



**Makale  
(Article)**

## Biomimetik Yöntemle Hidroksiapatit (HAP) Kaplama

**Aysel BÜYÜKSAĞIŞ**

Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Fen Edb. Fak. Kimya Böl. A.N.S. Kampüsü Afyonkarahisar/TÜRKİYE  
[absagis@aku.edu.tr](mailto:absagis@aku.edu.tr)

### Özet

Biomimetik yöntemle hidroksiapatit (HAP) kaplama en gelecek vaat eden tekniklerden birisidir. Bu çalışmada, üç farklı ön yüzey işlemi ( $\text{HNO}_3$ , anodik polarizasyon, 5 N NaOH-1 N HCl (BA)) altlıkların (Ti ve Ti6Al4V) yüzey pürüzlülüğünü arttırmak için kullanılmıştır. Biomimetik apatit katmanlarının morfoloji, bileşim ve yapısı SEM, EDX ve FT-IR teknikleri ile incelenmiştir. 3xSBF’de 35 günlük daldırma sonrası yüzeyin tamamı apatit kaplama ile kaplanmıştır. SEM-EDX sonuçları kemikte bulunan tercihli yönelme ve benzer bileşimin iyon bileşimi ve çözeltinin derişimine bağlı olarak biomimetik olarak sentezlendiğini göstermiştir. Kemik benzeri apatit katmanı sentezi, implantların biyoaktif yüzeylerini geliştirmek için bu biomimetik yöntemin etkin bir yol olduğunu göstermiştir. FT-IR analizi karakteristik HA absorpsiyon bantlarının sinterlenmiş yüzeyde oluştuğunu göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Titanium, biomimetik yöntem, HAP kaplama, SBF, apatit

## Hydroxyapatite (HAP) Coating with Biomimetic Method

### Abstract

One of the most promising techniques to deposit hydroxyapatite (HAP) coating is the biomimetic method. In this paper, different pretreatments ( $\text{HNO}_3$ , anodic polarization, 5 N NaOH-1 N HCl (BA)) were used to increase surface roughness of the substrates (Ti ve Ti6Al4V). The morphology, composition and structure of the biomimetic apatite layers were investigated with SEM, EDX and FT-IR techniques. The entire surface after immersed for 35 days in 3xSBF was covered by an apatite coating. The SEM-EDX results show that apatite layers with preferred orientation and composition similar to that found in bone can be biomimetically synthesized depending on the ion composition and concentration of the solution. It was shown that this biomimetic synthesis of a bone-like apatite layer may be an effective way to produce bioactive surfaces of implants. FT-IR analysis shows that characteristic HA absorption bands have occurred the sintered surface.

**Key words:** Titanium, biomimetic method, HAP coatings, SBF, apatite

## 1. GİRİŞ

Kemik hastalıkları insanın yaşam kalitesini doğrudan etkilemektedir. Özellikle yaşlı insanlar arasında ciddi sağlık sorunları oluşturmaktadır. Bütün biyoaktif malzemeler kalsiyum fosfat esaslı olarak 1990’larda geliştirilmiştir. Kemik benzeri apatitler daha sonra geliştirilmiştir. Ti ve alaşımları birçok dental ve ortopedik uygulamalar için seçilen malzemelerdir. Bu malzemeler biyoyumluluk, iyi korozyon direnci ve mükemmel mekanik özellikler gibi birçok avantajlara sahiptirler. Bununla birlikte kemik cevabı ve implant başarısı yüzeyin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Kemik dokusu ile integrasyon metal yüzeyi üzerine kalsiyum fosfat (Ca-P) kaplamalar yapılarak geliştirilebilir. Ca-P malzemeler bioaktiftir ve kemik ile direkt bağlantıyı destekler [1,2,3]. Bunlardan biriside hidroksiapatitdir (HA). Vücut içine implantasyondan sonra HA doğal kemik ile güçlü bağlar yapar, yaşayan kemik ile benzer kimyasal, mineralojik yapısı, kristalografik yapısı ile yeni kemik oluşumunu

*Bu makaleye atıf yapmak için*

Büyüksağış A., “Biomimetik Yöntemle Hidroksiapatit (HAP) Kaplama” Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi 2009, (6) 21-31

*How to cite this article*

Büyüksağış A., “Hydroxyapatite (HAP) Coating with Biomimetic Method” Electronic Journal of Machine Technologies 2009, (6) 21-31

