

**Makale  
(Article)**

## **316L Paslanmaz Çelik ve Ti6Al4V Alaşımı Üzerine Sol Jel Yöntemi ile Hidroksiapatit (HAP) Kaplanması**

**Aysel BÜYÜKSAĞIŞ\***

\*Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Fen Edb. Fak. Kimya Böl. A.N.S. Kampüsü Afyonkarahisar/TÜRKİYE  
absagis@aku.edu.tr

### **Özet**

Bu çalışmada Ti6Al4V alaşımı ve 316L paslanmaz çelik altlıklar üzerine hidroksiapatit (HAP) kaplamalar sol jel yöntemi ile kaplanmıştır. HAP kaplama için fosfat kaynağı olarak  $(NH_4)H_2PO_4$  kalsiyum kaynağı olarak  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  alınmıştır. Ayrıca Ti6Al4V alaşımı ve 316L paslanmaz çelik altlıklar üzerine  $HNO_3$  ön yüzey işlemi uygulanmıştır. SEM görüntülerinde kaplamada açık porlar, porlar arası bağlantılar görülmektedir. Bu da osteointegrasyonu arttırmaktadır. HAP kaplı örneklerin yüzeylerinin EDX analizlerinde yüzeyde sadece Ca, O ve P olduğu gözlenmiştir. Ca/P oranı 316L paslanmaz çelik için 1,58 ve Ti6Al4V alaşımı için 1,42 olarak bulunmuştur. XRD analizleri kaplamaların hidroksiapatit yapısında olduğunu göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Titanyum, 316L paslanmaz çelik, implant, HAP kaplama, sol-jel metot

## **The Coating of Hydroxyapatite ( HAP ) on 316L Stainless Steel and Ti6Al4V Alloy use by Sol-Gel Method**

### **Abstract**

In this research, hydroxyapatite (HAP) coatings have been coated on Ti6Al4V alloy and 316 L stainless steel substrates by sol-jel method.  $(NH_4)H_2PO_4$  is taken as P precursor and  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  is taken as Ca precursor to obtain HAP coating. Additionally  $HNO_3$  pretreatment process has been applied to Ti6Al4V alloy and 316L stainless steel substrates. It is seen in SEM images that open pores and attachments among pores have been observed in the coating, which increases osteointegration. It is noted in EDX analyses of the surfaces of the HAP coated samples that there is only Ca, O and P on the surface. Ca/P ratio for 316L stainless steel was founded 1,58 and Ca/P ratio for Ti6Al4V alloy was founded 1,42. XRD analysis show that coatings have hydroxyapatite structure.

**Key words:** Titanium, 316L stainless steel, implant, HAP coating, sol-gel method.

## **1.GİRİŞ**

Doku hastalıkları ve kusurları, özellikle kemik hastalığı yaşamın kalitesini ve standardını ciddi bir şekilde etkileyen sağlık problemleridir. Son 40 yıl içinde yaşamın kalitesini arttırmak için seramiklerin kullanımı ile köklü bir değişiklik olmuştur. Bu değişim vücudun hastalıklı ve zarar görmüş kısımlarının yeniden onarılması ve yeniden oluşturulması için özel dizayn edilmiş seramiklerin kullanımı ile gelişmiştir. Bu amaçlar için kullanılan seramikler bioseramik olarak adlandırılır. Dokuların yer değiştirmesi iki şekilde olabilir; organ nakli (transplantation) ve aşılama(implantation).

Bioseramikler iki sınıfa ayrılabilir; bioinert 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. Bioinert seramikler yaşayan dokunun çevresiyle etkileşmezler (alümina ve zirkonya gibi). Bioaktif seramikler yaşayan doku ile bağ yapma özelliğine sahiptir. Kalsiyum fosfat seramikler onların osteophilic doğası nedeniyle klinik kullanım için ilgi çekici

*Bu makaleye atıf yapmak için*

BÜYÜKSAĞIŞ A. \*, " 316L Paslanmaz Çelik ve Ti6Al4V Alaşımı Üzerine Sol Jel Yöntemi ile Hidroksiapatit (HAP) Kaplanması " Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi 2010, (7) 1-11

*How to cite this article*

BÜYÜKSAĞIŞ A. \*, " The Coating of Hydroxyapatite ( HAP ) on 316L Stainless Steel and Ti6Al4V Alloy use by Sol-Gel Method " Electronic Journal of Machine Technologies 2010, (7) 1-11

biyomalzemelerdir. Ca/P oranı ile kalsiyum fosfat seramikler hidroksiapatit [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ -HAP] ve diğer kalsiyum fosfat tuzları  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ -tetrakalsiyum fosfatlar ve  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\beta$ -tri kalsiyum fosfatlar içeren farklı kararlı fazlar oluşturmurlar. Hidroksiapatit mükemmel biyoyumluluğu ve biyoaktifliği nedeni ile kaplama olarak bir çok biyotıbbi uygulamada kullanılarak polimerin yapışmasını ve kemik oluşumunu artırmaktadır. HAP sadece biyoaktif değil aynı zamanda osteokondüktif, toksik olmayan bir maddedir [1,2]. 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 [3]. Çeşitli ıslak kimya tekniklerine rağmen birkaç HAP sentez teknikleri son yıllarda geliştirilmiştir. Bunlar sulu çözeltiden direkt çöktürme, elektrokimyasal biriktirme, sol gel yöntemler, hidrotermal sentez ve emülsiyon veya mikroemülsiyon yöntemleri de yaygın olarak kullanılmaktadır. Geçerli teknikler plazma sprey, elektroforetik biriktirme, biomimetik ve sol gel yöntemleri kullanılarak metalik altlıklar üzerine kalsiyum fosfat kaplamalar yapılmaktadır [4,5]. Sol gel prosesi başlangıç maddelerinin iyi seçilmesi ve ürünün kimyasal homojenliği ile önemli avantajlar sağlar. Sol gel uygulamalarında genel sınırlama organik çözücüler içinde kalsiyum alkoksitlerin çok düşük çözünürlük göstermeleri ve fosforlu bileşiklerin düşük reaktivliğidir [6]. Sol gel hem organik hem de inorganik kaynaklar kullanılarak hazırlanabilir.

