



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

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

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



AZ91 Mg alaşımı üzerine sol-jel yöntemi ile yapılan Ta₂O₅ kaplamalarda daldırma sayısının kaplamaların morfolojisine etkisi

Effect of dipping number on morphology of Ta₂O₅ coatings made by sol-gel method on AZ91 Mg alloy

Yazar(lar) (Author(s)): Canser GÜL¹, Sevda ALBAYRAK², Hanifi ÇİNİCİ³

ORCID¹: 0000-0002-1339-936X

ORCID²: 0000-0002-1504-8061

ORCID³: 0000-0001-6983-0772

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz(To cite to this article): Gül C., Albayrak S ve Çinici H., “AZ91 Mg alaşımı üzerine sol-jel yöntemi ile yapılan Ta₂O₅ kaplamalarda daldırma sayısının kaplamaların morfolojisine etkisi”, *Politeknik Dergisi*, 24(2): 383-389, (2021).

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

DOI: 10.2339/politeknik.683006

AZ91 Mg Alaşımı Üzerine Sol-Jel Yöntemi ile Yapılan Ta₂O₅ Kaplamalarda Daldırma Sayısının Kaplamaların Morfolojisine Etkisi

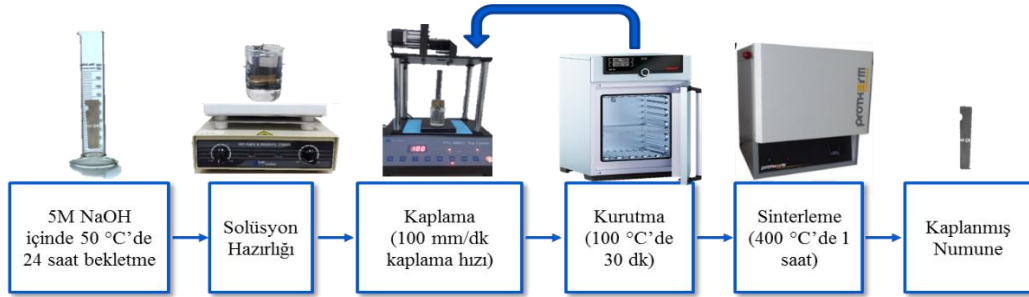
Effect of Dipping Number on Morphology of Ta₂O₅ Coatings Made by Sol-Gel Method on AZ91 Mg Alloy

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ AZ91 Mg alaşımının Ta₂O₅ ile kaplanması / Coating of AZ91 Mg alloy with Ta₂O₅.
- ❖ Daldırma sayısının kaplamaların morfolojisine etkisinin incelenmesi / Investigation of the effect of Dipping number on the morphology of coatings.

Grafik Özet (Graphical Abstract)

AZ91 Mg alaşımı numuneler sol-jel ve daldırmalı kaplama yöntemi ile farklı daldırma sayılarında Ta₂O₅ kaplanmış ve kaplama morfolojileri incelenmiştir. / AZ91 Mg alloy samples were coated with Ta₂O₅ with different Dipping numbers by using sol-gel method and dip coating and their morphology was investigated.



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

Amaç (Aim)

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

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Ta₂O₅ çözeltileri farklı daldırma sayılarında AZ91 Mg alaşımı numunelerinin kaplama morfolojisinde oluşturduğu değişimler incelenmiştir. / The changes in the coating morphology were examined with different dipping numbers of Ta₂O₅.

Özgünlük (Originality)

AZ91 Mg alaşımı sol-jel yöntemi ile Ta₂O₅ kaplanmıştır. / AZ91 Mg alloy coated with Ta₂O₅ via sol-gel method.

Bulgular (Findings)

Daldırma sayısının artması ile kaplama adacıkları arasındaki mesafelerin kapandığı, morfolojide gözlemlenen çatlakların azaldığı gözlemlenmiştir. / With the increase of dipping numbers, the distances between the coating islets were closed, the cracks observed in morphology were decreased.

Sonuç (Conclusion)

Kaplamalarda çatlak olarak gözlemlenen kısımların ara bölgelerinde daldırma sayısının artması ile alt katmanlardaki kaplama tabakasının gözlemlendiği ve daldırma sayısının artmasıyla bu çatlak bölgelerin kapandığı tespit edilmiştir. / It has been determined that the coating layer in the lower layers is observed with the increase of Dipping number in the intermediate regions of the sections observed as cracks in the coatings, and these crack areas are closed with the increase of dipping number.

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.

AZ91 Mg Alaşımını Üzerine Sol-Jel Yöntemi ile Yapılan Ta₂O₅ Kaplamalarda Daldırma Sayısının Kaplamaların Morfolojisine Etkisi

Araştırma Makalesi / Research Article

Canser GÜL^{1*}, Sevda ALBAYRAK², Hanifi ÇİNİCİ²

¹Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Türkiye

²Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Gazi Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 01.02.2020 ; Kabul/Accepted : 05.04.2020)

ÖZ

Yapılan çalışma, sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen Ta₂O₅ kaplı AZ91 Magnezyum (Mg) alaşımlarının karakterizasyonuna yöneliktir. Mg alaşımları hafiflikleri ve insan kemiğinin mekanik özelliklerine yakın mekanik özellikleri nedeni ile ortopedik uygulamalarda kullanım açısından ciddi bir potansiyele sahiptir. Fakat korozyon dayanımları vücut içinde uzun süreli kullanımlar için yetersiz kalmaktadır. Tantal (Ta) ise yüzeyinde oluşan oksit tabakası sayesinde korozyon dayanımı çok yüksek olan ve vücut için toksik etki yaratmayan bir elementtir. Yapılan çalışmada toz metalurji yöntemi ile üretilen AZ91 Mg alaşımları üzerine sol-jel yöntemi ile farklı daldırma sayılarında Ta₂O₅ kaplanması ve daldırma sayılarındaki bu değişimin kaplamaların morfolojisine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Numuneler farklı daldırma sayılarında kaplandıktan sonra morfolojilerindeki değişim elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda sol-jel yönteminde karşılaşılan çatlaklı yapılarda, adacıklar arası mesafelerin kısaltıldığı gözlemlenmiştir. Artan daldırma sayısı ile ortalama 1, 3 ve 7 µm kalınlıklarda kaplama tabakasına sahip numuneler üretilmiş ve yüzeyde daha homojen bir kaplama yapısı oluşumu sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sol-Jel, Ta₂O₅, tantal, Mg alaşımı.