destekler. Bununla birlikte mekanik dayanıklılığının az olması dezavantajdır. Bioaktif yüzeyler elde etmek için yüzey modifiye teknikleri plazma sprej, sol-gel metodu, elektrokimyasal biriktirme ve biomimetik kaplama yöntemleri geliştirilmiştir [1,2,3,4]. Lee vd. [5] Ti alaşımı üzerine CaO-SiO<sub>2</sub> esaslı cam içeren ve içermeyen 5xSBF çözeltisi içinde biomimetik yöntemle hidroksiapatit kaplama yapmışlardır. Barriere vd. [6] Farklı SBF çözeltilerini, Mg<sup>2+</sup> ve CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> iyonlarının etkilerini incelemek için kullanılmıştır. Shi vd. [7] NaOH ön yüzey işlemleri Ti yüzeyinde Ca<sup>2+</sup> ve HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonları içeren süper doygun çözeltiler içinde biomimetik apatit oluşturulmuştur. Deneysel sonuçlar apatit kaplamaların tercihli yönlendiğini ve bileşiminin iyon bileşimi ve çözeltinin derişimine bağılı olduğunu göstermiştir. Bigi vd. [2] Ti6Al4V altlıklar süper doygun Ca/P çözeltisine daldırılarak birkaç saat içinde homojen HA kaplama oluştuğu gözlenmiştir. Hatta aynı altlık için 1,5 SBF'de (simulation body fluid) 14 gün beklemek gerekmektedir. HA küresel kümeler içeren kaplama ince katmanlardan oluşmuş bir yapı sergilemektedir. Kaplamanın kalınlığı artan zaman ile artmaktadır. TEM gözlemleri kaplamanın ince nanokristal yapıda olduğunu göstermiştir. Lu vd. [8] HNO<sub>3</sub> ön yüzey işlemleri Ti yüzeyleri üzerinde SBF çözeltisi içinde biomimetik Ca-P kaplamalar üretmiştir. En iyi Ca-P kaplamaları elde etmek için Ti örnekler 60 °C'de 10 saat nitrik asit ön yüzey işleminde tutulmuştur. Forsgren vd. [9] Ti plakalara, rutil TiO<sub>2</sub> yüzeyleri elde etmek için 800 °C'de ısıtma işlemi uygulamıştır. Bu örnekler yüzeyde HA çöktürmek için 7 gün fosfat tamponlu tuzlu çözeltiye daldırılmıştır. Rutil (TiO<sub>2</sub>) yüzeyler yüksek bioaktif özellik göstermiştir. 7 gün daldırmadan sonra HA tabakaları birkaç mikrometre kalınlıkta bulunmuştur. Xiao vd. [10] Titania nanotüp dizilimleri HF çözeltisinde titanyum folyoların anodik oksidasyonu ile elde etmiştir. Onları bioaktif yapmak için NaOH çözeltisi veya Ca(OH)<sub>2</sub> çözeltisi kullanılmıştır. İşlem görmüş örneklerde apatit oluşma yeteneği SBF çözeltisine daldırılarak incelenmiştir. Sonuçlar yüzeyde titania nanotüp dizilimleri ile NaOH ön yüzey işlemini 24 saatten 39 dakikaya indirmiştir. Ca(OH)<sub>2</sub> çözeltisinde nanotüp duvarının en sonunda nano-tane kalsiyum titanat büyümesine sebep olmuştur. SBF'de in vitro daldırma ile yer değiştirme esnasında nanotaneli kalsiyum titanatlar apatit faza dönüşmüştür. Lluch vd. [11] NaOH, HAP başlatma zamanını kısaltmak için tek başına etkin değildir. Bracci vd. [12] Bu çalışmada birkaç saat içinde metalik implantlar üzerine nanokristal apatit oluşturan bir kalsiyum fosfat (CaP) kalsine çözeltisi geliştirilmiştir. Bu çalışmada CaP çözeltisine implantların biyolojik performansını geliştirmek için Sr<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> eklenecek çözelti modifiye edilmiştir. Sr<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, apatit oluşumunu azaltmıştır. Mn<sup>2+</sup> varlığı apatit oluşumunu desteklemiştir.

Bu çalışmada Ti ve Ti6Al4V alaşımı biomimetik yöntemle 3xSBF çözeltisinde 35 gün bekletilerek yüzeyde hidroksiapatit kaplamalar oluşturulmuştur. HAP kaplı yüzeyler SEM-EDX yöntemleri ile incelenmiştir. Yüzeyde oluşan HAP kaplamanın yapısı FTIR spektrumu kullanılarak incelenmiştir.

## 2. MATERYAL ve METOT

### 2.1. Kullanılan Elektrotlar

İçi dolu silindirik çubuk şeklindeki implant metaller boyu 150 mm olacak şekilde kesilmiştir ve her birinden 20 adet çalışma elektrotu hazırlanmıştır. Çalışma elektrotları 120, 400, 600, 800, 1000, 1200'lük zımpara kağıtları ile zımparalandıktan sonra 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 iki defa çift distile edilmiş su ile yıkanıp 40 °C'de 1 saat kurutulmuştur. Böylece ön yüzey işlemleri için hazır hale getirilmiştir.

### 2.2. Elektrotların ön yüzey işlemleri

Elektrotlara üç farklı yüzey işlemleri uygulanmıştır. Bunlar aşağıda özetlenmiştir:

a) Yüzeyi kurutulmuş çalışma elektrotları 5 N NaOH çözeltisinde 60 °C'de 12 saat ve sonra 25 °C'de 12 saat bekletilmiştir. Daha sonra iki defa çift distile su ile 15 dakika ultrasonik banyoda yıkanmıştır. Yüzeyi temizlenen elektrotlar etüvde 40 °C'de 1 saat kurutulduktan sonra 1 N HCl'de 12 saat 60 °C'de 12 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra iki defa çift distile su ile 15 dakika ultrasonik banyoda yıkanmıştır. Elektrotların yüzeyi HAP kaplama için gözenekli hale getirilmiştir. Yüzeyi temizlenen

elektrotlar etüvde 40 °C'de 1 saat kurutulmuştur. Elektrotların yüzeyi HAP kaplama için gözenekli hale getirilmiştir. Yüzeyi hazırlanan elektrotlar kilitli torbalara konup desikatörde saklanmıştır [13,14].

b) İmplant malzemeler üzerine 1 N HCl ortamında anodik polarizasyon yapılarak malzemenin HAP kaplama öncesi gözenekli bir yapıda olması sağlanmıştır

c) Diğer bir ön yüzey işlemi metaller 120, 240, 400, 600 numaralı zımpara ile parlatıldıktan sonra 30°C'de 15'er dk. karıştırılmak sureti ile sıra ile teknik nitrik asit, aseton, etanol ve son olarak distile edilmiş su ile yıkanıp 90-110°C de 1 saat kurutulmuştur. Böylece kaplama için hazır hale getirilmiştir.

