



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

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

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



Ti6Al4V alaşımı üzerine sol-jel yöntemi ile yapılan hidroksiapatit kaplamalarda oksalik asitin korozyon dayanımına etkisi

The Effect of oxalic acid on corrosion resistance of hydroxyapatite sol-gel coated Ti6Al4V alloys

Yazar(lar) (Author(s)): Canser GÜL¹, Serhat MUTAF², Hülya DURMUŞ³

ORCID¹: 0000-0002-1339-936X

ORCID²: 0000-0003-0502-7176

ORCID³: 0000-0002-7270-562X

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Gül C., Mutaf S ve Durmuş H, "Ti6Al4V alaşımı üzerine sol-jel yöntemi ile yapılan hidroksiapatit kaplamalarda oksalik asitin korozyon dayanımına etkisi", *Politeknik Dergisi*, 23(4): 1395-1402, (2020).

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

DOI: 10.2339/politeknik.713353

Ti6Al4V Alaşımı Üzerine Sol-Jel Yöntemi ile Yapılan Hidroksiapatit Kaplamalarda Oksalik Asitin Korozyon Dayanımına Etkisi

The Effect of Oxalic Acid on Corrosion Resistance of Hydroxyapatite Sol-Gel Coated Ti6Al4V Alloys

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Ti6Al4V alaşımının oksalik asit katkılı hidroksiapatit kaplanması / Coating of Ti6Al4V alloy with oxalic acid added hydroxyapatite.
- ❖ Oksalik asitin kaplamaların morfolojisine ve korozyon dayanımına etkisinin incelenmesi / Investigation of the effect of oxalic acid on the morphology and corrosion resistance of coatings.

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Ti6Al4V alaşımı numuneler sol-jel yöntemi kullanılarak farklı miktarlarda oksalik asit katkılı olacak şekilde hidroksiapatit kaplanmış ve korozyon dayanımları incelenmiştir. / Ti6Al4V alloy samples were coated with hydroxyapatite with different amounts of oxalic acid by using sol-gel method and their corrosion resistance was investigated.



Şekil. Numune üretimi akış şeması / **Figure.** Sample production flow chart

Amaç (Aim)

Bu çalışmada biyomalzeme uygulamalarında kullanılmak üzere etkili bir biyomalzeme geliştirilmesi amaçlanmıştır. / In this study, it was aimed to develop an effective biomaterial for use in biomaterial applications.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Hidroksiapatit çözeltilerine farklı oranlarda oksalik asit eklenmiş ve Ti6Al4V alaşımı numunelerinin kaplama morfolojisinde ve korozyon dayanımlarında oluşturduğu değişimler incelenmiştir. / Different ratios of oxalic acid were added to the prepared hydroxyapatite solutions, and the changes in the coating morphology and the corrosion resistance of Ti6Al4V alloys were examined.

Özgünlük (Originality)

Ti6Al4V alaşımı sol-jel yöntemi ile oksalik asit katkılı hidroksiapatit kaplanmıştır. / Oxalic acid added hydroxyapatite was coated on the Ti6Al4V alloy via sol-gel method.

Bulgular (Findings)

OA katkı oranının artması ile kaplama adacıkları arasındaki mesafelerin kapandığı, morfolojide gözlemlenen çatlakların azaldığı ve korozyon dayanımının arttığı gözlemlenmiştir. / With the increase of the OA contribution rate, the distances between the coating islets were closed, the cracks observed in morphology were decreased and corrosion resistance were increased.

Sonuç (Conclusion)

Maksimum katkılı numunelerde korozyon hızının diğer katkılı numunelere göre 10 kat ve katkısız numuneye göre ise 5 kat daha az olduğu gözlemlenmiştir. / The corrosion rate in max additive samples were 10 times less than that of other additives and 5 times less than the samples without additives.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

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

Ti6Al4V Alaşımı Üzerine Sol-Jel Yöntemi ile Yapılan Hidroksiapatit Kaplamalarda Oksalik Asitin Korozyon Dayanımına Etkisi

Araştırma Makalesi / Research Article

Canser GÜL*, Serhat MUTAF, Hülya DURMUŞ

Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, Türkiye

(Geliş/Received : 03.04.2020 ; Kabul/Accepted : 07.05.2020)

ÖZ

Bu çalışmada biyomalzeme uygulamalarında kullanılmak üzere etkili bir biyomalzeme geliştirilmesi amaçlanmış ve sol-jel yöntemi kullanılarak Ti6Al4V altlık malzemeler üzerine hidroksiapatit kaplamalar yapılmıştır. Sol-jel yöntemi ile biyoaktifliği ve korozyon dayanımı yüksek, çatlaksız bir kaplama tabakası elde etmek amaçlanmıştır. Bu amaçla, hazırlanan hidroksiapatit çözeltilerine farklı oranlarda oksalik asit (OA, C₂H₂O₄) eklenmiş ve OA'nın kaplama morfolojisinde oluşturduğu değişimler incelenmiştir. Analizlerde, enerji dispersif spektrumlu taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve X-Işını kırınımı (XRD) kullanılmıştır. Kaplama yapılmış numunelerin korozyon özelliklerinde meydana gelen değişimler ise hazırlanan yapay vücut sıvısı içinde üç elektrotlu sistem kullanılarak gerçekleştirilen elektrokimyasal-potansiyodinamik korozyon testleri ile incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda OA katkı oranının artması ile kaplama adacıkları arasındaki mesafelerin kapandığı, morfolojide gözlemlenen çatlakların azaldığı ve büyük ölçüde engellendiği gözlemlenmiştir. Korozyon hızları kıyaslandığında ise OA miktarının ağırlıkça % 0,001 olduğu ve 0,015 olduğu numunelerde korozyon hızının diğer katkılı numunelere göre 10 kat ve katkısız numuneye göre ise 5 kat daha az olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ti6Al4V, sol-jel kaplama, biyomalzemeler, hidroksiapatit, oksalik asit.