Effect of Dipping Number on Morphology of Ta₂O₅ Coatings Made by Sol-Gel Method on AZ91 Mg Alloy

ABSTRACT

The study involves the characterization of the Ta₂O₅ coated AZ91 Magnesium (Mg) alloys produced using the sol-gel method. Mg alloys have a serious potential for use in orthopedic applications due to their lightness and mechanical properties close to the mechanical properties of human bone. However, their corrosion resistance is insufficient for long-term use within the body. Tantalum (Ta), on the other hand, is an element with a high corrosion resistance and does not create a toxic effect on the body thanks to the oxide layer formed on its surface. In this study, it was aimed to cover Ta₂O₅ in different dipping numbers with the sol-gel method on AZ91 Mg alloys produced by powder metallurgy method and to investigate the effect of this change on the morphology of the coatings. After the samples were coated in different dipping numbers, the change in their morphology was examined using electron microscopy (SEM-EDS) and X-ray diffraction (XRD). As a result of the study, it was observed that the distance between the islets was shortened in the cracked structures encountered in the sol-gel method. With the increasing number of dipping, samples with an average coating thickness of 1, 3 and 7 µm were produced and a more homogeneous coating structure was created on the surface.

Keywords: Sol-Gel, Ta₂O₅, tantalum, Mg alloy.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Mg alaşımlarının düşük yoğunluk değerlerine sahip olmaları ve mekanik özelliklerinin kortikal kemiğin mekanik özelliklerine yakın olması nedeni ile vücut içinde ortopedik uygulamalarda kullanımda birçok avantaj sağlayacağı düşünülmektedir. Ağırlık ve yoğunluk değerlerinin düşük ve kemiğe yakın değerlerde olması biyomalzemeler için önemlidir [1, 2]. Günümüzde ortopedik uygulamalarda kullanılan paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları veya en çok kullanılan titanyum ve alaşımları, yüksek yoğunluk değerlerine sahip olup, vücut içinde kullanıldıklarında “gerilim bariyer etkisi”

olarak adlandırılan etkiye sebep olmaktadır. Bu etki, yoğunluğu yüksek olan implant malzemesinin kemik üzerine uyguladığı sürekli ve değişken gerilimler nedeni ile ortaya çıkmakta ve implant ile doku arasında oluşan yapıya ve hatta kemiğin kendisine zarar verebilmektedir. Bu durumda ise implantın ya ikincil bir operasyon ile vücuttan çıkarılması ya da değiştirilmesi gerekmektedir. Yani tedavi süreci uzamakta ve hasta konfor ve sağlığı bu durumdan kötü etkilenmektedir [3]. Mg alaşımları kemiğe yakın yoğunluk ve kırılma tokluğu değerlerine sahip olduğu için diğer yüksek yoğunluklu alaşımlar gibi negatif bir etki oluşturmaz. Ayrıca; biyoyoumluluğu yüksek, vücutta toksik etki yaratmayan, üretimi kolay ve maliyeti Ti alaşımlarına kıyasla oldukça düşük olan bir

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

biyomalzemedir [4]. Fakat tüm bu avantajlarının yanında bir dezavantaja da sahiptir. Mg ve alaşımları düşük korozyon dayanımları nedeni ile vücut sıvıları ile temas halinde iken uzun süre kararlılığını koruyamaz [5, 6]. Uzun süreli vücut içinde kalması hedeflenen bir durumda kullanılması gerektiğinde, yani örneğin bir implant uygulamasında kullanılacaksa, korozyon dayanımı artırılmalı ve biyouyumluluğa sahip başka bir malzeme ile geliştirilmelidir. Bu geliştirme işlemleri için literatürde takviyelendirme veya farklı yüzey işlemlerinin kullanımına yönelik çalışmalar mevcuttur [6-10].

Tantal, yüzeyinde oluşturduğu doğal oksit tabakası nedeni ile çok yüksek korozyon dayanımına sahiptir [11-13]. Aşınma dayanımı iyi, optik görüntüleme özelliklerini iyileştirme potansiyeline sahip, biyo inert yapıda bir biyouyumluluk sergileyen ve insan vücudunda toksik etki yaratmayan bir elementtir [11, 14-16]. Tantal elementi, farklı alaşımlara eklenerek veya çeşitli yöntemler kullanılarak biyomalzeme uygulamalarında kullanılmak üzere malzemeler üzerine kaplanabilir [17, 18]. Ti ve alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanıldığında sağladığı birçok özellik mevcuttur [19]. Ta elementinin de etkisi ile bu uygulamalarda kullanılmak üzere daha üstün özellikler elde edilebilir [17]. Yu ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada Ti, Nb, Ta, Zr ve Fe elementlerini içeren bir alaşım üretmiş ve biyomalzeme uygulamalarında kullanılabilirliğini incelemiştir. Günümüzde çok yaygın olarak kullanılan Ti6Al4V alaşımından daha yüksek potansiyele sahip bir alaşım olduğunu vurgulamışlardır [17]. Chang ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada saf Ti plakalar üzerine manyetik sıçratma yöntemi kullanarak Ta ve Ta₂O₅ kaplamalar yapmış ve bu kaplanmamış ve kaplanmış numunelerin antibakteriyel özelliklerini incelemiştir. Çalışmanın sonucunda amorf formda Ta₂O₅ kaplanmış numunenin en yüksek antibakteriyel performansı gösterdiğini tespit etmişlerdir [11]. Zhou ve ark. (2013) ise yaptıkları çalışmada NiTi şekil hafızalı alaşımlar üzerine biyomedikal uygulamalarda kullanılmak üzere Ta kaplamalar yapmışlardır. Ni iyonlarının vücut ortamında çözünmesi ve çeşitli hastalıklara sebep olduğu bilinmektedir. Bunu engellemek amacı ile yapılan kaplamalar Hank's çözeltisi içinde elektrokimyasal potansiyodinamik korozyon testleri yapılmış ve Ni iyon salınımının bu şekilde azaltılabileceğini vurgulamıştır [12].

