

Ti6Al4V Alaşımı Üzerine Sol-Jel Yöntemi ile Yapılan SiO₂ Kaplamalarda Kurutma Kontrol Kimyasallarının Kaplama Morfolojisine Etkisi

Canser GÜL¹, Sevda ALBAYRAK², Hülya DURMUŞ¹

¹Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Manisa, Türkiye.

²Gazi Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye.

✉: canser.gul@cbu.edu.tr,  ¹ 0000-0002-1339-936X,  ² 0000-0002-1504-8061,  ³ 0000-0002-7270-562X

Geliş (Received): 03.02.2020

Düzeltilme (Revision):15.02.2020

Kabul (Accepted): 02.03.2020

ÖZ

Ti6Al4V, günümüzün biyomalzeme uygulamalarında en çok kullanılan titanyum alaşımıdır. İnsan vücudu içinde toksik/alerjenik etki oluşturmaması ve mekanik özelliklerinin iyi olması nedenleri ile biyomedikal uygulamalarda tercih edilmektedir. Yapılan çalışma, birçok olumlu özellikleri nedeni ile tercih edilen bu korozyon dayanımının geliştirilmesi amacı ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Ti6Al4V alaşımı, yüzey hazırlıkları yapıldıktan sonra, farklı kurutma kontrol kimyasalları eklenerek hazırlanan SiO₂ çözeltisi kullanılarak sol-jel yöntemi ile kaplanmıştır. Sonrasında X-Işını Kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda kullanılan kurutma kontrol kimyasallarının yapıda oluşması muhtemel çatlakları önlediği, oluşan çatlak yapılarının arasındaki boşluk mesafesini kısalttığı, yapının bütünlüğünü koruma eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyomalzeme, Kaplama, SiO₂, Sol-jel, Ti6Al4V

The Effect of Drying Control Chemicals on Coatings Morphology at SiO₂ Coatings Prepared by Sol-Gel Method on Ti6Al4V Alloy

ABSTRACT

Ti6Al4V is the most widely used titanium alloy in today's biomaterial applications. It is preferred in biomedical applications due to its non-toxic/allergenic effect and good mechanical properties. This study was carried out with the aim of improving the corrosion resistance of this alloy preferred due to its many positive properties. In this study, Ti6Al4V alloy was coated with SiO₂ solution by using sol-gel method prepared by adding different drying control chemicals after surface preparation. Then, X-Ray Diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analyses were performed. As a result of these analyses, it was observed that the used drying control chemicals prevented the cracks that may occur in the structure, shortened the gap distance between the formed crack structures and tended to preserve the integrity of the structure.

Keywords: Biomaterial, Coating, Ti6Al4V, SiO₂, Sol-Gel

GİRİŞ

Ti6Al4V, günümüzün biyomalzeme uygulamalarında en çok kullanılan titanyum alaşımıdır. İnsan vücudu içinde toksik/alerjenik etki oluşturmaması ve mekanik özelliklerinin iyi olması nedenleri ile biyomedikal uygulamalarda tercih edilmektedir [1]. Fakat diğer metaller gibi iyon konsantrasyonu yüksek olan ve pH değerleri bölgeden bölgeye geniş bir aralıkta değişen insan vücudu gibi bir ortamda korozyona uğrayabilir [2,3]. Korozyona uğradığında ise yapısında bulunan Al ve V iyonlarının vücut içine salınmasına neden olabilir. Bu durum ise beraberinde tehlikeli hastalıkları getirmektedir [4].

Günümüz şartlarında bu denli kullanıma sahip olan bu alaşımın biyouyumluluğunu, biyoaktifliğini veya korozyon ve aşınma dayanımını arttırabilmek için yapılan çeşitli çalışmalar mevcuttur. Aşınma

dayanımının geliştirilmesi ve iyon salınımının engellenmesi için Ti ve Ti alaşımlarına, elektrokimyasal oksidasyon tekniği [5], elektrokimyasal anodizasyon tekniği [6,7], kimyasal buhar sıçratma (CVD) [8], fiziksel buhar sıçratma (PVD) [9,10], sol-jel yöntemi [11], lazer kaplama yöntemi [12] ve biyomimetik yöntem [13] kullanılarak yapılan çeşitli kaplamalar mevcuttur.