The Effect of Oxalic Acid on Corrosion Resistance of Hydroxyapatite Sol-Gel Coated Ti6Al4V Alloys

ABSTRACT

In this study, it was aimed to develop an effective biomaterial for use in biomaterial applications, and hydroxyapatite coatings were made on Ti6Al4V substrate materials using the sol-gel method. With the sol-gel method, it was aimed to obtain a crack-free coating layer with high bioactivity and corrosion resistance. For this purpose, different ratios of oxalic acid (OA, C₂H₂O₄) were added to the prepared hydroxyapatite solutions, and the changes in the coating morphology of this chemical were examined. Scanning electron microscopy with energy dispersive spectrum (SEM-EDS) and X-Ray diffraction (XRD) were used for analyzes. The changes in the corrosion properties of the samples were investigated by electrochemical-potentiodynamic corrosion tests carried out using a three-electrode system in the prepared simulated body fluid. As a result of the study, it was observed that with the increase of the OA contribution rate, the distances between the coating islets were closed, the cracks observed in morphology were decreased and largely prevented. When the corrosion rates were compared, it was observed that in the samples where the amount of OA was 0.001 % by weight and 0.015, the corrosion rate was 10 times less than that of other additives and 5 times less than the samples without additives.

Keywords: Ti6Al4V, sol-gel coating, biomaterials, hydroxyapatite, oxalic acid.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Biyomalzemelerin vücut sıvısı içerisinde yüksek korozyon direncine, yüksek mukavemet ve düşük elastiklik modülüne, yüksek yorulma ve aşınma direncine sahip olması gerekmektedir. Bu gerekliliklerin yanı sıra uzun ömürlü olabilmesi ve sitotoksitesite oluşmaması için biyoyumluluk özelliklerinin geliştirilmesi de önemlidir. Biyomalzemeler içerisinde seramikler yüksek sertlik ve aşınma direnci gereken bölgelerde kullanılmaktadır. Polimerik malzemeler de kararlılıkları ve esneklikleri nedeni ile kullanılmaktadır [1].

Titanyum yüksek mukavemete, iyi biyoyumluluğa ve korozyon direncine sahiptir [2]. Genel olarak titanyum saf halde (tip 2) veya Ti6Al4V (tip 5) alaşımı biyomalzeme uygulamalarında, sert dokuya sahip bölgelerdeki yapay kemiklerde kullanılır. Yüzeyindeki oksit tabakası pasivasyon işlemlerinde kendiliğinden oluşmaktadır ve bu oksit tabakası titanyum ve alaşımlarına korozyon direnci sağlamaktadır. Saf titanyumun uygulama alanı kısıtlı mekanik özellikleri dolayısıyla sınırlı kalırken, daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu için kalça implantları, diz implantları, kemik vidaları gibi bölgeler için Ti6Al4V alaşımı kullanılmaktadır. Titanyum ve alaşım implantlarının başarısız olma durumları ise bu malzemelerin bulunduğu bölgelerde yüksek sürtünme katsayısına sahip metalin

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : canser.gul@cbu.edu.tr

aşınma durumunda belirli süre sonunda kalıntılar ortaya çıkarması ve bu kalıntıların ise iltihaplanma ile sonuçlanan kemik erimesi gibi sorunlara yol açmasıdır. Bu yüzden yenisi ile değiştirilmesi veya iyileşme sağlanmış ise ikincil operasyonlar ile vücuttan çıkarılması gerekmektedir [1].

Bütün metaller ve alaşımları vücut sıvısında korozyona uğramaktadır. Bu sırada alaşım bileşenleri iyonik formlarına oksitlenir ve çözünmüş oksijen hidroksit iyonlarına indirgenir. Titanyum ve alaşımları yüzeyindeki doğal tabaka ile buna karşı dirence sahiptir. Fakat bu tabaka lineer olmadığı için düşük tribolojik özellikler ve genel olarak yüzeye yakın olan bölgenin mukavemeti, sertlik ve aşınma direnci artırılması için yüzey işlemleri gerçekleştirilmektedir [3]. Bunun için genellikle yüzey işlemlerine ihtiyaç duyulur. Yapılan yüzey işlemleri ya doğal oksit tabakasını kalınlaştırmaya veya farklılaştırmaya yöneliktir ya da tamamen farklı malzeme ile yüzeyin kaplanmasını içerir. Yüzey oksidasyonu ve yüzeyde fiziksel biriktirme gibi yollar ile yüzeyde istenen kalınlıkta ve lineerlikte tabakalar elde edilir [1, 4-6].

Hidroksiapatit (HA, $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$), memeli kemiklerinden ve mercanlardan [7] elde edilebilmesinin yanında laboratuvar ortamında gerekli reaksiyonlar sağlanarak da elde edilebilir [8]. Bu yöntemler birlikte çökeltme, hidrotermal veya sol-jel olarak nitelendirilebilir. HA'nın Ca/P stokiyometrik mol oranı 1.67 olup, hegzagonal ve monoklinik yapılar da bulunduğu bilinmektedir. Fakat bu yapılar laboratuvar ortamındaki şartlara göre, özellikle sol-jel metodunda kullanılan öncülerin miktarlarına ve türlerine göre değişiklik gösterebilmektedir [7]. Ca/P molar oranının 1.5 olması durumunda trikalsiyum fosfat oluşumu gözlemlenebilirken, 2 olması durumunda tetrakalsiyum fosfat yapısı gözlemlenebilmektedir [9]

HA, titanyum ve alaşımları gibi biyomalzemeler üzerine kaplandığında, implant ve çevre doku ile arasındaki uyumun arttığı görülmüştür. Dikici ve ark. (2017), hidroksiapatit kullanımının doku-implant arasındaki uyumu güçlendirdiği ve daha aktif bir bağ oluşturduğunu vurgulamıştır. Bu durumda iyileşme süresinin kısaltıldığını belirtmiştir [10]. Bunun sebebi HA ile çevre doku ile arasındaki bağın daha kolay kurulabilmesidir [11].

Kaplama yöntemi içerisinde hidroksiapatit (HA) kaplama oldukça yaygın kullanılmaktadır. HA, kalsiyum fosfat seramiklerindedir. Kalsiyum fosfat üzerine yapılan çalışmalar içerisinde Levitt ve ark. (1969), HA'nın veya florapatitin kalsiyum fosfat seramik malzemeler olarak kemik ve diş implantlarında kullanılmasını önermişlerdir [12]. HA'nın kullanımının geliştirilmesine yönelik bu amaçla günümüze kadar farklı çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda, uygulamalarda kemik kusurlarının onarımı, dental ve ortopedik implantlardaki kaplamalar kabul görmüştür. HA titanyum ve alaşımlarına kaplama yapıldığında metal yüzeye biyoaktif özellik kazandırmakta ve bahsedilen