Biyomalzeme olarak günümüzde yaygın olarak kullanılan bu malzemeler üzerine farklı amaçlar ile Ta ve Ta₂O₅ kaplama çalışmaları sürdürülmektedir. Fakat Mg ve alaşımları üzerine Ta ve Ta₂O₅ kaplama çalışmaları çok sınırlıdır. Yapılan çalışmada sol-jel yöntemi kullanılarak AZ91 Mg alaşımı üzerine 1, 3 ve 5 daldırma sayılarında Ta₂O₅ kaplamalar yapılmıştır. Yapılan bu kaplamalarda artan daldırma sayısının kaplama morfolojisine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Kaplanmamış ve kaplanmış numuneler taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak analiz edilmiş ve kaplama kalınlıkları ve

tabaka morfolojilerinde oluşan farklılıklar değerlendirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

Altlık malzeme olarak, kimyasal bileşimi Çizelge 1.'de verilen AZ91 Mg alaşımı numuneler kullanılmıştır. Bu numuneler 325 °C sıcaklıkta AZ91 alaşım tozlarının sıcak preslenmesi ile elde edilmiş, hassas kesme cihazı kullanılarak 6 x 10 x 2 mm³ boyutlarında kesilmiş ve yüzeyleri mekanik olarak zımparalanmıştır. Zımparalama işlemi sırasıyla 400, 600 ve 800 grid SiC aşındırıcı içeren zımparalar kullanılarak yapılmıştır. Yüzey hazırlıkları tamamlanan numuneler ultrasonik temizleyici kullanılarak aseton ve etanol içinde 20'şer dakika temizlenmiş ve kalıntı parçacıklardan arındırılmıştır.

Çizelge 1. AZ91 Mg alaşımının kimyasal kompozisyonu (Chemical composition of AZ91 Mg alloy)

Element	Al	Zn	Ni	Cu	Fe	Mg
Ağırlıkça %	8,77	0,74	<0,01	<0,01	<0,02	Kalan

Sol-jel prosesinde Ta kaynağı olarak Tantal (V) etoksit (Ta(OC₂H₅)₅) kullanılmıştır. Çözücü olarak etanol, katalizör olarak ise HCl kullanılmıştır. Başlatıcı, çözücü içine ilave edilmiş ve yarım saat karıştırıldıktan sonra asit katalizör damla damla ilave edilmiştir. Katalizör ilavesinden sonra çözelti, 8 saat süre ile yavaş bir hızda manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonucunda açık sarı berrak renkli kaplama solüsyonu elde edilmiştir.

PTL-MM01 daldırma cihazı kullanılarak, altlık numuneler dikey bir şekilde hazırlanan solüsyonlar içine 100 mm/dk daldırma hızı ile daldırılmış, 60 s çözelti içerisinde bekletilmiş ve aynı hızda geri çekilmiştir. Fazla solüsyonun süzülmesi için bir süre bağlandıkları yerden çıkartılmayıp aynı pozisyonda tutulan numuneler sonrasında kurutma işlemi için çıkartılıp yatay bir şekilde numune kurutma tepsiye içerisine yerleştirilmiştir.

Numunelerin kurutma işlemleri ısıtma hızı 3 °C/dk olacak şekilde 100 °C ye yavaş ısıtılan hassas sıcaklık kontrollü etüv içinde gerçekleştirilmiştir. Numunelere uygulanan kurutma işlemi sonrasında 1, 3 ve 5 daldırma sayısı ile olacak şekilde farklı daldırma sayılarında kaplama uygulanmıştır. Sonrasında ısıtma hızı 1 °C/dk olan Protherm marka fırın içinde 400 °C ye ısıtılmış, burada 1 saat sinterlenmiş ve fırın içinde soğumaya bırakılmıştır.

Kaplanmamış ve kaplanmış AZ91 numunelerin yüzey morfolojileri Jeol JEM 6060 LV taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. Bu cihaza ait enerji dağılımı spektrometresi (EDS) ünitesi ile numunelerin yüzeyindeki kaplamaların kimyasal değişimlerini görebilmek için noktasal ve bölgesel EDS analizleri yapılmıştır. Yüzey görüntüleri alınırken 5 kV hızlandırma gerilimleri kullanılmıştır. EDS alınırken ise

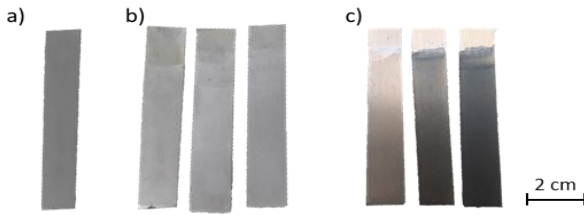
25 kV kullanılmıştır. Kaplama kalınlıkları Hitachi TM4000 SEM ile kırılan numunelerin kesitinden ölçülmüştür.

Kaplanmış numunelerin X-ışını analizleri Bruker D8 Advance marka X-ışını Difraktometresi (XRD) ile yapılmıştır. Saniyede 0,03° tarama hızında CuK α ($\lambda=1,5418$ Å) ışını, 30 mA akım ve 40 V voltaj kullanılmıştır. Taramalar 20-90° aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır.

Yüzey pürüzlülük ölçümlerinde ise Mitutoyo SJ-301 markalı pürüzlülük ölçüm cihazı kullanılmıştır.