**Liu vd.[7]**; HA sol jel yöntemi ile oluşturulmuştur. XRD, 350°C gibi düşük sıcaklıklarda ilk apatit yapı oluşumunu göstermiştir. Kristal büyüklüğü ve HA içeriği artan kalsinasyon sıcaklığı ile artmıştır. **Silvan vd. [8]**; aerosol-jel prosesi, kalsiyum fosfat (CaP) kaplamaların biriktirilmesi için denenmiştir. Bu biriktirme şartlarını çok kristalli hidroksiapatit (HAP) kaplamalar elde etmek için incelemiştir. **Hukovic vd.[9]**; Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al6Nb implantları kalsiyum fosfat (CaP) ile kaplanarak, Hank' in fizyolojik tuz çözeltisi (HBSS) içinde korozyon davranışlarını incelemiştir. EIS sonuçları, birincisi iç bariyer olan  $\text{TiO}_2$ , ikincisi yüzey filmi ve üçüncüsü dış gözenekli hidroksiapatit  $\beta$ -trikalsiyum fosfat tabakalı olmak üzere, yüzeyde üç alt tabaka oluştuğunu göstermiştir. **Kannan vd.[10]** çalışmalarında; 316 L paslanmaz çelik üzerine  $\text{HNO}_3$  ile ön işlem yapılmasının kaplamaya etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, yüzeyin  $\text{HNO}_3$  ile muamelesinin HAP kaplamadaki verimliliği arttırdığını göstermiştir. **Narayanan vd. [11]**; kalsiyum kaynağı olarak ticari olarak uygun olan deniz kabuğundan üretilen kalsiyum nitrat kullanılmıştır. Kaplamalar bir ay SBF çözeltisine maruz bırakılarak elektrokimyasal polarizasyonun yanısıra AC (alternatif akım) empedans teknikleriyle korozyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler deniz kabuğundan üretilen HA kaplamaların üst kısımda pürüzlü yüzeye sahip olduğu ve SBF içinde uzun vadeli sağlamlık sağladığını göstermiştir. **Bogdanoviciene vd. [6]**; Sol-jel prosesinde EDTA ve tartarik asit reaksiyon karışımına kompleksleştirici iyon olarak eklenmiştir. Tek fazlı  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  örnekler 1000°C' de 5 saat kalsinasyon ile elde edilmiştir. Sulu sol-jel prosesinde kompleksleştirici kimyasalın doğası seramik örneğin morfolojisini kontrol etmek için kullanılabilir. **Xu vd. [12]**; basit sol-jel metodu saf titanyum altlık üzerine hidroksiapatit  $\text{HA}/\text{TiO}_2$  çift tabaka birikimi için başarıyla geliştirilmiştir. Sonuçlar HA'nın 580°C'de ısıtılma işleminden sonra kristallenmeye başladığını ve 780°C'den sonra kristalliğinin açıkça arttığı gözlemlenmiştir. **Hosseini vd. [13]**; hidroksiapatit tozlar alkoksit bazlı sol-jel tekniği kullanılarak üretilmiştir. Sol sıcaklığı yaşlandırma süresi ve ısıtılma sıcaklığı apatit oluşumunda sistematik olarak incelenmiştir. Artan yaşlandırma zamanı CaO indirgenmesini etkilemektedir. Karışmış sol çözeltisinin sıcaklığı 80°C'ye arttığında safsızlık fazlarının kaybolmasına pozitif bir etki yapmaya sahiptir. >600°C'nin üstünde kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla kalsiyum fosfat safsızlık fazları kaybolmaktadır. **Wang vd. [14]**; bioaktif HA filmler trietilfosfat ve kalsiyum nitrat kullanılarak sol-jel yöntemiyle üretilmiştir. Bütün sol-jel filmler HA, CaO,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{CaTiO}_3$  fazlarının bileşiminden oluştuğunu göstermiştir. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile filmlerin kristalliği artmaktadır. Yapı daha yoğun olmaktadır. Granular ve lamellar yapıdan cellular yapıya geçmektedir. Ca/P oranı filmler içinde P'lerin kaybı nedeniyle hafifçe artar. Amonyak eklenmesi (pH'ı yaklaşık 7,5'a ayarlamak için ) film içinde HA içeriğini artırır. **Pang ve Zhitomirsky [15]**; hidroksiapatit (HA)-Ag-chitosan nanokompakt kaplamalar çeşitli iletken altlıklar üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir. Ag-chitosan katmanından  $\text{Ag}^+$  bırakılma hızı HA-chitosan katmanı kullanılarak katmanlanmış tabakada indirgenmiştir. EIS ve potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları çoklu katmanların Ringer çözeltisinde daha iyi korozyon koruması sağladığını göstermiştir. **Yang vd. [16]**; biyoseramik HA lazer gaz-nitrülenmiş saf titanyum ve grit blasted saf titanyum altlıklar üzeri

plazma sprey tekniği kullanılarak kaplanmıştır. XRD analizleri kaplamanın başlıca HA amorf kalsiyum fosfat (ACP) ve birkaç çok küçük trikalsiyum fosfat (TCP,  $\alpha$ -TCP,  $\beta$ -TCP) fazları, tetrakalsiyum fosfat (TTCP) ve kalsiyum oksitden (CaO) oluşan mikroyapılar şeklinde olduğunu göstermiştir. Deneysel sonuçlar lazer gaz nitrüleme tekniği ile üretilen kaplamanın 3-D TiN dendritik iskelet yapısında olduğunu göstermiştir. Grit blasted yüzeyler ile karşılaştırıldığında HA ile arayüzey arasında yapışkanlık geliştiğini göstermiştir. **Zhang vd. [17]**; iyi biyouyumluluğu ile TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, hidroksiapatit (HA), TiO<sub>2</sub>-HA ve SiO<sub>2</sub>-HA ince filmler Ti6Al4V üzerinde oluşturulmuştur. Ti6Al4V ile karşılaştırıldığında tüm sol-jel seramik filmler aşınmaya karşı oldukça dirençlidir. Bütün kaplamalar içinde HA filmi en iyi direnci göstermiştir. TiO<sub>2</sub> düşük yük altında iyi bir aşınma direnci göstermektedir.

