hidroksiapatit, toz metalurjisi, biyomalzeme.

Investigation of Corrosion and Bioactivity Behavior of 316L/HA Composites in Different Physiological Fluids

ABSTRACT

In this study, SS316L/HA composites were produced by powder metallurgy method for biomedical applications; density, microstructure, hardness, corrosion resistance and bioactivity properties were investigated. 3%, 5% and 7% by weight of hydroxyapatite (HA) were added to the 316L matrix. With the increase of HA ratio, density and hardness decreased, while porosity increased. In XRD analysis, in addition to 316L and HA peaks, CaCr2O4 phase peaks were also observed. Corrosion tests were carried out in Ringer and Hank's physiological fluids, and the corrosion rate of the sample with 5% reinforcement was the lowest among composites. Bioactivity tests were carried out in simulated body fluid (SBF) for 7 and 14 days, and at the end of both periods, apatite layer consisting of spherical crystallites was observed on the sample surfaces.

Keywords: 316L, hydroxyapatite, powder metallurgy, biomaterial.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda, denizcilik, medikal, otomotiv, kimya endüstrileri, gıda işleme gibi çeşitli uygulamalarda sıkça kullanılan östenitik paslanmaz çeliklerden 316L mekanik dayanımı, nispeten daha iyi korozyon direnci, yüksek sünekliği, kolay üretilebilirliği ve düşük maliyeti nedeniyle ön plana çıkmıştır. Özellikle medikal alanda yaygın olarak kullanımı bulunan 316L'nin biyoyoumluluğunu arttırmak, korozyon dayanımını ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar seramik ya da polimer takviyesiyle kompozit üretme [1-4], yüzeyi çeşitli seramiklerle kaplama [5-12], fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme geliştirme [13-16], farklı üretim yöntemlerinden faydalanma [17] ve nikelsiz 316L [18-21] başlıkları altında incelenebilir.

Tiwari vd. sol-gel yöntemiyle 316L üzerine alümina kaplayarak çelik yüzeyini iyileştirmek istemiştir. Ringer

çözeltisinde yapılan korozyon testleri sonucunda alümina kaplı numunelerin uzun süre kararlı kalarak bozulmadığını ve ayrıca metal salınımı yapmadığını, kaplanmamış çelik numunelerde ise büyük miktarda metal salınımının gerçekleştiğini rapor etmişlerdir [5]. Balamurugan vd. 316L'nin üzerini sol-jel işlemi ile hazırladıkları TiO₂/HA ile kaplayarak yapısal, elektrokimyasal ve biyolojik davranışlarını incelediler. Kaplanmış çelik yüzeylerin Hanks vücut sıvısı içindeki elektrokimyasal deneylerinde iyi korozyon direnci gösterdiğini ve minimum metal iyon sızıntısını olduğunu tespit etmişlerdir. Hücre kültürü sitotoksitesinde çalışmaları ise kaplamaların fare fibroblast hücre hattı için sitotoksik olmadığını rapor etmişlerdir [6]. Mishina vd. ortopedik implantlarda kullanılması amacıyla spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi ile fonksiyonel derecelendirilmiş ZrO₂/AIS1316L sentezleyerek, mekanik ve tribolojik özelliklerini incelediler. Tabakaların kalınlığı 2 mm'den fazla olduğunda kırılma

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

e-posta : ozlemcanpolat@ktu.edu.tr

tokluğunun ve aşınma direncinin arttığını tespit ettiler [15]. Akmal vd. mikro ve nano boyutta iki farklı hidroksiapatit (HA) takviye edilmiş 316L matrisli fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler (FDM) üreterek toz boyutun nihai ürün üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Basıncısız sinterleme tekniği ile FDM'ler üretilmiştir. Nano boyutlu hidroksiapatit takviyeli FDM'ler, mikro boyuttaki FDM'lere nazaran daha iyi korozyon direnci, yoğunlaşma ve sertlik göstermiştir [22]. Hussain vd. biyomedikal uygulamalar için toz metalurjisi yöntemiyle paslanmaz çelik (316L), mikrometre ve nanometre boyutlarındaki hidroksiapatit (HA) ve karbon nanotüplerden (KNT) meydana gelen hibrit bir fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme geliştirmiştir. Karbon nanotüp ve nanometre boyutundaki HA takviyesiyle birlikte yoğunlaşma kolaylaşmış, KNT ekli her iki FDM'nin sertlik ve kırılma tokluğu artmış, ancak nanometre boyutlu hidroksiapatitli numunelerdeki artış diğer gruba kıyasla daha fazla olmuştur [23]. Lodhi vd. dövme ve eklemeli imalat yöntemlerinin karşılaştırmasını yaptığı bir çalışmada korozyon davranışları üç farklı fizyolojik sıvı (serum, fosfat tampon çözeltisi ve 0.9M NaCl) içinde incelenmiş ve eklemeli imalat yoluyla üretilmiş 316L numunelerinin Ecor değerlerinin ve korozyon direncinin daha yüksek olduğu görülmüştür [17]. Sumita vd. tıbbi uygulamalarda kullanılan 316L paslanmaz çeliklerindeki nikel salınımını önlemek için azot ilave edilmiş "Nikelsiz- azot içeren paslanmaz çelik" üretmişlerdir [18].