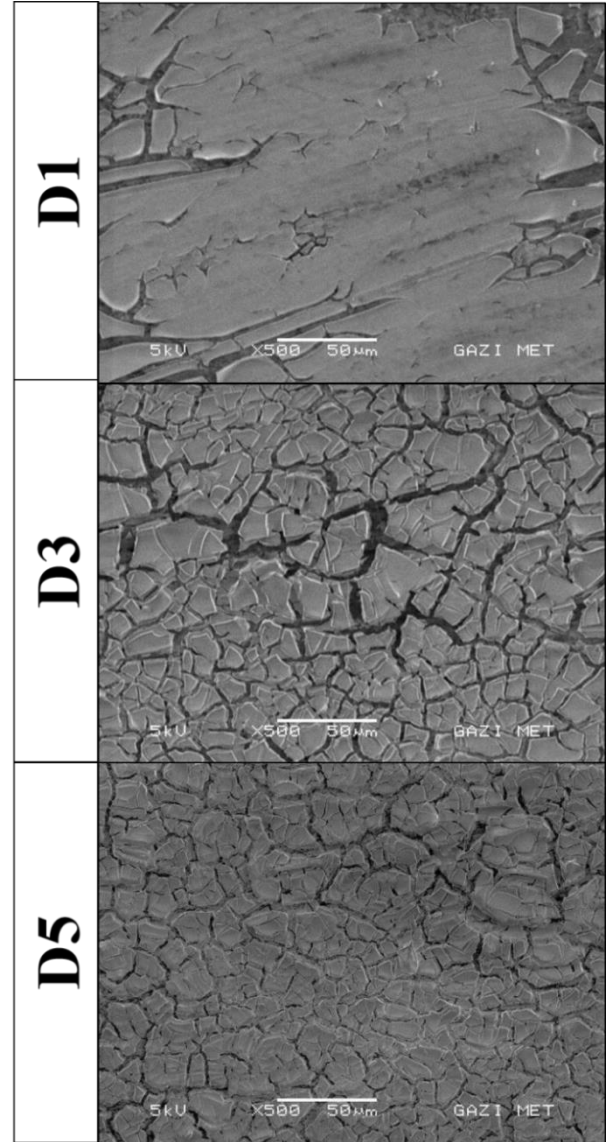
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Kaplanmamış, 1, 3 ve 5 daldırma sayısı ile kaplandıktan sonra kurutulmuş ve sinterlenmiş numuneler Şekil 1'de gösterildiği gibidir. Kurutma öncesi renk değişikliği görünmeyen numunede kurutma sonrası hafif bir beyazlama şeklinde kaplama tabakası gözükmemekte ve 400 °C sıcaklıkta sinterleme sonrası siyah renkte Ta₂O₅ tabakası elde edildiği görülmektedir.



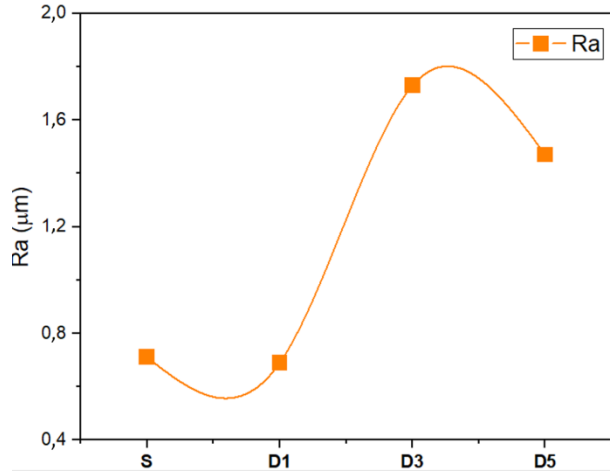
Şekil 1. a) Kaplanmamış, b) 1, 3 ve 5 daldırma sayısı ile kaplandıktan sonra 100 °C'de kurutulmuş ve c) 400 °C sıcaklıkta sinterlenmiş AZ91 Mg alaşım numuneleri (a) un-coated, b) 1, 3, and 5 dip coated and then dried at 100 °C, and c) AZ91 Mg alloys coated and sintered at 400 °C)

SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 2) genel olarak tüm numunelerde homojen bir kaplama tabakası gözlemlenmiştir. Kaplama tabakalarında siyah renkte görülen çatlak oluşumları mevcuttur. Literatürde bu çatlakların iki sebebi olduğuna değinilmiştir. Bunlardan ilki altlık malzeme ile kaplama tabakası arasında bulunan termal genişleme katsayıları farkı olup bu değerler AZ91 Mg alaşımı için; $26 \times 10^{-6}/K$ ve Ta₂O₅ için $6,5 \times 10^{-6}/K$ olması [20–22], diğer sebebi ise sol-jel prosesinde kurutma sırasında çözücü maddelerin uzaklaşmasıdır. Bu çözücü maddeler buharlaştıklarında geride boşluk bırakarak çatlaklara neden olur. Bu buharlaşma solüsyonun içerdiği kimyasallara, kurutma yöntemine, bu kimyasalların buharlaşma sırasında oluşturdukları gözeneklerin yüzey gerilim enerjilerine ve kapiler kuvvetlere bağlıdır [23–26].



Şekil 2. 1, 3 ve 5 daldırma sayısı ile Ta₂O₅ kaplanmış numunelerin yüzey morfolojileri (Surface morphologies of 1, 3, and 5 dipping number Ta₂O₅ coated samples)

Daldırma sayısının artması ile yüzey pürüzlülük değerlerindeki değişimi gösteren grafik Şekil 3'te verilmiştir. D1 numunesi ile kaplanmamış S numunesinin Ra değerleri arasında belirgin bir fark olmadığı görülmektedir. Şekil 2'de gösterilen SEM görüntüleri de dikkate alınarak bu grafik incelendiğinde, bunun sebebi kaplama kalınlığının ince olması ve her ne kadar adacıklar arası mesafe geniş olsa da çatlaksız alanların daha fazla olması ile ilişkilendirilebilir. D3 numunesinde ise kaplama kalınlığı artmış ve fakat bir miktar yüzeye açık çatlak da içerdiği için Ra değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Daldırma sayısının 5 olması ile ise D5 numunesinde kaplama tabakalarının altında daha çok adacık bulunması sebebi ile pürüzlülüğün bir miktar azaldığı görülmektedir.



