



Mehmet Topuz

Burak Dikici

Serap Güngör Koç

Yüzüncü Yıl University, Van-Turkey
mehmettopuz@yyu.edu.tr, burakdikici@yyu.edu.tr,
serapgungor@yyu.edu.tr

Hakan Yılmaz

Yıldız Teknik University, hakanyil@yildiz.edu.tr, İstanbul-Turkey

Mitsuo Niinomi

Meijo University, niinomi@imr.tohoku.ac.jp, Nagoya-Japan

Masaki Nakai

Kindai University, nakai@mech.kindai.ac.jp, Osaka-Japan

<http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2017.12.1.1A0374>

ZİRKONYA TAKVİYELİ HİDROKSİAPATİT (HA) BAZLI BİYOAKTİF HİBRİD KAPLAMALARIN KOROZYON DUYARLILIKLARI

ÖZ

Titanyum (Ti) ve alaşımları sahip oldukları düşük elastik modül, yüksek dayanım, iyi biyouyumluluk ve korozyona karşı gelişmiş dirençleri nedeniyle implant uygulamalarında en sık kullanılan metalik biyomalzemelerdir. Bu çalışmada; ticari saflıktaki titanyum (CP Ti) altlıklar üzerine sol-jel tekniği kullanılarak hidroksiapatit (HA: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) bazlı zirkonya (ZrO_2) katkılı biyoaktif hibrid kaplamalar ile kaplanması ve bu kaplamaların in-vitro ortamlardaki elektrokimyasal korozyon duyarlılıkları araştırılmıştır. Kaplamaların korozyon duyarlılıkları potansiyodinamik polarizasyon (PDS) testleri ile belirlenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında XRD, SEM ve EDS cihazları kullanılmıştır. Elde edilen bulgular HA içerisine katılan ZrO_2 partiküllerinin implantın yük taşıma kapasitelerini artırmakla birlikte kaplanmamış numunelere oranla yüzey pasivizasyon özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: CP Ti, Hidroksiapatit, In-vitro Test, Korozyon, Ringer Çözeltisi

CORROSION SUSCEPTIBILITIES OF HYDROXYAPATİTE (HA) BASED ZIRCONIA REINFORCED BIOACTIVE HYBRID COATINGS

ABSTRACT

Titanium (Ti) and Ti alloys most frequently used metallic biomaterials in implant due to low elastic modulus, high strength, good biocompatibility and higher corrosion resistance. In this study; hydroxyapatite (HA: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) based bioactive hybrid coatings reinforced with zirconia (ZrO_2) has been successfully synthesized by sol-gel technique on commercially pure titanium (CP Ti). The electrochemical behaviour of the coatings has been investigated under in-vitro conditions. Corrosion sensitivity of the coatings was determined by polarization (PDS) testing. XRD, SEM and EDS equipment are used to characterize. It was found that adding ZrO_2 particles in HA structure increase load carrying capacity of the coating and progress the surface passivation properties of the coatings.

Keywords: CP Ti, Hydroxyapatite, In-vitro Test, Corrosion, Ringer Solution

How to Cite:

Topuz, M., Dikici, B., Güngör Koç, S., Yılmaz, H., Niinomi, M., and Nakai, M., (2017). Zirkonya Takviyeli Hidroksiapatit (Ha) Bazlı Biyoaktif Hibrid Kaplamaların Korozyon Duyarlılıkları, *Engineering Sciences (NWSAENS)*, 12(1):66-77, DOI: 10.12739/NWSA.2017.12.1.1A0374.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Metal esaslı implant malzemeler kalça protezi, kalp kapakçıkları, anevrizma klipsleri, diş implantları, omurilik fiksatorleri gibi uygulamalar başta olmak üzere ortopedik ve rekonstrüktif cerrahide sıklıkla kullanılmaktadırlar [1]. Günümüzde en yaygın kullanılan metalik implant malzemeler paslanmaz çelik (316L gibi), kobalt-krom (Co-Cr), titanyum (Ti) ve alaşımlarıdır. Ti ve alaşımları sahip oldukları düşük elastik modül, yüksek dayanım, iyi biyouyumluluk ve korozyona karşı gelişmiş dirençleri nedeniyle implant uygulamalarında en sık kullanılan metalik biyomalzemelerdir [2 ve 4]. Mikroyapısal olarak titanyum alaşımlarına α , $\alpha+\beta$ ya da β formunda rastlamak mümkündür. Bu alaşımların mekanik özellikleri kütlelesel mikroyapıları ile ilgili iken, canlı sistemlerle uyumları, aşınma ve korozyon gibi yüzey özellikleriyle ilgilidir. İnsan vücuduna yerleştirilen bir implantın kısa bir süre içerisinde yetersiz dayanım ve/veya yüzey bozulması nedeniyle hasara uğraması hasta sağlığı açısından pek çok olumsuzlukları da beraberinde getirmektedir. Bununla birlikte biyomalzeme yüzeyi vücut içerisinde canlı dokularla doğrudan temastadır ve dokunun implanta cevabı yüzey özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle titanyum alaşımlı implantlarda yüzey kaplama uygulamaları biyouyumluluk ve korozyon özelliklerinin iyileştirilebilmesi için günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Hidroksiapatit ($HA: Ca_5(PO_4)_3OH$), insan iskelet sistemine benzerliği ve implant ile çevre doku arasında kemik oluşumunu hızlandıran özelliği nedeniyle implant kaplama bileşeni olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [5 ve 7]. Kemik iyileşmesindeki osteokondüktif etkilerinden dolayı HA hem kütle biyomalzeme halinde hem de biyomalzemelere yüzey kaplaması olarak kullanılmaktadır. Kalsiyum fosfatın tüm bileşikleri dokularla çok uyumludur ve granüler formda veya katı blok halinde kemik yerine kullanılmaktadır. Kalsiyum fosfatın apatite bileşiği kemik ve dişin mineral fazıyla neredeyse aynıdır [8]. Bununla birlikte, hidroksiapatitin kemiğe benzer yapısının uygulamada kemik oluşumunu arttırdığı tespit edilmiştir [9 ve 10]. Ancak, HA'nın dayanım özelliklerinin düşük olması nedeniyle metal oksit yapılar ile güçlendirilmesi bu kaplamaların mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi açısından oldukça önemlidir [11]. ZrO_2 genellikle yük altındaki ortopedik implant uygulamalarında HA'nın kırılma tokluğunun geliştirilmesi için kullanılabilir [12 ve 15].