Sol-jel yöntemi ile yapılan SiO₂ kaplamalar değişik çözücü ve katalizörler kullanılarak biyoçözünürlüğü kontrol etmek amacıyla AZ31 ve AZ91 gibi biyoçözünür Mg alaşımlarına kaplanmıştır. Hernandez ve ark. [14] (2017), AZ31 Mg alaşımı üzerine yaptığı TEOS-GPTMS kaplamalarda çatlaksız ve homojen bir kaplama yüzeyi sağlayabilmiş ve Mg alaşımlarının korozyon performansını arttırmıştır. Tong ve ark. [15] (2019), yaptıkları çalışmada alüminyum altlıklar üzerine yaptıkları trimethylethoxysilane (TMES) ve TEOS ile

modifiye ettikleri SiO₂ matrisli kompozit kaplama tabakalarının korozyon performanslarını değerlendirmişlerdir. %3,5 NaCl çözeltisi içinde yapılan korozyon testleri sonucunda korozyon dayanımlarının arttığı tespit edilmiştir. Literatürde mevcut TEOS, GPTMS ve APTES gibi silan içerikli başlatıcılar ile uygulanan sol-jel kaplamaların korozyon ve aşınma dayanımlarına etkileri incelenmiş ve farklı ortamlarda yapılan testlerde umut vadeden sonuçlara ulaşıldığı görülmüştür.

Çalışmada kaplama yöntemi olarak uygulama kolaylığı, farklı yüzeylere istenebilen kalınlıklarda uygulanabilirliği, yüksek saflıkta ürün eldesinin mümkün olması ve geleneksel yöntemlere kıyasla daha düşük bir proses sıcaklığı gerektirmesi gibi çok sayıda avantajı olan bir yöntemdir [16, 17]. Bu nedenle yapılan çalışmada sol-jel yöntemi tercih edilmiştir.

Sol-jel yöntemi kullanılarak yapılacak olan kaplamalarda farklı kurutma kontrol kimyasallarının kaplama morfolojisine etkisi araştırılmıştır. Morfolojideki değişim X-Işını Kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

MATERYAL ve METOT

Altlık malzeme olarak, kimyasal bileşimi Tablo 1’de verilen ASTM Grade 5 titanyum Ti6Al4V numuneler kullanılmıştır. Bu numuneler hassas kesme cihazı kullanılarak 6x10x1,5 mm³ boyutlarında kesilmiş ve yüzeyleri mekanik olarak zımparalanmıştır. Numune yüzeyi bir miktar pürüzlendirildiğinde kaplamaların yüzeye tutunabilirliği arttığı için 800 gridlik SiC aşındırıcı zımparalar kullanılarak pürüzlendirme işlemi yapılmıştır. Yüzey hazırlıkları tamamlanan numuneler ultrasonik temizleyici kullanılarak aseton ve etanol içinde 20’ şer dakika temizlenmiş ve kalıntı parçacıklardan arındırılmıştır.

Tablo 1. Ti6Al4V alaşımının kimyasal kompozisyonu

Element	Al	V	Fe	O	C	Ti
% ağı.	6,0	3,9	0,1	0,1	0,02	Kalan

Sol-jel prosesinde Si kaynağı olarak TEOS (Tetraetil ortosilikat, Si(OC₂H₅)₄) kullanılmıştır. Çözücü olarak metanol (CH₃OH) ve katalizör olarak da amonyum hidroksit (NH₄OH) ve hidrolizin başlaması için ise bir miktar su kullanılmıştır. Başlatıcıya metanol ilavesinden sonra 30 dk yavaş karıştırma işlemi uygulanmış sonrasında katalizör ve su damla damla ilave edilmiştir. 1 saat 40 °C sıcaklıkta yavaş karıştırılan nihai solüsyon berrak ve saydam renkli olup bu aşamada 3’e bölünmüştür. 1. çözelti hiç bir ilave madde eklenmeksizin 3 saat daha aynı sıcaklıkta karışmaya bırakılmıştır. 2. solüsyona ağırlıkça % 0,015 oksalik asit eklenmiş ve ayrı bir beher içinde aynı sıcaklıkta yavaş karıştırılmaya devam edilmiştir. 3. solüsyona ise hacimce % 2 oranında formamid eklenmiş ve karıştırılmaya bırakılmıştır.