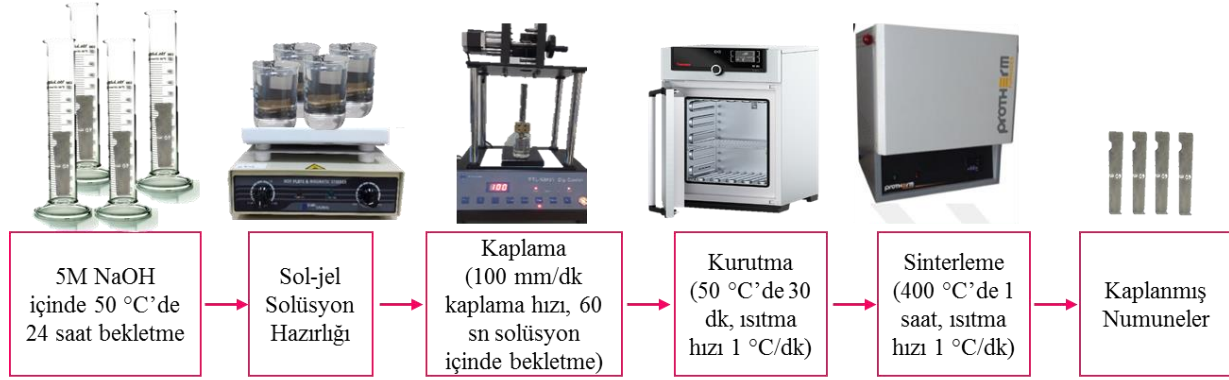
ikincil operasyonların çok büyük bir bölümünün önüne geçilmektedir [13].

Sol-jel daldırma metodu kullanılarak elde edilen ıslak jele uygulanan yaşlandırma, kurutma ve sinterleme gibi işlemler sırasında oluşan iç ve dış yüzey stres farklılıkları sebebiyle çatlaklar meydana gelmektedir. Bunun sebebi yapıdaki çözücü ve su gibi uçucu bileşenleri hızlı şekilde uzaklaşması ve oluşan kapiler etkidir [14]. Bunu düşürmek amacı ile ilgili temel prensip yapıya su ve alkole göre daha yüksek sıcaklıklarda buharlaşan bileşenlerin eklenmesidir [15]. Bu yüzden yüzey etken maddeler ve kurutma kontrol kimyasalları olarak adlandırılan maddeler kontrollü kurutma işlemlerine izin vermektedir. Ayrıca daha büyük ve birbirini tekrar eden gözenek yapısının elde edilmesini sağlamaktadır [14]. Hench (1990), yaptığı bir çalışmada buharlaşma hızını kontrol etmek için kurutma kimyasalı katkısı olan formamidi etanol ile ön başlatıcı solüsyonuna ekleyerek kullanmıştır. Formamid düşük buhar basıncına ve yüksek kaynama sıcaklığına sahip olduğu için uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşması sırasında oluşabilecek lineer olmayan stresi düşürmüştür [15]. OA ise diğer bir DCCA olan daha dar ve geniş gözenek dağılımı elde etmek için kullanılmaktadır. Formamid kullanımına göre daha küçük gözenekler elde edilmektedir [14].

Yapılan bu çalışmada, Ti6Al4V alaşım numunelerinin üzerine sol-jel yöntemi kullanılarak hidroksiapatit kaplamalar oluşturulmuştur. Sol-jel yönteminde oluşması muhtemel çatlaklı yapıların azaltılabilmesi için hazırlanan solüsyona ağırlıkça % 0,001; 0,005; 0,01; 0,015 oranlarında OA ($C_2H_2O_4$) eklenmiştir. Numuneler eklenen OA miktarına göre OA1, OA2, OA3 ve OA4 olarak ve katkısız kaplanmış olan numune ise S olarak adlandırılmıştır. Toplamda 5 farklı oranda kimyasal içeren, farklı hidroksiapatit çözeltileri kullanılarak kaplamalar yapılmıştır. Bu solüsyonların, kaplama morfolojilerine etkileri taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve X-Işını Kırınımı (XRD) kullanılarak incelenmiştir. Vücut içinde kullanıldığında implantın korozyon dayanımını da geliştirmesi beklenen bu kaplamalar, karakterize edildikten sonra elektrokimyasal-potansiyodinamik korozyon testlerine de tabi tutulmuş ve simüle edilmiş insan vücudu içinde in-vitro ortamda korozyon dayanımları incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

Ti6Al4V alaşımı altlıklar hassas kesme cihazı kullanılarak $30 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ boyutlarında kesilmiş ve yüzeyleri 180 grid SiC zımparalar ile zımparalanmıştır. Yıkandıktan sonra hazırlanan 5M NaOH çözeltisi içinde 50°C etüv içine konulmuş ve yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının kırılması için solüsyon içinde bu sıcaklıkta 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra Şekil 1'de gösterilen solüsyon hazırlama ve kaplama aşamalarına geçilmiştir.



Şekil 1. Numune üretimi akış şeması (Sample production flow chart)

HA çözeltisi Kalsiyum öncüsü olarak seçilen kalsiyum nitrat tetrahidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve fosfor öncüsü olan di-fosfor pentaoksit (P_2O_5) kullanılarak hazırlanmıştır. Öncüler, ayrı ayrı etanol içinde 15 dk çözdürülmüştür ve kalsiyum içerikli solüsyon fosfor içerikli solüsyon içine damla damla eklenmiştir. Oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra HA solüsyonu OA eklemeleri yapılması amacı ile farklı cam kaplara bölünmüştür. Çizelge 1'de de görüldüğü gibi, katkı maddesi içermeyen solüsyon S olarak isimlendirilirken, sırasıyla ağırlıkça % 0,001; 0,005; 0,01; 0,015 oranlarında OA ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) içeren solüsyonlar ise OA1, OA2, OA3 ve OA4 şeklinde isimlendirilmiştir. Hazırlanan tüm solüsyonlar oda sıcaklığında 5 saat karıştırıldıktan sonra saydam şeffaf renkte gözlemlenmiş, oda sıcaklığında 48 saat yaşlandırmaya bırakılmış ve bu süre sonunda kaplanmaya hazır hale gelmiştir.

Çizelge 1. Kaplama içerikleri ve numune isimlendirilmesi (Coating contents and sample naming)

Numune Adı	OA miktarı (% ağı.)
S	0
OA1	0,001
OA2	0,005
OA3	0,01
OA4	0,015

Kaplanmamış ve farklı oranlarda DEA içeren hidroksiapatit solüsyonları ile kaplanmış Ti6Al4V numunelerin yüzey morfolojileri ZEISS Gemini 500 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve bu cihaza ait enerji dağılımı spektrometresi (EDS) ile noktasal ve bölgesel EDS analizleri yapılmış ve böylece kaplamaların kimyasal değişimleri bu şekilde gözlemlenmiştir. Görüntüleme sırasında 5 kV ve EDS analizi sırasında 20 kV hızlandırma gerilimleri kullanılmıştır.

