Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi
Dergi web sayfası: https://dergipark.org.tr/tr/pub/karaelmasfen
DOI: 10.7212/zkufbd.v10i2.1600

Araştırma Makalesi
Geliş tarihi / Received : 30.03.2020
Kabul tarihi / Accepted : 22.05.2020

Mikroemülsiyon Tekniği ile Üretilmiş Hidroksiapatit Nanoparçacıkların Ti6Al4V Altlıklar Üzerine Elektroforetik Biriktirme Yöntemi ile Kaplanması ve Vakum Ortamında Sinterlenmeleri

Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Technique on Ti6Al4V Substrates and their Sintering in Vacuum Ambient

Mustafa Burak Telli, Arzu Altınpınar*

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, İzmit-Kocaeli, Türkiye

Öz

Bu çalışmada mikroemülsiyon tekniği kullanılarak üretilmiş biyouyumlu hidroksiapatit nano parçacıkların Elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemiyle Ti6Al4V altlıklar üzerine kaplanmaları ve vakum ortamında sinterlenmeleri incelenmiştir. Mikroemülsiyon tekniğiyle hidroksiapatit nanoparçacık üretiminde yüzey aktif madde olarak Sodyum Dodesil Sülfat (SDS), su emülsiyon ortamı olarak kalsiyum hidroksit solüsyonu, ikinci sıvı organik matris ortamı olarak benzen ve fosfor kaynağı olarak seyreltilmiş ortofosforik asit kullanılmıştır. Nano boyutta HAp parçacıkları, hızlı bir karıştırma işlemi ile oluşan su mikroemülsiyonu içinde çökeltme reaksiyonu sonucunda üretilmiştir. Sentezlenen hidroksiapatit nanoparçacıkların boyutunun Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) incelemeleri ile 20-200 nm aralığına olduğu belirlenmiştir. Nano hidroksiapatit parçacıkları sentezlendikleri su ortamında doğru akım (DC) güç kaynağı kullanılarak 5, 10, 15, 20 ve 30 dakikalık sürelerde elektforetik biriktirme yöntemiyle kaplanmış, hava ortamında yavaş kurutulmuş ve 1000 ˚C'de 10^{-4} mbar vakum altında 20 dakika sinterlenmiştir. Sentezlenen nano hidroksiapatit parçacıklar ve kaplamaların kiristal yapı oluşumları X - Işınları difraksiyonu (XRD) kullanarak incelenmiştir. Kaplamaların sinterleme öncesi ve sonrası mikroyapıları ışık mikroskobuyla incelenip belirtilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektroforetik biriktirme, Hidroksiapatit, Mikroemülsiyon, Sinterleme, Ti6Al4V

Abstract

In this study, the coating of biocompatible hydroxyapatite nanoparticles produced by using microemulsion technique on Ti6Al4V substrates by electrophoretic deposition (EPD) method and their sintering in vacuum environment were investigated. In the production of hydroxyapatite nanoparticles by microemulsion technique, Sodium Dodecyl Sulphate (SDS) was used as a surfactant, calcium hydroxide solution as a water emulsion medium, benzene as a second liquid organic matrix medium and diluted orthophosphoric acid as a source of phosphorus. Nano sized HAp particles were produced as a result of precipitation reaction in a water microemulsion formed by a rapid mixing process. The size of the synthesized hydroxyapatite nanoparticles was determined to be in the 20-200 nm range by Scanning Electron Microscope (SEM) examinations.

Nano hydroxyapatite particles were coated by electrophoretic deposition method for 5, 10, 15, 20 and 30 minutes using a direct current (DC) power source in the water environment where they were synthesized, dried slowly in air ambient and sintered at 1000 ˚ C under 10-4 mbar vacuum for 20 minutes. Synthesized nano hydroxyapatite particles and crystal structure formations of coatings were examined by using X - Ray diffraction (XRD). The microstructures of the coatings before and after sintering were examined and specified with a light microscope.

Keywords: Electrophoretic deposition, Hydroxyapatite, Microemulsion, Sintering, Ti6Al4V

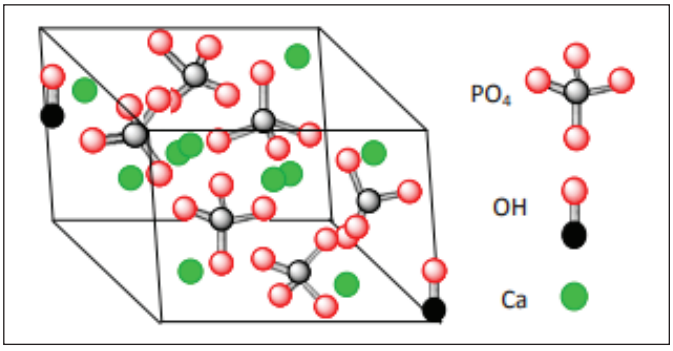
*Sorumlu yazarın e-posta adresi: arzualtinpinar88@gmail.com

Mustafa Burak Telli orcid.org/0000-0001-8302-9615
Arzu Altınpınar orcid.org/0000-0001-7620-2299

1. Giriş

1.1. Hidroksiapatit

Hidroksiapatit (HAp) [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$], insan vücudunda bulunan başlıca kalsiyum fosfat seramik türlerinden biridir ve biyolojik olarak uyumlu bir malzemedir (Ahn vd. 2001). HAp yapısı Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. Hidroksiapatit yapısının şematik gösterimi (Rujitanapanich vd 2014).

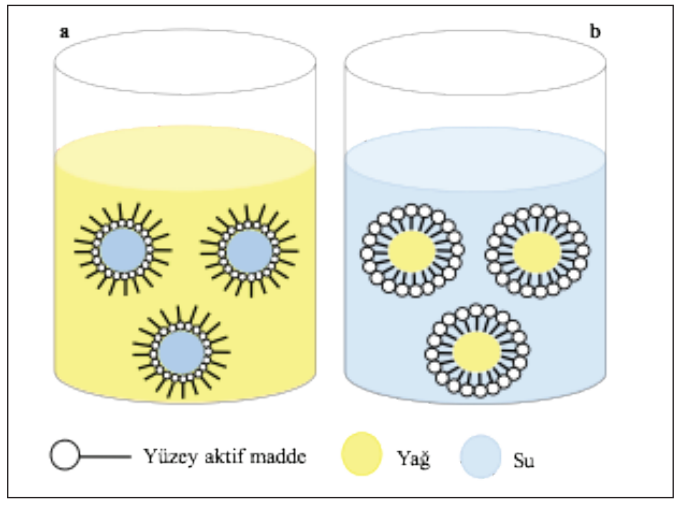
Hidroksiapatit kalsiyum ve fosfor içeren biyouyumlu bir malzemedir. HAp, kemik dokusu rejenerasyonu için bir implant olarak, metalik implantlar için bir kaplama malzemesi olarak, kontrollü ilaç salınımı sistemlerinde ve malzemelerin biyouyumluluğunu artırmak için yaygın olarak kullanılır (Gomes vd. 2019).

HAp üretiminde kimyasal çökeltme, sol-gel, hidrotermal sentez ve mikroemülsiyon işlemi gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler içinde, mikroemülsiyon tekniği, boyut, geometri, morfoloji, homojenlik ve yüzey alanı gibi nanoparçacık özelliklerinin daha iyi kontrol edilmesini içeren çeşitli avantajlara sahiptir (Olteanu vd. 2015).