### 2.3. Biomimetik Hap Kaplama Deneysel Çalışmaları

Biomimetik yöntemle HAP kaplamanın iş şeması aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

a) SBF çözeltileri 3xSBF olacak şekilde hazırlanmıştır. SBF ve kan plazmasının bileşimi [1,3,4,6,15-18] Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.** SBF ve kan plazmasının bileşimi

iyonlar	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sup>3-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Derişim (mM)	142	5,0	2,5	1,5	147,8	4,2	1,0	0,5
Kan plazması (mM)	142	5,0	2,5	1,5	103,8	27,0	1,0	0,5

b) Kaplanacak elektrotlara NaOH-HCl(BA), HNO<sub>3</sub> ve anodik ön yüzey işlemleri tek tek uygulanmıştır. Her bir yüzey işleminden sonra elektrotlar etüvde 40 °C'de 1 saat kurutulmuş steril kahverengi cam şişelere konulmuştur.

c) İyon derişimini arttırmak, apatit çekirdek oluşumunu kolaylaştırmak ve daha kolay kaplama yapabilmek için SBF'nin üç katı olacak şekilde 3xSBF çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltinin pH'ı 7,4 olacak şekilde 0,1 M TRIS ve 0,1 M HCl çözeltileri ile ayarlanmıştır [4,11,19-25]. SBF'de bakteri üremesini engellemek için 20 mg/L olacak şekilde çözeltiliye NaN<sub>3</sub> ilave edilmiştir [7,15,26].

d) Her bir cam şişeye 3 adet deney elektrotu konulmuştur. Ti ve Ti alaşımın yüzey alanları 2,0096 cm<sup>2</sup> olduğu için numune başına 25 ml 3xSBF çözeltisi eklenerek toplamda 75 ml 3xSBF çözeltisi eklenmiştir [11,27].

e) Cam şişeler çalkalamalı su banyosuna konularak banyonun sıcaklığı 37 °C ve çalkalama hızı 80 rpm olacak şekilde ayarlanmıştır .

f) Sıcaklık 37 °C ve pH=7,4 olacak şekilde 35 günlük bekleme süreleri ile kaplamalar yapılmıştır. 35 günlük deneylerde her iki günde bir 3xSBF çözeltisi değiştirilerek pH 7,4 ve çözelti sıcaklığı 37 °C olacak şekilde [11,26,28,29] 3xSBF hazırlanarak şişelere eklenecektir.

g ) Kaplama sonrası örnekler bidistile su ile yıkanıp etüvde 40 °C'de 3 saat kurutulmuş ve kül fırınında 850 °C'de 1 saat sinterlenmiştir [13,14].

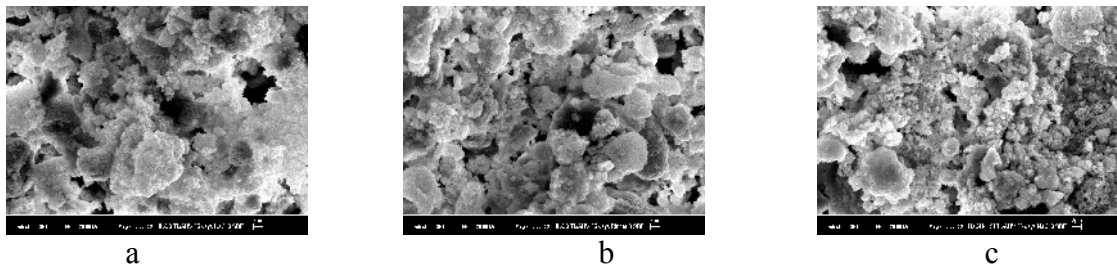
### 2.3. Yüzey ve Yapı Analizleri

Taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları LEO 1430 VP marka SEM mikroskobunda çekilmiştir. EDX spektrumları da aynı örnekler üzerinde alınmıştır. FTIR analizleri örnek yüzeyinden kazınan HAP tozlarının KBr pelletleri haline getirilerek Perkin Elmer BX II cihazında spektrumları alınmıştır.

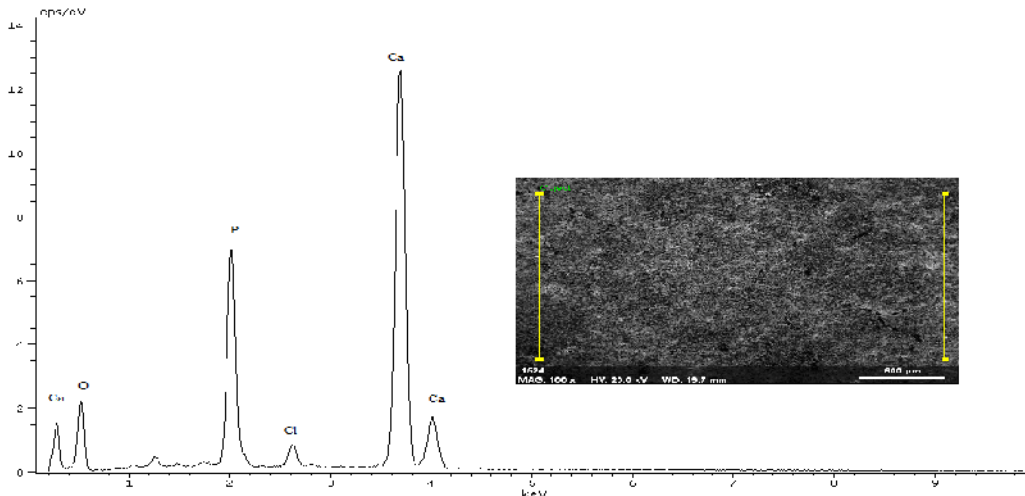
## 3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