Kaplamaların yapısal analizlerinin gerçekleştirilmesi için yapılan X-ışını analizleri Bruker D8 Advance marka X-ışını Difraktometresi (XRD) kullanılarak saniyede $0,03^\circ$ derece tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Taramalar,

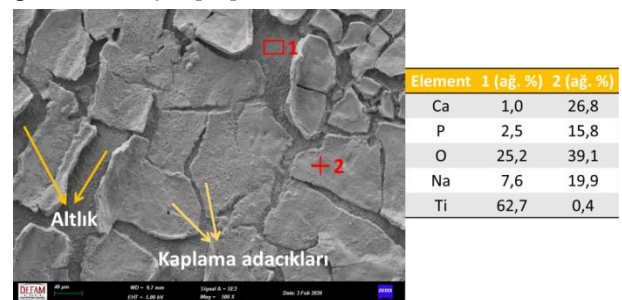
$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) ışını ile 30 mA akım ve 40 V ile $30-90^\circ$ aralığında yapılmıştır.

Numunelerin korozyon analizleri, Metrohm marka galvanostat/potansiyotat kullanılarak 1 cm^2 kaplanmış yüzey alanına sahip olacak şekilde geri kalan kısımları yalıtılmış çalışma elektrodu numuneler kullanılarak SBF içinde gerçekleştirilmiştir. Hücre içinde çalışma elektrodu, grafit karşıt elektrot ve doymuş kalomel referans elektrot bulunmaktadır. Vücut sıvısı 37°C sıcaklığa ve 7,4 pH değerine ayarlanmış ve bu solüsyon içinde önce 1 dakika açık devre potansiyeli ölçülmüş, sonra numuneler -800 mV ve 1000 mV aralığında 1 mV/s hız ile taranmıştır.

SBF hazırlanırken, Pasinli ve ark. (2010), yapmış olduğu çalışmada elde ettikleri çözeltinin oranları kullanılmıştır [17]. Son bileşenin ilave edilip tamamen çözündürülmesinin ardından pH, hazırlanan 1 M HCl çözeltisi kullanılarak 7,4'e ayarlanmıştır. Böylece, vücut içinde mevcut bileşime en yakın bileşim elde edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

DCCA içermeyen solüsyon ile elde edilen kaplamaya ilişkin SEM-EDS analizinden elde edilen veriler göz önüne alındığında (Şekil 2), kaplamada yoğun çatlaklar meydana gelmiştir. Bu çatlaklı yapı Albayrak ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada, sol-jel yöntemi ile benzer bir yol izlenerek yapılan ve AZ91 Mg alaşımı üzerine kaplanan DCCA katkısız HA kaplamalarda da gözlemlenmiştir [18].



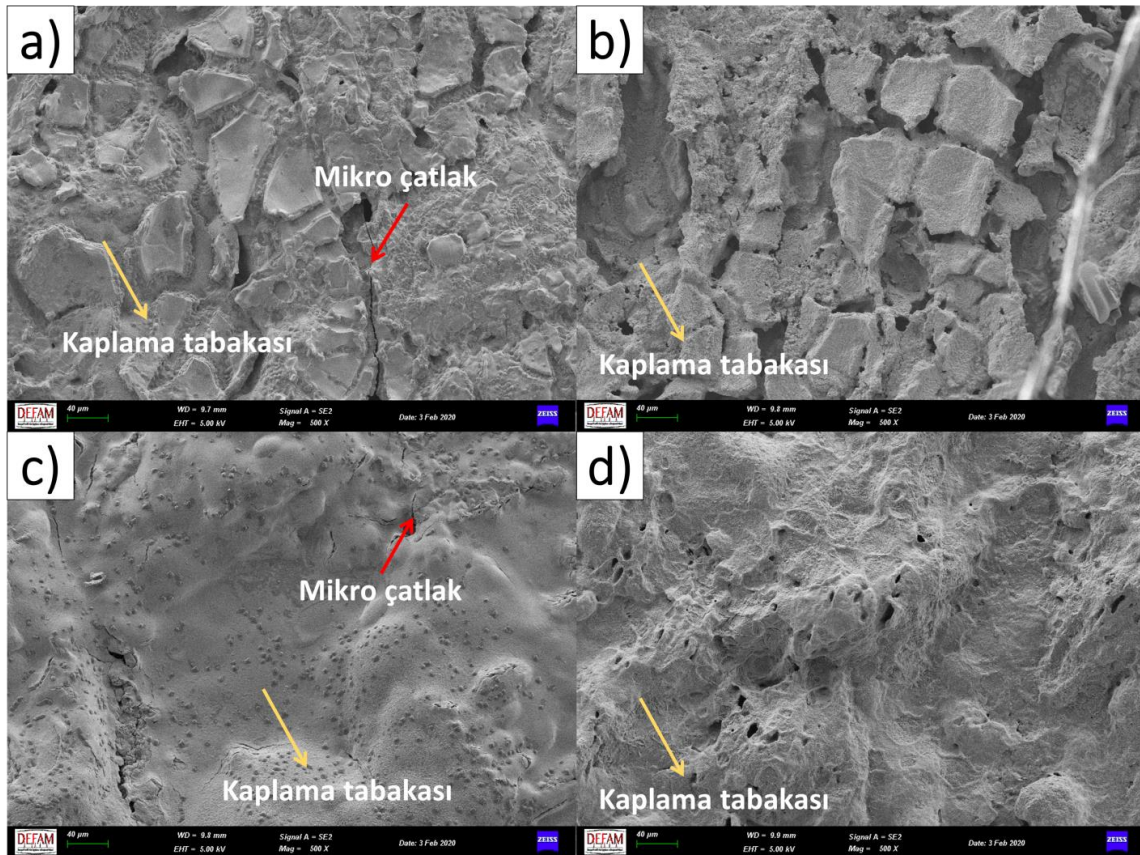
Şekil 2. Sadece HA içeren, katkısız S numunesinin SEM-EDS görüntüsü (SEM-EDS image of pure S sample containing HA only)