PTL-MM01 daldırma kaplama cihazı kullanılarak, altlık numuneler dikey bir şekilde hazırlanan solüsyonlar içine 100 mm/dk daldırma hızı ile daldırılmış, 60s 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 tepsileri içerisine yerleştirilmiştir.

Numunelerin kurutma işlemleri ısıtma hızı 1°C/dk olacak şekilde 120 °C’ye yavaş ısıtılan hassas sıcaklık kontrollü etüv içinde gerçekleştirilmiştir. Numunelere uygulanan kurutma işlemi sonrasında 3 çevrim kaplama uygulanmış ve sonrasında ısıtma hızı 1°C/dk olan Protherm marka fırın içinde 450 °C ye ısıtılmış, burada 3 saat sinterlenmiş ve fırın içinde soğumaya bırakılmıştır.

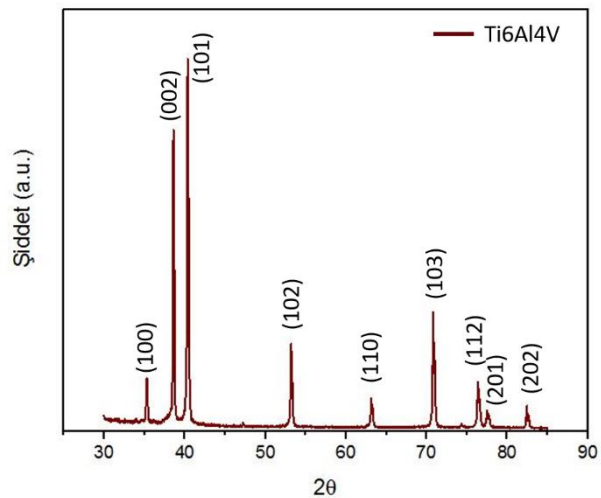
Kaplanmış numunelerin X-ışını analizleri Bruker D8 Advance marka X-Işını Difraktometresi (XRD) ile yapılmıştır. Saniyede 0,03° derece tarama hızında CuKα (λ=1,5418 Å) ışını, 30 mA akım ve 40 V voltaj kullanılmıştır. Taramalar 30-90° aralığında ayarlanmış ve yapısal analizler bu şekilde gerçekleştirilmiştir.

Kaplama kalınlıklarının belirlenmesinde ise Minitest 650 kaplama kalınlığı ölçüm cihazı kullanılmıştır.

Kaplanmamış ve kaplanmış Ti6Al4V numunelerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM, ZEISS Gemini 500 ile analiz edilmiştir. Bu cihaza ait enerji dağılımı spektrometresi (EDS) ünitesi ile noktasal ve bölgesel EDS analizleri yapılmış ve kaplamaların kimyasal değişimleri bu şekilde gözlemlenebilmiştir. Görüntü alınırken genellikle 10 kV hızlandırma gerilimi kullanılmıştır. Bu gerilimin yetersiz kalması durumunda ve EDS analizlerinde 20kV hızlandırma gerilimi kullanılmıştır.

