

AKÜ FEMÜBİD 17 (2017) 035702 (1088-1095)

AKU J. Sci.Eng.17 (2017) 035702 (1088-1095)

DOI: 10.5578/fmbd.66243

H₂ Plazma Ön İşleminde sonra Anodik Oksidasyon Uygulanmış Ti6Al4V Alaşımının Elektrokimyasal Korozyon Davranışının İncelenmesi

Yusuf KAYALI¹, Şükrü TALAŞ¹, Yılmaz YALÇIN¹, Ceylan TAŞKIN²¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Türkiye.²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Türkiye.

e-posta: ykayali@aku.edu.tr

Geliş Tarihi: 04.07.2017 ; Kabul Tarihi: 19.12.2017

Özet

Çalışmada, Ø16 mm çapında ve 6 mm kalınlığında Ti6Al4V alaşımı (Grade 5) numune kullanılmıştır. Yüzeyleri metalografik olarak hazırlanan numuneler ultrasonik banyoda alkol ile temizlenerek yüzey işlemine uygun hale getirilmişlerdir. H₂plazma ön işleminde sonra Anodik oksidasyon işlem için elektrolit olarak 0,15 M Hidroflorik asit, %0.3 NH₄F ve %2 H₂O içeren Etilen Glikol, 1M H₂SO₄(Sülfürik Asit) ve 1M H₃PO₄(Fosforik Asit) çözeltileri kullanılmış ve işlemler 2 farklı voltaj seviyesi (20 V ve 120 V) ve 60 dakika oksidasyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal korozyon deneyleri SBF (simule Body Fluid) çözeltisinde 1 saat bekletme süresinde gerçekleştirilmiştir. Anodik oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin yüzeyinin korozyon özelliklerinin belirlenmesi için Tafel Ekstrapolarizasyon ve Lineer Polarizasyon metodları, yüzeyin karakterizasyonu için X-ışınları ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu, Ti6Al4V alaşım yüzeyinde Etilen Glikol (EG) çözeltisinde nano tüp formunda oksitlerin, 0,15 M Hidroflorik asit (HF) çözeltisinde ise gözenekli oksitlerin oluştuğu gözlenmiştir. Elektrokimyasal deneyler sonucunda, uygulanan voltajın artmasıyla, SBF çözeltisinde numunelerin korozyon direncinin azaldığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler

Ti6Al4V alaşımı; Anodik oksidasyon; SBF; Elektrokimyasal korozyon.

Investigation of Electrochemical Corrosion Behavior Of Anodic Oxidized Ti6Al4V Alloy After H₂ Plasma Pretreatment

Abstract

In the study, Ti6Al4V alloy (Grade 5) samples with a diameter of 16 mm and a thickness of 6 mm were used. The specimens whose surfaces were prepared metallographically were cleaned with ultrasonic bath alcohol and made suitable for surface treatment. After H₂ plasma pretreatment, Ethylene Glycol, 1M H₂SO₄ (Sulfuric Acid) and 1M H₃PO₄ (Phosphoric Acid) solutions containing 0.15 M Hydrofluoric acid, 0.3% NH₄F and 2% H₂O were used as electrolytes for the anodic oxidation process and the treatments were carried out at 2 different voltage levels of 20 V and 120 V with a standard duration of and 60 minutes. Electrochemical corrosion experiments were carried out in SBF (simule Body Fluid) solution for 1 hour. Tafel Extrapolarization and Linear Polarization methods were used to determine the corrosion characteristics of the surface of the samples subjected to anodic oxidation, X-rays and scanning electron microscopy (SEM) were used for surface characterization. Scanning electron microscopy revealed formation of nano-tube oxides in the ethylene glycol (EG) solution and porous oxides in the 0.15 M hydrofluoric acid (HF) solution on the Ti6Al4V alloy surface. As a result of the electrochemical experiments, it was found that the corrosion resistance of the samples decreased in the SBF solution by increasing the applied voltage.

Keywords

Ti6Al4V Alloy; Anodic Oxidized; Simule Body Fluid; Electrochemical Corrosion.

1. Giriş

Titanyum, minimal doku reaksiyonu için biyomedikal ve diş implantlarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu alanlarda kullanılması, titanyumun doğal olarak oluşturduğu ince, yoğun, koruyucu olan oksit filmine (1,5-10 nm kalınlıkta özellikle TiO₂) bağlıdır (Xiaolong *et al.* 2001, Lee *et al.* 2000). Bu oksit filmi termodinamik olarak çok kararlı olmasına rağmen, implant yüzeyini çevreleyen vücut sıvısı ile arasında reaksiyonlar, esas olarak malzemenin yüzey enerjisi, kompozisyonu, yapısı, pürüzlülüğü, topografisi ve çevresel sıvı koşulları (Xiaolong *et al.* 2001, Lee *et al.* 2000) gibi yüzey özellikleri tarafından belirlenir. Titanyum ve alaşımlarının biyo uyumluluklarını optimize etmek için son on yılda birçok çalışmalar yapılmıştır (Karlsson 2004, Ratner 2001).