Bu çatlakların sebebi olarak Brinker ve ark. (1985) ve Schmidt (1988), yaptıkları çalışmalarda sol-jel yöntemi ile ürettikleri SiO₂ kaplamalarda kurutma sırasında artan termal gerilmeler nedeni ile kaplama tabakalarından çatlak oluşumlarının başladığını vurgulamıştır [19, 20]. Diğer bir yandan 2 ayrı bölgeden alınan EDS analiz verilerine göre kaplamaya ait noktada HA'nın başlıca içerdiği Ca, P ve O elementlerine, ayrıca bunun yanında Na elementine rastlanmıştır. Yüzey aktifleştirme işlemi için altlık malzemenin 1 gün süre ile NaOH çözeltisi içerisinde bekletilmesi ve daha sonra kaplama yapılmasından dolayı yapıda belirli oranda Na elementi görülmüştür. Kaplama adacığın olarak düşünülen bölgelerde ise, altlığa ait Ti elementi çok düşük oranlarda bulunmaktadır. Kaplama adacıklarının bazı bölgelerde altlık ile iyi bağ kuramadığı ve bu nedenle bu kısımlarda dökülmeler olduğu gözlemlenmiştir. Bu adacıkların aralarındaki bölgelerden alınan EDS analizinde ise beklendiği gibi yüksek oranda Ti elementine rastlanmıştır. Yüzey aktifleştirme işlemi ile daha da aktif olan yüzeylerin kaplanmayan bölgelerinde, sıcaklığın da etkisi ile hava ile temas etmesi sonucu TiO₂ oluşmuş ve bu nedenle O elementi de yapıda görülmüştür.

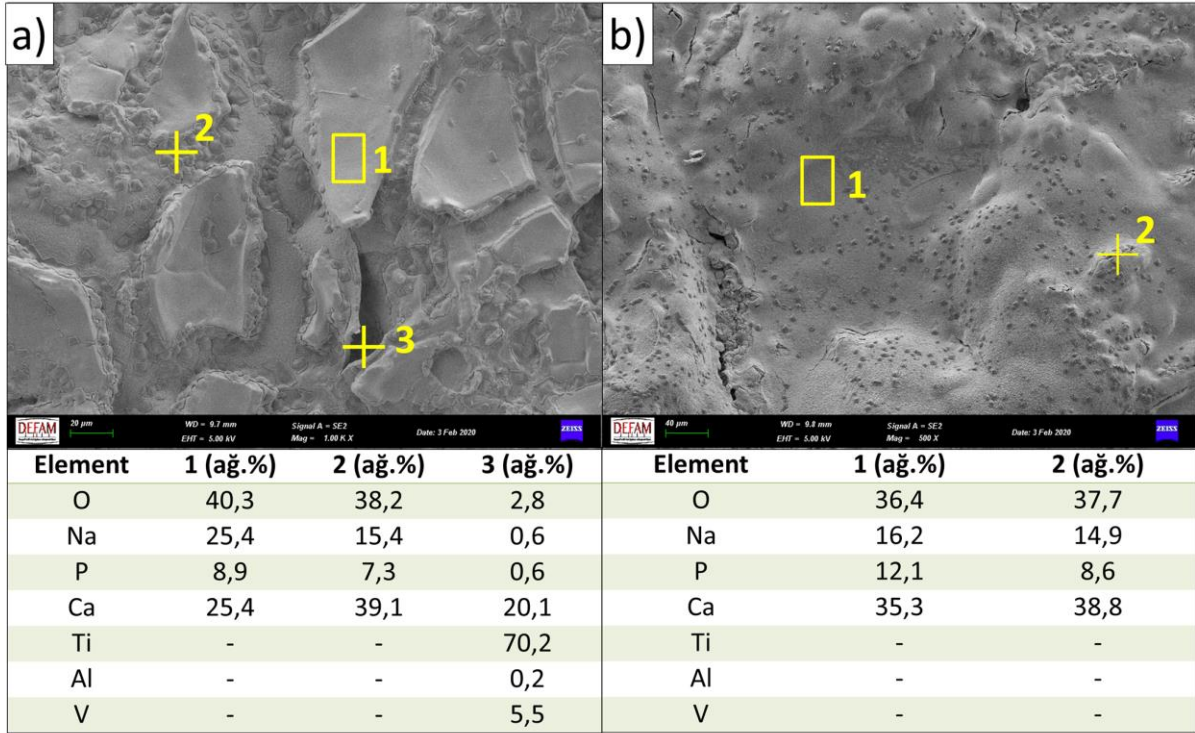
Belirli oranlarda OA içeren kaplama işlemi gerçekleştirilmiş numunelere ait SEM görüntülerine bakıldığında Şekil 3.a'da HA kaplama tabakasından oluşan bir katman görülmüştür. Fakat bu katmanın

üzerindeki bölgede, her ne kadar altlık malzemesine ulaşan çatlak miktarı az olsa da, çatlaklı bir yapı gözlemlenmiştir. Bu durum OA oranının en düşük olduğu bu numunede sinterleme işlemi sırasında meydana gelen ısı artışının dengelenememesi ve altlık malzeme ile kaplama tabakası arasında oluşan anlık gerilmelerin çatlamlara neden olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca diğer numunelere ait görüntüler incelendiğinde OA miktarının artması ile bu çatlakların ortadan kalktığı görülmektedir. Şekil 3.c'de çatlakların yok olması ile birlikte yüzeyde oluşan tepelikler ve bunların üzerinde noktasal kalıntılar olduğu ve Şekil 3.d ile birlikte tepeliklerin hala kaldığı fakat kaplama yüzeyinin bazı bölgelerinde noktasal kalıntıların yerini ağsı yapıların olduğu gözlemlenmiştir. Gül (2019), yapmış olduğu çalışmada sol-jel yöntemi ile Ta₂O₅ kaplamalar yapmış ve kurutma kontrol kimyasalı kullanmıştır. Kaplamaların yüzeyinde çatlak kısımların azaldığı ve kimyasalın, ağsı ve iğnemsı bir morfoloji oluşturduğu gözlemlenmiştir [21].