Literatürdeki bu çalışmalardan anlaşılacağı üzere 316L paslanmaz çeliğinin mekanik, biyolojik, elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek için farklı yöntemler uygulanmıştır. Seramik partikül takviyeli kompozitlerin üretimi bu özelliklerin geliştirilmesinde önemli bir yere sahiptir. Ayrıca, HA gibi biyoaktif seramik takviyeli 316L kompozitlerinin sentezinin biyoyumumluluğun artırılmasına katkı sağlayacağı öngörülmektedir. Bu çalışmada biyomedikal alanda kullanılmak üzere 316L paslanmaz çelik matrisli hidroksiapatit takviyeli kompozitler toz metalurjisi ile imal edilerek, takviye miktarının kompozitlerin mekanik, elektrokimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerine olan etkisi incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL AND METHOD)

316L paslanmaz çelik tozu Çin-Anhui Fitech Materials'den, takviye tozu hidroksiapatit ise Almanya-Sigma Aldrich'den temin edilerek ortalama tane boyutları sırayla 15.8 ve 7.75 mikrometredir. 316L tozunun kimyasal bileşenleri Çizelge 1'de verilmiştir. Ağırlıkça %3, %5 ve %7 HA içeren 316L kompozit toz karışımlarını elde etmek için Fritsch Pulverisette 7 marka bilyeli öğütücü kullanılmıştır. Bilye- toz ağırlık oranı 10:1, işlem kontrol katkısı olarak %2 oranında metanol seçilmiştir. Tozlar 5 saat süreyle 200 dev/dk hızda öğütülmüştür. Öğütülen tozlar 600 MPa basınçta preslendikten sonra argon atmosferinde 1200 °C sıcaklıkta 10 °C/dk ısıtma hızında 150 dk sinterlenmiştir.

Numunelerin teorik yoğunlukları (316L: 7,95g/cm³ -HA: 3,16 g/cm³) karışımlar kuralına göre, deneysel yoğunlukları ise ağırlıkları ve boyut ölçümlerine göre hesaplanmıştır. Bulunan deneysel yoğunluk değerleri teorik yoğunluğa bölünerek bağıl yoğunluk bulunmuştur.

$$\delta_t = [(\%W)_r \times \delta_r] + [(\%W)_r \times \delta_r] + \dots + [(\%W)_r \times \delta_r] \quad (1)$$

Burada;

δ_t : Kompozitin teorik yoğunluğu

$(\%W)_r$: Her bir takviyenin karışım içindeki ağırlıkça yüzdesi

δ_r : Her bir takviyenin yoğunluğu

% Porozite ise deneysel yoğunluğun teorik yoğunluğa bağıl oranından aşağıdaki formül kullanılarak tespit edilmiştir.

$$\% \text{ Porozite} = \left(1 - \frac{\text{Deneysel yoğunluk}}{\text{Teorik yoğunluk}}\right) \times 100 \quad (2)$$

Brinell sertlik testi Innovatest Nemesis 9000 marka sertlik cihazında yapılmıştır. Kompozitlerin mikro yapılarını incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss Evo LS10) kullanılmıştır. 316L/HA'nın korozyon davranışı Gamry potansiyostat/galvanostat/ZRA (Referans 3000) cihazı ile analiz edilerek, potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, Ringer's ve Hank's solüsyonunda 37 °C'de gerçekleştirilmiştir. Numuneler Kokubo prosedürüne [24] uygun olarak hazırlanan simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) içerisinde 36.5 °C'de 7 ve 14 gün bekletilerek in vitro biyoaktivite davranışları araştırılmıştır.

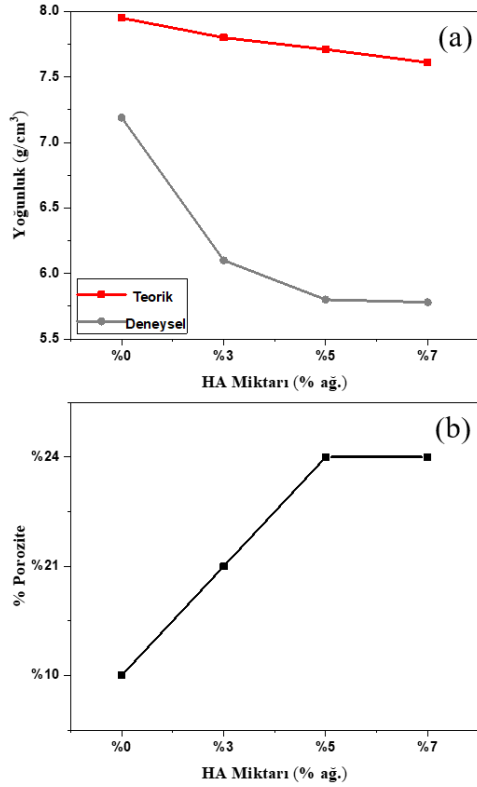
Çizelge 1. 316L tozunun kimyasal analizi (Chemical analysis of 316L powder)

Element	C	S	P	Si	Mn	Mo	Ni	Cr	Fe
Bileşim	0.005	0.001	0.010	0.950	0.743	2.595	11.742	17.667	Kalan

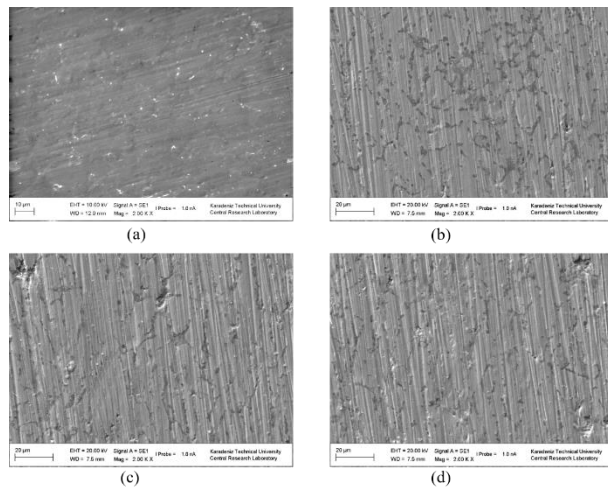
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Porozite ve Mikroyapı (Porosity and Microstructure)

Şekil 1'de HA oranlarına bağlı olarak üretilen kompozitlerin yoğunluk ve porozite değerlerinin grafikleri verilmiştir.