Özellikle, ZrO_2 olağanüstü termal, mekanik, optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı dikkat çekmektedir. Zirkonyum abutmentler; periodonsiyum ve etrafını çevreleyen oral dokularla iyi uyum gösterirler. Bu durum diş etinin ince ve yarı saydam olduğu durumlarda oldukça önemlidir [16]. Shojaee ve Afshar [17], yaptıkları çalışmada, 316L paslanmaz çelik üzerine HA ve $HA+ZrO_2$ kompozit kaplamalarda zirkonya oranının kaplamaların korozyon özelliklerine etkisini potansiyodinamik polarizasyon (PDS) testleri ile araştırmışlar $HA-10ZrO_2$ kompozit kaplamaların HA kaplamalara oranla yaklaşık 30 kat daha düşük korozyon akım yoğunluğuna sahip olduğunu ve bu durumun genellikle ZrO_2 katkısının kaplama tabakasındaki kristalleşmeyi arttırma kabiliyetine bağlamışlardır. Benzer bir çalışmada Balamurugan ve arkadaşları [18] tarafından yapılmış ve zirkonya ile kuvvetlendirilmiş HA kaplamaların in-vitro ortamlardaki biyouyumluluklarının yalnız HA kaplamalara oranla daha iyi olduğunu ve artan biyoaktivite nedeni ile kemik onarımında kullanılabileceklerini ifade etmişlerdir. Biyomedikal implant kaplamalarda sol-jel tekniği [4 ve 14] özellikle düşük işlem sıcaklıklarında sentezlenebilmesi, oluşan yüzeyin yüksek oranda homojen karakteristik sergilemesi, kaplama film kalınlığının daldırma süresi ile rahat bir şekilde kontrol

edilebilmesi ve aynı zamanda basit uygulama adımları içermesi ve ucuz olması nedeniyle diğer kaplama yöntemlerine oranla pratik uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir [2]. Bu çalışmada, medikal alanda kullanılmak üzere, sol-jel yöntemi kullanılarak ticari saflıktaki titanyum (CP Ti) altlıklar üzerine HA+ZrO₂ kompozit kaplamaların sentezlenmesi, karakterizasyonu ve in-vitro korozyon özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Biyomalzeme olarak metal ve alaşımları, biyomedikal alanlarda sıkça kullanılmaktadırlar. Günümüzde en çok kullanılan metalik biyomalzemeler, titanyum ve alaşımları (CP Ti, Ti64 gibi), paslanmaz çelikler (316L gibi), kobalt-krom (Co-Cr gibi) alaşımlarıdır. Metalik biyomalzemeler vücut içerisinde kalça protezleri, ortopedik uygulamalar, kalp kapakçıkları, stent uygulamaları ve diş implantları gibi yerlerde kullanılmaktadırlar. Vücut içerisinde kullanımı düşünülen metalik biyomalzemelerden beklenen en önemli özellik hiç şüphesiz çevresindeki dokular ile ilk temas anındaki göstermiş olduğu tepkidir. Vücudumuza yerleştirilen metalik biyomalzeme yabancı olarak algılanmakta ve vücut tarafından yok edilmeye zorlandığından dolayı metalik biyomalzemenin biyoaktif bir katman ile kaplanması gerekmektedir. Bu kapsamda yapılan çalışmalar halen devam etmektedir. Bu durum kaplanmış metalik implantların biyomedikal uygulamalarda kullanımını sınırlayan en büyük engellerdendir.

Hidroksiapatit (HA), kalsiyum-fosfat bileşiminden dolayı kemik dokunun yapısına benzemektedir ve kemik doku ile hızlı bir şekilde bağ oluşturabilmektedir. Yapılan klinik çalışmalar neticesinde istenen biyouyumluluğa ve kemik doku bağ oluşumunu sağlamasından dolayı HA implantların yüzey kaplamalarında sıklıkla kullanılmaktadır, fakat bu yapının düşük yük taşıma kapasitesinden dolayı vücut tarafından yabancı sayılmayacak çeşitli bileşenler ile kuvvetlendirilmesi gerekmektedir. ZrO₂ gerek inert bir yapıya sahip olmasından gerekse yüksek mekanik özelliklerinden dolayı HA'nın takviye edilmesinde kullanılabilir. Biyomalzeme bilimi malzeme bilimi, doku mühendisliği ve biyomedikal alanlar arasında yapılan eş zamanlı çalışmalar ile devamlı etkileşim halindedir. Yayınlanan raporlarda biyomalzemelerin tıbbi sarf malzemelerden (%22) sonra %15 gibi büyük bir rakamla ikinci sırada olduğunu göstermektedir. Bu yönüyle konu üzerine yapılan çalışmalar hem akademik hem de endüstriyel anlamda büyük ilgi çekmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA (EXPERIMENTAL STUDY)

3.1. Materyal (Material)

Bu çalışmada taban malzeme olarak kullanılan CP Ti'un kimyasal kompozisyonu ve bazı mekanik özellikleri sırasıyla Tablo 1 ve 2'de sunulmuştur.

Tablo 1. CP Ti materyaline ait kimyasal bileşim
(Table 1. The chemical composition of CP Ti material)

Element	C	N	O	H	Fe	Ti
Ağırlık (%)	0.01	0.01	0.09	0.03	0.055	Kalan

Tablo 2. CP Ti altlıklarının bazı önemli mekanik özellikleri
(Table 2. Some important mechanical properties of CP Ti substrates)

Materyal	$\sigma_{Çekme}$ (MPa)	$\sigma_{Ak-0.2}$ (MPa)	ϵ (%)	Atomik yapı
CP Ti	345	275	20	α

Ticari saflıktaki Ti levhalardan 10×10 mm yüzey alanı olacak şekilde hassas kesme yöntemi ile çıkarılmıştır. Numune yüzeyleri kaplama esnasında adhezyon direncini arttırmak amacıyla 4 barlık basınç altında Al₂O₃ partikülleri kullanılarak kuşlanmış. Daha sonra numune yüzeyleri sırasıyla 15 dk süreyle saf su, etil alkol ve aseton içerisinde ultrasonik olarak temizlenmişlerdir. Son olarak ön yüzey işleminin yüzey kaplama verimliliğini arttırmak amacıyla 2M nitrik asit (HNO₃) içerisinde temizleme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem sonrası numune yüzeyleri kaplamaya hazır hale gelmiştir.