Şekil 4'te verilmiş olan OA1 ve OA3 numunelerine ait EDS analizleri karşılaştırıldığında Şekil 4.a'da ilk kaplama katmanına, çatlak kısımları dolduran fakat farklılık gösteren bölgeye ve çukurlara ait 3 noktadan elde edilen analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 4.a.2'de %38,8 Ca, %37,7 O ve %8,6 P elementlerine ait oranlar HA oluşumunu doğrulamaktadır ve altlık malzemeye ait

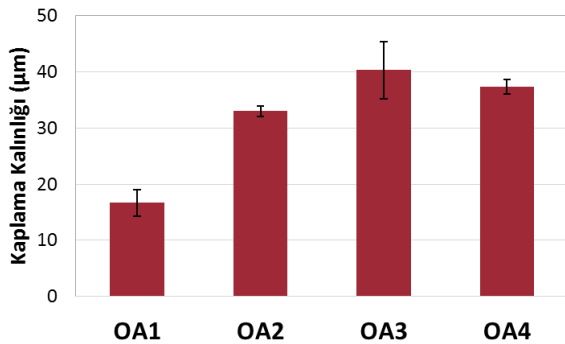


Şekil 3. Sırasıyla ağırlıkça % 0,001; 0,005; 0,01; 0,015 oranlarında oksalik asit (C₂H₂O₄) içeren, a) OA1, b) OA2, c) OA3 ve d) OA4 numunelerine ait SEM görüntüleri (SEM images of a) OA1, b) OA2, c) OA3 and d) OA4 samples containing 0.001, 0.005, 0.01, 0.015 % by weight oxalic acid (C₂H₂O₄), respectively.



Şekil 4. a) OA1 ve b) OA3 numunelerine ait EDS analizleri (EDS analysis of a)OA1 and b) OA3 samples)

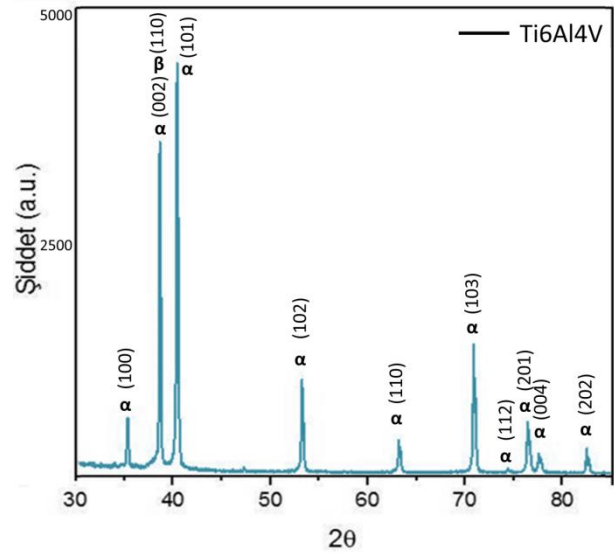
hiç sinyal olmamasından dolayı yapıda bulunan O elementinin tamamının HA'ya ait olduğu söylenebilir. Şekil 4.a'da 1 ve 2 noktaları birbirine yakın değerler gösterirken çukur bölgeden alınan verilerde yüksek oranda altlık malzemeye ait elementlere rastlanmıştır. Bu durum bu kısımda bir süreksizlik olduğunu göstermektedir. OA3 numunesine ait SEM-EDS görüntülerinde 2 ayrı noktadan alınan bilgiler sonucunda kaplama tabakasına ait Şekil 4b'deki 1 noktası yüksek oranda HA bileşenleri içermesinin yanında bu bölgede altlık malzemeyi gösteren herhangi bir bulguya rastlanmamıştır.



Şekil 5. Kaplama kalınlıklarındaki değişim (Change in coating thicknesses)

Gerçekleştirilen kaplama kalınlığı analizine ait veriler Şekil 5'te verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi en düşük OA oranına sahip OA1 numunesinin diğer numunelere göre yaklaşık iki kat daha az kaplama

kalınlığına sahip olduğu görülmüştür. OA2, OA3 ve OA4 numuneleri kendi aralarında karşılaştırıldığında ise anlamlı bir farklılık gözlemlenmemiştir. Bu durumda bir miktar OA eklenmesi, kaplama kalınlığını bir miktar arttırmıştır, fakat bu miktardaki artış kaplama kalınlığını fazla etkilememiştir denilebilir. SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi, OA miktarındaki artış, numunelerde kaplama kalınlıklarını arttırmaktan ziyade, kaplamalarda ağısı bir görüntü oluşturmuş ve bütünlüğü sağlamaya yönelik rol oynamıştır.

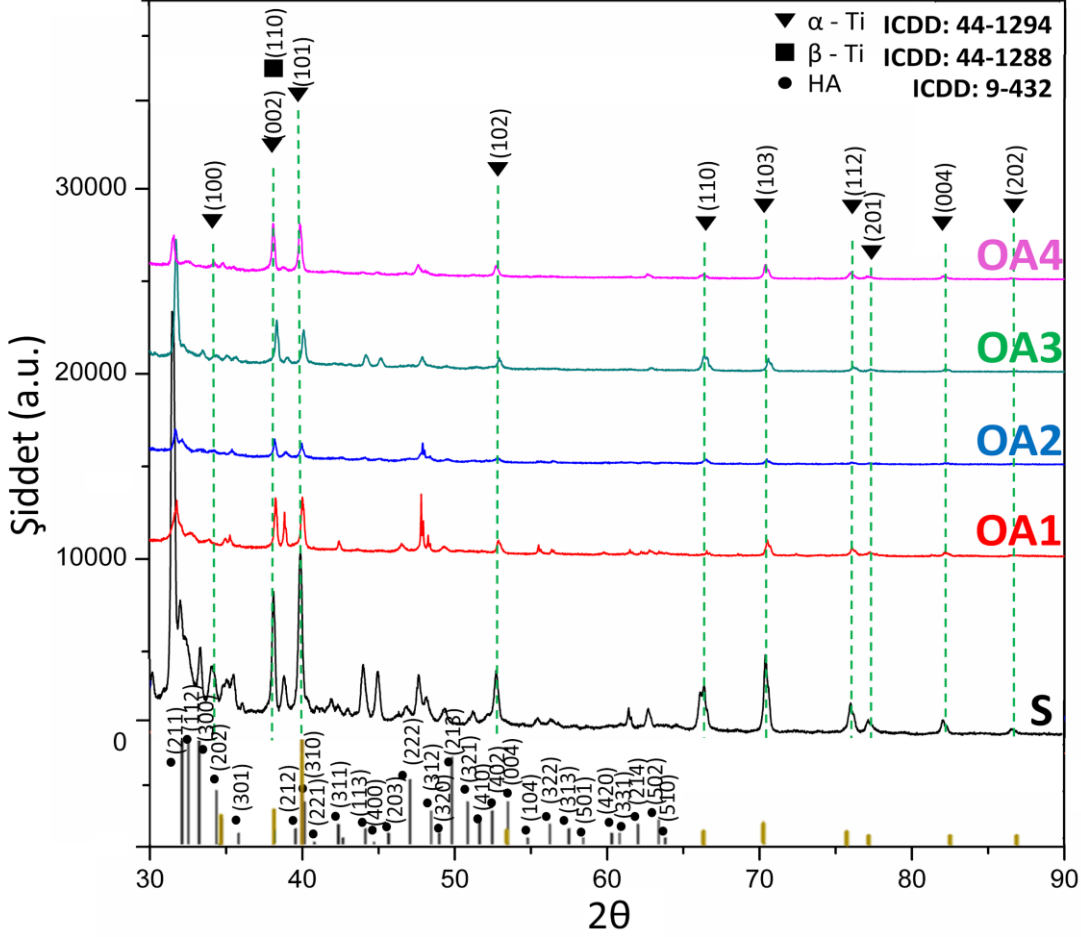


Şekil 6. Kaplanmamış Ti6Al4V altlık malzemesinin XRD grafiği (XRD plot of uncoated Ti6Al4V substrate material)