Biyomalzeme olarak kullanılan titanyumun biyo uyumluluğunu arttırmaya yönelik ihtiyacı karşılamak üzere, Plazma sprej, Sol-jel, Anodik plazma kimyasal işlem ve Potansiyostatik anodik oksidasyon yöntemleri son yıllarda uygulanmaktadır (Neide *et al.* 2007). Anodik oksidasyon işlemi, oluşturulan elektrik alanla birlikte metal ve oksijen iyonlarının difüzyonu yöntemiyle yüzeyinin kaplanması istenilen metalin anot tarafına yerleştirilmesiyle yüzeyde oksit filminin olduğu elektroliz reaksiyonlarına denir (Sıcakyüz 2007, Albayrak 2008). Titanyumun anodik oksidasyon işlemiyle yüzeyde oluşturulan oksit filmi malzemenin aşınma direncini, korozyon direncini, yüzey pürüzlülüğünü ve biyouyumluluğu artırıcı bir rol oynamaktadır (Sıcakyüz 2007). Ti6Al4V alaşımının vücut sıvısı ile olan etkileşimleri çeşitli çalışmalarda gösterilmiş olup, genel olarak, Ti6Al4V alaşımının vücut sıvılarına karşı iyi bir performans gösterdiği görülmektedir. Özellikle, protein takviyesi yapılan vücut sıvılarında Ti ve alaşımları paslanmaz çeliğe göre daha iyi performans göstermiş (Reclaru and Meyer 1998) ve korozyon deneyleri sonucunda paslanmaz çeliğin daha zararlı metal iyonları vücut sıvısına yaydığı görülürken Ti6Al4V alaşımının korozyon performansında bir değişim olmamıştır (Arslan *et al.* 2008). Korozyon çifti çalışmalarında da Ti6Al4V alaşımı ile altın çifti en iyi performans göstererek implant malzemesi olarak kullanımı için

ideal aday olduğu ortaya çıkmıştır (Songür *et al.* 2009).

Bu çalışmada, H₂ spater ön işlemi yapıldıktan sonra Etilen Glikol, 0.15 M HF, 1M H₂SO₄ ve 1M H₃PO₄ çözeltileri içinde anodik oksidasyon işlemi yapılan titanyum alaşımının SBF çözelti içerisindeki elektrokimyasal yöntemle korozyon davranışları incelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Malzeme ve Anodik Oksidasyon İşlemi

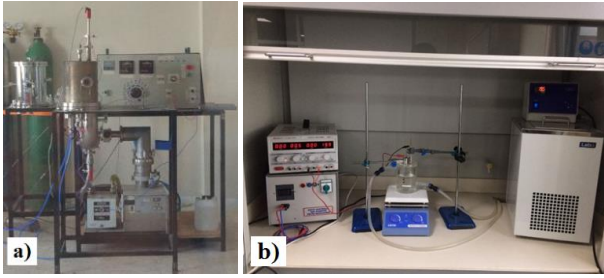
Bu çalışmada, kimyasal kompozisyonu Çizelge 1'de verilen Ti6Al4V (Grade2) kullanılmıştır. Yüzey işlemlerinden önce Ø10 mm çapında, 15 mm kalınlığında işlenen deney numuneleri 600, 800, 1000 ve 1200 mesh SiC zımparalar ile kaba parlatmaya tabi tutulmuş ve yüzey alkolle kurutulmuştur.

Çizelge 1. Ti6Al4V alaşımının (%) kimyasal bileşimleri

Taban Malzeme	%Ti	%Al	%V	%Fe	%Ni	%Si	%Mn
Ti6Al4V	89,5	6,2	4,2	0,14	0,04	0,02	0,01

Metalografik olarak hazırlanan numuneler ön işlem uygulamak için alkol ile yıkanıp kurutma işlemine tabi tutulur ve ön işleme hazır hale getirildi. Ön işleminde Ti6Al4V numuneler plazma cihazının vakum haznesinin içerisine yerleştirilerek hazne yaklaşık 2.10⁻² mbar vakumda gerçekleştirildi. H₂ plazma ön işlemi yaklaşık 200 °C'de 30 dakika süresince ve 5 mbar işlem basıncında gerçekleştirilmiştir (Şekil 1a). Anodizasyon işlemi Şekil 1b'de şematik olarak gösterilen, laboratuvar şartlarında üretilen anodizasyon hücresinde gerçekleştirilmiştir. Anodizasyon sistemi; soğutma banyosu ve soğutma banyosuna plastik borularla bağlanmış, içinde soğutma suyunun dolaştığı 1000 ml'lik bir cam beher kullanılmaktadır. Mervesan tarafından üretilmiş 305DII serisi 0-30V/0-5A doğru akım güç kaynağı ve manyetik karıştırıcıdan meydana gelmektedir. Anodik oksidasyon işlemi için elektrolit olarak 0,15 M HF, % 0.3 NH₄F+%2 H₂O içeren EG, 1M H₂SO₄ ve 1M H₃PO₄ çözeltileri kullanılmış ve işlemler 2 farklı voltaj seviyesi (20 V ve

120 V) ve 60 dakika oksidasyon süresinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. a) H₂ plazma ön işleminin gerçekleştirildiği deney düzeneği, b) Anodik oksidasyon prosesi.

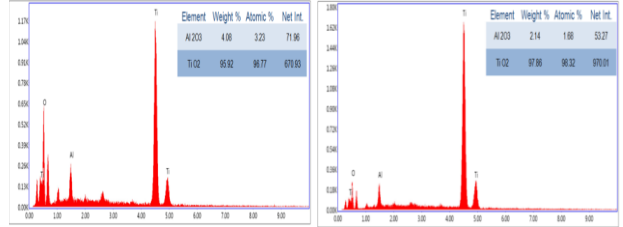
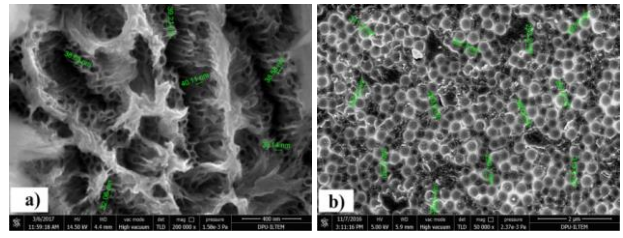
2.2 Elektrokimyasal Korozyon Testleri