3.2. Sol-gel Kaplama Prosesi (Sol-gel Coating Process)

HA+ZrO₂ solüsyonlarının eldesinde başlangıç elementleri (prekürsör) olarak saf su, kalsiyum nitrat tetrahidrat (Ca(NO₃)₂·4H₂O), diamonyum fosfat (NH₄)₂·HPO₄ ve zirkonil klorür ZrOCl₂·8H₂O kullanılmıştır. HA solüsyonunun eldesinde farklı beherlerdeki 130 ml saf su karıştırılırken, 17.2685 gr kalsiyum nitrat tetrahidrat ve 5.9422 gr diamonyum fosfat saf su içerisine yavaş bir biçimde eklenmiştir. Her iki karışım 1 saat karıştıktan sonra kalsiyum bileşeni için 70 ml amonyak, fosfat bileşeni için ise 100 ml amonyak karışımlara eklenmiştir. Kalsiyum karışımı fosfat karışımına yavaşça eklenerek HA solüsyonu elde edilmiştir. ZrO₂ solüsyonunun eldesinde, 60 ml saf suda 0.6042 gr zirkonil klorür çözündürülerek elde edilmiştir. Her iki solüsyonda 24 saat boyunca manyetik olarak karıştırıldıktan sonra birbirine karıştırılmış ve kaplama solüsyonu elde edilmiştir. Solüsyon daha sonra 5 dk süre ile ultrasonik homojenizatör (MSK-USP-3N) yardımıyla homojenize edilmiştir. Numuneler hazırlanan bu jel içerisine daldırma (dip-coating) yöntemi ile kaplanmıştır. Daha sonra 60°C'de 24 saat boyunca ön kurutma işlemine tabi tutulmuş ardından 600°C'de 10 dk süre ile sinterlenmişlerdir. Sinterleme sonrası numuneler 1°C·dk⁻¹'lik soğutma hızında oda sıcaklığına soğutulmuşlardır.

3.3. İn-vitro Korozyon Testleri (In-vitro Corrosion Tests)

Kaplamaların simüle edilen vücut ortamındaki korozyon dirençlerini belirlemek için in-vitro testler yapılmıştır. Bu testler potansiyostat/galvanostat (Gamry PCI14/750) cihazı kullanılarak potansiyodinamik polarizasyon (PDS) tekniği ile yapılmıştır. Testler üç elektrot tekniğine göre referans elektrot (RE) olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak (CE) platinyum (Pt) tel ve çalışma elektrotu (WE) olarak da hazırlanan numuneler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler test öncesi kaplı yüzeyleri dışındaki tüm kısımları soğuk bakalit ile kaplanarak yalıtılmıştır. Elektrolit olarak kompozisyonu Tablo 3'de sunulan 37°C'deki Ringer çözeltisi kullanılmıştır.

Tablo 3. Ringer çözeltisinin kimyasal kompozisyonu
(Table 3. The chemical composition of the Ringer solution)

Bileşenler	NaCl	KCl	CaCl ₂ ·2H ₂ O
Miktar (g.L ⁻¹)	8.6	0.30	0.33

Deney öncesi numuneler açık devre potansiyeline (OCP) ulaşana kadar 2 saat süre ile elektrolit içerisinde bekletilmiştir. Elektrolitik dengenin sağlanmasından sonra -0.4 voltluk katodik potansiyelden başlamak üzere 1mV·sn⁻¹'lik tarama hızı ile 3 volta kadar polarize edilmiştir.

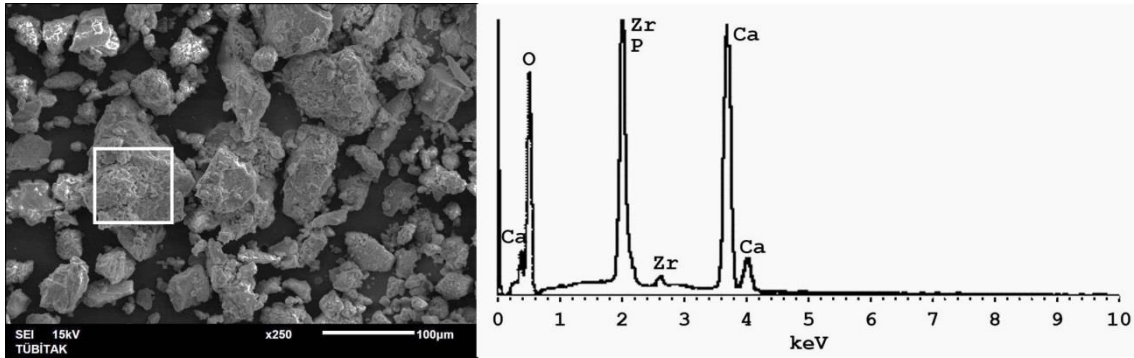
3.4. Karakterizasyon (Characterization)

Korozyon öncesi ve sonrası kaplamaların mikroyapısal karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu (SEM, Jeol JSM-6335F) ve enerji dağılımlı spektroskopu (EDS, Oxford Inca) kullanılarak

yapılmıştır. Kaplamalar seramik bazlı olduğundan SEM ve EDS incelemeleri için görüntü kalitesini iyileştirmek amacı ile inceleme öncesi Au-Pd alaşımı ile kaplanmıştır. Tozların ve kaplamaların bileşen yapısını açığa çıkartmak için X-Işını kırınım (XRD, Bruker D8) analizleri yapılmıştır. Bu analizler 1.5406 (λ) dalga boyutunda maksimum 80°'ye kadar 0.02° adım hızıyla, Cu Kα radyasyon kaynağı kullanılarak yapılmıştır. HA+ZrO₂ kompozit jelinin termal karakterizasyonu termogravitik (TGA, Setaram Labsys Evo) analizi ile 10°C·dk⁻¹'lik ısıtma oranı kullanılarak yapılmıştır.