Şekil 3. Daldırma sayısının artması ile yüzey pürüzlülük değerlerindeki değişim (Change in surface roughness values with increasing number of dippings)

Daldırma sayısının artması ile yüzey pürüzlülük değerlerindeki değişimi gösteren grafik Şekil 3'te verilmiştir. D1 numunesi ile kaplanmamış S numunesinin Ra değerleri arasında belirgin bir fark olmadığı görülmektedir. Şekil 2'de gösterilen SEM görüntüleri de dikkate alınarak bu grafik incelendiğinde, bunun sebebi kaplama kalınlığının ince olması ve her ne kadar adacıklar arası mesafe geniş olsa da çatlaksız alanların daha fazla olması ile ilişkilendirilebilir. D3 numunesinde ise kaplama kalınlığı artmış ve fakat bir miktar yüzeye açık çatlak da içerdiği için Ra değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Daldırma sayısının 5 olması ile ise D5 numunesinde kaplama tabakalarının altında daha çok adacık bulunması sebebi ile pürüzlülüğün bir miktar azaldığı görülmektedir.

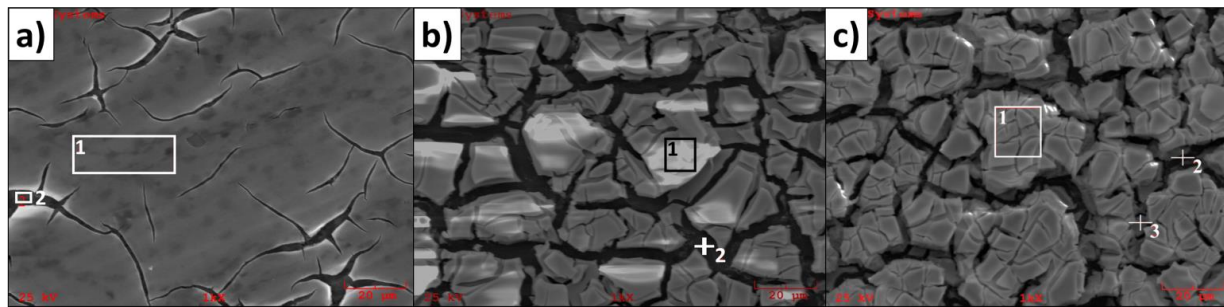
5 daldırma sayısı ile Ta₂O₅ kaplanan numuneye (D5) ait EDS analizi Şekil 4'te gösterilmiştir. 1 numaralı bölgeler kaplama tabakasından ve 2 ve 3 numaralı bölgelerin ise

bölgelerde yüksek oranda Ta ve O miktarlarına bakıldığında büyük oranda kaplama tabakasına ait olduğu görülmektedir. B2 numaralı bölge ağırlık % 61,7 oranında ve c2 numaralı bölge ağırlık % 73,6 oranında Mg alaşımı içermekte olup altlık malzemeden büyük bir miktarda yansıma alınmıştır. c3 numaralı bölge ise, çatlak olarak gözlemlenen bölgeden alınan bir EDS analizi olmasına rağmen ağırlık % 92,2 oranında Ta içermektedir. Bu durum çatlak olarak gözlemlenen kısımların altında da kaplama adacıklarının olduğunu bir göstergesidir.

Çizelge 2. 1,3 ve 5 daldırma sayılarında kaplanan AZ91 Mg alaşımlarına ait EDS analizleri (% ağırlık) (EDS analysis of AZ91 Mg alloys coated in 1, 3, and 5 dipping number (weight%))

	a		b		c		
	1	2	1	2	1	2	3
O	6,8	2,3	5,1	10,3	4,8	3,2	7,2
Mg	59,4	88,0	0,5	61,7	0,6	73,6	0,4
Al	1,5	1,5	0,3	2,4	0,1	1,7	0,1
Zn	2,7	1,0	2,6	2,5	0,8	3,7	0,1
Ta	29,6	7,2	91,5	23,1	93,7	17,8	92,2

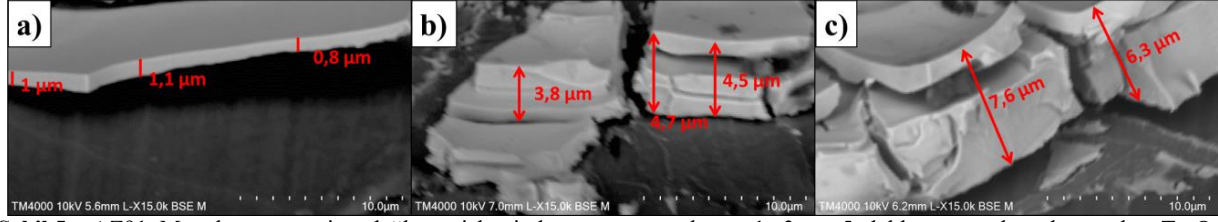
Yapılan kaplamalarda, ana malzemenin yumuşak ve kaplama tabakasının ince olması, kesme işlemi sırasında yüzeye malzeme sıvanmasına, dolayısıyla da kesitten kaplama kalınlığı görüntüsü alınamamasına neden olmuştur. Bu nedenle numuneler yatay bir şekilde konularak kırılmış ve kırılan yüzeylere dik olacak şekilde görüntü alınması sağlanmıştır. Numunelerin kaplama kalınlıkları, kırık yüzeylerden alınan SEM görüntüleri ile Şekil 5'te verilmiştir. Daldırma sayısının artması ile kaplama kalınlığında bir artış gözlemlenmiştir. 1



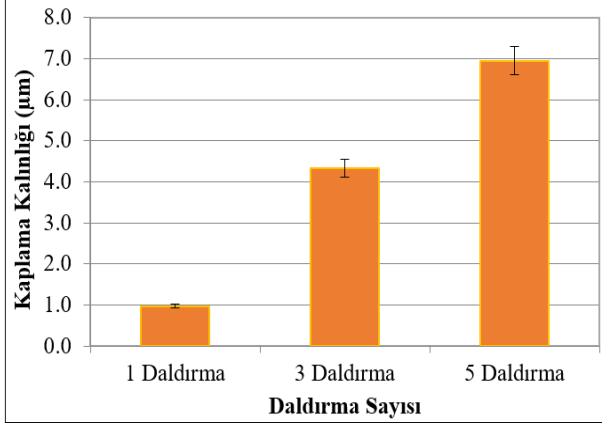
Şekil 4. a) 1, b) 3 ve c) 5 daldırma sayılarında Ta₂O₅ kaplanan numunelere ait EDS analizleri (EDS analysis of Ta₂O₅ coated samples in a) 1, b) 3 and c) 5 dipping numbers)