0,15 M Hidroflorik asit, %0.3 NH₄F+%2H₂O içeren Etilen Glikol, 1M H₂SO₄ ve 1M H₃PO₄ çözeltilerinde 2 farklı voltaj seviyesi (20 V ve 120 V) ve 60 dakika anodik oksidasyon işlemi yapılmış olan titanyum alaşımlarının Elektrokimyasal korozyon deneyleri SBF, elektrokimyasal korozyon deneyleri Gamry referance 600 potansiyostat/galvanostat ZRA ve echem analyst soft programı ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal korozyon deneylerine başlamadan önce 35 °C'de 15 dk Aseton, 15 dk Etanol ve 15 dk çift distile edilmiş su ile ultrasonik olarak temizlenerek 40 °C'de Etüv de bekletilerek kurutulmuştur. Elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinden, korozyon hızı, polarizasyon direnci (Rp), korozyon akımı (I_{cor}), korozyon hızı değerleri tespit edilmiştir. Daha sonra korozyon akımının yüzey alanına bölünerek korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) bulunmuştur.

3. DENEYSEL SONUÇLAR

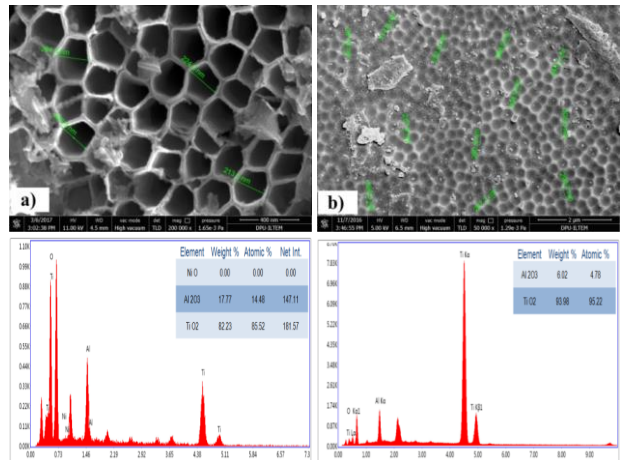
3.1. Kaplama Tabakası ve Mikroyapı

Biyolojik sıvı veya doku ile sağlıklı bir bağ için TiO₂ nanotüpleri kullanılmaktadır. Çalışmada titanyum alaşımının yüzeyine 4 farklı çözeltide anodik işlem ile TiO₂ nanotüpleri oluşturulmaya çalışılmıştır. Aşağıdaki Şekil 2 ve Şekil 3 de H₂ spater ön işlemi yapılmış ve ön işlemsiz numunelerin Etilen glikol çözeltisinde 20 V ve 120 V da yapılan anodizasyon işlemi sonucunda oluşan TiO₂ nanotüpler görülmektedir.



Şekil 2. a) H₂ spater ön işlemi uygulanan, b) Ön işlemsiz numunelerin 20V-60 dk Etilen Glikol çözeltisinde Anodizasyon işlemi sonrası SEM ve EDX analizleri.

H₂ ön işlemlili numunenin oluşan nanotüp çapları ortalama 35.78 nm iken işlemsiz numunenin ise 296.37 nm'dir. Normal numuneye uygulanan anodik oksidasyon sonucunda nanotüpleri büyük ve hafif düzenli iken H₂ ön işleminin uygulandığı numunede nanotüp çapları küçülürken şekilleri de bozulmuştur.

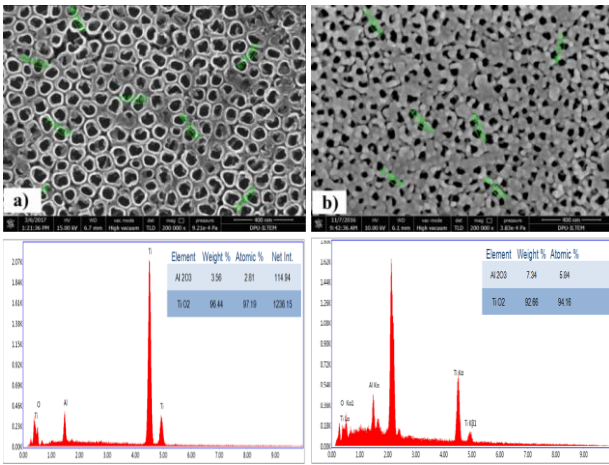


Şekil 3. a) H₂ spater ön işlemi uygulanan, b) Ön işlemsiz numunelerin 120 V 60 dk Etilen Glikol çözeltisinde anodizasyon işlemi sonrası SEM ve EDX analizleri.