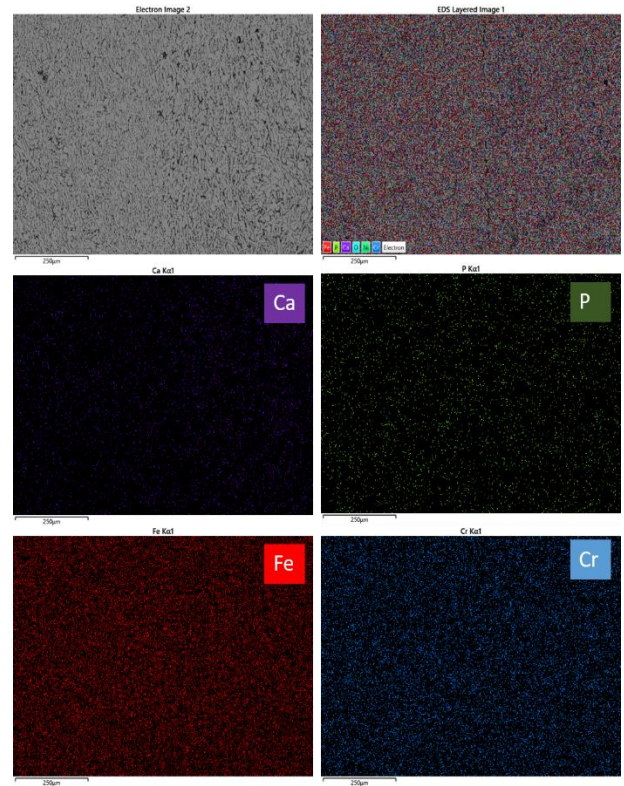
Şekil 1. 316L/HA kompozitlerinin a)yoğunluk b) porozite değerleri (a) density b) porosity values of 316L/HA composites)



Şekil 21. a) 316L b) 316L/%3HA c) 316L/%5HA d) 316L/%7HA SEM iç yapı görüntüleri (SEM micrographs of a) 316L b) 316L/%3HA c) 316L/%5HA d) 316L/%7HA)

Kompozitlerin teorik yoğunlukları karışımlar kuralına göre hesaplanmıştır ve HA oranına bağlı olarak hem teorik hem de deneysel yoğunlukları azalmıştır. Porozite değerleri %21 ve % 24 arasında değişmektedir. Takviye türü, miktarı ve sinterleme sıcaklığının yanı sıra tozların mekanik alaşımlama, presleme ve sinterleme aşamalarının da nihai yoğunluğu ve poroziteyi etkilediği gözlenmiştir. Öğütme işlemi boyunca tozlar deformasyon sertleşmesine maruz kalırlar ve sıkıştırılmaları zorlaşır. Takviye oranının % 3'ten % 7'ye çıkarılmasıyla yapıdaki gevrek parçacık sayısı da artmış, tozların sıkıştırılmasını engelleyen diğer bir faktör olmuştur [25,26]. Bu nedenle artan HA oranıyla yoğunluk azalmış porozite artmıştır.

Şekil 2'de 316L ve hidroksiapatit takviyeli kompozitlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Yüzeydeki porozitenin takviye miktarı ile arttığı görülmüştür. Porozitenin artmasının mekanik özellikler üzerinde olumsuz etkileri olmasına rağmen biyolojik olarak sorun olmamaktadır. İnsan vücudundaki trabeküler kemikte porozite oranı %70, kortikal kemikte ise %2-4 civarındadır. Bu sebeple yüksek poroziteye sahip bir biyomalzeme ile kemiğin yapısı benzer özellik gösterir. Porozite, kemik hücrelerinin gelişimine yüzey alanını arttırmak suretiyle katkı sağlar. Çevredeki doku ve organlarla bağ oluşumu, yeni oluşan hücrelerin malzemeye tutunması ve vücut sıvılarının dolaşımı bu sayede kolaylaşır [27].

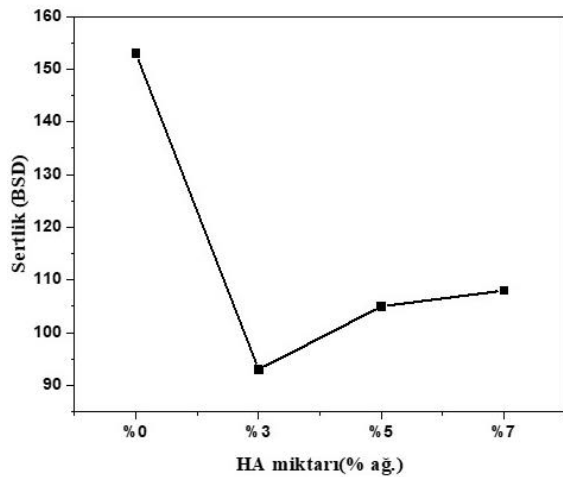


Şekil 3. %5 HA takviyeli kompozitin elementel analizi (Elemental analysis of 5% HA reinforced composite)

Şekil 3'te 316L/%5 HA kompozitinin SEM haritalaması verilmiştir. Sırasıyla kırmızı ve mavi renk ile temsil edilen demir ve kromun yapıda yoğun bir şekilde dağıldığı görülürken hidroksiapatiti oluşturan Ca ve P elementlerinin demir ve kroma kıyasla daha az yoğunlukta ve homojen olarak dağıldığı görülmüştür