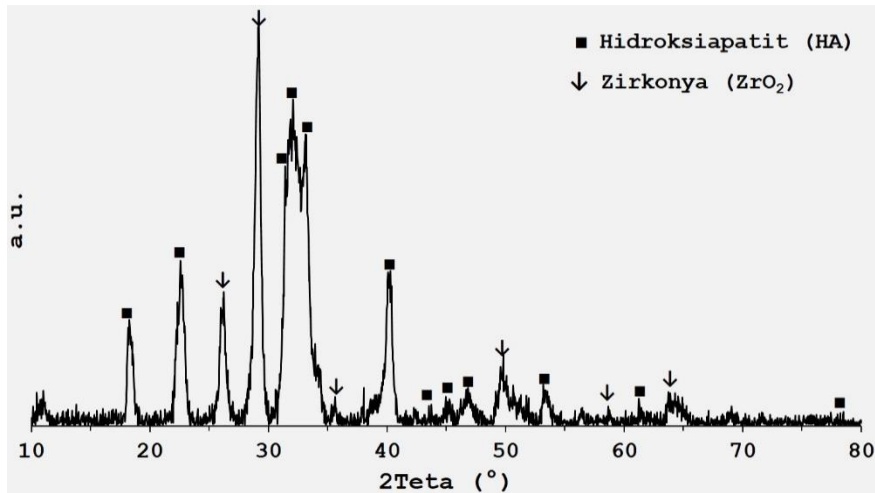
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR (FINDINGS AND DISCUSSIONS)

Kaplamalarda kullanılan ve prekürsörlerden hazırlanan HA+ZrO₂ kompozit tozların SEM görüntüsü ve bu tozların EDS analizi Şekil 1'de sunulmuştur.



Şekil 1. HA+ZrO₂ tozlarının SEM görüntüsü ve EDS analizi
(Figure 1. SEM image and EDS analysis result of HA+ZrO₂ powders)

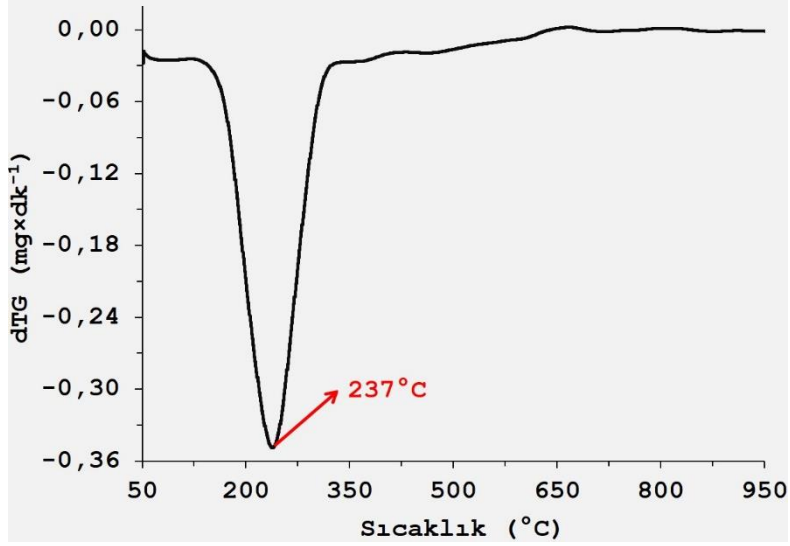
Yapılan incelemelerde tozların kendi aralarında topaklaştığı (aglomere olduğu), hemen hemen küresel ancak keskin köşeli bir forma sahip olduğu görülmüştür. ImageJ programı kullanılarak yapılan istatistiksel ölçümlerde bu partiküllerin boyutlarının yaklaşık 12-120 µm aralığında değiştiği belirlenmiştir. HA+ZrO₂ kompozit tozunun XRD analizi ise Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. HA+ZrO₂ kompozit tozunun XRD analizi
(Figure 2. XRD analysis of HA+ZrO₂ composite powders)

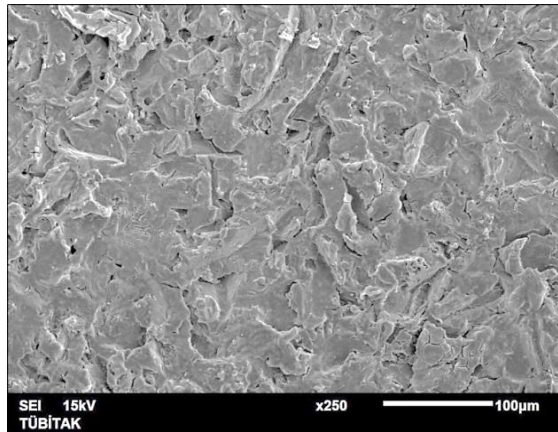
Tozun yapısında hem HA hem de ZrO₂ piklerine rastlanmıştır. XRD piklerinde gözlemlenen hidroksiapatit yapısı (2θ, 32-34°) standart XRD kartından alınmıştır (ICDD 01-074-9780). HA piklerinin yanında 2θ

açısı 30°'de karakteristik ZrO₂ pikine karşı gelmektedir. Böylece sol hazırlanmasında kullanılan kompozit tozu doğrulanmıştır. Kaplama jelinden ayrılan artık solventlerin hangi aralıkta kalsinasyona uğradığını ve kaplama içindeki organik bileşenlerin hangi sıcaklık aralığında ekzotermik reaksiyonlar ile yandığını belirlemek için sentezlenen bu tozlar üzerinde diferansiyel termogram (DTG) analizi yapılmıştır. Şekil 3'de HA+ZrO₂ tozunun DTG eğrisi sunulmuştur.



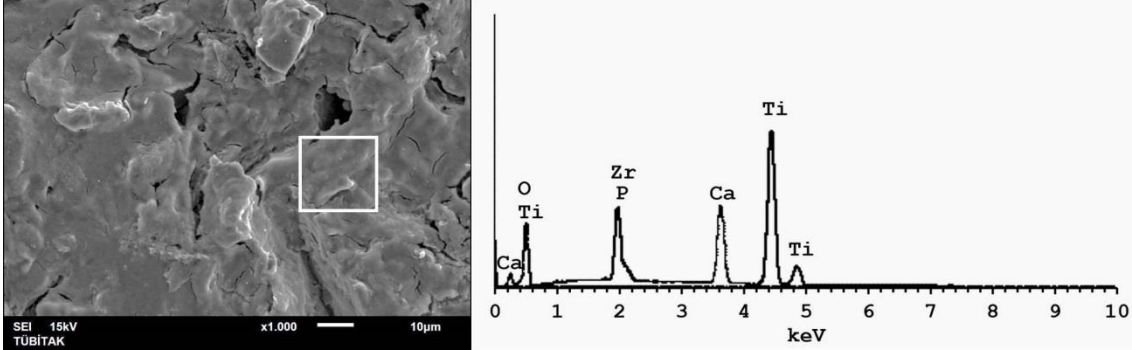
Şekil 3. HA+ZrO₂ tozlarına ait DTG eğrisi
(Figure 3. dTG curve of HA+ZrO₂ powders)