1.2. Mikroemülsiyon Yöntemi

Mikroemülsiyon yöntemi nanoparçacık sentezinde yaygın kullanılan bir yöntemdir (Ashok vd. 2008). Emülsiyonlar yağ ve su gibi birbiriyle karışmayan iki sıvının bir yüzey aktif madde yardımıyla mikrometre çapında sıvı damlacığın çözünmeyen başka bir sıvı içinde dağıtılmasıyla oluşturulur. Mikroemülsiyon sistemlerinde dağıtılmış sıvı damlacıklar mikro reaktörler gibi davranarak nanoparçacık sentezlenmesine olanak sağlayan reaksiyon ortamı olarak kullanılırlar (Ghosh vd. 2016). Bu yöntemde üretilen parçacıklar askıda kalarak kolloidal bir süspansiyon oluştururlar. Mikroemülsiyon yöntemi ile HAp sentezi, kullanılan yüzey aktif madde sayesinde topaklanmaların oluşumunu engeller, nano parçacığın boyut ve morfolojisinin kontrolüne izin verir (Ghosh vd. 2016). Uygun miktarda lipofilik (organik seven) ve hidrofilik (su seven) gruplara sahip yüzey aktif madde (sürfaktan) ile birbiri içinde çözünmeyen organik ve su fazlarının mekanik olarak karıştırılmasıyla oluştururlar.

Mikroemülsiyonlar genellikle su içinde yağ emülsiyonu ya da yağ içinde su emülsiyonu şekline oluşturulurlar (Ghosh vd. 2016). Şekil 2'de yüzey aktif madde (sürfaktan) içeren su içinde yağ, yağ içinde su emülsiyonunun oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 2. Faz özelliklerine göre emülsiyonların gösterimi: **a)** yağ içinde su emülsiyonu, **b)** su içinde yağ emülsiyonu.

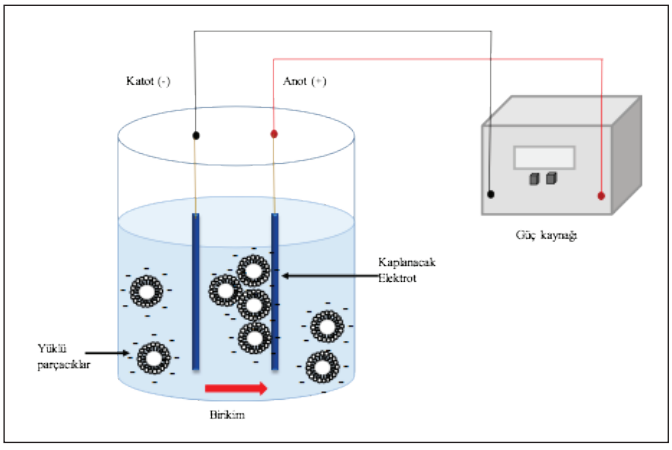
Emülsiyon oluşumu hızlı bir karıştırma işlemi gerektirir (Khan vd. 2011). Hızlı karıştırma işlemi sonucunda birbirine karışmayan iki sıvı faz arasındaki ara yüzey deforme olur, devam eden karıştırmayla küçük damlacıklar oluşur ve iki sıvı faz bir birinden ayrılırlar. Bir emülsiyonun oluşumunda iki sıvı faz arasındaki hacimsel oran, yüzey aktif maddenin miktarı, karıştırma hızı ve süresi önemli faktörlerdendir (Khan vd. 2014). Yüzey aktif madde, ara yüzeyde soğurulan, yüzey gerginliği azaltan bir moleküldür ve iyi tanımlanmış iki gruptan oluşur; biri suda çözünür hidrofilik kısım, diğeri ise yağda çözünebilir hidrofobik kısımdır (Khan vd. 2014).

Yüzey aktif madde yağ-su arayüzeyinde, hidrofilik grup suda, hidrofobik grup yağda kalacak şekilde yerleşir, ara yüzey gerilimi düşürür yağ ve suyu ayıran kuvvetleri zayıflatır, böylece iki fazın bir birinden ayrılmasını engeller (Menaa 2014). Bu çalışmada kullanılan mikroemülsiyon yöntemi, daha küçük boyutlarda parçacık üretimine olanak sağlaması ve elde edilen süspansiyonun elektroforetik kaplama deneylerinde doğrudan kullanım kolaylığı

sağlaması nedeniyle tercih edilmiştir. Böylece elektroforetik kaplamalar için gerekli olan ayrı bir süspansiyon hazırlığına gerek duyulmamıştır.

1.3. Elektroforetik Biriktirme

Elektroforetik kaplama, bir kolloid çözeltisi içerisinde parçacıkların substrat (altlık malzeme) üzerine biriktiği bir işlemdir (Amrollahia 2015). Şekil 3'de gösterildiği gibi sistem iki elektrotlu bir hücrede gerçekleşir ve sıvı içinde dağıtılan yüklü parçacıkların, uygulanan elektrik alan sonucu kaplama elektroduna doğru hareketi sağlanır böylece elektrot üzerinde katı birikimi oluşur (Augello vd 2015).



Şekil 3. Yüklü parçacıkların metal plaka üzerine elektroforetik birikiminin şematik gösterimi.

Metal plakalar üzerine hidroksiapatit kaplama oluşturmak için daldırmalı kaplama, plazma püskürtme, elektroforetik kaplama ve sol-gel işlemleri gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler arasından elektroforetik kaplama (EPD), diğer tekniklerle kıyaslandığında, kolay kurulumu, düşük donanım maliyeti, karmaşık şekillere uygulanabilirliği, altlık malzemenin şekliyle ilgili çok kısıtlama getirmemesi, gözenekli yapıların iç yüzeylerini bile kaplayabilen çeşitli şekiller için çok yönlü olması ve kaplama kalınlığının kontrol edilmesi gibi avantajlara sahiptir (Boccaccini vd. 2010). EPD yönteminde, kullanılan nano parçacıkların uygulanan elektrik alanı altında hareket edebilmeleri için yüzey yüküne sahip olmaları gereklidir. Böylece bir elektrik alan uygulandığında pozitif veya negatif yüzey yüküne sahip olan parçacıklar hareket ederek elektrotlardan birinin yüzeyinde birikmeye başlayarak bir birikim meydana getirecektir (Tassel vd. 2006, Corni vd. 2008). Parçacıkların homojen bir şekilde elektrot üzerinde birikmesi için deney parametreleri oldukça önemlidir. Parçacık boyutu, kaplama süresi, uygulanan elektrik alan ve altlık malzemenin seçimi bu parametrelerden birkaçıdır. (Besra ve Liu 2007, Chen ve Liu 2001). Gerçekleştirilen bu çalışmada altlık malzeme olarak biyouyumlu Ti6Al4V alaşımı tercih edilmiştir. Ti6Al4V alaşımının; toksik olmayan yapısı, hafif olması, iyi mekanik özelliklere sahip oluşu, biyouyumluluğunun yüksek olması ve korozyona karşı dirençli olması gibi özellikleri ortopedik uygulamalarda bir biyomalzeme olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır (Juliadmi vd. 2017). Bu nedenle; Ti6Al4V elektroforetik kaplamalarda HAp kaplaması için metal altlık olarak kullanılmıştır (Juliadmi vd. 2017).