Bu çalışmanın amacı 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımının yüzeylerine HNO<sub>3</sub> ön yüzey işlemi uygulayarak sol gel yöntemi ile hidroksiapatit kaplama yapmaktır. Yüzeyde oluşan yapı SEM ile karakterize edilmiş, elementel analizi ise EDX yöntemiyle yapılmıştır. Hidroksiapatit oluşumu XRD yöntemiyle incelenmiştir.

## 1. MATERYAL ve METOT

### 1.1. Örnek hazırlama

Bu çalışmada 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı kullanılmıştır. Ti6Al4V alaşımının ve 316L paslanmaz çeliğin bileşimi ise Tablo 1'de verilmiştir.

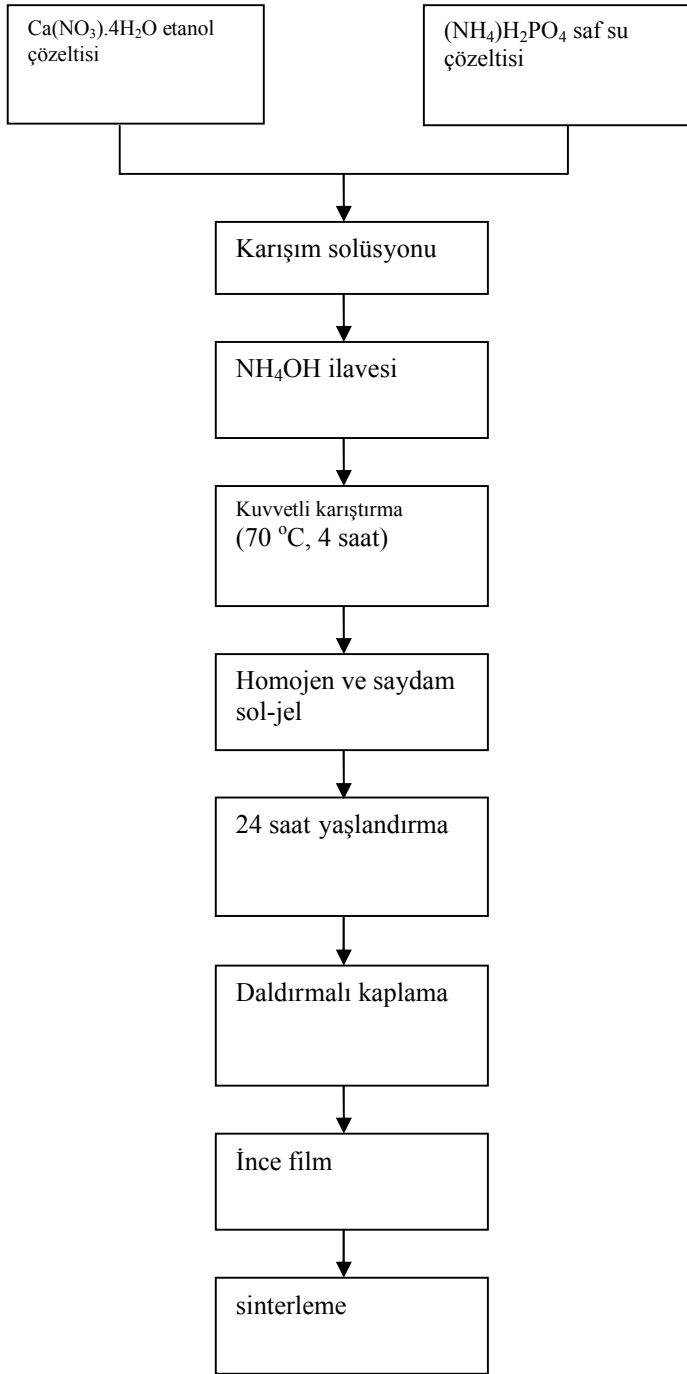
**Tablo 1.** Ti6Al4V alaşımının ve 316 L paslanmaz çeliğin bileşimi (%wt)

Ti6Al4V alaşımı	C	Fe	N	O	Al	V	H	
	< 0,08	< 0,25	< 0,05	< 0,2	5,5-6,76	3,5-4	< 0,015	
316L Paslanmaz Çelik	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni
	0,03	2	0,75	0,045	0,03	16-18	2-3	10-14

İçi dolu silindir çubuk şeklindeki implant metaller boyu 150 mm olacak şekilde kesilmiştir ve her birinden 3 adet çalışma elektrotu hazırlanmıştır. Çalışma elektrotları 120, 400, 600, 800, 1000, 1200'lük zımpara kağıtları ile zımparalandıktan sonra saf su ile yıkanmış, sıra ile aseton, alkol ve çift distile suda 30°C 15 dakika Bandelin marka ultrasonik banyoda yüzeyleri temizlenmiştir. Daha sonra 40°C'de etüvde 1 saat kurutulmuştur. Yüzeyi temizlenen metaller 30°C'de 15'er dk. ultrasonik banyoda sıra ile teknik nitrik asit, aseton, etanol ve son olarak iki defa bidistile edilmiş su ile yıkanıp 40 °C de 1 saat kurutulmuştur. Böylece kaplama için hazır hale getirilmiştir.

### 2.2. Sol-jel Solüsyonu Hazırlanması

Sol-jel olarak kullanılan çözeltilerin tümü KMnO<sub>4</sub> üzerinden ikinci kez distillenen su ile hazırlanmıştır. Sol jel solüsyonu için kalsiyum kaynağı olarak Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O [3,4,7, 12-14, 18-24] ve fosfor kaynağı olarak (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> [4,6,20,21] alınmıştır. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O'nun etanoldeki çözeltisi ve (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>'ın sulu çözeltisi 70°C de 4 saat magnetik karıştırıcı da karıştırılmıştır. Ayrı ayrı elde edilen bu solüsyonlar 24 saat yaşlandırılarak yapılarının hidrolize olması sağlanmıştır. Daha sonra (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> sulu çözeltisi Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O etanol çözeltisine ilave edilerek karışım çözeltisi ile jel oluşturulmaya çalışılmıştır. Karışım çözeltisi 3,5 saat 70°C de sürekli karıştırılarak hazırlanmıştır. Karışım çözeltisine indirgenme ve pH ayarını sağlamak amacıyla 4 ml % 25'lik amonyum hidroksit çözeltisinden eklenmiştir. Karışım solüsyonu 24 saat kaplama öncesi bekletilmiştir. Ti6Al4V alaşımı ve 316 L paslanmaz çelik altlıklar daldırma (dip-coating) ile 1 dk. sol jel'e daldırılmış ve HAP kaplama yapılmıştır. Solün hazırlanışı ve HAP kaplama akım şeması Şekil 1'de verilmiştir.