3.2. Sertlik (Hardness)

Şekil 4'te kompozitlerin Brinel sertlik değerleri bulunmaktadır. Takviye miktarının %3'ten %7'ye yükselmesi sertliğin 93 HB den 108 HB ye artmasına neden olmuş fakat 316L'ye göre düşük kalmıştır. Kompozitlerin sertliği; takviye malzemelerinin matris içindeki dağılımına, poroziteye, matris ve takviye arasında oluşan bileşiklere ve partikül boyutuna bağlıdır. Genellikle matrise göre daha sert takviye içeren bir kompozitin sertliğinin karışımlar kuralına göre artması beklenir [28]. Fakat porozite değerleri artarsa bu değerler düşebilir. %3 HA takviyeli kompozitin porozite oranı 316L'nin iki katı kadardır. Dolayısıyla porozitenin artışı sertlikte düşüşe neden olmuştur. Porozitedeki artış %3 ve %7 takviyeli kompozitler arasında daha azdır, bu sebeple porozitenin etkisi bu noktada azalmış ve sertlik artmıştır.

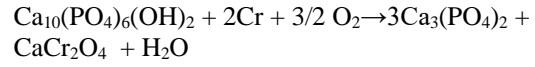


Şekil 4. Kompozitlerin Brinel sertlik değerlerinin HA oranına bağlı değişimi (Change of Brinell hardness values of composites depending on HA ratio)

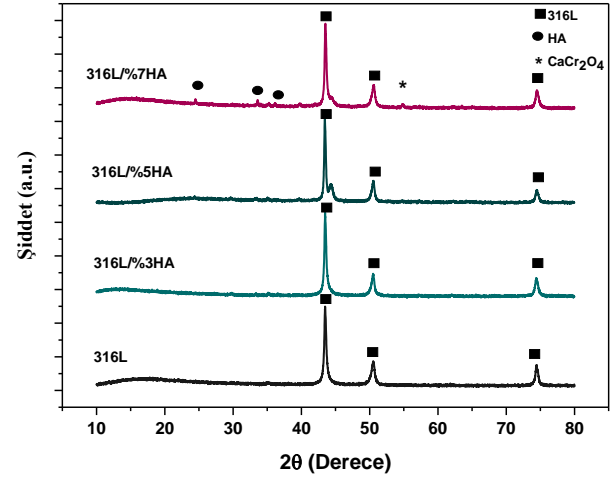
3.3. Faz Analizi (Phase Analysis)

Şekil 5'te 316L/HA kompozitlerinin ve 316L'nin XRD analizi bulunmaktadır. 316L ve HA [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] takviyeli kompozitlerinin XRD spektrumlarında 43.8°, 50.9° ve 74.8° açılarında pikler tespit edilmiştir, bu pikler sırasıyla östenit (γ) fazına ait (111), (200) ve (220) düzlemlerinden kaynaklanmaktadır [17,29]. Aşağıdaki tepkimenin gerçekleşmesi sonucu kalsiyum kromat ($CaCr_2O_4$) oluşmuştur ve 316L ve HA piklerin yanı sıra yapıda görülmüştür. $CaCr_2O_4$, 316L ve HA arayüzeyinde çeliğin yapısındaki kromun HA'ya doğru

yayınması ile oluşur ve 1022 °C'nin üzerinde kararlı bir yapıya sahipken, bu sıcaklıktan daha düşük değerlerde Cr_2O_3 ve $CaCrO_4$ 'e dönüşür [22,30].



316L ve kalsiyum kromatın yanı sıra hidroksiapatite ait pikler 316L/%7HA kompozitinde belirgin hale gelmeye başlamıştır. Bunun sebebi diğer kompozitlerde hidroksiapatit miktarının nispeten az olması ve 1200 °C'de gerçekleşebilecek HA ve 316L arasındaki muhtemel reaksiyonlar olabilir [16].

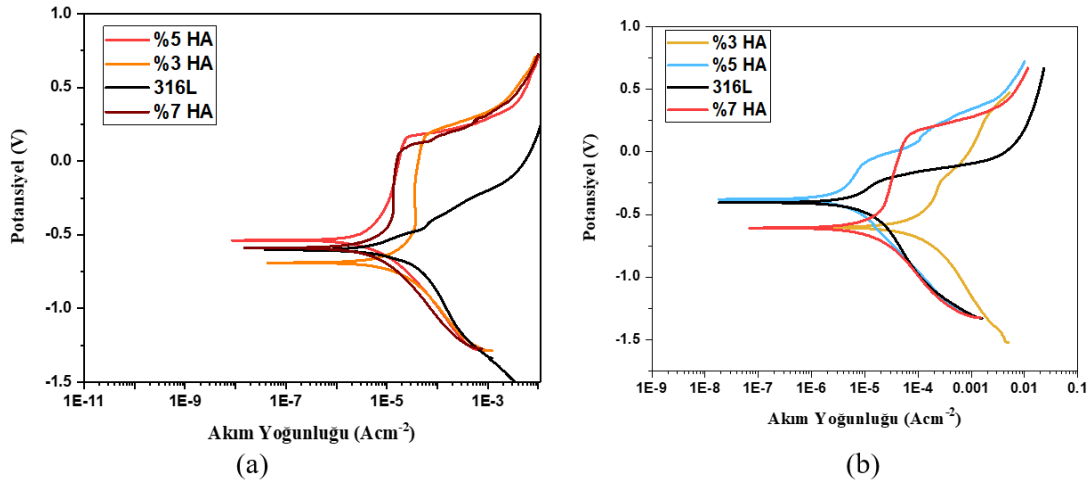


Şekil 5. 316L/HA ve 316L'nin XRD spektrumu (XRD spectrum of 316L/HA and 316L)