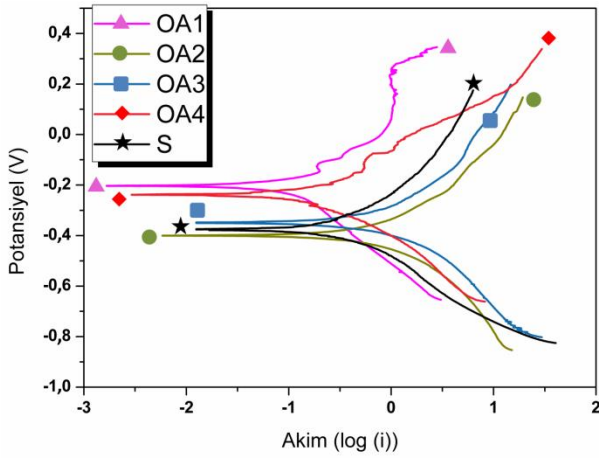
Ti6Al4V altlık malzemesine ait XRD grafiği Şekil 6'da verilmiştir. Bu piklere ait fazlar 44-1294 ICDD kart numarasına sahip α -Ti ve 44-1288 ICDD kart numarasına sahip β -Ti şeklindedir.

Kaplanmış S, OA1, OA2, OA3 ve OA4 numunelerine ait XRD grafikleri ise Şekil 7'de gösterilmiştir. Elde edilen HA, 9-432 ICDD kart numaralı HA ile uyumludur.

HA piki haricinde yapıda altlık malzemesinden gelen α -Ti ve β -Ti fazlarına ait pikler gözlemlenmiştir. 38° , 40° ,



Şekil 7. Kaplanmış numunelerin XRD grafikleri (XRD graphs of coated samples)



Şekil 8. Tafel eğrileri (Tafel plots)

53° , 67° ve 70° 2θ değerlerindeki pikler incelendiğinde katkısız HA kaplı S numunesinde, Ti6Al4V alaşımına ait gözlemlenen pik şiddetlerinin, OA katkılı numunelerde azaldığı ve artan OA miktarı ile bu pik şiddetlerinin azalmaya devam ettiği gözlemlenmiştir. Bu durum yapıda çatlakların olduğu numunede daha çok altlıktan pik alınması ve çatlaklı yapı azaldıkça bu pik şiddetlerinin azalması ile ilişkilendirilebilir. Titanyum yüzeyinin aktif olması sebebi ile çok çabuk oksitlenebilen bir metaldir [22]. Bu nedenle kaplama işlemi öncesi NaOH çözeltisinde bekletilmekte ve bu oksit tabakası kırılmaktadır. Guleryuz ve ark. (2009), yaptıkları çalışmada Ti6Al4V oksitlenme davranışını incelemişlerdir. Kullanılan Ti6Al4V altlık malzemelerinin XRD pikleri bu çalışmadaki altlık malzemeler ile de tutarlılık göstermekte olup, Guleryuz ve ark. (2009), çalışmalarında gözlemlenen oksit fazları ise kaplanmış numunelerde gözlemlenmemiştir [23].

Çizelge 2. Tafel ekstrapolasyon sonuçları (Tafel extrapolation results)

Numune Adı	Ecorr (mV)	Ba (mV)	Bc (mV)	Rp (Ohm)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Korozyon hızı (mm/yıl)
S	-0,421	0,266	0,569	132,558	0,598	0,0529
OA1	-0,210	0,337	0,283	517,294	0,129	0,0114
OA2	-0,376	0,451	0,427	62,850	1,516	0,134
OA3	-0,336	0,414	0,539	60,098	1,695	0,150
OA4	-0,1730	0,277	0,201	257,781	0,191	0,017

SBF içinde yapılan elektrokimyasal potansiyodinamik polarizasyon sonucu elde edilen Tafel eğrileri Şekil 8’de ve Tafel ekstrapolasyonu verileri ise **Çizelge 2**’de verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde, OA içermeyen S numunesi ile OA2 ve OA3 numunelerinde yakın sonuçlar ve en iyi sonucun da OA1 ve OA4 numunelerinde olduğu görülmüştür. Her iki numune için de korozyon hızı yaklaşık 0,01 mm/ yıl şeklinde hesaplanmıştır. OA1 ve OA4 katkılı numunelerin korozyon hızlarının, katkısız halde kaplanan numuneye göre yaklaşık 5 kat ve OA2 ve OA3 numunelerine göre ise yaklaşık 10 kat daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Her iki numunenin de Ecorr değerinin pozitif olduğu bölgede yani tafel eğrisinin anodik kolunda lokalize olmuş çukurcuk korozyonu belirtileri gözlemlenmiştir. Ayrıca tüm numuneler incelendiğinde anodik akım yoğunluğundaki azalma, katodik akım yoğunluğundaki azalmayı baskılayarak Ecorr’un artmasına neden olur. Bu durum ise OA1 ve OA4 numunelerinde belirgindir. Diğer numunelere kıyasla kaplama tabakasının tamamen çözünmesi yerine bazı bölgelerden çukurcuk şeklinde çözünerek altlık malzeme ile vücut sıvılarının minimum temasının sağlanması hem korozyon hızını düşürmesi hem de Ecorr değerini arttırması nedeni ile daha olumludur şeklinde yorumlanabilir. Bu durum Khalajabadi ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada çukurcuk korozyonunun, yüzeydeki boşluk bulunan bölgelere nüfuz eden SBF solüsyonundan kaynaklandığını ayrıca bununla birlikte baloncuk şeklindeki hidrojen gazının ve çatlak yoğunlaşmasının kaplamadaki CaP bileşenlerini yok edici etki yarattığından ve koruyuculuğu bozduğundan bahsetmiştir [24].