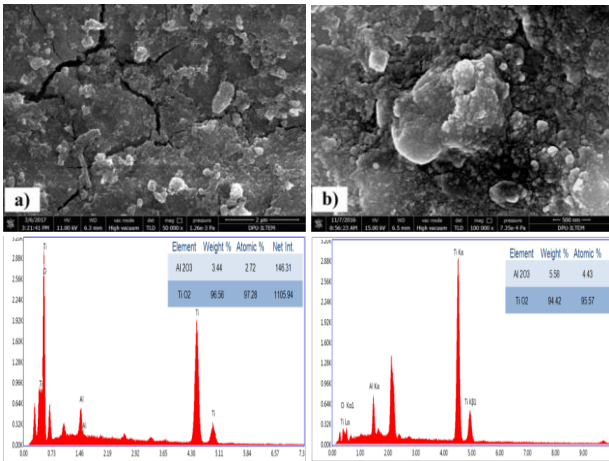
Voltaj 120 V artırıldığında ise, H₂ spater ön işlemlili numunelerde oluşan nanotüp çapları ortalama 217.6nm iken işlemsiz numunenin ise 240.22 nm'dur. 120 V da H₂ Ön işleminde nanotüp çapları ön işlemsizlere göre daha küçük ve daha düzenli bir görünümündedir. 20 V dan 120 V artması sonucunda H₂ spater ön işlemlili numunelerde oluşan TiO₂ nanotüplerin çapında önemli bir artış olurken, ön

işlemsizlerde önemli bir değişme olmamıştır (Demirel 2008, Giorgi *et al.* 2016).

Aşağıdaki Şekil 4 ve Şekil 5 de H₂ spater ön işlemleri yapılmış ve ön işlemsiz numunelerin Hidroflorik Asit çözeltisinde 20 V elde edilen TiO₂ nanotüpleri ve 120 V ise da yapılan anodizasyon işlemi sonucunda oluşan TiO₂ tabaka görülmektedir. Literatüre bakıldığında HF çözeltisinde düşük voltajlarda nanotüpler oluşmaktadır. Voltaj arttıkça nanotüpler bozulmakta ve oksit tabakasına dönüşmektedir (Kılınç *et al.* 2011, Özcan *et al.* 2017).



Şekil 4. a) H₂ spater ön işlemi uygulanan, b) Ön işlemsiz numunelerin 20 V 60 dk 0.15 M Hidroflorik Asit çözeltisinde anodizasyon işlemi sonrası SEM ve EDX analizleri.



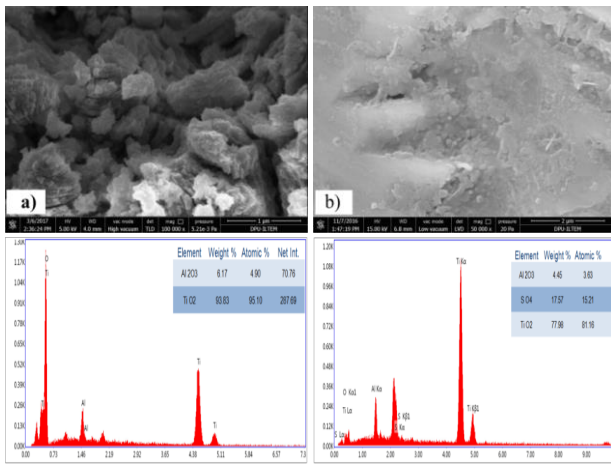
Şekil 5. a) H₂ spater ön işlemi uygulanan, b) Ön işlemsiz numunelerin 120 V 60 dk 0.15 M Hidroflorik Asit çözeltisinde anodizasyon işlemi sonrası SEM ve EDX analizleri.

H₂ ön işlemlenmiş numunenin oluşan nanotüp çapları ortalama 79.63 nm iken işlemsiz numunenin ise

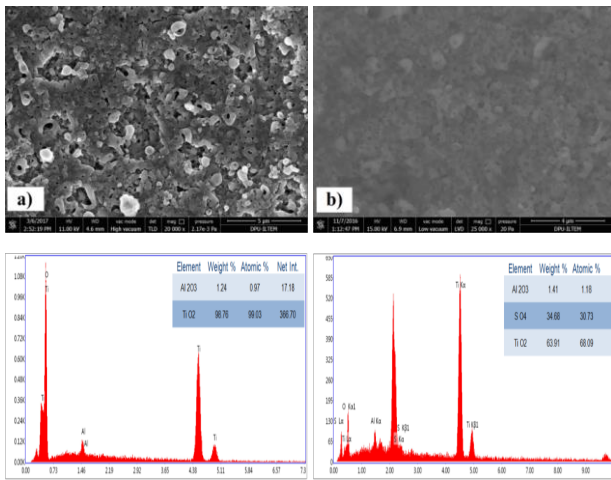
44.97 nm'dir. İşlemsiz numuneye uygulanan anodik oksidasyonun bozulmaya başladığını ve TiO₂ nanotüplerin çaplarının ön işleme göre düşük olduğu gözlemlenmektedir. H₂ ön işlemi ile nanotüpler daha düzgün dağılımlı ve nanotüp çaplarının büyümesini sağlamıştır. Ancak voltajın artmasıyla nanotüp oluşumları bozulmuştur. Hidroflorik çözelti içerisinde 120 V da TiO₂ nanotüp yerine TiO₂ birikmesi olmuştur.

Şekil 6 ve Şekil 7 de H₂ spater ön işlemi yapılmış ve ön işlemsiz numunelerin H₂SO₄ çözeltisinde 20 V ve 120 V da yapılan anodizasyon işlemi sonucunda TiO₂ bir tabaka şeklinde bir oksit tabakası elde edilmiştir. Bu oksit tabakası H₂ spater ön işlemi ile daha fazla olduğu SEM-EDX analizleri ile tespit edilmiştir. Aynı sonuçlar H₃PO₄ çözeltisinde yapılan anodizasyon işlemlerinde de elde edilmiştir (Şekil 8, Şekil 9). Şekil 7 incelendiğinde 120 V da nanotüplerin oluşmaya başladığı görülmektedir. Literatür incelemesinde H₂SO₄ çözeltisinde yüksek voltajlarda üzerinde nanotüplerin oluştuğu söylenmektedir (Yang *et al.* 2004).