şekil 1. Solün hazırlanışı ve HAP kaplama akım şeması

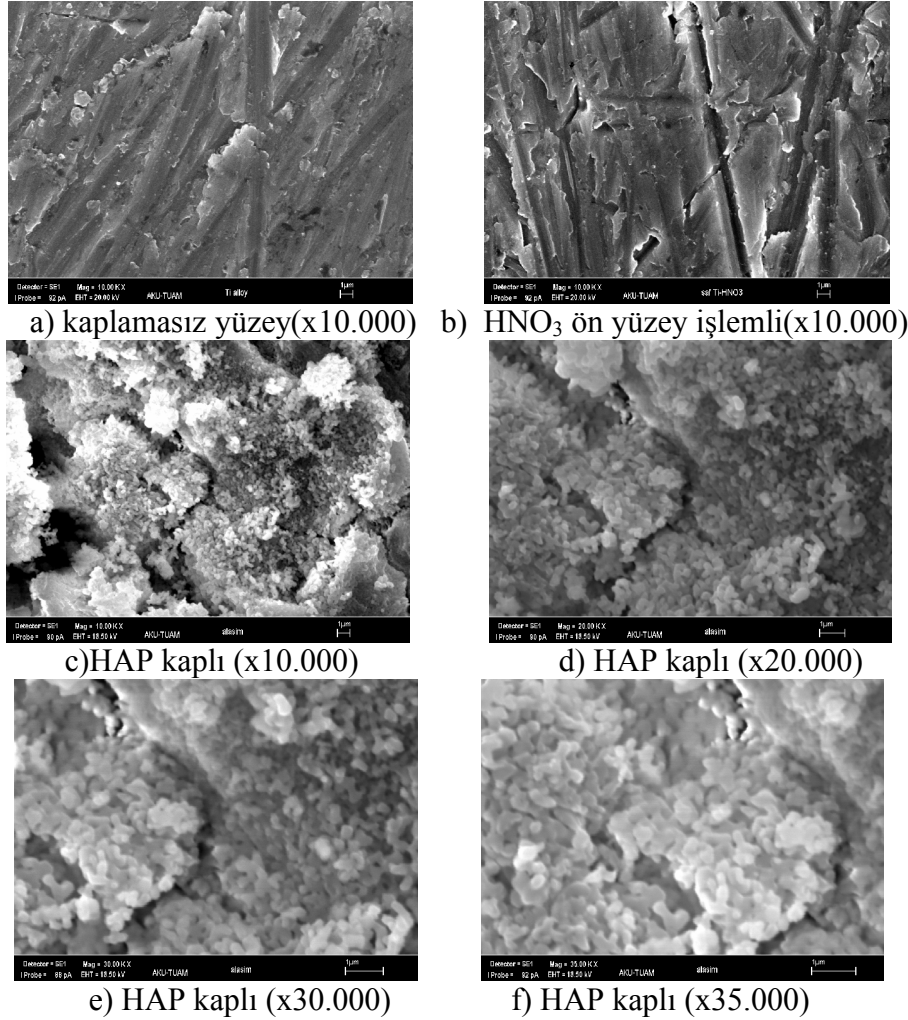
## 1.2. Yüzey ve Yapı Analizleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları Afyon Kocatepe Üniversitesi Elektron Laboratuvarında bulunan LEO 1430 VP marka SEM mikroskobunda çekilmiştir. EDX analizleri incelemeleri (SEM mikroskobuna bağlı Rntec EDX cihazı ve Quantax soft program)'de bu örnekler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Sinterlenmiş HAP tozu, 316L paslanmaz elik ve Ti6Al4V alaşımı üzerinde kaplanmış hidroksiapatit kaplamanın XRD analizleri Shimadzu Marka XRD-6000 model cihazda analiz edilmiştir.