1.4. Sinterleme

Elektroforetik işlemi sonrası kaplama parçacıkların birikimi şeklindedir ve parçacıklar ile kaplamanın yapıldığı altlık malzeme (substrat) arasındaki kimyasal bağ oluşturmak için numune yüksek sıcaklıkta sinterleme işleminden geçirilmelidir (Augello vd. 2015). Sinterlemede birbirine temas eden partiküllerin yüksek sıcaklıklarda birbirine ve altlığa kimyasal olarak bağlanması sağlanmaktadır. Malzemenin kimyasal kompozisyonu, tane boyutu ve yüzey kimyası sinterlemeyi etkileyen önemli faktörlerden birkaçıdır. Genelde mikron boyutunda taneciklere sahip HAp'lar için uygun sinterleme sıcaklığı 1100-1300°C bandındadır (Ruys vd. 1995). Ancak nano boyuttaki taneciklere sahip hidroksiapatitler daha yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle mikron tanecikli hidroksiapatitlere göre daha düşük sıcaklıklarda sinterlenmeye olanak sağlarlar (Ruys vd. 1995). Mikron boyutundaki HAp parçacıkları genellikle 1100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sinterlenmeleri sonucunda kalsiyum oksit ve trikalsiyum fosfat (TCP) gibi ikincil fazlara ayrışmaya başlarlar (Ahn vd. 2001, Ruys vd. 1995). Ancak nano boyutlu HAp'lar daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmeleri sayesinde ikincil fazların oluşması azalmaktadır.

2. Gereç ve Yöntem

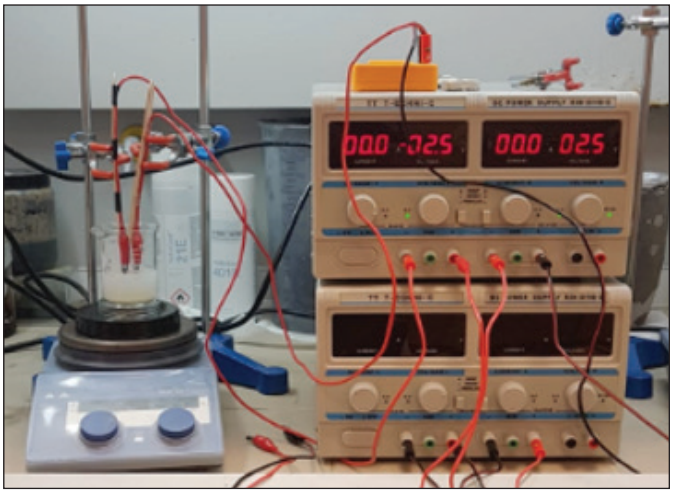
2.1. Nanoparçacık Sentezi

Hidroksiapatit parçacıkları Ca/P mol oranı 1,67 olacak şekilde oda sıcaklığında üretilmiştir. $Ca(OH)_2$ (Kireç suyu) içeren bazik su mikroemülsiyonu, Sodyum Dodesil Sülfat (SDS) yüzey aktif maddesi kullanımıyla organik benzen solventi içinde hızlı karıştırmayla oluşturulmuştur. 50 ml kireç suyu ve 0,5 g SDS, "Heildoph Rotary Evaporator" marka dönerli buharlaştırıcıda hızlı karıştırılarak çözdürülmüştür. Karıştırma işlemi devam ederken; 25 ml benzen ve seyreltilmiş ortofosforik asit (H_3PO_4) karışıma damla damla eklenmiş ve karıştırma işlemi devam etmiştir.

Karıştırma tamamlandıktan sonra benzen vakum altında çözeltiden buharlaştırılıp yoğunlaştırılarak ayrıştırılmış ve su içinde askıda kalan HAp nanoparçacıkları elde edilmiştir. Sentezlenen HAp parçacıkları üç kez yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

2.2. Elektroforetik Kaplamalar

Elektroforetik kaplamalar için Şekil 4'de gösterilen DC güç kaynağı (TT Technic RXN-3010D-II) kullanılmış ve kaplamanın yapılacağı altık malzeme olarak ise Ti6Al4V plakası tercih edilmiştir.

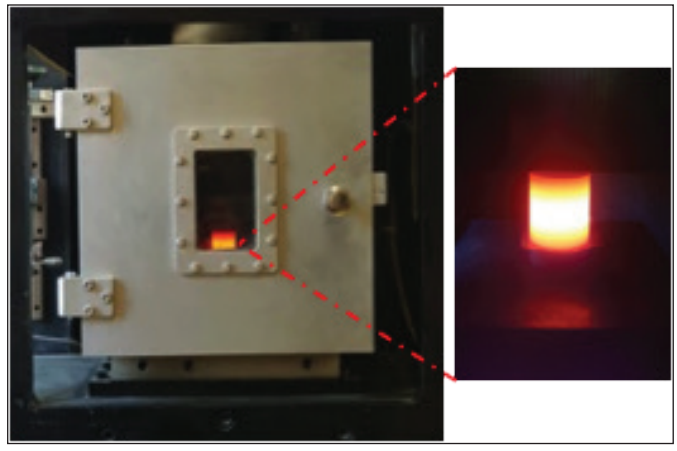


Şekil 4. Elektroforetik kaplama deneysel sistemi.

HAp ile kaplanacak Ti6Al4V altlıklar 600, 1000 ve 2000' lik SiC zımpara kâğıtları ile zımparalanmış ve 3 µm elmas süspansiyon kullanarak parlatılmıştır. Kaplamalar mikroemülsiyon yöntemi ile üretilmiş ve askıda nano hidroksiapatit parçacıkları içeren su bazlı süspansiyon içinde gerçekleştirilmiştir. Üretilen süspansiyon saf su ile tamamlanmış ve ultrasonik banyoda 30 dk karıştırılmıştır. Akabinde süspansiyon uygulanacak beş farklı kaplama süresi için 5 ayrı behere eşit olacak şekilde bölünmüştür. Her kaplama numunesi için ayrı süspansiyon kullanılmış kaplama işleminden önce süspansiyonlar tekrar 15 dk ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. 50 ml süspansiyon içinde yaklaşık 0,2 g nano HAp parçacığı bulunmaktadır. Kaplama işleminde negatif karşı elektrot olarak parlatılmış 304 L çelik kullanılmıştır. HAp parçacıklarını içeren süspansiyona kaplamanın yapılacağı altlık malzeme pozitif Ti6Al4V elektrot ve karşı negatif elektrot 304L birbirine paralel olacak şekilde karşılıklı daldırılmış ve aralarındaki mesafe 1 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. DC güç kaynağı kullanarak; 60 volt'luk sabit bir gerilim altında 5, 10, 15, 20 ve 30 dakikalık farklı sürelerde ve manyetik karıştırıcı üzerinde 50 rpm hızda süspansiyonda dalgalanma oluşturmayarak kontrollü bir şekilde kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. EPD yöntemi ile kaplanan numuneler oda koşullarında 24 saat kurumaya bırakılmıştır.

2.3. Elektroforetik Kaplamaların Sinterlenmesi

Kaplaması tamamlanan numuneler Şekil 5'de gösterilen vakum destekli "DİEX" marka tek eksenli sıcak pres cihazında numune yüzeyine herhangi bir basınç uygulanmadan sinterlenmiştir. Numuneler grafit bir pota içine, pota kenarlarına temas etmeyecek şekilde yerleştirilmiş ve vakum altında (10^{-4} mbar) ve 1000 °C' de 20 dakika'lık süre ile sinterlenmiştir.