### 3.1. SEM-EDX Analizleri Bulguları

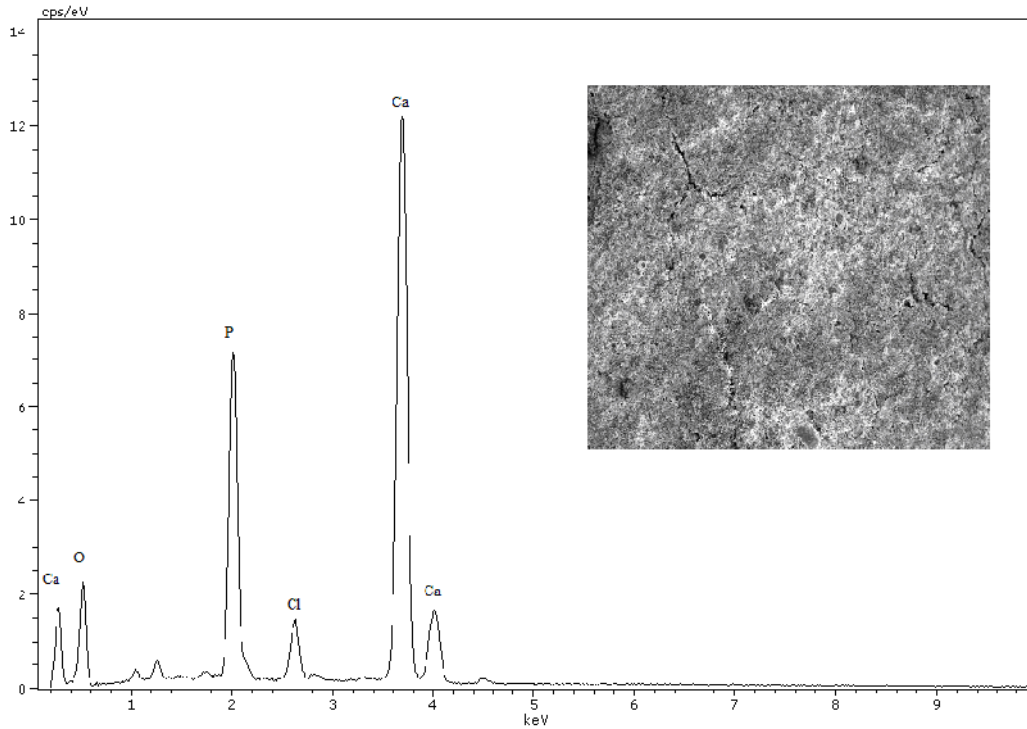
35 gün 3xSBF'de biomimetik olarak oluşturulan HAP kaplamaların SEM görüntüleri ve EDX spektrumları alınmıştır. Ti6Al4V alaşımının Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerinde bir saat bekledikten sonraki SEM yüzey görüntüleri Şekil 1'de, EDX analizleri Şekiller 2-4'te verilmiştir.



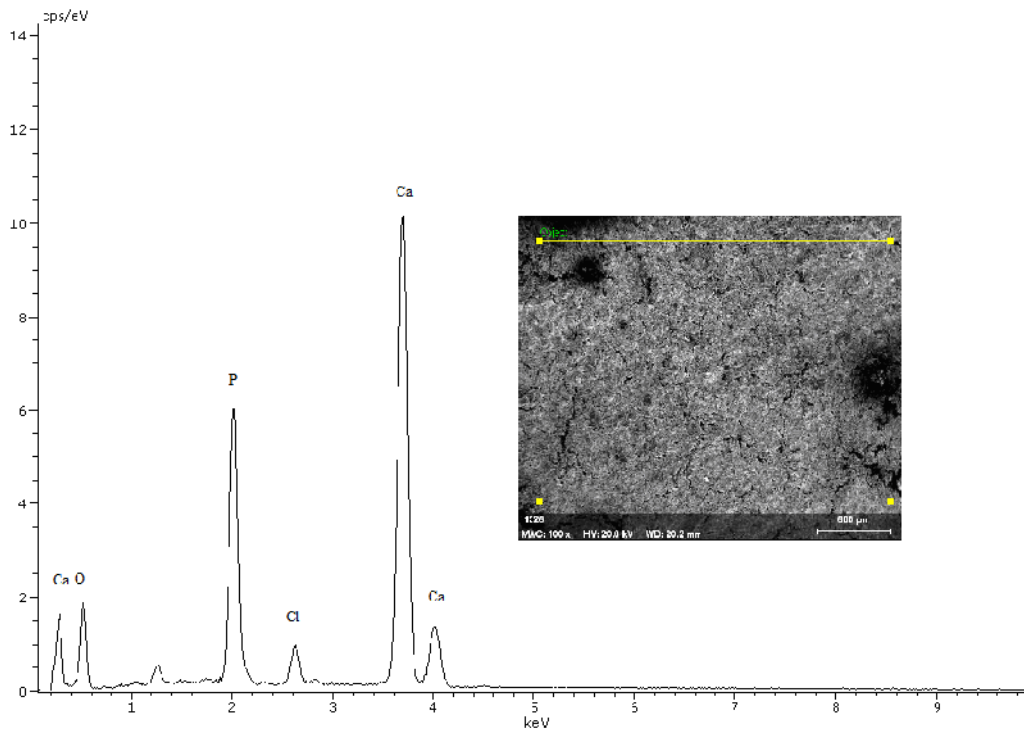
Şekil 1. Ti6Al4V alaşımının Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerinde bir saat bekleme sonrası yüzey görüntüleri a) NaCl (HNO<sub>3</sub>) b)Ringer (HNO<sub>3</sub>) c) d)NaCl (BA)



Şekil 2. HNO<sub>3</sub> ön yüzey işlemlili Ti6Al4V alaşımının %0,9 NaCl çözeltisinde bir saat bekledikten sonraki EDX spektrumu



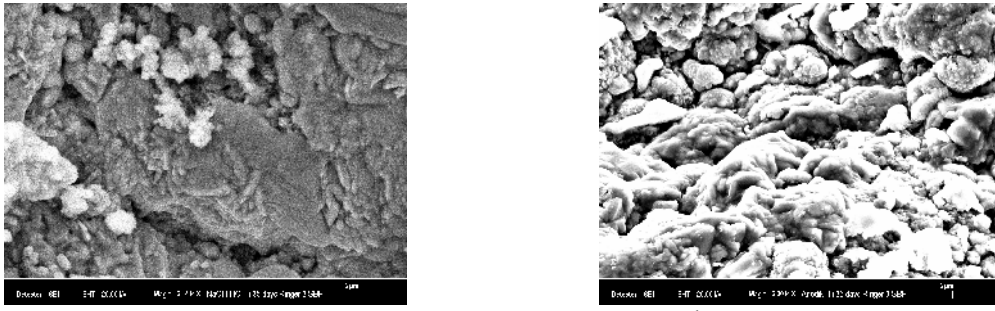
**Şekil 3.** HNO<sub>3</sub> ön yüzey işlemlili Ti6Al4V alaşımının Ringer çözeltisinde bir saat bekleddikten sonraki EDX spektrumu