Eğri incelendiğinde kompozit tozun 237°C'de 0.33 mg'lık kütle kaybına yol açan bir ekzotermik pik oluştuğu ve bu pik aralığının 150-350°C arasında genişlediği görülmektedir. Bu nedenle sunulan çalışmada kalsinasyonun sebep olacağı kaplama çatlamalarının önüne geçmek için ön kurutma sıcaklığı 150°C'nin altında, sinterleme sıcaklığı ise 350°C'nin üzerinde seçilmiştir. Ekonomiklik ilkesinden hareket ederek düşük sıcaklıklarda uzun süre sinterlemek yerine sinterleme süresini azaltmak için 600°C civarında sinterleme işlemi yapılmıştır. Benzer çalışmada seçilen sıcaklık değerleri konu üzerine çalışan başka araştırmacıların [19 ve 22] kullandıkları çalışma aralıklarıyla uyum içerisindedir. CP Ti üzerine sentezlenen HA matrisli ZrO₂ takviyeli biyoaktif hibrid kaplamanın elektron mikroskop görüntüsü Şekil 4'de verilmiştir.



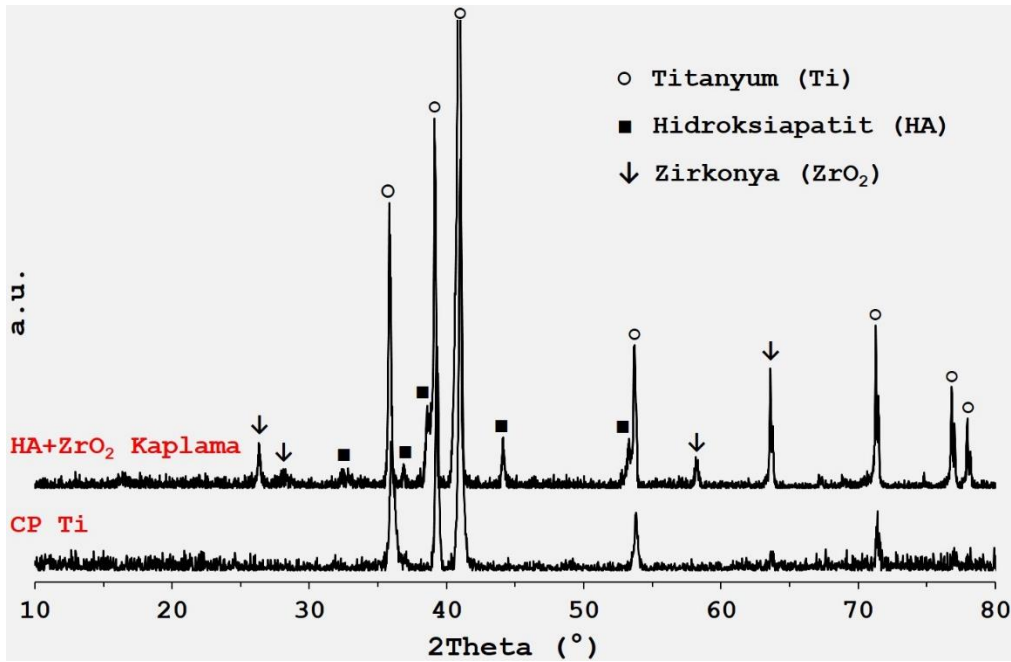
Şekil 4. Sol-jel HA+ZrO₂ kaplanmış numunenin SEM yüzey görüntüsü
(Figure 4. Surface SEM image of sol-gel HA+ZrO₂ coated specimen)

Kaplamanın daha yüksek büyütmelelerdeki morfolojik yapısı ve bu bölgenin EDS analizi ise Şekil 5’de görülebilir. Bu analizde HA’nın temel bileşenleri olan Ca ve P pikleri ile kuvvetlendirici olarak kullanılan zirkonyuma ait Zr piki kaplama üzerinde sentezlenen biyoaktif hibrid kaplamayı doğrulamıştır.



Şekil 5. HA+ZrO₂ kaplanmış numunenin yüksek büyütmedeki SEM görüntüsü ve üzerindeki beyaz kare ile işaretlenen bölgenin EDS analizi (Figure 5. SEM image of HA+ZrO₂ coated specimen at higher magnification and EDS analysis of the white square identified region on the figure)

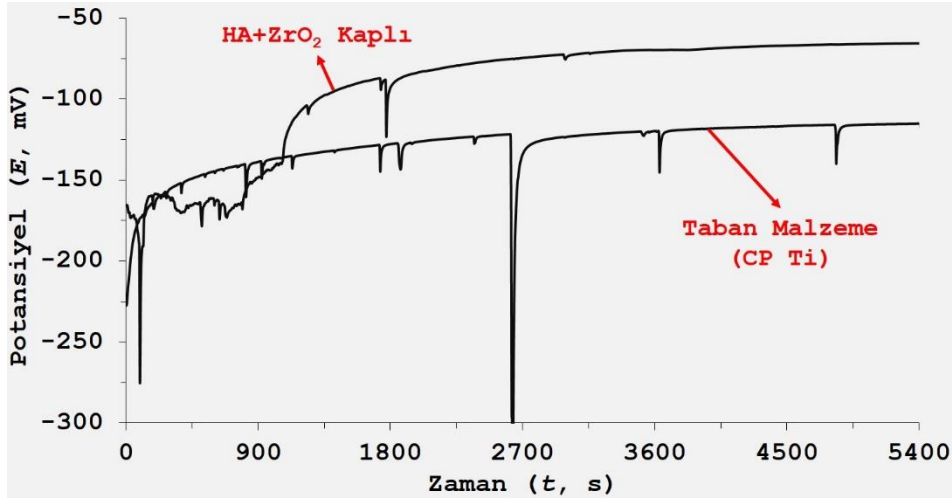
Kaplamanın daha detaylı karakterize edilebilmesi için yapılan XRD analizleri taban altlık olarak kullanılan CP Ti ile karşılaştırmalı olarak Şekil 6’da verilmiştir.