Şekil 5. Tek eksenli sıcak pres sinterleme.

2.4. Karakterizasyon

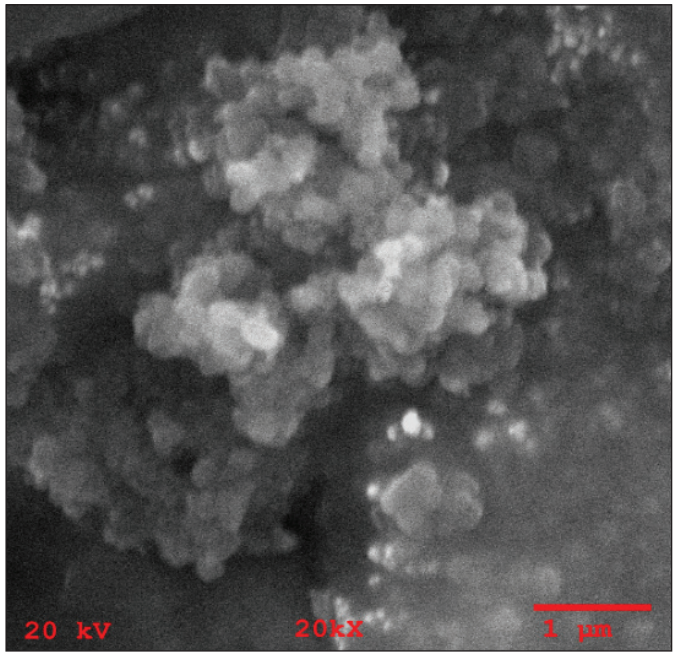
Kurutulan HAp nanoparçacıklarının ve Ti6Al4V altlığı üzerine farklı sürelerde elektroforetik kaplama yöntemi ile kaplanıp sinterlenen numunelerin kristal faz analizleri "Rigaku SA-HF3" model X ışınları difraksiyonu (XRD) ile incelenmiş, ölçümleri oda sıcaklığında, 10° ile 80° 2 teta (θ) açıları arasında 1°/dk tarama hızında ve 40 kV/ 20 mA'da yapılmıştır.

Sentezlenen ve kurutulan hidroksiapatit nanoparçacıkların, morfolojik özelliklerinin ve parçacık boyutlarının belirlenmesi amacıyla "JEOL 6060" model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile 20 kV hızlandırma voltajı, 20000x büyütme ve ikincil elektron görüntüleme modunda mikroyapı görüntüleri alınmıştır. Ti6Al4V altlık malzemesi üzerine farklı sürelerde EPD yöntemiyle kaplanan nano hidroksiapatit numunelerinin sinterleme öncesi kaplama yüzeyinden aydınlık alan modunda ve sinterleme sonrası kesit bölgesinden karanlık alan modunda "Zeiss Axiotech"

marka ışık mikroskobu ile mikroyapı görüntüleri alınmıştır. Kesit görüntüleri için sinterlenen numuneler ayrı ayrı bakalit kalıba alınmıştır. Her bir numune orta kısmından kesilip sırasıyla 600, 1000 ve 2000'lik SiC zımpara kâğıtları ile zımpalanmış ve 3 µm'lik elmas süspansiyon ile parlatılarak kesitten ışık mikroskobu incelemelerine hazır hale getirilmiştir.

3. Bulgular

Mikroemülsiyon yöntemi ile üretilen HAp parçacıklarının mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş ve parçacık morfolojisinin küresel formda, boyutunun ise ağırlıklı olarak 20 -200 nm arasında olduğu Şekil 6' da gösterilmiştir (Telli 2019).



Şekil 6. Mikroemülsiyon ile üretilmiş hidroksiapatit'e ait ikincil elektron SEM görüntüsü.

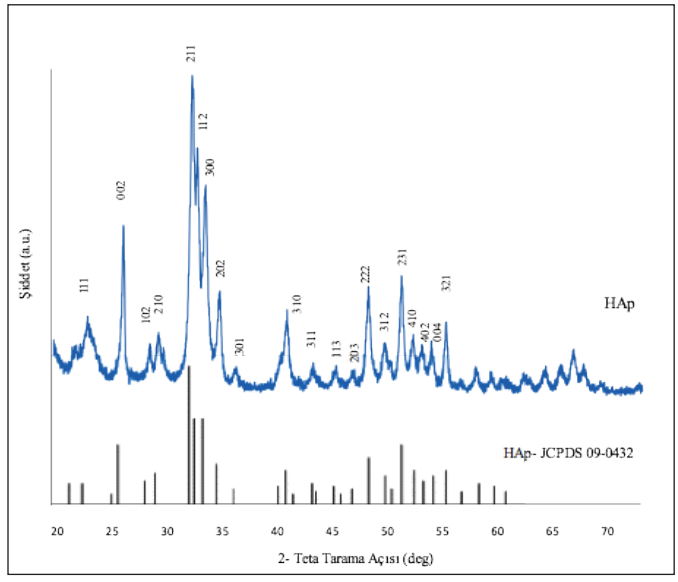
Sentezlenen, yıkanan ve kurutulan nano HAp parçacıklarının XRD analizi yapılmış oluşan fazlar incelenerek HAp ve haricinde bir faz olup olmadığı belirlenmiştir. Nano HAp'a ait XRD paterni Şekil 7' de verilmiştir. XRD incelemelerinde çökelen HAp parçacıklarının kristalin olduğu, TCP gibi diğer fosfat gruplarına ait piklerin yer almadığı ve Şekil 7'de görülen pik pozisyonlarının standartlarda yer alan XRD paterni (JCPDS 09-0432) ile uyum içinde olduğu görülmektedir (Boujaady vd. 2016).

HAp nanotozlarının kristalin boyutu, Şekil 7'de verilen XRD paterninde yer alan ve (002) olarak indekslenmiş pik pozisyonu ele alınıp, Debye Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. XRD grafiğinde (002) indeksli pik üstüste binmiş piklerden oluşmayan tek bir piktir ve referans çalışmalarıda göz önünde bulundurularak kristalin boyutu hesaplamak için bu pik tercih edilmiştir **(**Brundavanam vd 2013).

Debye Scherrer eşitliği (1) numaralı denklemde verilmiştir.