3.4. Korozyon (Corrosion)

316L ve 316L/HA kompozitlerinin Ringer ve Hank's sıvılarındaki potansiyodinamik polarizasyon grafikleri Şekil 6'da, korozyon parametreleri ise Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge ve eğriler incelendiğinde her iki elektrolit içerisinde 316L/%5HA kompozitinin 316L'den daha pozitif korozyon potansiyeline sahip olduğu görülür. Hank's solüsyonundaki korozyon hızı 316L'ye kıyasla daha düşüktür. Genel olarak korozyon hızları Hank's sıvısında Ringer solüsyonuna göre daha yüksek çıkmıştır. Bu durum Hank's solüsyonundaki metal alaşımlarının bozulmasında ciddi etkisi olan çeşitli inorganik ve organik bileşenlerin varlığı ile alakalı olabilir [31]. Solüsyon içinde bulunan K^+ , Na^+ , PO_4^{2-} ve Cl^- gibi iyonların malzeme yüzeyi ile tepkimesi sonucu çelik yüzeyindeki pasif tabaka zarar görek zamanla bozulmaya sebep olur ve metal salınımı gerçekleşir [32]. Porozite değerleri 316L'ye göre yüksek olan bu numunelerdeki korozyon hızının artmasının bir nedeni de porozitelerin elektrolitlerin geçişine izin vererek korozyonu hızlandırmasıdır.



Şekil 6. Kompozitlerin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi a) Ringer b) Hank's sıvısı (Potentiodynamic polarization curve of composites a) Ringer b) Hank's fluid)

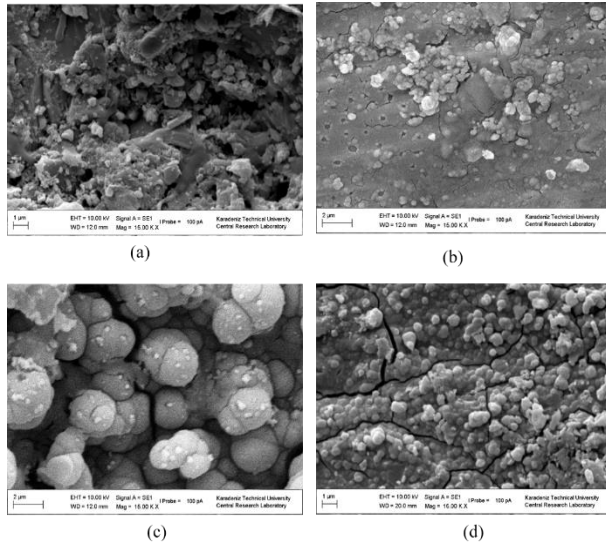
Çizelge 2. 316L ve 316L/HA kompozitleri ve literatürdeki çalışmaların E_{corr} , I_{corr} ve korozyon hızları (E_{corr} , I_{corr} and corrosion rates of 316L, 316L/HA composites and studies in Literature)

Numune	E_{corr} mV	I_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Korozyon Hızı mm/yıl	Elektrolit
Ringer Çözeltisi				
316L	-603	7,17	0,207	
316L/% 3 HA	-690	31,8	1,912	
316L/%5 HA	-538	9,12	0,618	
316L/%7 HA	-589	18,4	1,089	
Hank's Çözeltisi				
316L	-405	12,5	0,334	
316L/% 3 HA	-603	150,0	4,196	
316L/%5 HA	-379	1,20	0,060	
316L/%7 HA	-608	55,4	3,611	
Literatürdeki Çalışmalar				
316L/%7PCS[2]	-334	2,29	-	NaCl
316L/%50 HA[33]	-488	3,10	-	Ringer
316L/%7.5YAG[34]	-382	1060	15,99	H ₂ SO ₄
Mg4Zn [35]	-1690	32,7	-	Hank's
Ti-10Zr-36Ni-4Nb [36]	-236	797	$2,20 \times 10^{-4}$	SBF
Ti ₅₀ Ni ₂₅ Nb ₂₅ [37]	-316	596	$0,272 \times 10^{-4}$	SBF

Çizelge 2’de literatürdeki bazı çalışmalardan örnekler verilmiş ve korozyon parametreleri karşılaştırılmıştır. Korozyon davranışını etkileyen parametreler arasında malzemenin cinsi, kompozit ise takviye miktarları ve dağılımları, üretim yöntemi, pasif film oluşturma yetenekleri, elektrolitlerin cinsi, pH değerleri, sıcaklığı, iyon konsantrasyonu gibi etmenler yer alır [38]. Bu nedenle Ecor, Icor ve korozyon hızlarının buna göre değerlendirilmesi gerekir. Çizelgedeki çalışmalar incelendiğinde kompozit örnekleri ve diğer alaşımlara kıyasla 316L/%5 HA kompozitinin daha düşük Icor değerine sahip olduğu görülüyor. Dolayısıyla bu numunenin biyoyumlu olma potansiyeli yüksektir.