### 3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

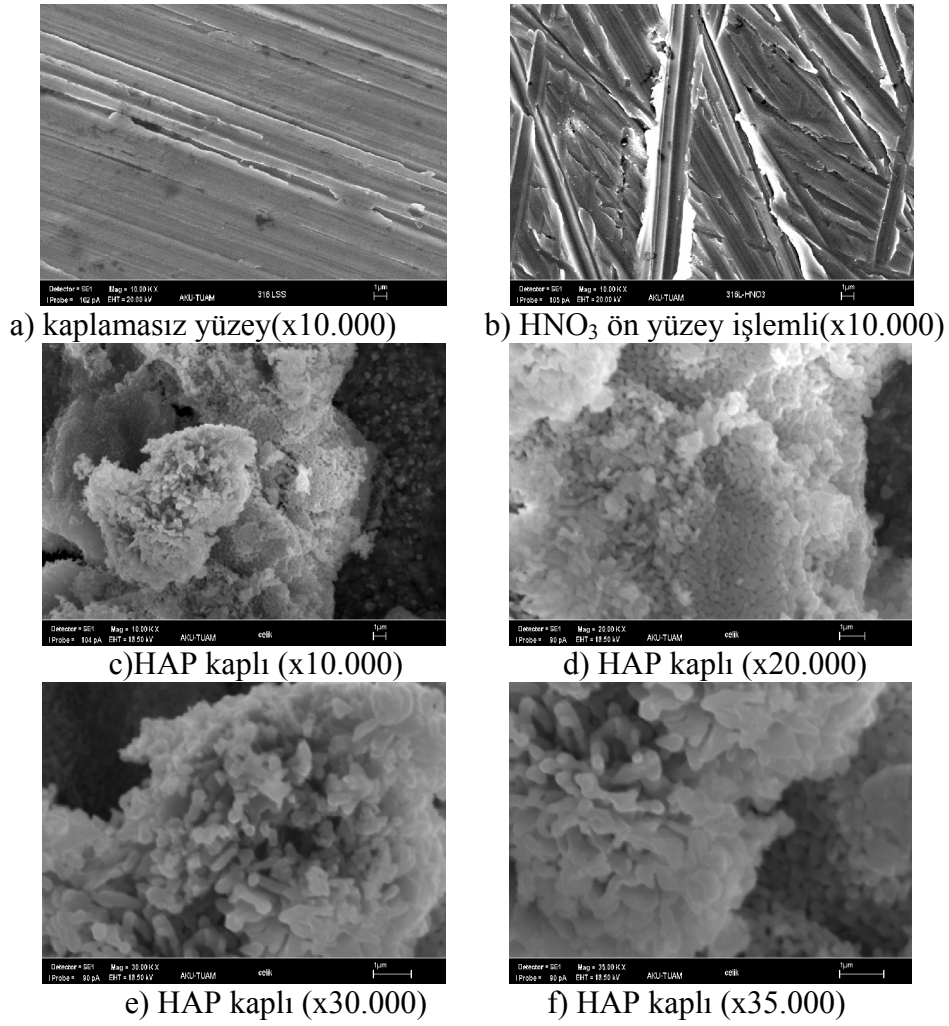
#### 3.1. SEM-EDX Analizleri

Kaplamasız, HNO<sub>3</sub> ön yüzey işlemlili ve HAP kaplama sonrası sinterlenen Ti6Al4V alaşımı yüzeyinin SEM görüntüleri Şekil 2 'de verilmiştir.



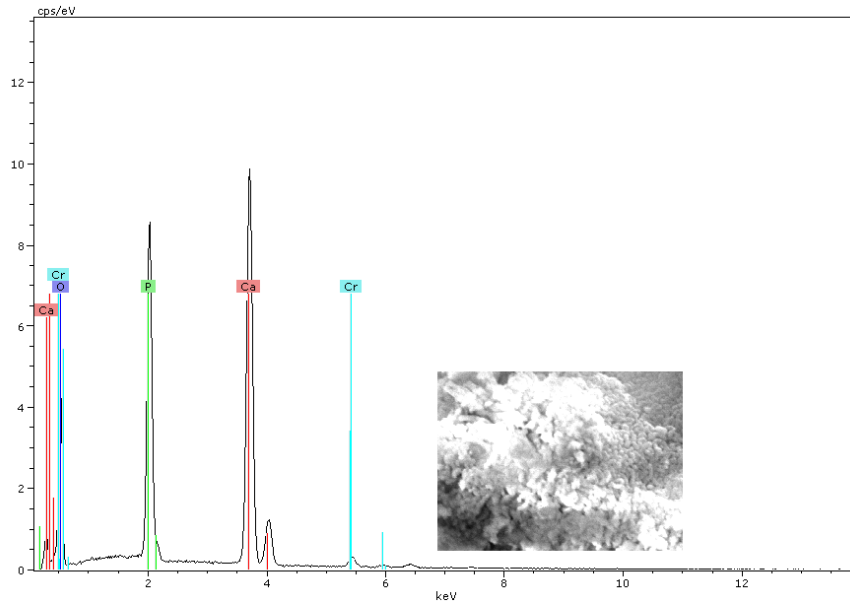
Şekil 2. Ti6Al4V alaşımının SEM görüntüleri

Titanyum ve alaşımlarında 880-960°C sıcaklık aralığında  $\alpha$ - $\beta$  dönüşüm sırasında önemli hacim değişikliğinden dolayı sinterleme sıcaklıkları 900°C ve altında yapılmalıdır [25]. Isıl işlem sonrası SEM görüntülerinden (Şekil 2) 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 sağlayacaktır. Kaplama tam homojen değildir. Bölgesel farklılıklar gözlenmektedir. Yüzeyin homojen olmaması kemik ile osteointegrasyonu kolaylaştırmaktadır. Gözenekler içinde Ti altlık görülmektedir. Bu da saldırgan iyonların gözeneklerden geçerek oksit katmanının bozmasına neden olmaktadır. HAP'nın çubuklar şeklinde ve homojen olmaması osteointegrasyonu kolaylaştırmaktadır. Kaplamasız, HNO<sub>3</sub> ön yüzey işlemlili ve HAP kaplama sonrası sinterlenen 316 L paslanmaz çelik yüzeyinin SEM görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir.