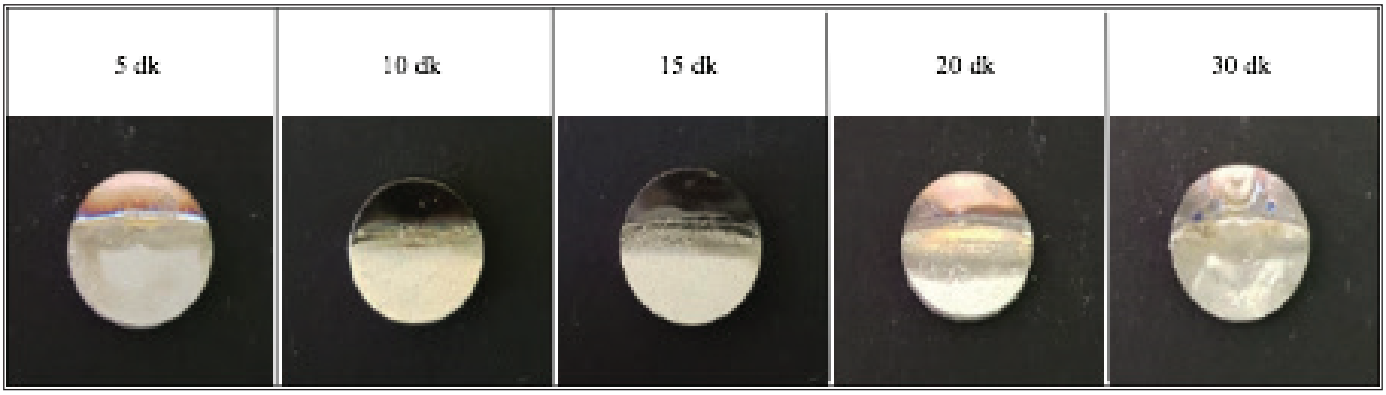
$$D = (k.\lambda) / (\beta . \cos\vartheta) \quad (1)$$

Burada D ortalama kristalin boyutu, λ kullanılan X ışını dalga boyu, β radyan cinsinden maksimum pik genliğinin yarısının tam genişliği (FWHM), ϑ Bragg kırınım açısıdır. Denklemde yer alan k değeri ise kristalin biçimine bağlı bir sabittir ve genellikle 0,9 olarak alınır. Debye Scherrer eşitliği kristalin boyutunu hesaplamada yaygın olarak kullanılan metotlardan biridir **(**Brundavanam vd. 2013). Bu eşitliğe göre; (002) düzlemindeki XRD pikine ait FWHM değeri kullanılarak hesaplanan kristalin boyu 27,20 nm'dir. Hesaplanan kristalin boyutu SEM görüntülerinde belirlenen tane boyutunun altındadır ve SEM sonuçları ile uyum içindedir (Sakae vd. 2017).

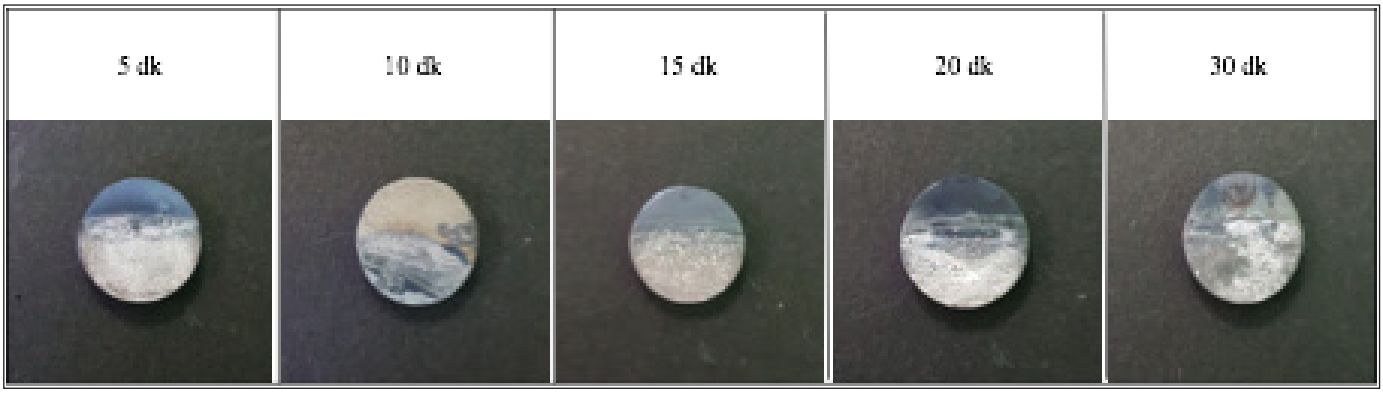


Şekil 7. Mikroemülsiyon yöntemi ile sentezlenip, su ile yıkanıp etüv fırında kurutulan HAp parçacıklarının XRD paterni.

Mikroemülsiyon yöntemi ile sentezlenen nano HAp parçacıkları kullanılarak; parlatılmış Ti6Al4V üzerine 60V'luk sabit bir gerilim altında 1 cm aralıkla ayrılmış elektrotlara 5,10,15,20 ve 30 dk'lık farklı sürelerde elektroforetik kaplamalar yapılmıştır. Şekil 8 ve 9'da sırasıyla numunelerin doğrudan sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası görüntü-



Şekil 8. Ti6Al4V parçalar üzerine farklı sürelerde uygulanan nano HAp parçacığınn sinterleme öncesi elektroforetik kaplama görüntüleri.

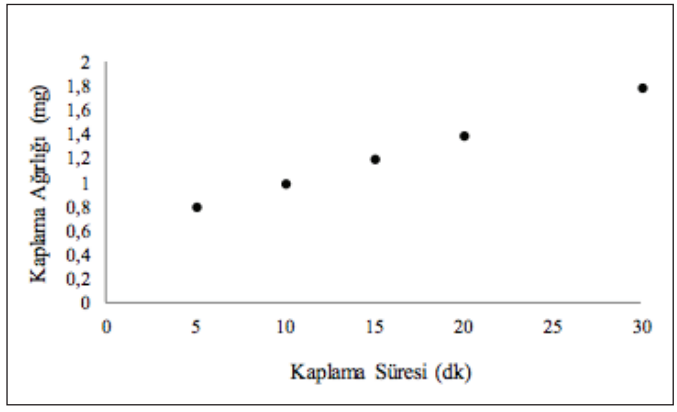


Şekil 9. Ti6Al4V parçalar üzerine farklı sürelerde uygulanan nano HAp parçacığının elektroforetik kaplamalarının sinterlenme sonrası görüntüleri.

leri siyah bir platform üzerinde ve oda koşullarında çekilerek verilmiştir. Gerçekleştirilen kaplamalar incelendiğinde herhangi bir çatlak oluşumu görülmemiştir. Ancak sinterleme esnasında kullanılan 10^{-4} mbar'lık vakum seviyelerinde altlık malzeme olarak kullanılan Ti6Al4V'nin bir miktar oksitlendiği Şekil 9' da kaplamanın olmadığı üst bölgelerde daha belirgin olarak gözlemlenmiştir.

Hidroksiapatit kaplamaları ağırlıklarının, kaplama süreleriyle değişimi Şekil 10'da gösterilmiştir. Şekil 10'da kaplama süresinin artmasıyla, kaplama ağırlığının artığı gözlemlenmiştir. Kaplama hızının ilk başta yüksek olmasının sonrasında azalmasının sebebi Ti6AL4V elektrot yüzeyin hidroksiapatit kaplanmasıyla beraber HAp parçacıkların yalıtıcı katman oluşturması ve uygulanan elektrik alanının azalmasıdır (Abdeltawap vd. 2011).