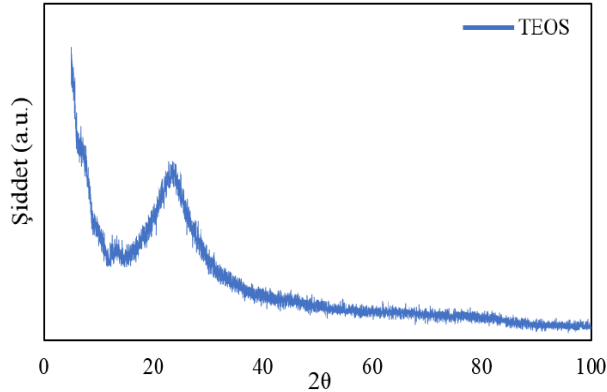
BULGULAR ve TARTIŞMA

Altlık malzeme olarak kullanılan Ti6Al4V alaşımına ait XRD grafiği Şekil 1’de verilmiştir. 00-044-1294 ve 00-44-1288 JCPDS kart numaralı α ve β fazlarını içeren Ti6Al4V’a ait olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 1. Kaplanmamış Ti6Al4V alaşımına ait XRD grafiği

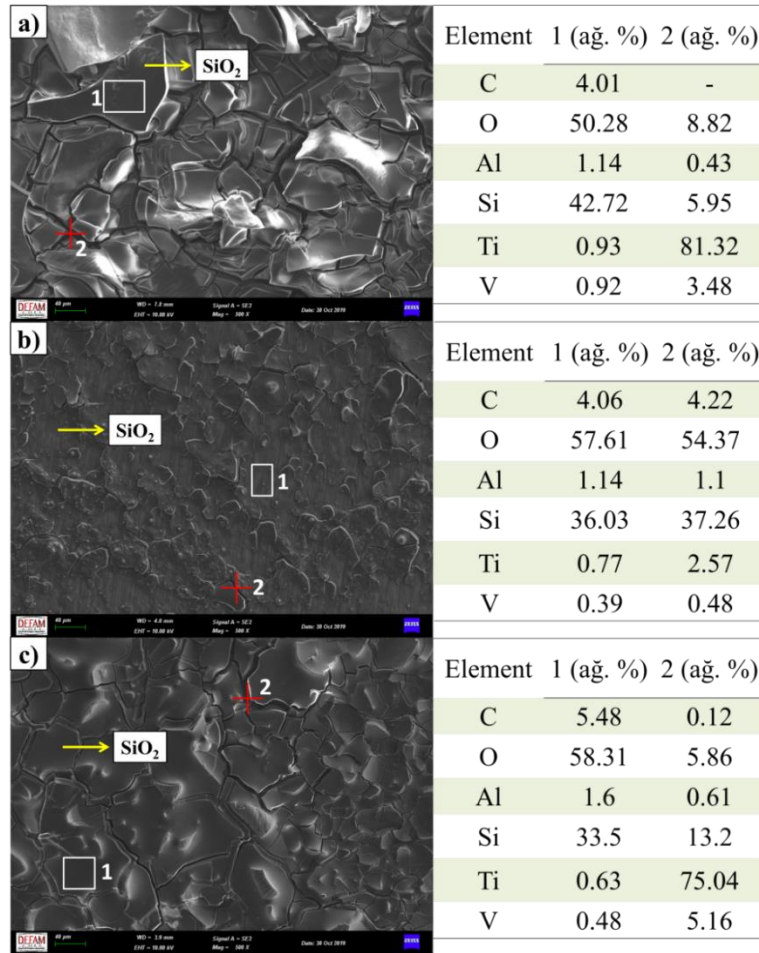
Şekil 2’de ise hazırlanan TEOS çözeltisinin 450 °C’de kalsine edilmesi ile elde edilen toz numunelere ait XRD grafiğini göstermektedir. Grafik incelendiğinde toz numunelerin amorf yapıda olduğunu görülmektedir. Bunun sebebi SiO₂ parçacıklarının kristalize olması için gerekli sıcaklığın, sinterleme yapılan sıcaklıktan daha yüksek olmasıdır. Kaplama yapısı kristalize halde bulunmasa bile çatlak yapısını giderdiği ve adacıklar arası mesafeleri azalttığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle amorf yapının aslında elde edilmek istenen yapıyı sağlayabildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 2. Hazırlanan TEOS çözeltisinin 450 °C’de kalsine edilmesi ile elde edilen toz numunelere ait XRD grafiği

Kaplama kalınlıkları katkısız numunede 28±3µm, oksalik asit katkılı numunede 33±5µm, formamid katkılı numunede 32±4µm olarak ölçülmüştür.