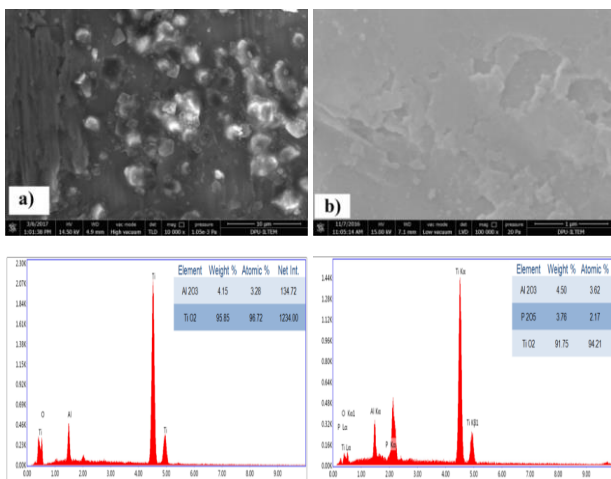
Salantiuet. al. 0,25 M H₂SO₄ çözeltisinde yaptıkları çalışmada TiO₂ nanotüp elde edememişlerdir. Yüzeyde oluşan TiO₂ tabaka şeklin de biriktiğini elde etmişlerdir. Hem H₂SO₄ hem de H₃PO₄ çözeltilerinde nanotüp oluşumu gerçekleşmemektedir. Sadece Oksit tabakası oluşmaktadır. Bu oksit tabakasının kalınlığı artan voltaja göre farklılık göstermektedir (Simka *et al.* 2011, Sowa *et al.* 2014). Manjaiah ve Laubscher (2017) yaptıkları çalışmada farklı voltajlarda H₂SO₄ çözeltisi içerisinde anodizasyon işlemi gerçekleştirmişlerdir. Artan voltaj ile gözeneklerin arttığını tespit etmişlerdir. Ancak TiO₂ Nanotüp yerine bir oksit tabaka elde etmişlerdir (Manjaiah and Laubscher 2017).



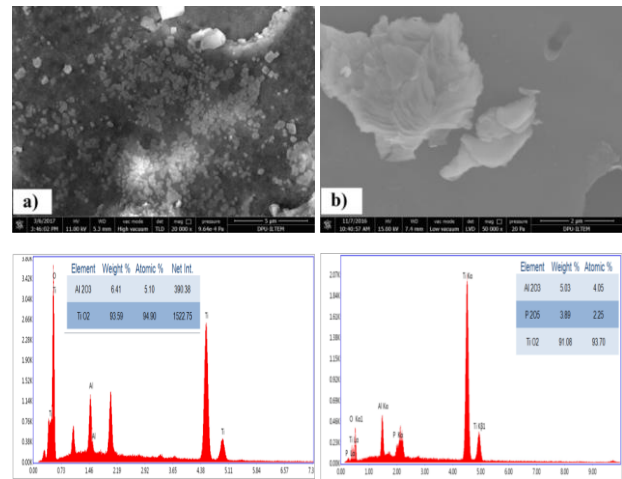
Şekil 6. a) H₂ spater ön işlemi uygulanan, b) Ön işlemsiz numunelerin 20 V 60 dk 1M H₂SO₄ çözeltisinde anodizasyon işlemi sonrası SEM ve EDX analizleri.



Şekil 7. a) H₂ spater ön işlemi uygulanan, b) Ön işlemsiz numunelerin 120 V 60 dk 1M H₂SO₄ çözeltisinde anodizasyon işlemi sonrası SEM ve EDX analizleri.



Şekil 8. a) H₂ spater ön işlemi uygulanan, b) Ön işlemsiz numunelerin 20 V 60 dk 1M H₃PO₄ çözeltisinde Anodizasyon işlemi sonrası SEM ve EDX analizleri.



Şekil 9. a) H₂ spater ön işlemi uygulanan, b) Ön işlemsiz numunelerin 120 V 60 dk 1M H₃PO₄ çözeltisinde anodizasyon işlemi sonrası SEM ve EDX analizleri.

3.2. Elektrokimyasal Korozyon Testleri

3.2.1 Tafel ve Linear Polarizasyon Deney Sonuçları

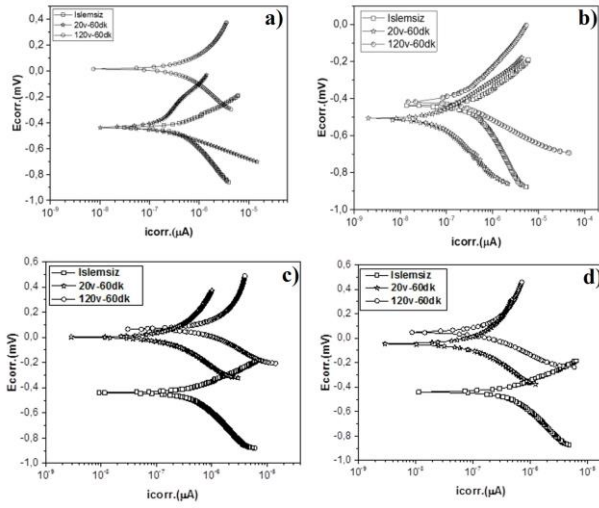
3.2.1.1 Ön İşlemsiz Numuneler

Ön işlemsiz anodizasyon yapılmış Ti6Al4V alaşımının SBF ortamında 1 saat ve bekletme süreleri sonucunda Tafel ve linear polarizasyon yöntemi ile elde edilen korozyon parametreleri Çizelge 2'da verilmiştir.