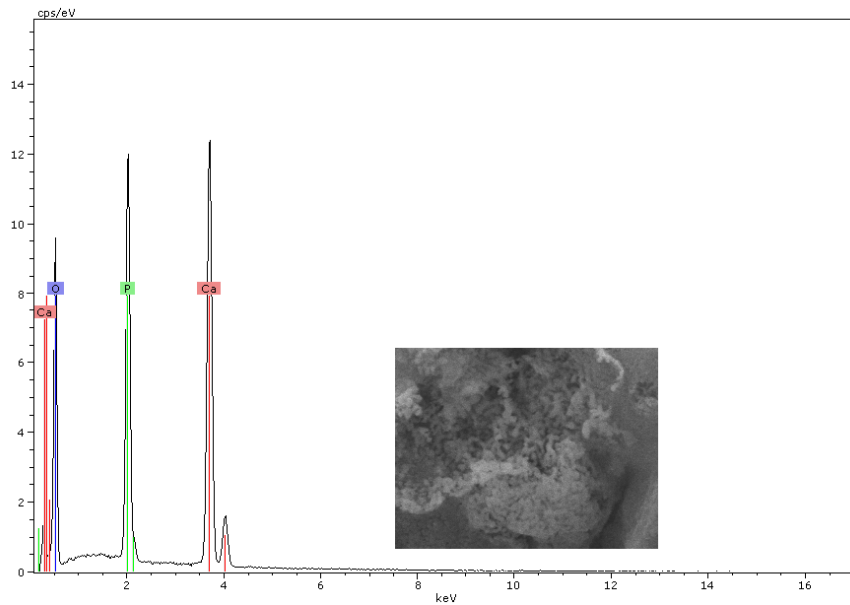


**Şekil 3.** 316L paslanmaz çeliğin SEM görüntüleri

Şekil 3 incelendiğinde yüzeyin homojen olmaması kemik ile osteointegrasyonu kolaylaştırmaktadır. Gözenekler içinde 316L paslanmaz çelik altlık görülmektedir. Bu da saldırgan iyonların gözeneklerden geçerek oksit katmanının bozmasına neden olmaktadır. HNO<sub>3</sub> ön yüzey işlemlili HAP kaplı örnekler incelendiğinde yüzeyin tamamen HAP ile kaplandığı neredeyse gözenek olmadığı ve HAP'ların yığın şeklinde kaplandığı söylenebilir. Kaplama metal yüzeyindeki elektriksel taşınmayı da azaltmaktadır. HAP kaplı 316L çelik ve HAP kaplı Ti6Al4V alaşımı için EDX alan analizleri Şekil 4-5' te verilmiştir.



Şekil 4. HAP kaplı 316L paslanmaz çelik için EDX analizi



Şekil 5. HAP kaplı Ti6Al4V alaşımı için EDX analizi

Şekil 4 ve 5, EDX analizlerinde HAP'ın kimyasal içeriğinden dolayı yüzeyde Ca, O ve P olduğu görülmektedir. HAP kaplı ve HNO<sub>3</sub> ön yüzey işlemlili örneklerin (Ti6Al4V alaşımı ve 316 L paslanmaz çelik) EDX kantitatif element analizleri (% Atom) olarak Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. EDX kantitatif element analizleri (% Atom)

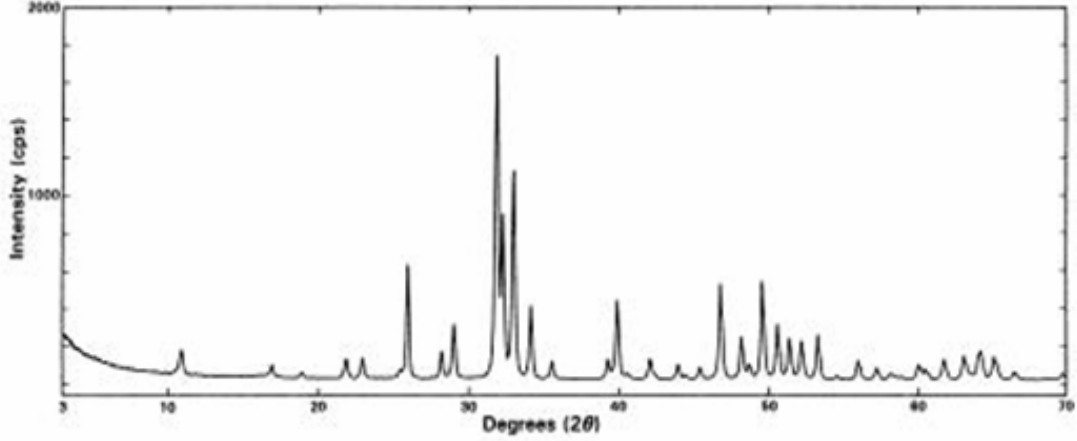
	O	P	Ca	Ca/P
316LSS	70,67	11,04	17,39	1,58
Ti alaşım	76,11	9,87	14,02	1,42

Şekil 4,5 ve Tablo 2 incelendiğinde HAP kaplı örneklerin yüzeylerinin EDX analizlerinde yüzeyde sadece Ca, O ve P olduğu gözlenmiştir. Hidroksiapatit kalsiyum fosfatın bir formudur. Kalsiyum fosfat belirli Ca/P oranlarının grupları olarak sınıflandırılabilir. Hidroksiapatitin Ca/P oranı 1,67'dir [26,27]. Çeşitli kalsiyum fosfat oranları 0,5'den 2'ye kadar değişir. En yüksek CA/P oranı ile kalsiyum fosfat Ca<sub>4</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, olarak gösterilen hilgenstockite'dir. En düşük CA/P oranı ile kalsiyum fosfat Ca<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, olarak gösterilen kalsiyum meta fosfatdır (CMP). Kalsiyum fosfatın bioaktivitesi bu bileşiklerden serbest kalan Ca<sup>2+</sup> iyonunun çözünürlüğüne bağlıdır [27]. CA/P oranı 1,5 ise yapısı trikalsiyum fosfatdır (TCP)

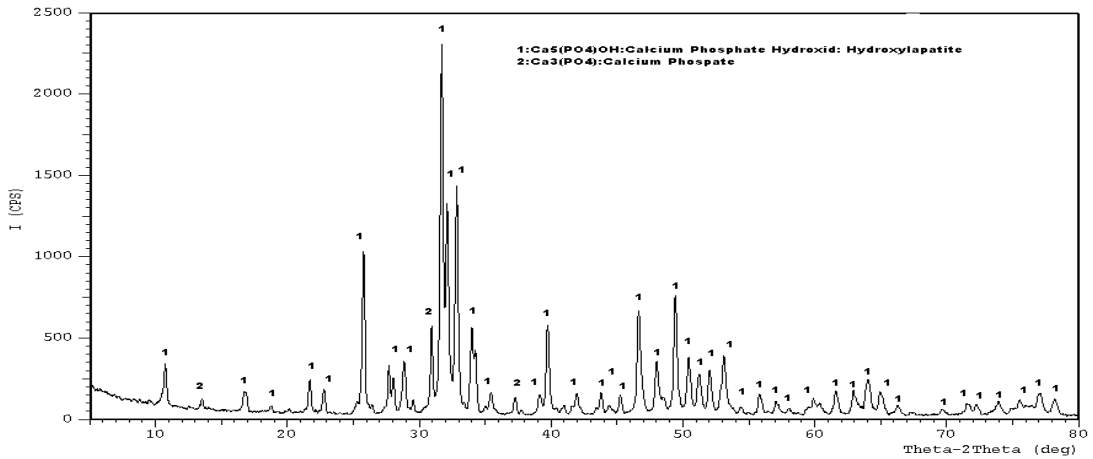
[26]. Ca/P oranı 316L paslanmaz elik için 1,58 ve Ti6Al4V alaşımı için 1,42 olarak bulunmuştur. Buda oluşan HAP içeriğinin daha düşük olduğunu göstermektedir [4,7, 12-14,17,20,21].