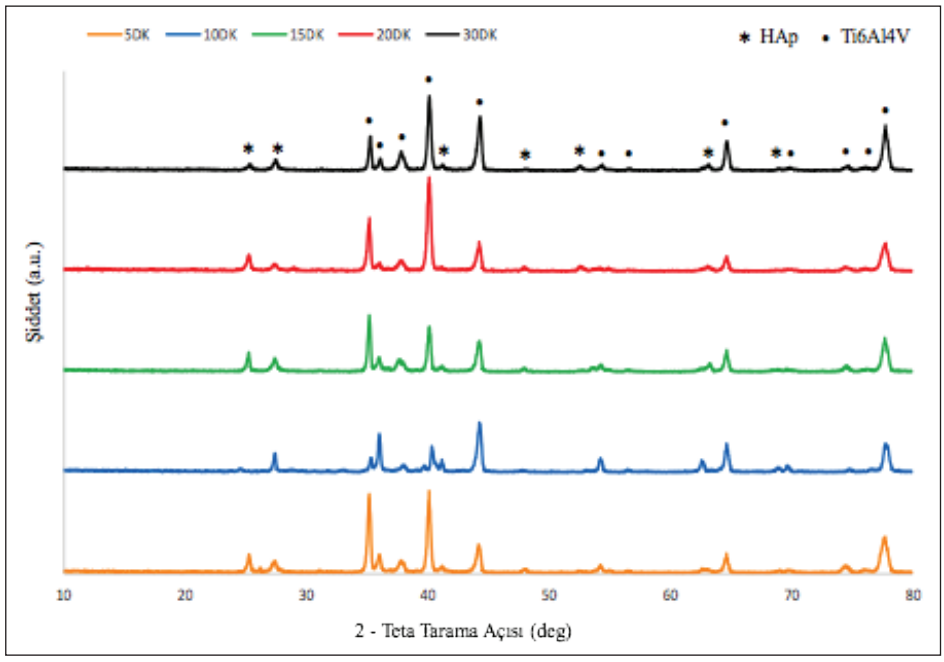
EPD yöntemi ile farklı sürelerde kaplanan ve 1000°C'de sinterlenen numunelere ait XRD paterni Şekil 11'de verilmiştir. Şekil 11'de Ti6A4V üzerine HAp kaplamalarına ait pik pozisyonlarının standartlarda yer alan HAp ve Ti6Al4V XRD paternleriyle (JCPDS 09-0432 ve PDF 00-



Şekil 10. Elektroforetik biriktirme yöntemiyle kaplanmış hidroksiapatit kaplama ağırlıklarının, kaplama süreleriyle değişimi.

044-1294) ile uyum içindedir (Wysocki vd. 2017). Bunun dışında hidroksiapatitin bozumuna yönelik Trikalsiyumfosfat (TCP) gibi herhangi bir ikincil faz oluşumuna yönelik pikler gözlemlenmemiştir.

Ti6Al4V üzerine HAp kaplamaları yapılan numunelerin sinterlenme öncesi ve sonrası ışık mikroskobu (aydınlık



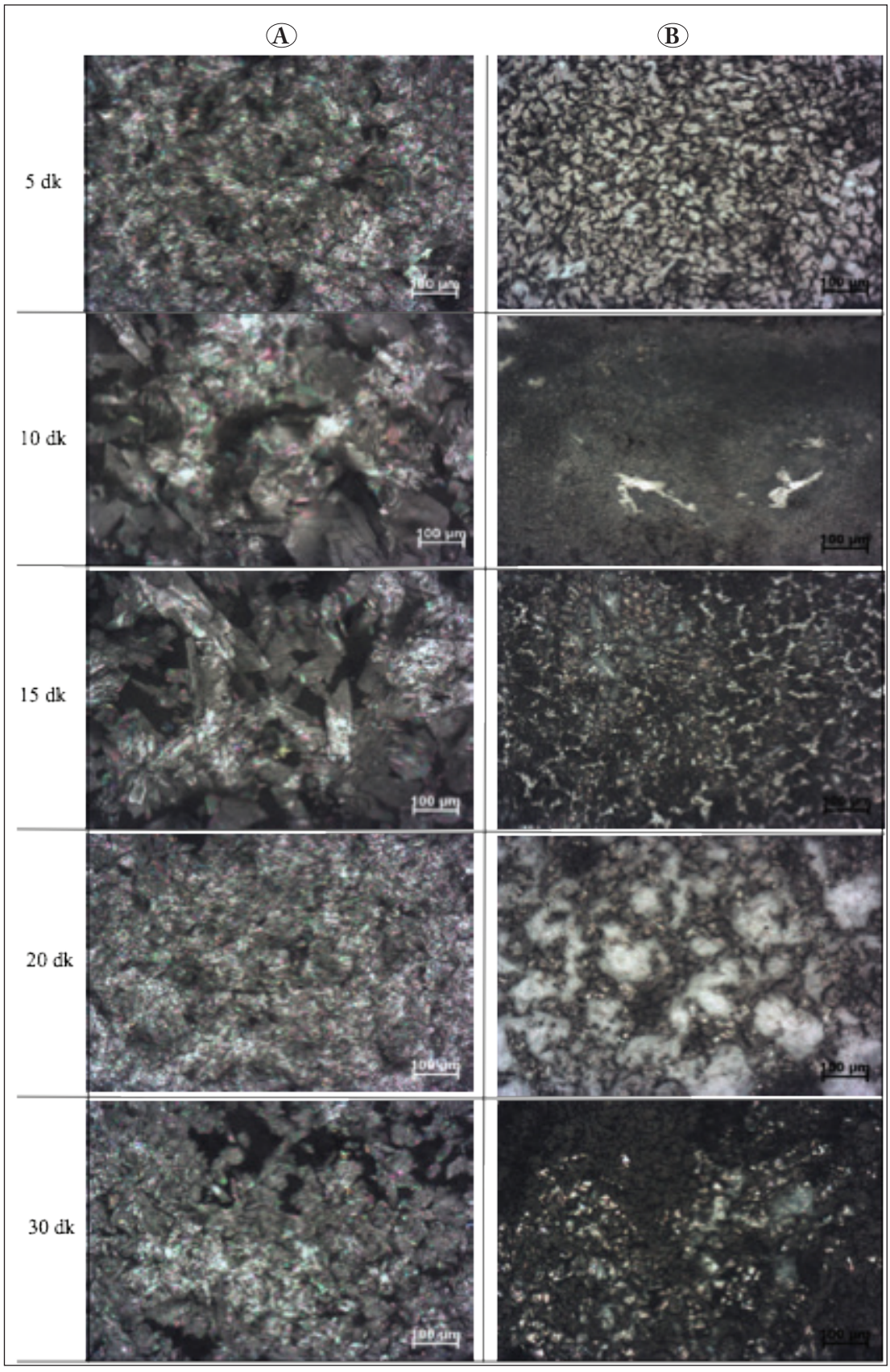
Şekil 11. 5, 10, 15, 20 ve 30 dk elektroforetik kaplamaları yapılan ve sinterlenen numunelere ait XRD patterni.

alan) görüntüleri Şekil 12'de verilmiştir. Işık mikroskobu görüntüleri incelendiğinde, numunelere ait kaplama öncesinde gözlemlenen mikroyapıların, sinterleme sonrasında değiştiği gözlemlenmiştir. Buna ek olarak kaplama süresindeki artış ile kaplamanın mikroyapısında değişimler de söz konusudur. Sinterleme sırasında yüzey aktif maddenin kaplamadan uzaklaşması, hidroksiapatit parçacıkların birbirine ve altık malzemesine bağlanmaları ve kullanılan vakum değerlerinde altığın oksitlenmesi oluşan mikro yapıları etkileyebilecek önemli parametrelerdir.