3.5. Biyoaktivite Davranışı (Bioactivity Behavior)

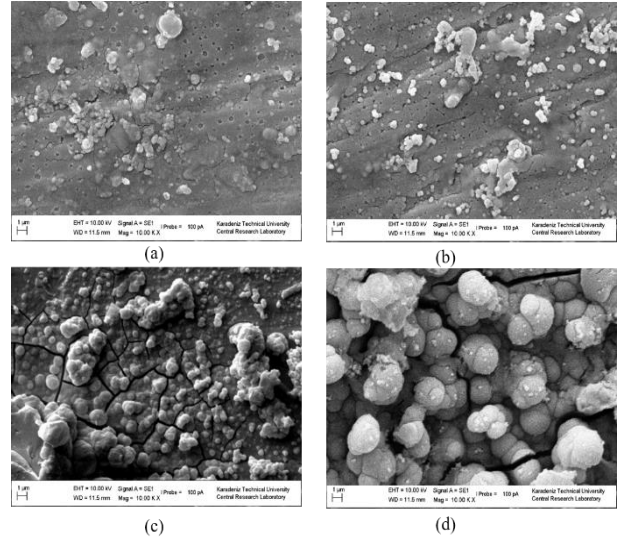
Yapay vücut sıvısı içinde 7 ve 14 günlük bekletilmenin ardından yüzeylerde oluşan apatit tabakası Şekil 7 ve 8’de gösterilmektedir. Numunelerin bu sürelerin öncesi ve sonrasındaki ağırlıklarını Çizelge 3’de verilmiştir.



Şekil 7. Biyoaktivite deneyleri sonrası yüzeyler a) 316L b) 316L/%3HA c) 316L/%5HA d) 316L/%7HA (7 gün) (Surfaces after bioactivity experiments a) 316L b) 316L/3%HA c) 316L/5%HA d) 316L/7%HA (7 days))

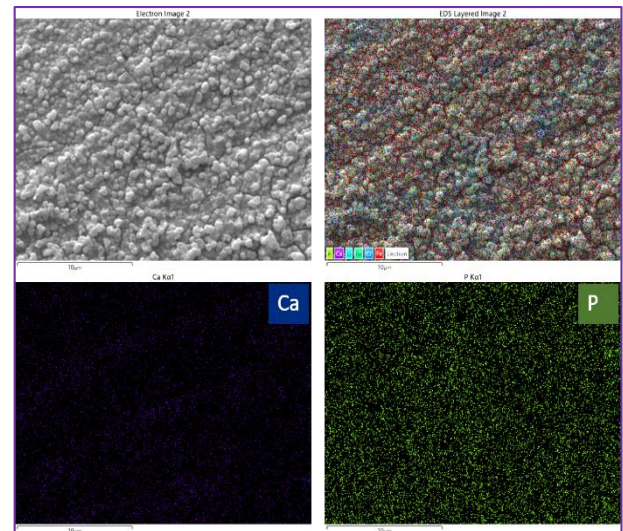
Hidroksiapatitler kemik dokularına kimyasal olarak benzer (biyoyumlu), bulunduğu bölgelerde kemik büyümesini teşvik eder (osteokondüktif) ve kemik dokusu ile biyolojik olarak bağ kurarlar. Osteoblastlar tarafından yeni kemik dokusunun oluşumuna ve diğer kemik hücrelerinin çoğalmasına katkıda bulunurlar. Bu nedenle implant ile canlı kemik dokusu arasındaki entegrasyon implant yüzeyinde kemik benzeri bir hidroksiapatit tabakasının oluşmasını gerektirir[39]. Daldırma işleminin başlangıcında çözeltideki Ca ve P iyonları az sayıda çekirdek oluşturmaya başlar ve iyon konsantrasyonunun yüksek olduğu bölgelerde etraflarındaki iyonları emerek büyürler. Tercihli yönlenme nedeniyle büyüme sürecinin başlangıcında

yaprak benzeri apatit oluşur ve sürecin sonunda küresel şekle dönüşürler [14].



Şekil 8. Biyoaktivite deneyleri sonrası yüzeyler a) 316L b) 316L/%3HA c) 316L/%5HA d) 316L/%7HA (14 gün) (Surfaces after bioactivity experiments a) 316L b) 316L/3%HA c) 316L/5%HA d) 316L/7%HA (14 days))

Hem 7 hem de 14 günün sonunda 316L ve tüm kompozitlerin yüzeyinde apatit tabakası oluşmuştur, bu tabakayı oluşturan kristalitler küresel şekilde ve aglomere haldedir. % 5 ve %7 takviyeli numunelerin yüzeyindeki çatlaklar kalın apatit tabakasının yüzey geriliminden kaynaklanmış olabilir. Numunelerdeki ağırlık artışı 7 günlük süreye kıyasla 14 günde daha fazladır. Şekil 9’da 316L/%5HA’nın SEM haritalaması gösterilmiştir. Kompozitin yüzeyinde hidroksiapatit varlığını gösteren Ca ve P elementleri oluşmuştur.



Şekil 9. 316L /% 5 HA’nın 14 günlük süre sonundaki elemental analizi (Elemental analysis of 316L / 5% HA after 14 days)

Çizelge 3. Numunelerin 7-14 gün öncesi ve sonrası ağırlık değişimleri (Weight changes of samples before and after 7-14 days)

Numune	7 Günlük			14 Günlük		
	Önce (gr)	Sonra (gr)	% Değişim	Önce (gr)	Sonra (gr)	% Değişim
316L	1,9603	1,9862	1,3	2,3642	2,3956	1,32
316L/% 3HA	1,8045	1,8131	0,47	1,9529	1,9680	0,77
316L/%5 HA	1,6823	1,7174	2,08	1,8081	1,8485	2,23
316L/%7 HA	1,2472	1,2760	2,3	1,3746	1,4103	2,59

6. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada toz metalurjisi yöntemiyle 316L paslanmaz çelik matrisli ağırlıkça %3, %5 ve %7 hidroksiapatit (HA) takviyeli kompozitler üretilerek takviye miktarının fiziksel, mekanik, elektrokimyasal ve biyolojik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir.

1. Takviye miktarı arttıkça yoğunluk azalmış, porozite artmıştır. %7 HA takviyeli kompozitte %24 oranında oluşmuştur. Bu değerler kemiğin porozite değerleri ile uyumludur. SEM ile yapılan incelemelerde de bu artış belirgindir. EDS analiz sonuçlarında Ca ve P elementlerinin yapıda homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür.