6. SONUÇ (CONCLUSION)

Yapılan çalışmada Ti6Al4V alaşımı üzerine sol-jel yöntemi ile katkısız ve ağırlıkça % 0,001; 0,005; 0,01; 0,015 oranlarında OA katkılı HA kaplamalar yapılmış ve bu kaplamaların yüzey morfolojileri ile korozyon performanslarındaki değişim incelenmiştir. Elde edilen bulgular ise özetle şu şekildedir:

- Katkısız kaplanmış numune yüzeyinde çatlaklı yapıda HA ve altlık malzeme gözlemlenirken OA katkılı numunelerde çatlak miktarı artan katkı miktarı ile azalmıştır. SEM görüntülerinde daha homojen ve çatlaksız bir yapı gözlemlenmiştir. Ayrıca yapılan

XRD analizleri ile artan OA miktarı ile altlık malzemesine ait piklerde azalma gözlemlenmiştir.

- Katkı miktarının artması kaplama kalınlığını önce bir miktar arttırmış, fakat fazla miktarda eklenen OA ile kaplama kalınlığı sabit kalmıştır.
- OA miktarının ağırlıkça % 0,001 olduğu ve 0,015 olduğu numunelerde korozyon hızının diğer katkılı numunelere göre 10 kat ve katkısız numuneye göre ise 5 kat daha az olduğu gözlemlenmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma MCBÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2020-016 nolu proje ile desteklenmiştir.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] De Viteri, V. S. ve Fuentes, E., “Titanium and Titanium Alloys as Biomaterials” *Tribology - Fundamentals and Advancements*, **InTech Publishing**, Rijeka, (2013).
- [2] Wang, K. “The use of titanium for medical applications in the USA” *Materials Science and Engineering: A*, 213(1-2): 134–137, (1996).
- [3] Landolt, D., “Corrosion and Surface Chemistry of Metals”, **EPFL Press**, Lausanne Switzerland, (2007).
- [4] Shukla, A. K., Balasubramaniam, R., ve Bhargava, S., “Properties of passive film formed on CP titanium, Ti–6Al–4V and Ti–13.4Al–29Nb alloys in simulated human body conditions” *Intermetallics*, 13(6): 631–637, (2005).
- [5] Suetsugu Y ve Tateishi T. “Chapter 6, Implants and biomaterials (hydroxyapatite)”, **World Scientific Publishing Co Pvt Ltd**, Singapore, (2008).
- [6] Massaro, C., Baker, M. A., Cosentino, F., Ramires, P. A., Klose, S., ve Milella, E. “Surface and biological evaluation of hydroxyapatite-based coatings on titanium deposited by different techniques”, *Journal of Biomedical Materials Research*, 58(6): 651–657, (2001).
- [7] Guzmán Vázquez C., Piña Barba, C. ve Munguía, N., “Stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation

- and sol gel processes”, *Revista Mexicana de Fisica*, 51(3):284–293, (2005).
- [8] Rao, R.R., Roopa, H.N. ve Kannan, T.S., “Solid state synthesis and thermal stability of HAP and HAP – β -TCP composite ceramic powders”, *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 8(8): 511–518, (1997).
- [9] Yılmaz, B., Alshemary, A. Z. ve Evis, Z., “Co-doped hydroxyapatites as potential materials for biomedical applications”, *Microchemical Journal*, 144: 443-453, (2019). doi: 10.1016/j.microc.2018.10.007
- [10] Dikici, B., Topuz, M., Koç, S., Yılmaz, H., Niinomi, M. ve Nakai, M., “Zirkonya Takviyeli Hidroksiapatit (HA) Bazlı Biyoaktif Hibrid Kaplamaların Korozyon Duyarlılıkları”, *Engineering Sciences*, 12(1): 66-77, (2017). doi: 10.12739/NWSA.2017.12.1.1A0374
- [11] Liu, D.-M., Yang, Q., ve Troczynski, T. “Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates”, *Biomaterials*, 23(3):691–698, (2002).
- [12] Levitt, S.R., Crayton, P.H., Monroe, E.A. ve Condrate, R.A. “Forming method for apatite prostheses”, *Journal of Biomedical Materials Research*, 3(4): 683–684, (1969).
- [13] LeGeros, R.Z. “Properties of Osteoconductive Biomaterials: Calcium Phosphates”. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 395: 81–98, (2002).
- [14] Brinker, C.J. ve Scherer, G.W. “Sol-Gel Science”, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, *Academic Press*, Oxford, (1990).
- [15] Brook, R., “Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes”, *Advanced Materials*, *Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, (1988).
- [16] Hench, L.L., ve West, J.K., “The sol-gel process”, *Chemical Reviews*, 90(1): 33–72, (1990).
- [17] Pasinli, A., Yuksel, M., Celik, E., Sener, S., ve Tas, A. C., “A new approach in biomimetic synthesis of calcium phosphate coatings using lactic acid-Na lactate buffered body fluid solution”, *Acta Biomaterialia*, 6(6):2282–2288, (2010).
- [18] Albayrak, S., Çinici, H., Çalın, H., Cömert, C., “AZ91 magnezyum alaşımının sol-jel yöntemiyle hidroksiapatit kaplanması”, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(8): 954-956, (2017).
- [19] Schmidt, H., “Chemistry of Materials Preparation by the Sol-Gel Process”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100:51–64, (1988).
- [20] Brinker, C. J., Scherer, G. W. ve Roth, E. P., “Sol \rightarrow gel \rightarrow glass: II. Physical and structural evolution during constant heating rate experiments”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 72(2-3): 345-368, (1985).
- [21] Gül C, “TM yöntemiyle üretilen AZ91 magnezyum alaşımının sol-jel yöntemiyle Ta2O5 kaplanması ve karakterizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2019).
- [22] Textor, M., Sittig, C., Frauchiger, V., Tosatti, S. ve Brunette, D. M., “Properties and Biological Significance of Natural Oxide Films on Titanium and Its Alloys”, *Titanium in Medicine*, 171–230, *Springer*, Berlin, (2001).
- [23] Guleryuz, H. ve Cimenoglu, H., “Oxidation of Ti–6Al–4V alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, 472(1-2): 241–246, (2009).
- [24] Khalajabadi, S.Z., Yajid, M.A. M., Haji Abu, A.B., Ahmad, N., Redzuan, N., Ismail, A.F., Asadi S., Noshadi, I., “In vitro biocorrosion, antibacterial and mechanical properties of silicon-containing coatings on the magnesium-hydroxyapatite nanocomposite for implant applications”, *Materials Chemistry and Physics*, 214: 449–463, (2018)