Şekil 6. Taban malzeme ve HA+ZrO₂ kaplı numunelerin XRD analiz sonuçları (Figure 6. XRD analysis results of substrate material and HA+ZrO₂ coated samples)

XRD sonuçlarında, kaplanmamış kontrol numunesinde sadece Ti piklerine rastlanırken, kaplama yapılan numunelerde bu faza ilaveten HA ve ZrO₂ yapıları da gözlemlenmiştir. Ayrıca kaplamanın sinterleme sonrası kristalin yapıya sahip olduğu görülmektedir. Kaplanmamış ve HA matriksli zirkonyum takviyeli hibrid kaplanmış numunelerinin Ringer

çözeltisi içerisindeki potansiyel-zaman eğrileri Şekil 7'de sunulmuştur. Yaklaşık 1.5 saat sonunda her iki numunenin de içinde buldukları çözelti ile kararlı hale geldiği yapılan hibrid kaplamanın kaplanmamış numuneye oranla daha soy bir OCP değerine sahip olduğu kaplanmamış numunenin daha kısa sürede stabil hale gelmesine rağmen toplam daldırma süresince gürültü genliklerinin kaplanmış numuneye oranla daha fazla olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum kabaca kaplanmış numune üzerinde oluşan koruyucu oksit filminin daha koruyucu ve oksitlenme direncinin daha düşük olduğunu göstermektedir.

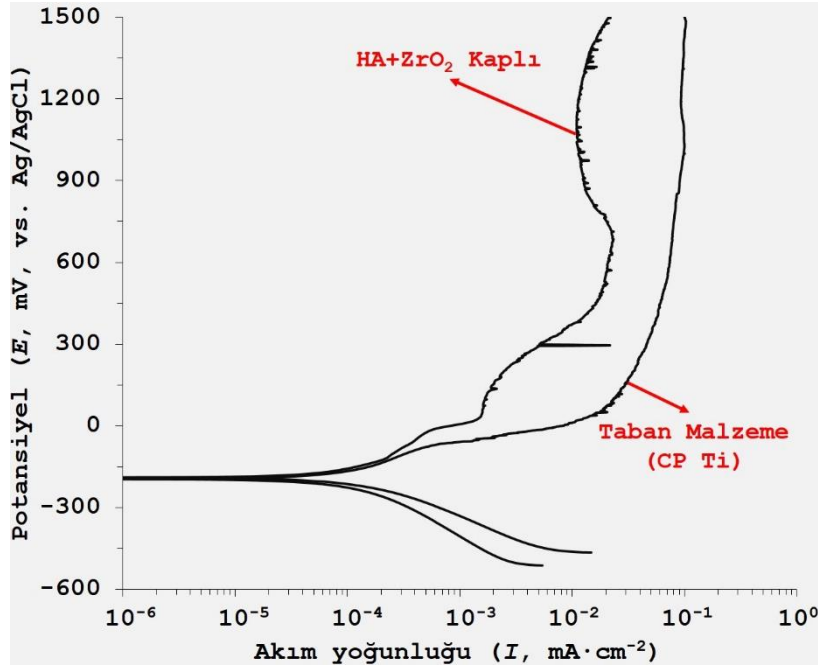


Şekil 7. Altlık ve HA+ZrO₂ kaplı numunelerin OCP değişimleri
(Figure 7. OCP curves of uncoated and HA+ZrO₂ coated samples)

Şekil 8'de Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin Ringer çözeltisi içerisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri sunulmuştur. Kaplamalar PDS yöntemi ile anodik yönde aşırı polarize edilmiştir. Bu işlemi yapmaktaki amaç, bir süre serbest korozyona uğrayan numuneler üzerindeki potansiyeli artırarak, korozyon farklılaşmalarını ortaya çıkarabilmektir. Potansiyodinamik polarizasyon yöntemi, metal yüzeyindeki kaplama ve zayıflayan bölgelerinden başlayarak meydana gelen korozyonun elektrokimyasal tekniklerle incelenmesi, kaplamanın kalitesinin ve stabilitesinin belirlenmesinde oldukça faydalı bir yöntemdir. Bu eğrilerden hesaplanan önemli korozyon parametreleri ise Tablo 4'de toplanmıştır.

Şekil 8 ve Tablo 4 incelendiğinde zirkonya katkılı HA kaplamanın Ringer çözeltisi içerisindeki polarizasyon davranışının kaplanmamış CP Ti ile benzer rejime sahip olduğu, fakat kaplanmış numunenin hem E_{ocp} hem de E_{corr} değerinin daha soy değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, Galvele'ye [23] göre bir malzemenin korozyon akım yoğunluğu direkt olarak elektrot potansiyeli ile ilişkilidir ve bu değer malzemenin elektrokimyasal davranışı ile ilgili çok daha fazla bilgi sunabilir. Bu nedenle implant olarak kullanılacak bir malzeme için E_{corr} ve I_{corr} değerlerin karşılaştırılması çok daha gerçekçi sonuçlar sunabilir. Tablo 4'ten görüleceği üzere, HA+ZrO₂ hibrid kaplamanın korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) değeri kaplanmamış CP Ti taban malzemeye oranla yaklaşık yarısı kadardır. Bu durum kaplanmış numunenin elektrolit içerisinde iyon salınımının daha az olduğunu göstermektedir. İmplant olarak vücut ortamında kullanılacak bir malzeme için bu durum hiç şüphesiz oldukça önemlidir ve implantın biyoygunluğu ve osteointegrasyonunu iyileştirmektedir. Ayrıca, kalsiyum-fosfat yapısının yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi nedeniyle sahip olduğu yüksek kristaliniteden dolayı daha az çözünme özelliği

sergilediği de bilinmektedir [17]. Tablo 4'e göre, kaplanmış numunenin pasifleşme potansiyeli (E_{pp}) değeri daha soy ve kritik akım yoğunluğu (I_{cc}) değerleri de kaplanmamış numuneye oranla çok daha düşüktür. Bu durum CP Ti'ye oranla kaplanmış numune yüzeyinde oluşan daha az gözenekli ve daha kararlı oksit tabakasından dolayı meydana gelmiş olabilir. Diğer bir ifade ile biyoaktif kaplamaların oksitlenme direnci daha düşük denilebilir. Korozyon öncesi yapılan SEM incelemelerinde, kaplamalarda poroziteler (gözenekler) ve poroziteler arası bağlantılar görülmektedir (Şekil 4).