2. 316L'ye kıyasla sertlik değerleri düşük kalsa da kompozitlerin sertliği artan takviye miktarıyla orantılı olarak artış göstermiştir.

3. XRD analizlerine göre yapıda 316L'nin östenit fazının ve HA piklerinin yanı sıra 316L ve HA'nın etkileşiminden kaynaklanan kalsiyum kromat (CaCr_2O_4) pikleri belirmiştir.

4. Korozyon deneylerinde Hank's sıvısındaki korozyon hızları Ringer sıvısına kıyasla daha yüksektir. 316L /% 5 HA'nın korozyon hızı 316L'ye göre daha düşüktür.

5. Biyoaktivite deneyleri sonucunda 316L ve kompozitlerin yüzeyleri apatit tabakası kaplanmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma "Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri" birimi tarafından desteklenen "FDK-2019-8440" no'lu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Çalışmaya verdikleri destek için teşekkür ederiz.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazarları çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Özlem CANPOLAT:: Deneyleri yapmış, sonuçlarını analiz etmiş ve makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

Aykut ÇANAKÇI:: Sonuçlarını analiz etmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Lin S., Xiong W., "Microstructure and abrasive behaviors of TiC-316L composites prepared by warm compaction and microwave sintering", *Adv Powder Technol.*, 23: 419–25, (2012).
- [2] Guan D., He X., Zhang R., Li R., Qu X., "Tribological and corrosion properties of PM 316L matrix composites reinforced by in situ polymer-derived ceramics", *Vacuum*, 148: 319–26, (2018).
- [3] Liu X., Pagounis E., Hellman J., Lindroos V.K., "Influence of reinforcement particle size distribution on the mechanical behavior of a stainless steel/TiN composite", *Metall Mater Trans A*, 31: 309–18, (2000).
- [4] Auger J.M., Saunier S., Valdivieso F., "Characterisation of sintering of alumina matrix-stainless steel dispersion composite and interaction between chromium, carbon and alumina during powder metallurgy process", *Powder Metall.*, 54: 522–8, (2011).
- [5] Tiwari S.K., Mishra T., Gunjan M.K., Bhattacharyya A.S., Singh T.B., and Singh R., "Development and characterization of sol-gel silica-alumina composite coatings on AISI 316L for implant applications", *Surf. Coatings Technol.*, 201: 7582–7588, (2007).
- [6] Balamurugan A., Balossier G., Kannan S., Michel J. and Rajeswari S. "In vitro biological, chemical and electrochemical evaluation of titania reinforced hydroxyapatite sol-gel coatings on surgical grade 316L SS", *Mater. Sci. Eng., C* 27: 162–171, (2007).
- [7] Gopi D., Prakash V.C.A., Kavitha L., "Evaluation of hydroxyapatite coatings on borate passivated 316L SS in Ringer's solution", *Mater Sci Eng C*, 29: 955–8, (2009).
- [8] Kannan S., Balamurugan A., Rajeswari S., "Electrochemical characterization of hydroxyapatite