çatlak kısımların arasından alınan EDS analizlerini yansıtmaktadır. Bu bölgelere ait EDS sonuçları ise Çizelge 2'de gösterilmiştir. 1 daldırma sayısı ile kaplanan numunede kaplama kalınlığının düşük olması nedeni ile altlık AZ91 Mg alaşımına ait pikler de alınmış ve EDS analizlerinde hem kaplama hem de altlık tabakasına ait bulgulara rastlanmıştır. Şekil 4. b ve c'de ise 1 numaralı

daldırma sayısı ile kaplanan numunenin kaplama kalınlığı ortalama 1 µm olarak ölçülürken 3 daldırma sayısı ile kaplanan numunenin kaplama kalınlığı ortalama 4,3 µm ve 5 daldırma sayısı ile kaplanan numunenin kaplama kalınlığı ortalama 7 µm olarak ölçülmüştür.



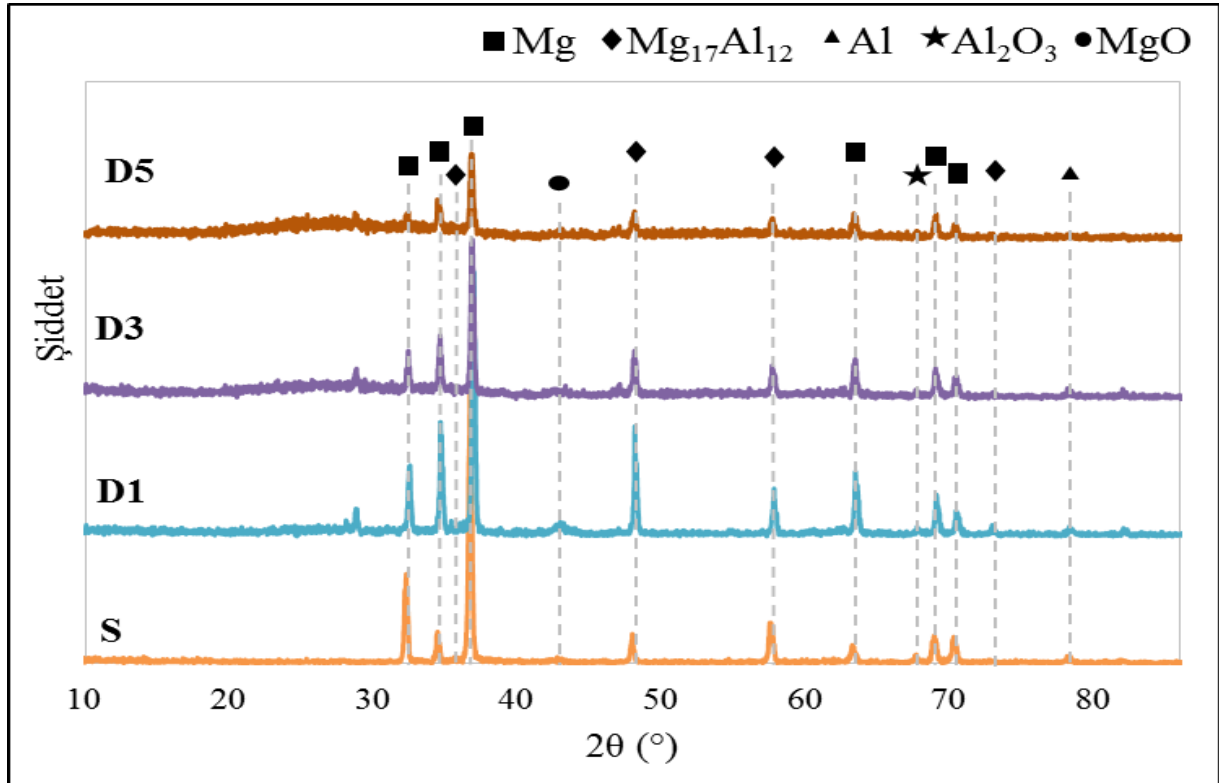
Şekil 5. AZ91 Mg alaşımı üzerine dağlama işleminden sonra uygulanan 1, 3 ve 5 daldırma sayılarında yapılan Ta₂O₅ kaplamaların kalınlıkları a)D1, b)D3 ve c)D5 kodlu numuneler (Thickness of Ta₂O₅ coatings made on dipping 1, 3 and 5 after etching on AZ91 Mg alloy a) D1, b) D3 and c) D5 coded samples)



Şekil 6. Daldırma sayısının artması ile kaplama kalınlığının değişimini gösteren grafik (Graph showing the change in coating thickness with increasing number of dips)

Ortalama kaplama kalınlığı ve kaplama kalınlıklarının genel aralıkları Şekil 6'da verilen grafikte gösterilmiştir. Kırık yüzeyden yapılan incelemelerde kaplama tabakasının yüzeye homojen bir şekilde yayıldığı ve yüzeyde çatlakların olduğu görülmüştür. Biyomalzeme uygulamalarında kullanılmak üzere Ta içerikli kaplamalar farklı yöntemler ile uygulandığında benzer kalınlıklarda kaplama tabakaları elde edilebilmiştir. Rahmati ve ark. (2016), yaptıkları çalışmada 3.4 µm Ta₂O₅ kaplama kalınlığı ve Zhou ve ark. (2013), yaptıkları çalışmada ise 3.26 µm olarak ölçülen Ta kaplama tabakaları elde etmiştir [15, 16].