**Şekil 4.** BA ön yüzey işlemlili Ti6Al4V alaşımının %0,9 NaCl çözeltisinde bir saat bekleddikten sonraki EDX spektrumu

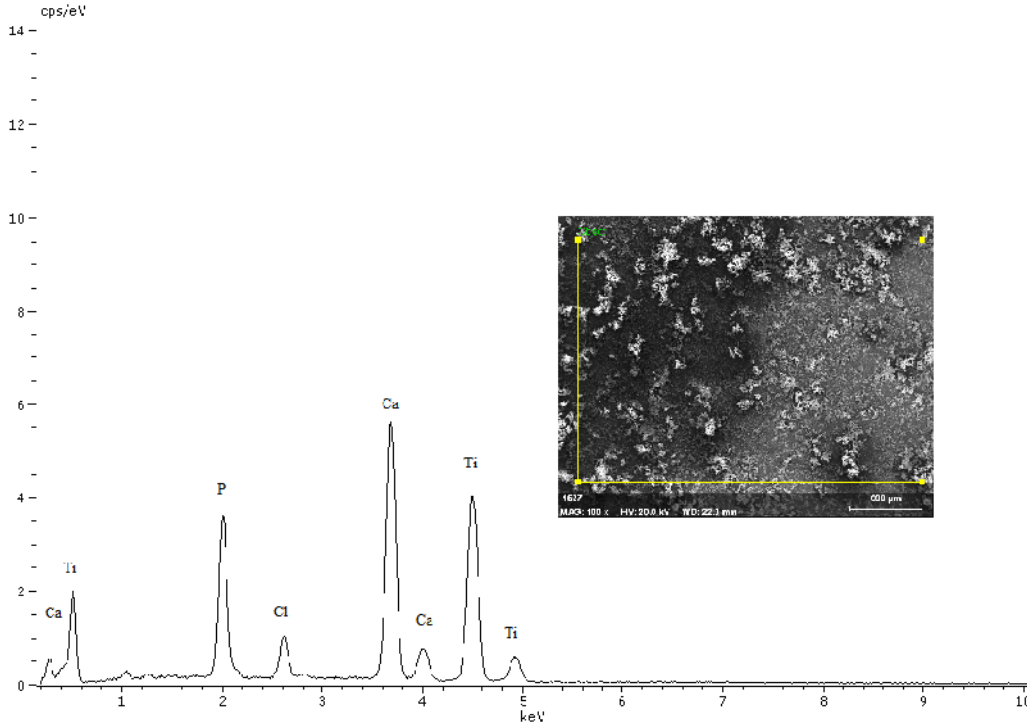
Şekiller 1-4 incelendiğinde Ti6Al4V alaşımının yüzeyin de biomimetik HAP kaplama oluştuğu gözlenmektedir. HAP kaplamalar sol-gel yöntemi ile oluşturulan HAP kaplamalarla benzerlik göstermektedir [13,14,27]. HAP örnekleri üzüme benzeyen toplanmış karnabaharlar gibi görünmektedir. 3xSBF’de bulunan tuzların oluşturduğu tortu ile birleşen katlı karnabahar görüntüleri oluşmuştur [11]. Nitrik asit ön yüzey işlemlisi ile artan yüzey kabalığı kaplamanın yapışmasını ve iyi tutunmasını sağlamaktadır [30]. Elde edilen sonuçlar apatit kaplamaların tercihli yönlendiğini ve bileşiminin iyon bileşimi ve çözeltinin derişimine bağılı olarak biomimetik olarak sentezlenebilen kemik yapısında olduğunu

tespit edilmiştir. Çekirdeklenme ve kemik benzeri apatit büyümesinden sorumlu olan lifli ve ađ benzeri Na-Ti-O bileşi NaOH ön yüzey işlemlili titanyum kaplamaların yüzeylerinde oluşmuştur. Bu kemik benzeri apatit katmanının biomimetik sentezi implantların bioaktif yüzeylerini üretmek için etkili bir yol olabilir [7]. Biomimetik yöntemle HAP kaplı saf Ti'ların SEM görüntüleri Şekil 5'de verilmiştir.



**Şekil 5.** Saf Ti'un Ringer çözeltilisinde bir saat bekleddikten sonraki yüzey görüntüleri  
a) BA ön yüzey işlemlili b) Anodik ön yüzey işlemlili

BA ön yüzey işlemlili saf Ti'un Ringer çözeltilisinde 1 saat bekleddikten sonraki EDX spektrumu Şekil 6'da verilmiştir.



**Şekil 6.** BA ön yüzey işlemlili saf Ti'un Ringer çözeltilisinde bir saat bekleddikten sonraki EDX spektrumu

Şekiller 5-6 incelendiğinde yüzeyde HAP kaplamalar oluşmuştur. Ama Ti alaşımı yüzeyinde oluşan HAP kaplamalar daha iyi olmuştur. Bazı çalışmalarda in vitro biyoaktif titanyum yüzeyinin SBF'de bulunan OH<sup>-</sup> grubunu kimyasal olarak adsorpladığını ve negatif yüklü anatas TiO<sub>2</sub> oluşturduğunu belirtmektedir [27].