Çizelge 2. Ön işlemsiz Anodizasyon yapılmış Ti6Al4V alaşımının SBF ortamında elde edilen korozyon karakteristikleri.

Korozyon Yapıldığı Çözelti	Anodik Oksidasyon Yapıldığı Çözelti	Deney Metodu	icorr. (µA/cm ²)	Korozyon Hızı x10 ⁻³ (mpy)	Rp (kΩ)	
		İşlemsiz	1,460	407,5	105,7	
		Etilen	20 V-60dk	0,165	46,04	205,8
		Glikol	120 V-60dk	0,921	256,1	118,7
		0.15M	20 V-60dk	0,191	53,02	577,4
SBF	Hidroflorik Asit	120 V-60dk	0,204	56,62	126,1	
		20 V-60dk	0,327	90,86	340,5	
	1M H ₂ SO ₄	120 V-60dk	3,660	1018	59,71	
		20 V-60dk	0,164	45,52	596,6	
1M H ₃ PO ₄	120 V-60dk	0,277	77,02	328,8		

Ön işlemsiz anodizasyon yapılmış Ti6Al4V alaşımının SBF ortamında 1 saat bekletme süreleri sonucunda Tafel polarizasyon yöntemi ile elde edilen Tafel eğrileri Şekil 10'de verilmektedir.



Şekil 10. a) Etilen Glikol, b) 0.15 M Hidroflorik, c) 1M H₂SO₄ d) 1M H₃PO₄ çözeltilerinde anodizasyon yapılmış Ti6Al4V alaşımının SBF ortamında 1 saat bekletilmiş numunelerin Tafel eğrileri.

Bütün çözeltilerde için de korozyon direnci bütün anodizasyon şartlarında işlemsiz numuneye göre iyileşmiştir. Sadece H₂SO₄ çözeltisinde 120 V da yapılan anodik oksidasyonda korozyon direnci kötü çıkmıştır. Korozyon dirençleri doğrudan oksit tabakasının yapısı ile ilişkilidir. Etilen Glikol çözeltisi ve 0.15M Hidroflorik asit çözeltilerin de 20 V potansiyele kadar anodize edilmiş numuneler daha soy duruma doğru yaklaşırken, 120 V potansiyelde anodize edilmiş numuneler de yüzeyinde oluşan gözenekli tabakadan dolayı korozyon direnci daha kötüdür. Çünkü potansiyel artışı ile beraber yüzeyde gözenek miktarı artmaktadır (Albayrak 2008).

Her bir numunenin i_{corr} ve R_p değerleri, sırasıyla, 0.165 ila 3.660 $\mu A / cm^2$ ve 59.71-596.6 $k\Omega$ arasında değişmektedir. Genel olarak, bütün çözeltilerde de işlemsiz numuneye göre, iyi bir korozyon direnci göstermiştir. En yüksek korozyon dirençleri Etilen Glikol ve H₃PO₄ çözeltisinde 20 V da yapılan anodizasyon işleminde elde edilmiştir. Ayrıca bütün çözeltilerde de anodizasyon voltajı arttıkça (20 V'dan 120 V'a) korozyon direnci düşmektedir. Anodizasyon yapılmış numuneler arasında en yüksek i_{corr} değeri 3.660 $\mu A/cm^2$ değeri ve en yüksek korozyon hızı 1018×10^{-3} mpy ile H₂SO₄ çözeltisinde 120 V da anodizasyon işleminde elde edilmiştir. En düşük korozyon hızı 45.52×10^{-3} mpy değeri ile H₃PO₄ çözeltisinde 20 V da yapılan anodizasyon numunesinde elde edilmiştir. Bu sonuçlar

hem korozyon akım yoğunluğu değeri (i_{corr}), hem de korozyon direnci (R_p) ile uyumludur.

3.2.1.2 H₂ Ön İşlem Yapılmış Numuneler

H₂ Ön işlem yapıldıktan sonra anodizasyon yapılmış Ti6Al4V alaşımının SBF ortamında 1 saat ve bekletme süreleri sonucunda Tafel ve lineer polarizasyon yöntemi ile elde edilen korozyon karakteristikleri Çizelge 3'da verilmiştir.

Çizelge 3. H₂ ön işlem yapıldıktan sonra anodizasyon yapılmış Ti6Al4V alaşımının SBF ortamında elde edilen korozyon karakteristikleri.

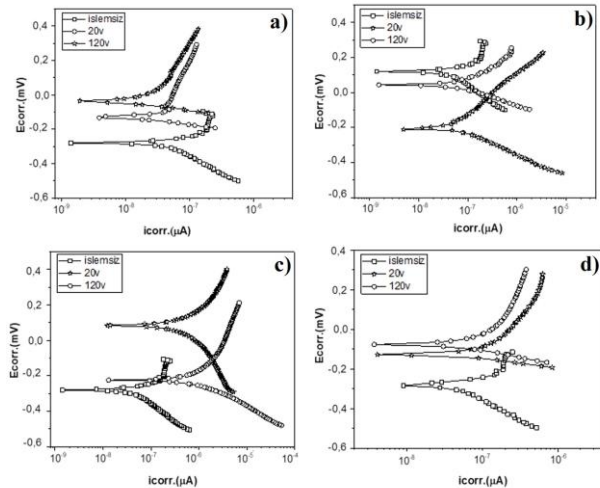
Korozyon Yapıldığı Çözelti	Anodik Oksidasyon Yapıldığı Çözelti	Deney Metodu	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Korozyon Hızı $\times 10^{-3}$ (mpy)	R_p ($k\Omega$)
SBF	İşlemsiz		1,460	407,5	105,7
	Sadece H ₂ Spater		0,146	40,55	499,7
	Etilen Glikol	20 V-60dk	0,052	14,53	818,1
		120 V-60dk	0,029	8,191	1318
	0.15 M Hidroflorik Asit	20 V-60dk	0,047	12,97	331,1
		120 V-60dk	0,090	25,07	362,9
	1M H ₂ SO ₄	20 V-60dk	0,220	61,33	145,0
		120 V-60dk	1,100	304,8	34,83
	1M H ₃ PO ₄	20 V-60dk	0,104	28,94	295,3
		120 V-60dk	0,124	34,57	375,8