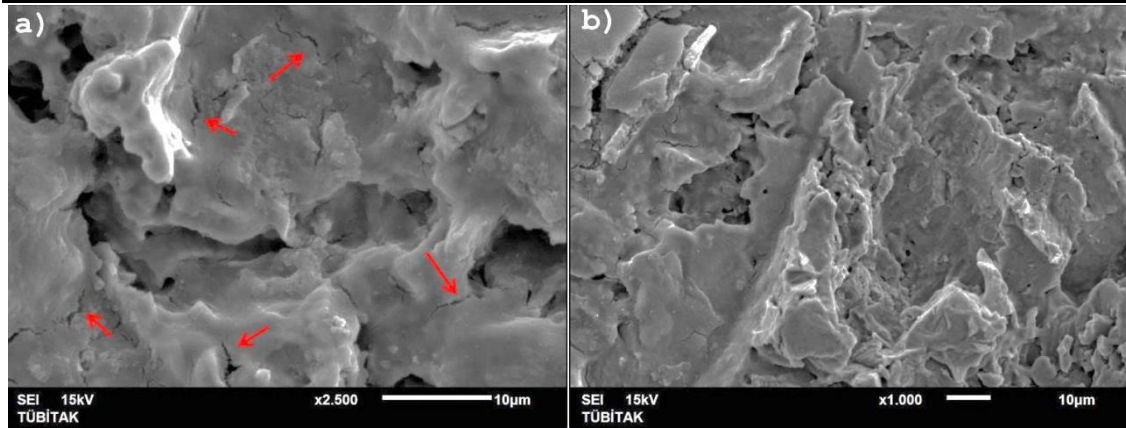


Şekil 8. CP Ti ve HA+ZrO₂ kaplı numunelerin PDS eğrileri
(Figure 8. PDS curves of CP Ti and HA+ZrO₂ coated specimens)

Tablo 4. PDS eğrilerinden hesaplanan bazı korozyon parametreleri
(Table 4. Some corrosion parameters calculated from PDS curves)

Materyal	E_{ocp} (mV)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	I_{cc} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	E_{pp} (mV)
Taban malzeme (CP Ti)	-118	-196	1.12	25.78	51
HA+ZrO ₂ Kaplama	-66	-190	0.77	1.98	37

Hiç şüphesiz kaplama yüzeyinde gözlenen bu porlar çatlaklara neden olmakta ve kaplamanın adhezyon dayanımını olumsuz yönde etkilemektedir. Ancak, yapılan incelemelerde kaplamaların düşük çatlak yoğunluğuna sahip bir yapıda olduğu (Şekil 5) korozyon sonrası alınan SEM görüntülerinde ise bu porlar ve çatlakların yüzeyde lokal girişimlerde neden olduğu ve bazı çukurcukların oluştuğu görülmektedir (Şekil 9a). Şekil 9b incelendiğinde, bu lokalize dağılımının yüzey boyunca homojen olmadığı da görülmektedir. Bu durum yüzeyde sürekli değişen mikro lokal piller oluştuğunu göstermektedir, buna bağlı olarak da korozyon izleri yüzeyin farklı yerlerinde farklı hızlarda ve büyüklüklerde seyretmektedir. Bütün bu dinamik değişimler, elektrokimyasal verilerdeki değişim hızının büyümesi ve pasif alandaki veri saçılmaları ile kendini gösterir (Şekil 7, 8 ve Tablo 4). Muhtemelen, kaplama içerisindeki boşluk oranının azalması ile bu saçılma oranı da gittikçe azalacaktır.



Şekil 9. Farklı büyütmelelerde kaplamaların korozyon testi sonrası SEM görüntüleri

(Figure 9. SEM images of coating after corrosion test at different magnifications)

Bununla birlikte, bazı çalışmalarda [24] kaplama içindeki gözeneklerin ve bölgesel farklılıkların biyoseramik kaplı implantlarda osteointegrasyonu kolaylaştırdığı ve kaplama-doku etkileşiminde dokunun kaplamayla osteointegre olmasını sağladığı ve dokunun gelişiminin tercihli olarak gözeneklerin içine doğru yönlendirilmesini sağladığı dile getirilmektedir. Çünkü bu gözenekler, elektrolitin (Ringer Çözeltisinin) durgun kaldığı bölgelerdir ve zaman içerisinde bu porozitelerin iç kısımları oksit yapıları korozyon ürünleri ile kapanabilmektedir. Bu bölgedeki Cl^- iyonları yüzeyin diğer bölgelerine göre artarsa, bu bölgeler oksit filminin çözünürlüğünün ve yüzey iletkenliğinin arttığı lokalize bölgeler haline gelebilmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER (CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS)

Bu çalışmada; ticari saflıktaki titanyum (CP Ti) altlıklar üzerine hidroksiapatit esaslı zirkonya katkılı biyoaktif hibrid kaplamalar sol-jel tekniği kullanılarak başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Kaplamaların in-vitro ortamlardaki korozyon dirençleri kaplanmamış numuneler ile karşılaştırılmış, HA içerisine katılan ZrO_2 partiküllerinin implantın yüzey pasivizasyon özelliklerini iyileştirdiği, implantın korozyon akım yoğunluğu değerini kaplanmamış CP Ti taban malzemeye oranla yaklaşık yarı yarıya azalttığı bulunmuştur. Çalışma göstermiştir ki; implantların biyoaktif seramiklerle kaplanması ile doku-metal etkileşimi yerine daha az riskli doku-seramik etkileşimi sağlanabilir, bu durumda hem korozyon açısından implantı daha koruyucu hale getirebilir hem de biyoyumluluk açısından implantı geliştirebilir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmanın maddi desteğini veren Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (Proje No: TÜBİTAK, MAG 11M437) ve Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığına (Proje No: 2015-FBE-YL273) teşekkür ederiz.