Şekil 3, TEOS içerikli kaplamalardaki çatlak miktarını azaltmaya yönelik yapılan çalışmaya ait SEM görüntülerini içermektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde oksalik asit ve formamid katkılı numunelerin daha pürüzsüz ve çatlaksız bir şekilde elde edilebildiği gözlemlenmiştir. Çatlak gözükten kısımlardan noktasal ve kaplama tabakası olduğu düşünülen kısımlardan alan EDS analizleri yapılmıştır. Alan analizi yapılmış bölgeler incelendiğinde Ti, Al ve V elementlerini içeren altlık malzemelerden gelen pik yüzdelere toplamı sırası ile katkısız kaplanmış a numunesinde %3, oksalik asit katkılı b numunesinde toplam %2,3 ve formamid katkılı c numunesinde ise %2,7 olduğu görülmüştür. Yani bu kısımların üç numune için de büyük çoğunlukta kaplama tabakasına ait Si, O ve C piklerini içerdiği söylenebilir.

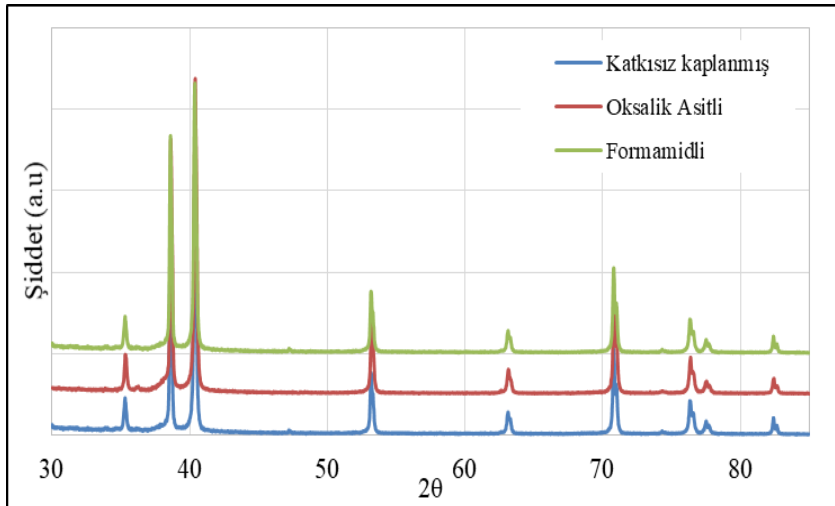


Şekil 3. Katkı maddelerinin kaplamaların morfolojisine etkisi; a) katkısız, b) oksalik asit katkılı, c) formamid katkılı solüsyonlar ile kaplanmış numunelere ait SEM-EDS analizleri

Lee ve Jen (2004) yaptıkları çalışmada tetrametoksilan (TMOS) kullanarak sol-jel yöntemi ile üretim yapmış ve formamidin hazırlanan bu çözeltilere etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada formamid eklenmesi durumunda hidroliz reaksiyonlarının geciktiğini fakat jelin, ısıtma sırasında daha büyük gözenek gelişimi gösterdikleri için daha küçük büzülmeler ve çatlamlar gösterdiğini tespit etmişlerdir [18]. Yapılan çalışmada, çatlak olan kısımlardan alınan noktasal analiz sonuçları incelendiğinde katkısız olarak kaplanmış Şekil 3.a'da gösterilen numunede, çatlak gözüken kısımda %81 oranında altlık malzemeden gelen ağırlıkça Ti piki ve toplamda %86 civarında altlık malzemeden gelen pikleri içermektedir. Yani SEM görüntüsünde çatlak olarak gözüken bu kısımda tam olarak sürekli bir kaplama elde edilemediğini ve mevcut çatlak yüzeye açık bir çatlak olduğu söylenebilir. Mevcut çatlak miktarı da diğer numuneler ile kıyaslandığında a numunesinde daha fazladır. Şekil 3.c'de gösterilen c numunesi incelendiğinde çatlak kısımlardan yapılan EDS analizlerinde %75.04 Ti piki ve toplamda Ti, Al ve V elementleri için %81 oranında altlık malzemeye ait pik gözlemlenmiştir. Bu durumda bu çatlak için de yüzeye açık bir çatlak olduğu düşünülebilir. Formamid katkı için ise her ne kadar yüzeye açık çatlakları tamamen engelleyemese de oluşan çatlak miktarını gözle görülür derecede azaltmış ve kaplama sürekliliğini arttırmış olduğu söylenebilir. Çatlaklar ile birbirinden ayrılan kaplama adacıkları göz önüne alındığında bu adacıklar arasındaki mesafelerin c numunesinde, a numunesine göre daha kısa olduğu gözlemlenmiştir. Oksalik asit katkılı Şekil 3.b'de gösterilen b numunesi ise çok az miktarda çatlak içermekte olup en derin çatlak olduğu