Bütün çözeltilerde için de korozyon direnci bütün H₂spater ön işlem yapıldıktan sonra yapılan anodizasyon şartlarında, işlemsiz numuneye göre iyileşmiştir. Ancak sadece H₂ spater ön işlemine tabi tutulan numunenin korozyon direnci, spater ön işlem yapıldıktan sonra H₂SO₄ çözeltisinde anodizasyon işlemi uygulanan numunelerin korozyon direnci kötüdür. Bunun sebebi H₂SO₄ çözeltisinde meydana gelen oksit tabakasının daha kalın olmasından dolayı koruyucu özelliğini kaybederek korumadığından olabilir.

Etilen Glikol hariç bütün çözeltilerde 20 V potansiyele kadar anodize edilmiş numuneler daha soy duruma doğru yaklaşırken, 120 V potansiyelde anodize edilmiş numuneler de yüzeyinde oluşan gözenekli tabakadan dolayı korozyon direnci daha

kötü olduğu hem akım yoğunluğu ile hem de korozyon direnciyle orantılı olduğu Çizelge 3 de görülmektedir. Bunun sebebi potansiyel artışı ile beraber yüzeyde gözenek miktarının artması ve koruyucu olan oksit tabakasının koruyucu özelliğini kaybetmesine bağlanabilir (Albayrak 2008).

H₂ Ön işlem yapıldıktan sonra anodizasyon yapılmış Ti6Al4V alaşımının SBF ortamında 1 saat bekletme süreleri sonucunda Tafel polarizasyon yöntemi ile elde edilen Tafel eğrileri Şekil 11'de verilmektedir. i_{corr} ve R_p değerleri, sırasıyla, 0.029 ila 1.100 $\mu A / cm^2$ ve 34.83-1318 $k\Omega$ arasında değişmektedir. Hiçbir işlem yapılmamış Ti6Al4V alaşımının korozyon direncinden, H₂ spater ön işlemi yapıldıktan sonra anodizasyon işlemi uygulanan numunelerin korozyon dirençleri daha iyidir. Ayrıca sadece H₂ spater ön işlemi ile bile korozyon hızı azalmıştır. Sadece H₂ spater ön işlemi yapıldıktan sonra anodizasyon yapılmış numuneler arasında H₂SO₄ çözeltisindeki numunelerin korozyon dirençleri sadece H₂ spater ön işlemi uygulanan numunelerin korozyon dirençlerinden kötüdür. En yüksek korozyon dirençleri H₂spater ön işleminden sonra Etilen Glikol çözeltisinde 120 V da yapılan anodizasyon işleminde elde edilmiştir. Ayrıca Etilen Glikol çözeltisi hariç bütün çözeltilerde de anodizasyon voltajı arttıkça (20 V'dan 120 V'a) korozyon direnci düşmektedir.



Şekil 11. H₂ ön işlem yapıldıktan sonra a) Etilen Glikol, b) 0.15 M Hidroflorik, c) 1M H₂SO₄ d) 1M H₃PO₄ çözeltilerinde anodizasyon yapılmış Ti6Al4V alaşımının SBF ortamında 1 saat bekletilmiş numunelerin Tafel eğrileri.

H₂ spater ön işleminden sonra anodizasyon yapılmış numuneler arasında en yüksek i_{corr} değeri 1.100 $\mu A/cm^2$ değeri ve en yüksek korozyon hızı $304.8 \times 10^{-3} mpy$ ile H₂SO₄ çözeltisinde 120 V da anodizasyon işleminde elde edilmiştir. En düşük korozyon hızı $8.191 \times 10^{-3} mpy$ değeri ile Etilen Glikol çözeltisinde 120 V da yapılan anodizasyon numunesinde elde edilmiştir. Bu sonuçlar hem korozyon akım yoğunluğu değeri (i_{corr}), hem de korozyon direnci (R_p) ile uyumludur.

4. SONUÇLAR

Biyolojik ortamlarda kullanılan titanyum implantlarının başarısı büyük oranda yüzey özelliklerine bağlıdır. Vücuda yerleştirilen bir malzeme, vücut sıvıları ve diğer organlar ile çeşitli etkileşimlere maruz kalmaktadır. Vücuda yerleştirilen implant sonrasında hem implant hem de vücut etkileşmektedir. Titanyum implantların yüzey özelliklerinin değiştirilmesi ve geliştirilmesi gereksinimi bu nedenle ortaya çıkmaktadır. Günümüzde yüzey özelliklerini değiştirmek için yaygın olarak anodik oksidasyon yöntemi kullanılmaktadır.

Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde Etilen Glikol ve Hidroflorik asit çözeltilerinde yapılan anodik oksidasyon işlemi ile 20 V ve 120 V voltajlarda TiO₂ nanotüpleri oluşturulurken, H₂SO₄ ve H₃PO₄ çözeltilerinde TiO₂ nanotüp yerine oksit tabakası elde edilmiştir.