### 3.2. XRD Analizleri

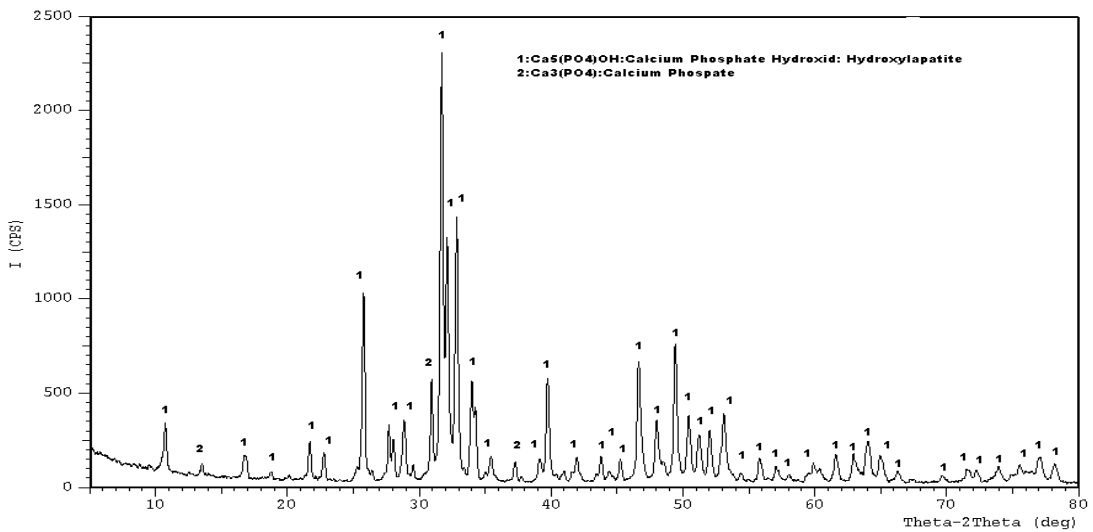
Standart HAP tozunun, deneysel çalışmalarımızda elde edilen 850 C’de bir saat sinterlenmiş HAP tozunun, 316L paslanmaz çeliğin ve Ti6Al4V alaşımı zerindeki HAP kaplamaların XRD analizleri şekiller 6-9’da verilmiştir.



şekil 6. Standart HA pikinin XRD analizi

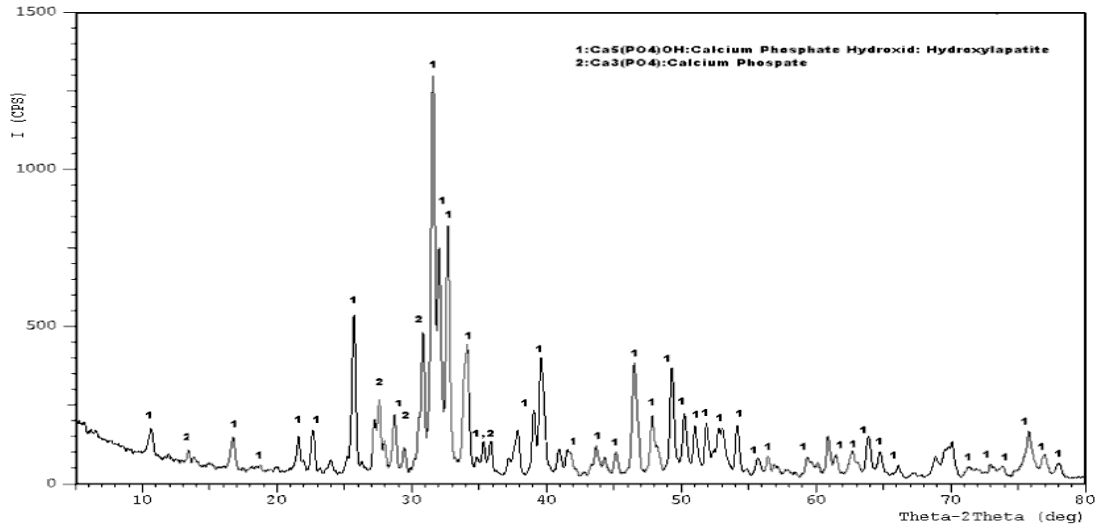


şekil 7. 850 C’de sinterlenmiş HA tozunun XRD analizi



şekil 8. HAP kaplı 316 L paslanmaz elik için XRD analizi





Şekil 9. HAP kaplı Ti6Al4V alaşımı için XRD analizi

Şekiller 7,8,9, incelendiğinde hepsinin yapısında hidroksiapatit olduğu gözlenmektedir. Şekil 7’de 850 °C’de sinterlenmiş HAP tozunun yapısının tamamen hidroksiapatitten olduğu, eser miktarda kalsiyum fosfat olduğu analiz edilmiştir. Şekil 8 ve 9 HAP kaplamalar incelendiğinde; yapının tamamen hidroksiapatitten oluştuğunu çok az miktarda kalsiyum fosfat içerdiğini göstermektedir. XRD analiz sonuçları birbiriyle uyumlu çıkmıştır.

#### 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) HNO<sub>3</sub> ön yüzey işlemi metallerin yüzeyini aşındırarak HAP kaplamaların yüzeye daha iyi tutunmasını sağlamıştır.
- 3) HAP kaplı örneklerin yüzeylerinin EDX analizlerinde yüzeyde sadece Ca, O ve P olduğu gözlenmiştir. Ca/P oranı 316L paslanmaz çelik için 1,58 ve Ti6Al4V alaşımı için 1,42 olarak bulunmuştur.
- 4) XRD analizleri; sinterlenmiş HAP tozunun, 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı üzerinde oluşan kaplamanın hidroksiapatit yapısında olduğunu göstermiştir.