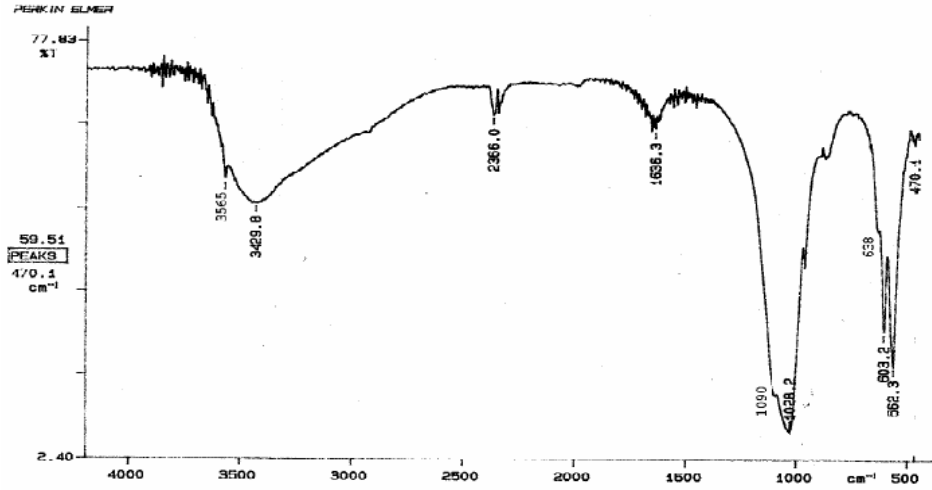
Anataz TiO<sub>2</sub> yüzeyi fiziksel çevrede daha hızlı negatif yüklü iyonları taşır [1,9]. Ca-P kaplamalar doğasında oldukça gözeneklidir ve örneklerin yüzey kalalığını önemli derecede artırır [15]. Bu nedenle yüzey topografyasında tam bir değişime katkıda bulunurlar [1]. Örneklerin yüzeyi NaOH-HCl ön işlemi ile kısmen hidratize olmuşlar ve yüzeyler de Na<sup>+</sup> içeren gruplar oluşmuştur. Bu gruplar içinde buluna Na<sup>+</sup> iyonu SBF'de bulunan Ca<sup>2+</sup> iyonları ile yer değiştirmektedir [31]. Bu sonuç ilk adım olarak Ca<sup>2+</sup> ve Mg<sup>2+</sup> iyonlarının titanyum yüzeyi ile birleştiğini göstermektedir [7]. Yapılan çalışmalarda Ti metali ve onun



alaşımaları genellikle ince  $TiO_2$  pasif katmanı ile kaplı olduğu belirtilmiştir [1,9,15]. Eğer  $Na_2O$  yüzey  $TiO_2$  katmanı ile birleşmişse,  $NaOH$  ile ön yüzey işlemi görmüş  $Ti$  metal SBF çözeltisine daldırıldığında bu metal yaşayan vücut içinde onların yüzeyleri üzerinde birçok  $Ti-OH$  grupları oluşturabilir.  $Na^+$  iyonları  $H_3O^+$  ile yer değiştirerek vücut akışkanı içine  $Na^+$  iyonları bırakılır. Negatif yüklenmiş yüzey pozitif  $Ca^{2+}$  iyonları ile SBF içinde kalsiyum titanatlar oluşturur.  $Ca^{2+}$  birikiminin sonucu olarak yüzey tekrar pozitif yüklenir ve negatif yüklü posfat iyonları ile amorf kalsiyum fosfatlar oluştururlar. Bu kalsiyum fosfat yarı kararlıdır ve sonuç olarak kararlı kristal yapıya kemik benzeri apatite dönüşür. Sonuç olarak onlar yaşayan vücutta ve bu apatit katmanından geçerek yaşayan kemik ile bağ yaparak kemik benzeri apatit oluşturması beklenmektedir.  $Ti$  metal 5 N  $NaOH$  çözeltisine  $60^\circ C$  ve 24 saat bırakıldığında, sodyum ve oksijen titanyum metalinin yüzeyinden içine 1 mikrometrelik kısmı geçerler. Artan derinlik ile sodyum ve oksijen miktarları azalır [27].  $Ca-P$  bazlı apatit küreleri içerdiğini ve çoğunlukla kümeleşmiş formda olduğunu ve zayıf kristallik gösterdiğini kaplamanın kalınlığının artan daldırma süresi ile arttığı gözlenmiştir [5]. Alkali işlemlerle titanyum altlıklar üzerinde homojen kristal hidroksi apatit kaplama eldesinin başarıyla uygulandığını göstermiştir [31].

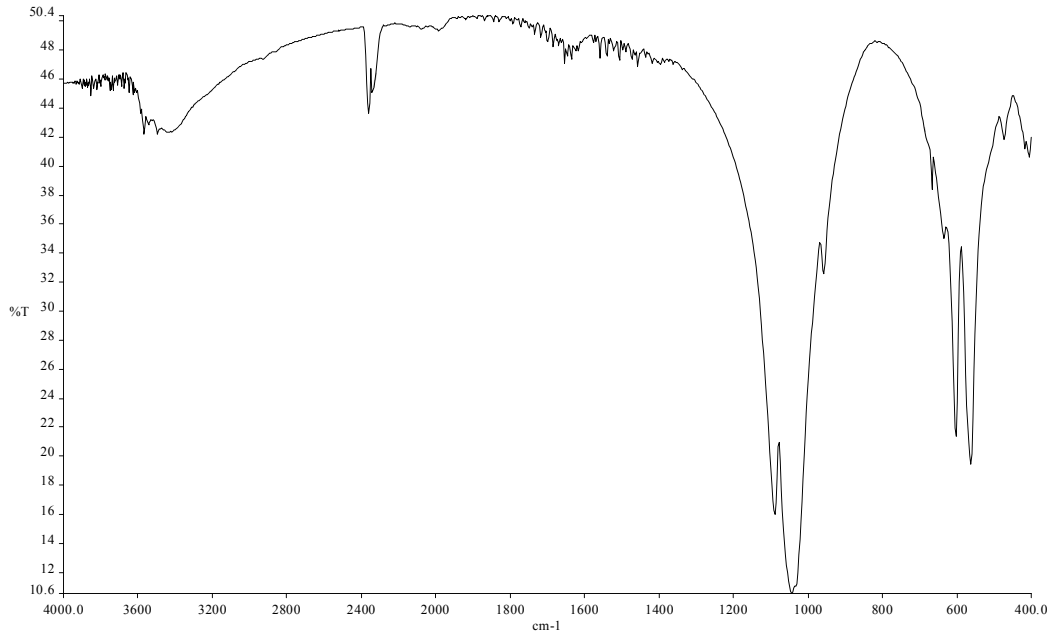
### 3. 2. FTIR Analizi Bulguları

Biomimetik HAP kaplama sonrası FTIR analizi ile yapının aydınlatılmasına çalışılmıştır. Ticari HAP tozunun FTIR spektrumu Şekil 7’te verilmiştir.