Şekil 7, kaplanmamış ve 1, 3 ve 5 daldırma kaplanmış AZ91 Mg alaşımı numunelerin XRD grafiklerini göstermektedir. Daldırma sayısının artması ile AZ91 Mg alaşımına ait olan; Mg, Mg₁₇Al₁₂, Al ve Al₂O₃ piklerin şiddetlerinde bir azalma gözlemlenmiştir. ICDD kart



Şekil 7. Kaplanmamış AZ91 ve dağlama işleminden sonra 1-3-5 daldırma sayıları ile Ta₂O₅ kaplanan numunelere ait XRD grafiği (XRD graphs of un-coated AZ91 and Ta₂O₅ coated samples with 1-3-5 dipping numbers after etching)

numaraları; Mg için 4-770, Mg₁₇Al₁₂ için 1-1128, Al için 1-89-4037, Al₂O₃ için 46-112'dir. Bu durum kaplama tabakasının sürekliliğinin daldırma sayısının artması ile arttığını doğrular yönedir. Ta₂O₅ için, 400 °C sıcaklıkta sinterlendiğinde amorf yapıya sahip olduğu bilinmektedir [11, 25]. Bansal (1993), yaptığı çalışmada, 400 °C sıcaklıkta sinterlendiğinde amorf yapıda ve Şekil 1'de de gösterildiği gibi siyah renkte olduğunu vurguladığı Ta₂O₅ tabakasının eldesini gerçekleştirmiştir [25]. Bu nedenle artan daldırma sayısı ile amorf yapılarda gözlemlenen karakteristik yapı olan, 20-35° (2θ) değerlerinde gözlemlenebilecek şekilde bir artış sergilemiştir. Bu amorf yapının daldırma sayısının artması ile şiddetleniyor olma sebebi kaplama tabakasının göreceli olarak daha kalın olması ve çatlak kısımların aralarının da dolarak kaplanması ile ilişkilendirilebilir. Chang ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada amorf Ta₂O₅ kaplamaların biyomedikal uygulamalarda biyoinert ve antibakteriyel özellik kazandırabilme gibi avantajları olduğundan bahsetmiş ve yaptıkları kaplamaların 700 °C sıcaklıkta ısıl işlem gördükten sonra kristal hale geçtiğini vurgulamışlardır [11]. Bansal (1988) ise yaptığı çalışmada sol-jel yöntemi ile ürettiği Ta₂O₅ jeli farklı sıcaklıklarda sinterledikten sonra XRD analizlerini yapmış ve 400 °C sıcaklıktan sonra kristal faza geçiş olduğunu vurgulamıştır, bu geçiş olduğunda ise alfa fazının beyaz renkte gözlemlendiğini görmüştür [25]. Yapılan sinterleme işlemi 400 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile yapılmış ve amorf faz elde edildiği özellikle 5 daldırma sayısı ile kaplanan kaplama ile gözlemlenebilir. Ayrıca daldırma sayısının 1 olduğu D1 numunesinde diğer numunelerden farklı olarak 45-946 ICDD kart numaralı MgO pik şiddetinde bir artış gözlemlenmiştir [27]. Kaplanmamış numunelerde gözlemlenmeyen bu pik, yüzeyleri aktifleştirilmiş ve yeni bağ yapmaya müsait olan yüzeylerin kaplanmadan kalması sonucunda oksitlenmeye daha meyilli olması nedeni ile oluşmuştur. 1 daldırma ile kaplanan numunelerde çatlak yüzeylerin ara kısımları da oksitlendiği için MgO pikinin oluşması için ortam hazırlanmış ve sıcaklığın etkisi ile de altlık malzemede oksitlenme gerçekleşmiştir. Daldırma sayısının artması ile çatlak olan kısımlarda azalma ve kapanma gözlemlendiği için bu MgO piki artan daldırma sayısı ile şiddetinde azalma ve yok olma şeklinde gözlemlenmiştir.

6. SONUÇ (CONCLUSION)

Çalışmada, hazırlanan Ta₂O₅, daldırma kaplama yöntemi ile AZ91 Mg alaşım numuneler üzerine kaplanmıştır. Yapılan incelemelerden elde edilen bulgulara göre; kurutma ve sinterleme sonucunda numune yüzeylerinde oluşan bazı çatlaklara rastlanmıştır. Termal genleşme farklarından ve sol-jel yöntemi uygulanırken kurutma ve sinterleme sırasında oluşan çatlaklı yapıların artan daldırma sayısı ile azaldığı adacıklar arası mesafenin azalması ile doğrulanmıştır. Farklı daldırma sayıları ile yapılan Ta₂O₅ kaplamalar, 1 daldırma sayısında kaplanan numunede ortalama 1 µm, 3 daldırma sayısında kaplanan numunede ortalama 4,3 µm

ve 5 daldırma sayısında kaplanan numunede ise ortalama 7 µm olarak elde edilmiştir. Çatlak olarak gözlemlenen kısımların ara bölgelerinde ise daldırma sayısının artması ile alt katmanlardaki kaplama tabakasının gözlemlendiği tespit edilmiştir. Kaplama işleminin başlaması ile ilk daldırmadan sonra bir miktar MgO oluşumu gözlemlenmiş fakat artan daldırma sayısı ile kaplama kalınlığının artması ve adacıklar arası mesafelerin azalması nedeni ile MgO piklerinde azalma olduğu gözlemlenmiştir. Daldırma sayısının artması ile AZ91 Mg alaşımına ait olan; Mg, Mg₁₇Al₁₂, Al ve Al₂O₃ piklerin şiddetlerinde bir azalma gözlemlenmiş ve kaplama tabakasına ait karakteristik piklerde bir artış gözlemlenmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 118M364 kodlu 1001 projesi 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.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Canser GÜL: Deneyle yapılmış, sonuçlarını analiz etmiş ve makalenin yazımına katkı sağlamıştır.

Sevda ALBAYRAK: Deneyle yapılmış, sonuçlarını analiz etmiş ve makalenin yazımına katkı sağlamıştır.