- coatings on HNO₃ passivated 316L SS for implant applications”, *Electrochim Acta.*, 50: 2065–72, (2005).
- [9] Prem Ananth K., Nathanael A.J., Jose S.P., Oh T.H., Mangalaraj D., Ballamurugan A.M., “Controlled electrophoretic deposition of HAp/ β -TCP composite coatings on piranha treated 316L SS for enhanced mechanical and biological properties”, *Appl Surf Sci.*, 353: 189–99, (2015).
- [10] Garcia-Lobato M.A., Mtz-Enriquez A.I., Garcia C.R., Velazquez-Manzanas M., Avalos-Belmontes F., Ramos-Gonzalez R., Garcia-Cerda L.A. “Corrosion resistance and in vitro bioactivity of dense and porous titania coatings deposited on 316L SS by spraying method”, *Appl Surf Sci.*, 484: 975–80, (2019).
- [11] Srinivasan A., Rajendran N., “Electrochemical Corrosion and In Vitro Bioactivity of SiO₂:ZrO₂-Coated 316L Stainless Steel in Simulated Body Fluid”, *J Mater Eng Perform.*, 24 : 3056–67, (2015).
- [12] Tiwari S.K., Adhikary J., Singh T.B., Singh R., “Preparation and characterization of sol-gel derived yttria doped zirconia coatings on AISI 316L”, *Thin Solid Films.*, 517: 4502–4508, (2009).
- [13] Radwan M., Nygren M., Flodström K., Esmaelzadeh S., “Fabrication of crack-free SUS316L/Al₂O₃ functionally graded materials by spark plasma sintering” *J Mater Sci.*, 46: 5807–14, (2011).
- [14] Akmal M., Hussain M.A., Ikram H., Sattar T., Jameel S., Kim J.Y., Khalid F.A., Kim, J.W., “In-vitro electrochemical and bioactivity evaluation of SS316L reinforced hydroxyapatite functionally graded materials fabricated for biomedical implants” *Ceram Int.*, 42: 3855–63, (2016).
- [15] Mishina H., Inumaru Y., and Kaitoku K., “Fabrication of ZrO₂/AISI316L Functionally Graded Materials For Joint Prostheses”, *Materials Science and Engineering A*, 475: 141–147, (2008).
- [16] Ataollahi Oshkour A., Pramanik S., Mehrali M., Yau Y.H., Tarlochan F., Abu Osman N.A., “Mechanical and physical behavior of newly developed functionally graded materials and composites of stainless steel 316L with calcium silicate and hydroxyapatite”, *J Mech Behav Biomed Mater*, 49: 321–31, (2015).
- [17] Lodhi M. J. K., Deen K. M., Greenlee-Wacker M. C. and Haider W. “Additively manufactured 316L stainless steel with improved corrosion resistance and biological response for biomedical applications”, *Addit. Manuf.*, 27: 8–19, (2019).
- [18] Sumita M., Hanawa T. and Teoh S. H. “Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials”, *Review. Mater. Sci. Eng. C*, 24: 753–760, (2004).
- [19] Yang K., Ren Y., “Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications” *Sci Technol Adv Mater.* 11: 014105, (2010).
- [20] Talha M., Behera C.K., Sinha O.P., “A review on nickel-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications” *Mater Sci Eng C*, 33 : 3563–75, (2013).
- [21] Li M., Yin T., Wang Y., Du F., Zou X., Gregersen H., Wang G., “Study of biocompatibility of medical grade high nitrogen nickel-free austenitic stainless steel in vitro”, *Mater Sci Eng C* 43: 641–8, (2014).
- [22] Akmal M., Khalid F.A., and Hussain M.A., “Interfacial Diffusion Reaction And Mechanical Characterization Of 316L Stainless Steel-Hydroxyapatite Functionally Graded Materials For Joint Prostheses”, *Ceramics International*, 41: 14458–14467, (2015).
- [23] Hussain M. A., Maqbool A., Khalid F. A., Farooq M. U., Abidi I. H., Bakhsh N., Amin W., and Kim J. Y. “Improved Sinterability Of Hydroxyapatite Functionally Graded Materials Strengthened With SS316L And Cnts Fabricated By Pressureless Sintering”, *Ceramics International*, 41: 10125–10132, (2015).
- [24] Kokubo T., Takadama H., “How Useful is SBF in Predicting in Vivo Bone Bioactivity”, *Biomaterials*, 27: 2907–2915, (2006).
- [25] Tongrı S.A. R., Mateepıthukdharm A.P.W. C., Pıyarattanatrı T., “Effect of Powder Mixture Conditions on Mechanical Properties of Sintered Al₂O₃-SS316L Composites under Vacuum Atmosphere”, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 17: 81–85, (2007).
- [26] Panda S.S., Upadhyaya A., Agrawal D., “Effect of conventional and microwave sintering on the properties of yttria alumina garnet-dispersed austenitic stainless steel”, *Metallurgical And Materials Transactions A*, 37: 2253–2264, (2006).
- [27] Obada D.O., Dauda E.T., Abifarin J.K., Dodoo-Arhin D. and Bansod N.D., “Mechanical properties of natural hydroxyapatite using low cold compaction pressure: Effect of sintering temperature”, *Materials Chemistry and Physics*, 239: 122099, (2020).
- [28] Şenel M. C., Gürbüz M., “The Influence of Particle Size and Reinforcement Rate of B4C on Mechanical and Microstructure Properties of Al-B4C Composites”, *Düzce University Journal of Science & Technology Research*, 8: 1864–1876 (2020).
- [29] Dadfar M., Fathi M.H., Karimzadeh F., Dadfar M.R., and Saatchi, A., “Effect of TIG Welding on Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel”, *Materials Letters*, 61: 2343–2346, (2007).
- [30] Ergun C., Doremus R., and Lanford W., “Interface Reaction/Diffusion In Hydroxylapatite-Coated SS316L And CoCrMo Alloys”, *Acta Biomaterialia*, 52: 4767–4772, (2004).
- [31] Zhen Z., Xi T.F., and Zheng Y.F., “A Review on in Vitro Corrosion Performance Test of Biodegradable Metallic Materials”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 23: 2283–2293, (2013).
- [32] Oje A. M., Ogwu A. A., Rahman S. U., Oje A. I., and Tsendzughul N., “Effect of Temperature Variation on The Corrosion Behaviour and Semiconducting Properties of The Passive Film Formed on Chromium Oxide Coatings Exposed To Saline Solution”, *Corrosion Science*, 154: 28–35, (2019).
- [33] Robin A., Silva G., and Rosa J. L., “Corrosion behavior of HA-316L SS biocomposites in aqueous solutions”, *Materials Research*, 16: 1254–1259, (2013).
- [34] Balaji S., and Upadhyaya A., “Electrochemical behavior of sintered YAG dispersed 316L stainless steel composites”, *Materials Chemistry and Physics*, 101: 310–316, (2007).
- [35] Chen J., Tingting J., Xiangna L., Kai K., Fanggong C., and Sude M. “Characterization and Corrosion Resistance of a Composite Layered Double Hydroxides Film on Mg–

- 4Zn Alloy in Hank's Solution", *Materials Today Physics*, 20:100474, (2021).
- [36] Abdullah S. S., Balci E., Qader I. N. and Dagdelen F. "Assessment of Biocompatibility and Physical Properties of Ni-Ti-Zr-Nb Shape Memory Alloys" *Transactions of The Indian Institute of Metals*, 76: 1237-1242, (2023).
- [37] Mohammed S. S., Balci E., Dagdelen F. and Saydam S. "Comparison of Thermodynamic Parameters and Corrosion Behaviors of Ti50Ni25Nb25 and Ti50Ni25Ta25 Shape Memory Alloys" *Physics of Metals And Metallography*, 123: 1427-1435, (2022).
- [38] Okazaki Y., and Gotoh E., "Comparison of Metal Release From Various Metallic Biomaterials In Vitro" *Biomaterials*, 26: 11-21, (2005).
- [39] Madhan Kumar A., and Rajendran N., "Influence of Zirconia Nanoparticles on The Surface and Electrochemical Behaviour of Polypyrrole Nanocomposite Coated 316LSS in Simulated Body Fluid" *Surface Coatings Technology*, 213: 155-166 (2012).