Şekil 7. Ticari HAP tozunun FTIR spektrumu

Anodik ön yüzey işlemleriyle saf  $Ti$ 'un 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası Ringer çözeltisinde çalışılmış yüzeyin FTIR spektrumu Şekil 8’de verilmiştir.



**Şekil 8.** Anodik ön yüzey işlemlenmiş saf Ti'nin 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası 1 saat Ringer çözeltisinde bekletildikten sonraki yüzeyin FTIR spektrumu

Şekiller 7-8 incelendiğinde HA yapısında hidroksil yapı grup bantları 3750, 630, 335  $\text{cm}^{-1}$  görülmektedir. Fosfat bileşiklerinin karakteristik bantları 900-1200, 563-601  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde oluşmaktadır.  $\text{Ca-PO}_4$  275, 295  $\text{cm}^{-1}$  ve  $\text{Ca-OH}$  335  $\text{cm}^{-1}$  bantlarda karakterize edilmektedir. Bazı karbonat gruplarının varlığı 1420-1455  $\text{cm}^{-1}$  belirlenmiş olabilir. 3571, 8-632, 212'de görülen pikler  $\text{OH}^-$  iyonunu işaret etmektedir. 1090, 14-962, 18-601, 41-473, 82-569, 21'de görülen uçların  $\text{PO}_4^{3-}$  iyonuna karşı geldiği anlaşılmaktadır. Ringer çözeltisi bir saat bekleme sonra sonucu yüzeyde HAP kaplamanın bozunmadığı görülmektedir [32-36].

#### 4. SONUÇLAR

1. Ti6Al4V ve saf Ti üzerinde biomimetik yöntemle HAP kaplama yapılmıştır.
2.  $\text{HNO}_3$  ön yüzey işlemi ve özellikle BA ön yüzey işlemi kaplamanın yüzeye tutunmasında etkili olmuştur.
3. Biomimetik HAP kaplama sonrası çekilen FTIR spektrumu ticari HA tozunun FTIR spektrumu ile hemen hemen aynı olduğu söylenebilir. Buda yüzeyde HAP oluşumunu desteklemektedir.
4. HAP oluşumu BA ön işlem sonrası yüzeyde bulunan  $\text{Na}^+$  iyonları SBF'deki  $\text{H}_3\text{O}^+$  ile yer değiştirerek vücut akışkanı içine  $\text{Na}^+$  iyonları bırakılır. Negatif yüklenmiş yüzey pozitif  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları ile SBF içinde kalsiyum titanatlar oluşturur.  $\text{Ca}^{2+}$  birikiminin sonucu olarak yüzey tekrar pozitif yüklenir ve negatif yüklü fosfat iyonları ile amorf kalsiyum fosfatlar oluşturması şeklinde olmuştur.
5. EDX analizleri yüzeyde Ca ve P'nin çok olduğunu göstermektedir. Buda yüzeyde HAP oluşumunu desteklemektedir.

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

#### 6. KAYNAKLAR

1. Lin, C.M., Yen, S.K., 2006, "Biomimetic growth of apatite on electrolytic  $\text{TiO}_2$  coatings in simulated body fluid", Materials Science and Engineering C, 26, 54 – 64
2. Bigi, A., Boanini, E., Bracci, Facchini, A., Panzavolta, S., Segatti, F., Sturb, L., 2005, "Nanocrystalline hydroxyapatite coatings on titanium: a new fast biomimetic method" Biomaterials, 26, 4085–4089



3. Wei, D, Zhou, Y., 2009, "Preparation, biomimetic apatite induction and osteoblast proliferation test of TiO<sub>2</sub>-based coatings containing P with a graded structure", *Ceramics International*, 35 2343–2350
4. Bharati, S., Sinha, M K, Basu, D, 2005, " Hydroxyapatite coating by biomimetic method on titanium alloy using concentrated SBF", *Bull. Mater. Sci.*, 28 (6), 617–621
5. Lee, Y.P., Wang, C.K., Huang, T.S., Chen, C.C., Kao, C.T., Ding, S.J., 2005, "In vitro characterization of postheat-treated plasma-sprayed hydroxyapatite coatings" *Surface & Coatings Technology*, 197 367–374
6. Barriere, F., Layrolle, P, Van Blitterswijk, C.A., De Groot, K., 1999, "Biomimetic Calcium Phosphate Coatings on Ti6Al4V: A Crystal Growth Study of Octacalcium Phosphate and Inhibition by Mg<sup>2+</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>", *Bone*, 25 (2), 107–111
7. Jianmin Shi, Chuanxian Ding, Yihu Wu, 2001, "Biomimetic apatite layers on plasma-sprayed titanium coatings after surface modification", *Surface and Coatings Technology*, 137, 97-103
8. Xiong Lu, Zhanfeng Zhao, Yang Leng, 2007, "Biomimetic calcium phosphate coatings on nitric-acid-treated titanium surfaces", *Materials Science and Engineering, C* 27, 700–708
9. Forsgren, J., Svahn, F., Jarmar, T., Engqvist, H., 2007, "Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates", *Acta Biomaterialia*, 3, 980-984
10. Xiao, X.F., Tian, T., Liu, R.F., She, H., 2007, "Influence of titania nanotube arrays on biomimetic deposition apatite on titanium by alkali treatment", *Materials Chemistry and Physics*, 106, 27–32
11. Lluch, A. V., Ferrer, G.G., Pradas, M. M., 2009, "Surface modification of P(EMA-co-HEA)/SiO<sub>2</sub> nanohybrids for faster hydroxyapatite deposition in simulated body fluid", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 70, 218–225
12. Bracci, B., Torricelli, P., Panzavolta, S., Boanini, E., Giardino, R., Bigi, A., 2009, " Effect of Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, and Mn<sup>2+</sup> on the chemico-physical and in vitro biological properties of calcium phosphate biomimetic coatings", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103, 1666–1674
13. Büyüksağış, A., Çiftçi, N., 2009, "The investigation of corrosion behaviours of HAP coatings produced by sol-gel method by electrochemical method", 8. International Electrochemistry Meeting, 8-12 October 2009, Antalya/TURKEY, Poster presentation, p:89
14. Büyüksağış, A., Çiftçi, N., Ergün, Y., Kayalı, Y., 2009, "The producing of hydroxyapatite (HAP) coatings on 316 LSS and Ti implant materials by sol-gel method and the examination of corrosion behaviours by electrochemical method" ,8. International Electrochemistry Meeting, 8-12 October 2009, Antalya/TURKEY, Poster presentation, p:88
15. Lenka Jonasova, Frank A. M. Ullera, Ales Helebrant, Jakub Strnad, Peter Greil, Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium, *Biomaterials* 25 (2004) 1187–1194
16. Khor, K.A., Li, H., Cheang, P., Boey, S.Y., 2002, "In vitro behavior of HVOF sprayed calcium phosphate splats and coatings", *Biomaterials*, 23, 3749–3756
17. Saiz, E., Goldman, M., Gomez-Vega, J.M., Tomsia, A.P., Marshall, G.W., Marshall, S.J., 2002, "In vitro behavior of silicate glass coatings on Ti6Al4V", *Biomaterials*, 23 , 3749–3756