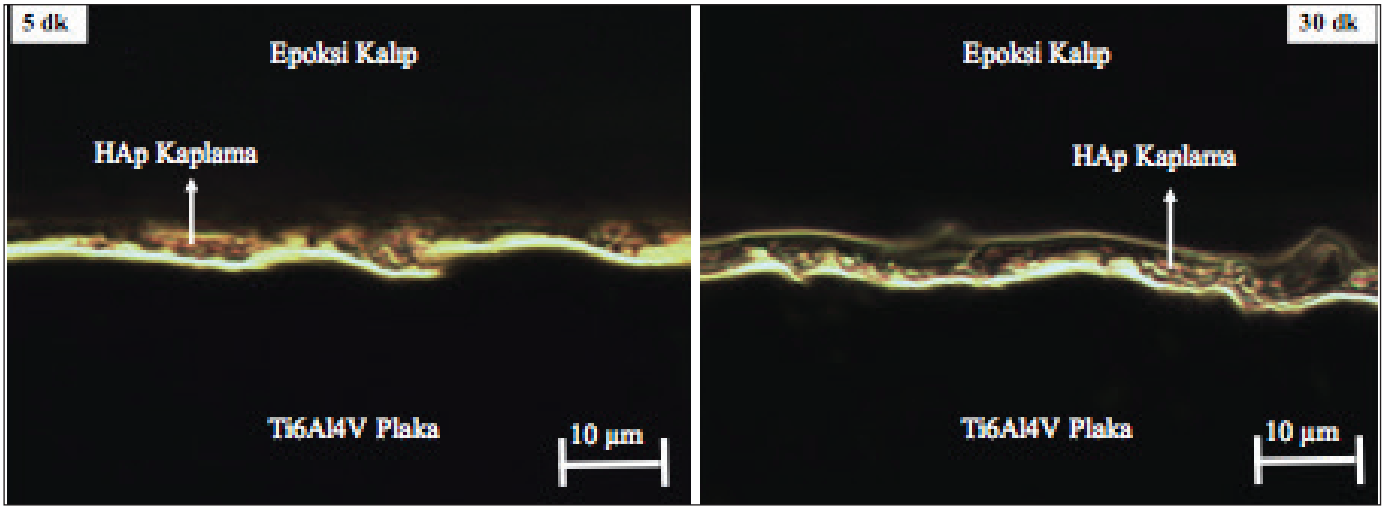
Şekil 13'de verilen 5 ve 30 dk kaplama yapılan numunelerin kesitten alınmış ışık mikroskobu karanlık alan görüntüleri incelendiğinde; nano HAp parçacıklarının altlığı homojen bir şekilde kapladığı ve kaplama süresinde artışla kaplama kalınlığının arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca kaplama yapılan numunelerin ortalama kaplama kalınlığı 2,5 ve 6 µm arasında değiştiği Şekil 13'de görülmektedir.

4. Tartışma

Nano boyutta hidroksiapatit parçacıkları mikroemülsiyon tekniği kullanılarak sentezlenmiş ve elektroforetik kaplama yöntemiyle Ti6Al4V altlıklara başarıyla kaplanmıştır. Elde edilen nano HAp parçacığının XRD paterni incelendiğinde piklerin standartlarla (JCPDS 09-0432) yer alan karakteristik kırınım pikleri ile eşleştiği görülmüştür ve literatürde yer alan hidroksiapatit XRD analizleri ile paralellik içerisinde olduğu belirlenmiştir (Boujaady vd. 2016). Ayrıca Scherrer eşitliği kullanılarak HAp XRD paterninden kristalin boyutu 27,20 nm olarak hesaplanmıştır. İncelenen SEM görüntülerinde ise nano hidroksiapatit parçacıklarının büyüklüğünün 200 nm' nin altında olduğu ve küresel morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. Scherrer eşitliğinden hesaplan Kristalin boyutunun SEM ile görüntülen tane boyutunun altında kalması neticenin uyumlu olduğunu göstermektedir (Sakae vd. 2017). Ma ve arkadaşları (2016) oda sıcaklığında mikroemilsiyon tekniği ile HAp sentezlemiş ve parçacık boyutunun 100 nm altında olduğunu belirlemiştir (Ma vd. 2016). Ancak bu çalışmada kullanılan yüksüz Span-80 isimli yüzey aktif madde elektroforetik kaplama çalışmalarında doğrudan kullanıma olanak vermemekte ve sisteme yüklü ikinci bir yüzey aktif madde eklenmesini gerektirmektedir. Bu nedenle gerçekleştirdiğimiz bu çalışmada toz sentezinde yüklü yüzey aktif madde (SDS) kullanımı tercih edilmiştir. HAp çeşitli tekniklerle sentezlenebilmektedir. Örneğin; Jamil ve arkadaşları (2018), HAp üretiminde, kalsiyum ve fosfat içeren öncü reaktifler karıştırmış ve daha sonra belirli bir süre boyunca yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 1000°C) kalsine etmiştir. Bu işlem sonucunda nihai üründe ikincil fazların olduğu gözlemlemiş ve yüksek ateşleme işlemi ile bu fazlar giderildiğini belirtmiştir (Jamil vd. 2018). Koutsopoulos 2002'de kimyasal çökelme işlemi ile düzgün morfolojiye sahip HAp sentezlemiş ancak işlem sonunda yapıda klor varlığından kaynaklanan çeşitli fazlar içeren stokiyometrik olmayan ürünlerin oluştuğunu belirtmiştir (Koutsopoulos 2002). Bu çalışmada ise; mikroemülsiyon yöntemi ile üretilen HAp; oda sıcaklığında üretilmiş ateş-



Şekil 12. A) Sinterleme öncesi ve **B)** Sinterleme sonrası 10x ışık mikroskobu görüntüleri.



Şekil 13. 5 ve 30 dk kaplanan numunelerin sinterleme sonrası kesitten 50x büyütmede ışık mikroskobu (karanlık alan) görüntüleri.

leme gibi herhangi bir ilave işlem gerektirmemiş ve yapıda ikincil faz oluşumu gözlemlenmemiştir. Nano boyutta toz sentezlemek için bir mikro reaktör ortamı oluşturan bu yöntem ile sonrasında gerçekleştirilen elektroforetik kaplama işlemi kolaylaşmıştır. Elektrofeoretik kaplamalarda toz boyutu ve morfolojisi önemli bir etkendir. Örneğin; Wei ve arkadaşları (2005), kaplamalarda nanopartiküllerin kullanılmasının seramik kaplamaların üretimi için avantajlar sunduğunu ve sinterleme davranışını kontrol etmede önemli bir faktör olduğunu belirtmiştir (Wei vd. 2005). Ayrıca mikroemülsion yöntemi sentezlenen hidroksiapatit nano parçacıkları, yüklü bir yüzey aktif madde kullanımı nedeniyle doğrudan elektroforetik kaplama deneylerine su bazlı süspansiyon olarak kullanılmıştır. Kaplama işlemi manyetik bir karıştırıcı üzerinde süspansiyonda düşük hızda (50 rpm) yapılmış ve kaplamanın yüzeyde homojen bir şekilde gerçekleşmesi sağlanmıştır. Elektroforetik deneyler, hidroksiapatit parçacıklarının kullanılan negatif yüklü yüzey aktif madde (SDS) nedeniyle negatif olarak yüklendiğini ve uygulanan elektrik alan altında pozitif elektrota doğru hareket ettiğini göstermiştir. Kaplama ağırlıkları ve kalınlıklarının, kaplama süresindeki artışla arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca kaplama süresindeki artış ve sinterlemeyle kaplama mikroyapıların değiştiği gözlemlenmiştir. Sinterleme işlemi esnasında kullanılan vakum seviyelerinde (10^{-4} mbar) Ti6Al4V altlığın oksitlenebildiği bu durumun kaplama kalitesini ve morfolojisini etkileyebileceği gözlemlenmiştir.