**5. TEŞEKKÜR:** Bu çalışma Tubitak 107M563 nolu proje tarafından desteklenmiştir

#### 6. KAYNAKLAR

1. Bogdanoviciene, I., Beganskiene, A., Tonsuaadu, K., Glaser, J., Meyer, H.J., Kareiva, A., 2006, "Calcium hydroxyapatite, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> ceramics prepared by aqueous sol-jel processing", Materials Research Bulletin, 41, 1754-1762
2. Murugan, R. and Ramakrishna, S., 2005, "Development of nanocomposites for bone grafting", Composites Science and Technology, 65, 2385-2406
3. Hoepfner, T.P. and Case, E.D., 2000, "Physical Characteristics of Sintered Hydroxyapatite. Bioceramics: Materials and Applications III", Ceramic Transactions, 110, 53-54
4. Balamurugan, A., Balossier, G., Kannan, S., Michel, J., Faure, J., Rajeswari, S., 2007, "Electrochemical and structural characterisation of zirconia reinforced hydroxyapatite bioceramic sol-jel coatings on surgical grade 316L SS for biomedical applications", Ceramics International, 33, 605-614

5. Linghong Guo, Hui Li, 2004, "Fabrication and characterization of thin nano-hydroxyapatite coatings on titanium", *Surface & Coatings Technology*, 185, 268– 274
6. Xiao, F., Ye, J., Wang, Y. and Rao, P., 2005, "Deagglomeration of during the precipitation synthesis", *Journal of Materials Science*, 40, 5439 – 5442
7. Liu, D., Troczynski, T., Tseng, W.J., 2001, "Water-based sol-jel synthesis of hydroxyapatite: process development", *Biomaterials*, 22, 1721-1730
8. Silva, C., Valente, M.A., Graça, M.P.F., Sorma, A.S.B., 2004, "Preparation and Optical characterization of hydroxyapatite and ceramic systems with titanium and zirconium formed by dry high-energy mechanical alloying", *Solid State Sciences*, 6, 1365-1374
9. Metikos-Hukovic, M., Tkalcec, E., Kwokal, A., Piljac, J., 2003, " An in vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol-jel derived hydroxyapatite coatings", *Surface and Coatings Technology*, 165, 40–50
10. Kannan, S., Balamurugan, A., Rajeswari, S., 2004, "H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as a passivating medium on the localised corrosion resistance of surgical 316L SS metallic implant and its effect on hydroxyapatite coatings", *Electrochimica Acta*, 49, 2395-2403
11. Narayanan, R., Dutta, S., Seshadri, S.K., 2006, "Hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V From seashell", *Surface- Coatings Technology*, 200, 4720-4730
12. Xu, W., Hu, W., Li, M., Wen, C., 2006, "Sol-jel derived hydroxyapatite/titania on titanium substrate", *Materials Letters*, 60, 1575-1578
13. Eshtiagh-Hosseini, H., Housaindokht, M.R., Chahkandi, M., 2007, "Effects of Parameters sol-jel process on the phase evolution", *Materials Chemistry and Physics*, 106, 310-316
14. Wang, D., Chen, C., Liu, X., Lei, T., 2007, "Effects of sol-jel processing parameters on the phases and microstructures of HA films", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 57, 237-242
15. Pang, X., Zhitomirsky, I., 2008, "Electrodeposition of hydroxyapatite- silver-chitosan Nanocomposite coatings", *Surface-Coatings Technology*, 202, 3815-3821
16. Sen Yang, H.C. Man, Wen Xing and Xuebin Zheng, 2009, Adhesion strength of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on laser gas-nitrided pure titanium", *Surface and Coatings Technology*, 203,3116-3122
17. Zhang, W., Liu, W., Liu, Y., Wang, C., 2009, "Tribological behaviors of single and dual sol-jel ceramic films on Ti-6Al-4V", *Ceramics International*, 35, 1513-1520
18. Stoch, A., Jastrze, W., Dlugon, E., Lejda, W., Trybalska, B., Stoch, G.J., Adamczyk, A., 2005, "Sol-jel derived hydroxyapatite coatings on titanium and its alloy Ti6Al4V", *Journal of Molecular Structure*, 744-747, 633-640
19. Ki-Hyeong Im, Sang-Bae Lee, Kwang-Mahn Kim, Yong-Keun Lee, 2007, "Improvement of bonding strength to titanium surface by sol-gel derived hybrid coating of hydroxyapatite and titania by sol-gel process", *Surface and Coatings Technology*, 202, 1135-1138
20. Gan, L., Pilliar, R., 2004a, " Calcium phosphate sol-jel-derived thin films on porous- Surfaced implants for enhanced osteoconductivity. Part I : Synthesis and characterization", *Biomaterials*, 25, 5303-5312
21. Gan.L., Pilliar, R., 2004b, "Calcium phosphate sol-jel derived thin films on porous-surfaced implants for enhanced osteoconductivity. Part II : Short-term in vivo studies", *Biomaterials*, 25, 5313-5312
22. Fathi, M.H., Hanifi, A., 2007, "Evolution and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol-jel method", *Materials Letters*, 61, 3978-3983
23. Jamie Harle, Hae-Won Kim, Nicky Mordan, Jonathan C. Knowles, Vehid Salih, 2006 "Initial responses of human osteoblasts to sol-gel modified titanium with hydroxyapatite and titania composition", *Acta Biomaterialia*, 2, 547-556
24. Cheng, H.N., Gross, R.A.,2006,"Polymer Biocatalysis and Biomaterials",*ACS Symposium*, 900, 560
- 25.T.M. Sridhar, U. Kamachi Mudali, M. Subbaiyan,2003, "Preparation and characterisation of electrophoretically deposited hydroxyapatite coatings on type 316L stainless steel", *Corrosion Science*, 45, 237–252

26. Engin, N. Ö. ve Taş, C., 1999, “Manufacture of Macroporous Calcium Hydroxyapatite Bioceramics”, Journal of the European Ceramic Society, 19 , 2569-2572
27. S. Lee, C.N. Whang, G.H. Lee, F.Z. Cui, A. Ito, 2003, “Effects of ion beam assist on the formation of calcium phosphate film“, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 206, 522–526