18. Ning, C.Q., Zhou, Y., 2002, "In vitro bioactivity of a biocomposite fabricated from HA and Ti powders by powder metallurgy method", *Biomaterials*, 23, 2909–2915
19. 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
20. Krupa, D., Baszkiewicz, J., Sobczak, J.W., Bilinski, A., Barcz, A., 2003 "Modifying the properties of titanium surface with the aim of improving its bioactivity and corrosion resistance", *Journal of Materials Processing Technology*, 144, 158-163
21. Balamurugan, A., Balossier, G., Kannan, S., Michel, J., Faure, J., 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*, 33, 605-614
22. Ding, S.J., Huang, T.H., Kao, C.T., 2003, "Immersion behavior of plasma-sprayed modified hydroxyapatite coatings after heat treatment", *Surface and Coatings Technology*, 165, 248–257
23. Tas, C., 2000 "Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders", *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 2389-2394.
24. Rigo, E.C.S., Boschi, A.O., Yoshimoto, M., Allegrini Jr., S., Konig Jr., B., Carbonari, M.J., 2004 "Evaluation in vitro and in vivo of biomimetic hydroxyapatite coated on titanium dental implants", *Materials Science and Engineering C*, 24, 647–651
25. Jalota, S., Bhaduri, S. B. and Tas, C., 2007, "Osteoblast proliferation on neat and apatite-like calcium phosphate-coated titanium foam scaffolds" *Materials Science and Engineering: C*, 27(3), 432-440
26. Sánchez-Salcedo, S., Balas, F., Izquierdo-Barba, I., Vallet-Regí, M., 2009, "In vitro structural changes in porous HA/ $\beta$ -TCP scaffolds in simulated body fluid", *Acta Biomaterialia*, 5(7), 2738-2751
27. Kokubo, T., Matsushita, T., Takadama, H., Kizuki, T., 2009, "Development of bioactive materials based on surface chemistry", *Journal of the European Ceramic Society* 29, 1267–1274
28. Oliveira, A.L., Costa, S.A., Sousa, R.A., Reis, R.L., 2009, "Nucleation and growth of biomimetic apatite layers on 3D plotted biodegradable polymeric scaffolds: Effect of static and dynamic coating conditions", *Acta Biomaterialia*, 5(5), 1626-1638
29. Li, F., Feng, Q. L., Cui, F. Z., Li, H. D., Schubert, H., 2002, "A simple biomimetic method for calcium phosphate coat", *Surface and Coatings Technology*, 154(1), 88-93
30. Xiong Lu, Zhanfeng Zhao, Yang Leng, 2007, "Biomimetic calcium phosphate coatings on nitric-acid-treated titanium surfaces", *Materials Science and Engineering*]
31. Faure, J., Balamurugan, A., Benhayoune, H., Torres, P., Balossier, G., Ferreira, J.M.F., 2009, "Morphological and chemical characterisation of biomimetic bone like apatite formation on alkali treated Ti6Al4V titanium alloy", *Materials Science and Engineering C*, 29, 1252–1257
32. Bogdanoviciene, I., Beganskiene, A., Tonsuaadu, K., Glaser, J., Jürgen Meyer, H., 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-gel processing", *Materials Research Bulletin*, 41, 1754–1762

- 33.** Balamurugan, A., Balossier, G., Kannan, S., Michel, J., Faure, J., 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*, 33, 605–614
- 34.** Cheng, X., Filiaggi, M., Roscoe, S.G., 2004, “Electrochemically assisted co-precipitation of protein with calcium phosphate coatings on titanium alloy”, *Biomaterials*, 25, 5395–5403
- 35.** Stoch, A., Brozek, A., Błazewicz, S., Jastrzebski, W., Stoch, J., Adamczyk, A., Roj, I., 2003, “FTIR study of electrochemically deposited hydroxyapatite coatings on carbon materials”, *Journal of Molecular Structure*, 651–653, 389–396
- 36.** Narayanan, R., Dutta, S., Seshadri, S.K., 2006, “Hydroxy apatite coatings on Ti-6Al-4V from seashell”, *Surface & Coatings Technology*, 200, 4720 – 4730