Anodizasyon voltajının artışı ile Etilen glikol çözeltisinde nano tüplerin çapları artmıştır. Fakat 0.15 M Hidroflorik asit içerisinde ise voltajın artmasıyla nanotüpler bozulmuştur.

Anodizasyon voltajının artmasıyla Nano tüp morfolojisi bozulmaktadır. Çalışma kapsamında 4 farklı çözeltide H₂ plazma ön işleminin anodik oksidasyon uygulamasında çözeltilere göre farklılık gösterdiği tespit edilmiştir.

Hidroflorik asit çözeltisinde nanotüp çap büyüklüğü ve nanotüplerin düzenli dağılımı açısından olumlu yönde etkisi olurken başka çözeltilerde ise nanotüp çapı küçülmesi gibi olumsuz sonuçlar elde edilmiştir.

Genel olarak, bütün çözeltide de işlemsiz numuneye göre, iyi bir korozyon direnci göstermiştir. En yüksek korozyon dirençleri Etilen Glikol ve H₃PO₄ çözeltisinde 20 V da yapılan anodizasyon işleminde elde edilmiştir. Ayrıca bütün çözeltide de anodizasyon voltajı arttıkça (20 V'dan 120 V'a) korozyon direnci düşmektedir.

H₂spater ön işleminden sonra anodizasyon yapılmış numuneler arasında en yüksek i_{corr} değeri 1.100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ değeri ve en yüksek korozyon hızı 304.8×10^{-3} mpy ile H₂SO₄ çözeltisinde 120 V da anodizasyon işleminde elde edilmiştir. En düşük korozyon hızı 8.191×10^{-3} mpy değeri ile Etilen Glikol çözeltisinde 120 V da yapılan anodizasyon numunesinde elde edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma için 16.TEKNOLOJİ.ALT.Y.02 nolu projeyi destekleyen Afyon Kocatepe Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna teşekkür ederiz.

5. KAYNAKLAR

Albayrak, Ç., 2008. CP-Titanyumun Anodizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Erzurum, 91.

Arslan, H., Çelikkan, H., Örnek, N., Ozan, O., Ersoy, A.E., Aksu, M.L., 2008. Galvanic corrosion of titanium-based dental implant materials, *Journal of Applied Electrochemistry*, **38**, 6, 853–859

Demirel, A., 2008. Gözenekli Titanyum Oksitür yapının Anodik Oksidasyon Yolu ile Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul, 78.

Giorgi, L., Salernitano, E., Makris, T.H., Giorgi, R., Leoni, E., Grilli, M.L., Lisi, N., 2016. Titania nanotubes self-assembled by electrochemical anodization: Semiconducting and electrochemical properties, *Thin Solid Films* **601**, 28–34.

Karlsson, M., 2004. Nano-porous alumina, a potential bone implant coating, *BMC, Husargatan 3, Uppsala*, B-42.

Kılınç, N., Şennik, E., Öztürk, Z.Z., 2011. Fabrication of TiO₂ nanotubes by anodization of Ti thin films for VOC sensing, *Thin Solid Films*, **520**, 953–958.

Lee, T.M, Chang, E., Yang, C.Y., 2000. A comparison of the surface characteristic and ion release of Ti6Al4V and heat-treated Ti6Al4V, *J. Biomed. Mater. Res.*, **50**, 499–511.

Manjaiah, M., Laubscher, R.F., 2017. Effect of anodizing on surface integrity of Grade 4 titanium for biomedical applications, *Surface&Coatings Technology*, **310**, 263–272

Neide, K., Kuromoto, Renata A. Simão, Gloria A. Soar, 2007. Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages *Materials Characterization*, **58**, 2, 114-12.

Özcan, L., Yalçın, P., Alagöz, O., Yurdakal, S., 2017. Selective photoelectrocatalytic oxidation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde in water by using Pt loaded nanotube structure of TiO₂ on Ti photoanodes, *Catalysis Today*, **281**, 205–213.

Ratner, B.D., 2001. A Perspective on Titanium Biocompatibility, in: Brunette, D.M., Tengvall, P., Texor, M., Thmsen, P., (Eds.), *Titanium in Medicine*, Springer, Berlin, p. 2.

Reclaru, L., Meyer, J.M., 1994. Study of Corrosion between a Titanium Implant and Dental Alloys, *Journal of Dentistry*, **22**, 3, 159-168

Sıcakyüz, Ö., 2007. Titanyum ve Titanyum alaşımlarının Anodik Oksidasyon Davranışı ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul, 76.

Simka, W., Sadkowski, A., Warczak, M., Iwaniak, A., Dercz, G., Michalska, J., Maciej, A., 2011. Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation, *Electrochimica Acta*, **56**, 8962– 8968.

Songür, M., Çelikkan, H., Gökmeşe, F., Şimşek S.A., Altun, N.Ş., Aksu, M.L. 2009, *Journal of Applied Electrochemistry*, **39**, 1259–1265

Sowa, M., Greń, K., Kukharenko, A.I., Korotin, D.M., Michalska, J., Warszyńska, L.S., Mosiałek, M., Żak, J., Pamuła, E., Kurmaev, E.Z., Cholakh, S.O., Simka, W., 2014. Influence of electropolishing and anodic oxidation on morphology, chemical composition and corrosion resistance of niobium, *Materials Science and Engineering*, **42**, 529–537.

Xiaolong, Z., Kyo-Han, K., Yongsoo, J., 2011. Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial, *Biomaterials*, **22**, 2199-2206

Yang, B., Uchida, M., Kim, H., Zhang, X., Kokubo, T., 2004. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment, *Biomaterials* **25**, 1003–1010.