Hanifi ÇİNİCİ: Makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J. ve G. Dias, "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review," *Biomaterials*, 27: 1728–1734, (2006).
- [2] Kirkland, N. T., Birbilis N. ve Staiger, M. P. "Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations," *Acta Biomaterialia*, 8: 925–936, (2012).
- [3] Tahmasebifar, A., Kayhan, S. M., Evis, Z., Tezcaner, A., Çinici H. ve Koç, M., "Mechanical, electrochemical and biocompatibility evaluation of AZ91D magnesium alloy as a biomaterial," *Journal of Alloys and Compounds*, 687: 906–919, (2016).
- [4] Ivanova, E. P., Bazaka K. ve Crawford, R. J., "Metallic biomaterials: types and advanced applications", New functional biomaterials for medicine and healthcare, *Woodhead Publishing*, Oxford, (2014).
- [5] Sürmeneva, M. A., Tyurin, A. I., Mukhametkaliyev, T. M., Pirozhkova, T. S., Shuvarin, I. A., Syrtanov, M. S. ve Sürmenev, R. A., "Enhancement of the mechanical properties of AZ31 magnesium alloy via nanostructured

- hydroxyapatite thin films fabricated via radio-frequency magnetron sputtering,” *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 46: 127–136, (2015).
- [6] Niu, B., Shi, P., Wei, D., Shanshan, E., Li Q. ve Chen, Y., “Effects of sintering temperature on the corrosion behavior of AZ31 alloy with Ca-P sol-gel coating,” *Journal of Alloys and Compounds*, 665: 435–442, (2016).
- [7] Liu, G. Y., Hu, J., Ding Z. K. ve Wang, C., “Bioactive calcium phosphate coating formed on microarc oxidized magnesium by chemical deposition,” *Applied Surface Science*, 257: 2051–2057, (2011).
- [8] Ren, Y., Zhou, H., Nabiyouni M. ve Bhaduri, S. B., “Rapid coating of AZ31 magnesium alloy with calcium deficient hydroxyapatite using microwave energy,” *Materials Science and Engineering C*, 49: 364–372, (2015).
- [9] Xu, L., Pan, F., Yu, G., Yang, L., Zhang E. ve Yang, K., “In vitro and in vivo evaluation of the surface bioactivity of a calcium phosphate coated magnesium alloy,” *Biomaterials*, 30: 1512–1523, (2009).
- [10] Ahmadvani, D., Sohi, M. H., Salehi A. ve Tahavvori, R., “Formations of AZ91/Al₂O₃ nanocomposite layer by friction stir processing,” *Journal of Magnesium and Alloys*, 4: 314–318, (2016).
- [11] Chang, Y.-Y., Huang, H.-L., Chen, H.-J., Lai, C.-H. ve Wen, C.-Y., “Antibacterial properties and cytocompatibility of tantalum oxide coatings,” *Surface and Coatings Technology*, 259: 193–198, (2014).
- [12] Zhou, Y., Li, M., Cheng, Y., Zheng, Y. F., Xi, T. F. ve Wei, S. C., “Tantalum coated NiTi alloy by PIIIID for biomedical application” *Surface and Coatings Technology*, 228: 2–6, (2013).
- [13] McCafferty, E. “Introduction to Corrosion Science”, *Springer*, 978-1-4419-0454-6, Washington, (2010).
- [14] Frandsen, C. J., Brammer, K. S., Noh, K., Johnston, G. ve Jin, S., “Tantalum coating on TiO₂ nanotubes induces superior rate of matrix mineralization and osteofunctionality in human osteoblasts”, *Materials Science and Engineering C*, 37(1): 332–341, (2014)
- [15] Rahmati, B., Sarhan, A. A. D., Zalnezhad, E., Kamiab, Z., Dabbagh, A., Choudhury, D. ve Abas, W. A. B. W., “Development of tantalum oxide (Ta-O) thin film coating on biomedical Ti-6Al-4V alloy to enhance mechanical properties and biocompatibility”, *Ceramics International*, 42(1): 466–480, (2015).
- [16] Cheng, Y., Cai, W., Li, H. T., Zheng, Y. F. “Surface modification of NiTi alloy with tantalum to improve its biocompatibility and radiopacity”, *Journal of Materials Science*, 41(15): 4961–4964 2006).
- [17] Xu, Y. F., Xiao, Y. F., Yi, D. Q., Liu, H. Q., Wu, L. ve Wen, J., “Corrosion behavior of Ti-Nb-Ta-Zr-Fe alloy for biomedical applications in Ringer’s solution”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 25(8): 2556–2563, (2015).
- [18] Arnould, C., Volcke, C., Lamarque, C., Thiry, P. A., Delhalle, J. ve Mekhalif, Z., “Titanium modified with layer-by-layer sol-gel tantalum oxide and an organodiphosphonic acid: A coating for hydroxyapatite growth”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(2): 497–503, (2009).
- [19] Subaşı, M., Karataş, Ç. “Titanium ve Titanium Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme”, *Politeknik Dergisi*, 15(2): 87–103, (2012).
- [20] American society of metals, “Properties and Selection; Nonferrous alloys and Special-Purpose Materials”, ASM Handbook, cilt 2, *ASM International*, USA, (1979).
- [21] Brandes, E. A., ve Brook, G. B. (Ed.). “Smithells Light Metals Handbook”, *Butterworth-Heinemann*, 0-7506-3625-4, Oxford, (1998).
- [22] Kandil, A. “Microstructure and Mechanical Properties of SiCp/AZ91 Magnesium Matrix Composites Processed By Stir Casting” *Journal of Engineering Sciences*, 40(1): 255–270, (2012).
- [23] Brinker, C. J., ve Scherer., G. W. “Sol-gel Science”, (1990).
- [24] Brinker, C. J. “Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects On Structure”. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, 31–50, (1988).
- [25] Bansal, N. P. “Low Temperature Synthesis of Monolithic Transparent Ta₂O₅ Gels From Hydrolysis of Metal Alkoxide” NASA Technical Memorandum 106246, July, (1993).
- [26] Cantürk Öz, D., Kaya, N. “Sol-jel yöntemiyle üretilen alümina alkojelin fizikokimyasal ve yapısal özellikleri üzerine kurutma türünün etkisi” *Politeknik Dergisi*, (article in press).
- [27] Yıldırım S., Yurddaşkal M., Öztürk B., Batar, T., Çelik E. “Bir Katalizör Malzeme Olarak Grafen Üretimi İçin Alev Sprey Piroliz Yöntemiyle Nanoboyutlu MgO Tozlarının Sentezi ve Özellikleri”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14: 461–465, (2014)