5. Teşekkürler

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi (Proje No: 2019/70) tarafından desteklenmiştir.

6. Kaynaklar

Abdeltawap, A., Shoeib, M., Mohamed, S. 2011. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings on titanium from dimetlyformamide suspencions. *Surf. Coat. Tech.* 206: 43-50. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.06.034

Ahn, E., Gleason, N., Nakahira, A., Ying, J. 2001. Nanostructure processing of hydroxyapatite based bioceramics. *Nano Lett.* 1: 149-153. Doi: 10.1021/nl0055299

Amrollahia, P. 2015. Electrophoretic deposition (EPD): Fundamentals and applications from nano- to micro-scale structures. *Springer, Germany*. pp. 1-27. Doi: 10.1007/978-3-319-15207-3_7-1

Ashok, G., Tokeer, A., Sonalika, V., Jahangeer, A. 2008. Microemulsion route to the synthesis of nanoparticles. *Pure Appl. Chem.* 80: 2451–2477. Doi: 10.1351/pac200880112451

Augello, C., Liu, H. 2015. Surface Modification of magnesium by functional polymer coatings for neural applications. *Woodhead Publ. Ser. Biomater.* 2: 335-353. Doi: 10.1016/B978-1-78242-078-1.00012-8

Besra, L., Liu, M. 2007. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Prog. Mater. Sci.* 52: 1-61. Doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.07.001

Boccaccini, A., Keim, S., Ma, R., Li, Y., Zhitomirsky, I. 2010. Electrophoretic deposition of biomaterials. *J. R. Soc. Interface*, 7: 581–613. Doi:10.1098/rsif.2010.0156.focus.

Boujaady H., Maurabet, M., Taitai, A. 2016. Adsorption of a textile dye on synthesized calcium deficient hydroxyapatite (CDHAp): Kinetic and thermodynamic studies. *J. Mater. Environ. Sci.*, 7: 4049-4063.

Brundavamam, A., Poinern, G., Fawcett, D., 2013. Modelling the crystal structure of a 30 nm sized particle based hydroxyapatite powder synthesised under the ınfluence of ultrasound ırradiation from x-ray powder diffraction data. *Am. J. Mater. Sci.* 4: 84-90. Doi: 10.5923/j.materials.20130304.04

Bulut, B. 2014. Ticari İnert Cam Katkılı Hidroksiapatit-Alümina ve Hidroksi- apatit-Zirkonya Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 130s.

Chen, F., Liu, M. 2001. Preparation of yttria-stabilised zirconia (YSZ) films on La0.85Sr0.15mno3 (LSM) And LSM–YSZ substrate using an electrophoretic deposition (EPD) process. *J. Eur.,* 21: 127–34. Doi: 10.1016/S0955-2219(00)00195-3

Corni, I., Ryan, M., Boccaccini, A. 2008. Electrophoretic deposition: from traditional ceramics to nanotechnology. *J.Eur.* 28:1353–1367. Doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.011

Ghosh, P., Kar, B., Bardhan, S., Kundu, K., Saha, S., Paul, B., Das, S. 2016. Microemulsion mediated organic synthesis and the possible reaction site. *J. Surf. Sci. Tech.* 32: 1-2. Doi: 10.18311/jsst/2016/6596

Gomes, D., Santoz, A., Neves, G., Menezes, R. 2019. A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine. *Cerâmica,* 65: 282-302. Doi: 10.1590/0366-69132019653742706

Jamil, M., Elouatli, B., Khallok, H., Elouahli, A., Gourri, E., Ezzahmouly, M., Abida, F., Hatim, Z. 2018. Silicon substituted hydroxyapatite: preparation with solid-state reaction, characterization and dissolution properties. *J. Mater. Environ. Sci*. 9: 2322-2327.

Juliadmi, D., Fauzi, V., Gunawarman, G., Nur, H. 2017. Hydroxyapatite coating on titanium alloy Ti-6Al-4V with electrophoretic deposition (EPD) for dental root application. *IJASEIT*. 7: 2152-2158. Doi: 10.18517/ijaseit.7.6.3497

Khan, B., Akhtar, N., Khan, H., Waseem, K., Mahmood, T., Rasul, A., Iqbal, M., Khan, H. 2011. Basics of pharmaceutical emulsions: A review. *Afr. J. Pharm. Pharmacol.* 5: 2715-2725. Doi: 0.5897/AJPP11.698

Khan, M., Karim, Z., Hagos, F., Aziz, A., Tan, A. 2014. Current trends in water-in-diesel emulsion as a Fuel. *Sci. World J.* 2014: 1-15. Doi: 10.1155/2014/527472

Koutsopoulos, S. 2002. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. *Periodicals.* 62: 600 612. Doi:10.1002/jbm.10280

Ma, X., Chen, Y., Qian, J., Yuan, Y., Liu, C. 2016. Controllable synthesis of spherical hydroxyapatite nanoparticles using ınverse microemulsion method. *Mater. Chem. Phys.* 183: 220-229. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.08.021

Menaa, F. 2014. Emulsions systems for skin care: From macro to nano-formulations. *J. Pharm. Care Health Syst.* 1: 1-2. Doi: 10.4172/jpchs.1000e104

Olteanu, N., Petcu, A., Lazar, C., Meghea, A., Rogozea, E., Mihaly, M. 2015. Combined soft nanotechnology methods-as versatile tools for designing templated nanostructures to obtain optically active materials. *Display and Imaging,* 2: 135-169.

Rujitanapanich, S., Kumpapan, P., Wanjanoi, P. 2014. Synthesis of hydroxyapatite from oyster shell via precipitation. *Energy Procedia*, 56: 112-117. Doi: 10.1016/j.egypro.2014.07.138

Ruys, AJ., Wei, M., Sorrel, C., Dickson, M., Brandwood, A., Milthorpe, B. 1995. Sintering effects on the strength of hydroxyapatite. *Biomaterials,* 16: 409-415. Doi: 10.1016/0142-9612(95)98859-C

Sakae, T., Kono, T., Okada, H., Nakata, H., Ogawa, H., Tsukioka, T., Kaneda, T., 2017. X-ray micro-diffraction analysis revealed the crystallite size variation in the neighboring regions of a small bone mass. *J Hard Tıssue Biol.* 1: 103-107. Doi: 10.2485/jhtb.26.103

Tassel, J., Randall, C. 2006. Mechanisms of electrophoretic deposition. *Key. Eng. Mater.* 314: 167-174. Doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.314.167

Telli, M. B. 2019. Mikro Emülsiyon Tekniği İle Nano Hidroksiapatit Üretimi. Imascon Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi, s. 1795-1801, Kocaeli.

Wei, M., Ruys, A., Milthorpe, B., Sorrel, C. 2005. Precipitation of hydroxyapatite nanoparticles: Effects of precipitation method on electrophoretic deposition. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 6: 319 – 324. Doi:10.1098/rsif.2010.0156.focus

Wysocki, B., Maj, P., Sitek, R., Buhagiar, J., Kurzydlowski, K., Swieszkowsiki, W. 2017. Laser and electron beam additive manufacturing methods of fabricating titanium bone implants. *Appl. Sci.* 7: 657-676. Doi: 10.3390/app7070657