NOT (NOTICE)

Bu çalışma 5-7 Ekim 2016 tarihleri arasında Bayburt'ta düzenlenen XIV. Uluslararası Korozyon Sempozyumunda sözlü bildiri olarak sunulduktan sonra genişletilmiş ve yeniden yapılandırılmıştır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Sánchez-Hernández, Z.E., Domínguez-Crespo, M.A., Torres-Huerta, A.M., Onofre-Bustamante, E., Andraca Adame, J., and Dorantes-Rosales, H., (2014). Improvement of Adhesion and Barrier Properties of Biomedical Stainless Steel by Deposition of YSZ Coatings Using RF Magnetron Sputtering. *Materials Characterization*, Volume:91, pp:50-57.
2. Im, K., Lee, S., Kim, K., and Lee, Y., (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*, Volume:202, Number:4-7, pp:1135-1138.
3. Qu, J., Lu, X., Li, D., Ding, Y., Leng, Y., Weng, J., Qu, S., Feng, B., and Watari, F., (2011). Silver/Hydroxyapatite Composite Coatings on Porous Titanium Surfaces by Sol-gel Method. *Journal of Biomedical Materials Research-Part B Applied Biomaterials*, Volume:97, B(1), Number:1, pp:40-48.
4. Kim, H.W., Kim, H.E., Salih, V., and Knowles, J.C., (2005). Hydroxyapatite and Titania Sol-gel Composite Coatings on Titanium for Hard Tissue Implants; Mechanical and In Vitro Biological Performance. *Journal of Biomedical Materials Research-Part B Applied Biomaterials*, Volume:72(1), Number:1, pp:1-8.
5. Koch, C.F., Johnson, S., Kumar, D., Jelinek, M., Chrisey, D.B., Doraiswamy, A., Jin, C., Narayan, R.J., and Mihailescu, I.N., (2007). Pulsed Laser Deposition of Hydroxyapatite Thin Films. *Materials Science and Engineering C*, Volume:27(3), Number:3, pp:484-494.
6. Nelea, V., Morosanu, C., Iliescu, M., and Mihailescu, I.N., (2003). Microstructure and Mechanical Properties of Hydroxyapatite Thin Films Grown by RF Magnetron Sputtering. *Surface and Coatings Technology*, Volume:173, Number:2-3, pp:315-322.
7. Lee, H.U., Jeong, Y.S., Park, S.Y., Jeong, S.Y., Kim, H.G., and Cho, C.R., (2009). Surface Properties and Cell Response of Fluoridated Hydroxyapatite/TiO₂ Coated on Ti Substrate. *Current Applied Physics*, Volume:9, Number:2, pp:528-533.
8. Billotte, W.G., (2000). Ceramic Biomaterials. In J.D. Bronzino (Ed.), *Biomedical Engineering Handbook* (Second Ed., pp:642-675). Florida: Boca Raton: CRC Press LLC.
9. Murugan, R. and Ramakrishna, S., (2005). Development of Nanocomposites for Bone Grafting. *Composites Science and Technology*, Volume:65, Number:15-16 SPEC. ISS., pp:2385-2406.
10. Bogdanoviciene, I., Beganskiene, A., Tõnsuaadu, K., Glaser, J., Meyer, H.J. and Kareiva, A., (2006). Calcium Hydroxyapatite, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ Ceramics Prepared by Aqueous Sol-gel Processing. *Materials Research Bulletin*, Volume:41, Number:9, pp:1754-1762.
11. Li, H., Khor, K.A., Kumar, R., and Cheang, P., (2004). Characterization of Hydroxyapatite/Nano-zirconia Composite Coatings Deposited by High Velocity Oxy-fuel (HVOF) Spray Process. *Surface and Coatings Technology*, Volume:182, Number:2-3, pp:227-236.
12. Fu, L., Khor, K.A., and Lim, J.P., (2000). Yttria Stabilized Zirconia Reinforced Hydroxyapatite Coatings. *Surface and Coatings Technology*, Volume:127, Number:1, pp:66-75.
13. Fu, L., Khor, K.A., and Lim, J.P., (2001). Processing, Microstructure and Mechanical Properties of Yttria Stabilized Zirconia Reinforced Hydroxyapatite Coatings. *Materials Science and Engineering A*, Volume:316, Number:1-2, pp:46-51.

14. Manicone, P.F., Rossi Iommetti, P., and Raffaelli, L., (2007). An Overview of Zirconia Ceramics: Basic Properties and Clinical Applications. *Journal of Dentistry*, Volume:35, Number:11, pp:819-826.
15. Piconi, C. and Maccauro, G., (1999). Zirconia as a Ceramic Biomaterial. *Biomaterials*, Volume:20, Number:1, pp:1-25.
16. Vigolo, P., Fonzi, F., Majzoub, Z., and Cordioli, G., (2005). An In Vitro Evaluation of ZiReal Abutments with Hexagonal Connection: In Original State and Following Abutment Preparation. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, Volume:20, Number:1, pp:108-114.
17. Shojaee, P. and Afshar, A., (2015). Effects of Zirconia Content on Characteristics and Corrosion Behavior of Hydroxyapatite/ZrO₂ Biocomposite Coatings Codeposited by Electrodeposition. *Surface and Coatings Technology*, Volume:262, Number:3, pp:166-172.
18. Balamurugan, A., Balossier, G., Kannan, S., Michel, J., Faure, J., and Rajeswari, S., (2007). Electrochemical and Structural Characterisation of Zirconia Reinforced Hydroxyapatite Bioceramic Sol-gel Coatings on Surgical Grade 316L SS for Biomedical Applications. *Ceramics International*, Volume:33, Number:4, pp:605-614.
19. Salehi, S. and Fathi, M.H., (2010). Preparation of Sol-gel Derived Hydroxyapatite/Yttria Stabilized Zirconia Nanocomposite Coatings on 316L Stainless Steel. In *Proceedings of The 17th Iranian Conference of Biomedical Engineering*, pp:3-4.
20. Salehi, S. and Fathi, M.H., (2010). Fabrication and Characterization of Sol-gel Derived Hydroxyapatite/Zirconia Composite Nanopowders with Various Yttria Contents. *Ceramics International*, Volume:36, Number:5, pp:1659-1667.
21. Salehi, S. and Fathi, M. H., (2011). Elaboration of Sol-Gel Derived Hydroxyapatite/Yttria Stabilized Zirconia Composite Coatings Obtained for Biomedical Application. *Defect and Diffusion Forum*, Volume:312-315, pp:894-899.
22. Family, R., Solati-Hashjin, M., Nik, S.N., and Nemati, A., (2012). Protection of Titanium Metal by Nanohydroxyapatite Coating with Zirconia and Alumina Second Phases. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Volume:48, Number:6, pp:688-691.
23. Galvele, J.R. and Duffo, G.S., (1997). Calculation of The Surface Self-Diffusion Coefficient, D_s, Induced by The Exchange Current Density, I_o. Application to Stress Corrosion Cracking. *Corrosion Science*, Volume:39, Number:3, pp:605-608.
24. Büyüksağış, A., (2010). The Coating of Hydroxyapatite (HAP) on 316L Stainless Steel and Ti6Al4V Alloy Use by Sol-Gel Method. *Electronic Journal of Machine Technologies*, Volume:7, Number:1, pp:1-11.