düşünülen bölgeden yapılan EDS analizi sonucunda bile %2,5 ile çok az miktarda Ti piki ve toplamda altlık malzemeye ait piklerin %4 seviyesinde olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumda yüzeye açık çatlak bulunmadığı, çatlak olarak gözüken bölgelerin altındaki kısmın ise bir önceki çevrimde sürekli bir şekilde kaplanabildiği düşünülmektedir. Sol-Jel tekniği kullanılarak üretilen jel yapıların kurutma sırasında gözeneklerin içine hapsolan sıvıların buharlaşması ve yerlerinde boşluklar bırakması nedeni ile çatlak oluşumu kaçınılmazdır. Cantürk Öz ve Kaya (2020) yaptıkları çalışmada sol-jel yöntemi ile ürettikleri jel yapıların farklı kurutma yöntemleri kullanarak çatlama oranlarını incelemiş ve yaptıkları analizler neticesinde bu çatlakların kaçınılmaz olduğunu vurgulamıştır [19].

Şekil 4, Katkısız, oksalik asit katkılı ve formamid katkılı kaplanmış numunelere ait XRD grafiklerini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde, Şekil 1'de gösterilen Ti6Al4V altlık malzemesine ait piklerin gözlemlendiği ve amorf olan kaplama tabakasının hem kaplama kalınlıklarının düşük olması hem de altlık malzemenin piklerinin şiddetinin, kaplama malzemesinin pik şiddetlerine göre çok daha fazla olması nedeni ile kaplama tabakalarına ait farklılıkların gözlemlenmediği görülmüştür. Kesim ve Durucan (2013) yaptıkları çalışmada sol-jel yöntemi ile ürettikleri ince film kaplamalarda oksalik asit miktarının artması ile kristallikte bir azalma gözlemlediklerini belirtmiş ve yaptıkları analizler ile bunu doğrulamıştır [20].



Şekil 4. Katkısız, oksalik asit katkılı ve formamid katkılı kaplanmış numunelere ait XRD grafikleri

TEŞEKKÜR

Bu çalışma MCBÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2018-096 nolu proje ile desteklenmiştir.

SONUÇ

Yapılan çalışmada Ti6Al4V alaşımı üzerine sol-jel yöntemi kullanılarak SiO₂ kaplamalar yapılmıştır. Bu

kaplamalarda termal genleşme farklarından ve sol-jel yöntemi uygulanırken kurutma ve sinterleme sırasında oluşan çatlaklı yapıların çeşitli katkıları kullanılarak engellenmesine yönelik iyileştirmeler gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışma ile oksalik asit ve formamid ilavesinin kaplamalardaki çatlakları önleyici/azaltıcı etkileri olduğu gözlemlenmiş ve kullanılan katkıları ile sürekli kaplamalar elde

edilebilmiştir. İleride yapılacak olan çalışmalarda bu sürekliliğin/süreksizliklerin etkisinin daha iyi gözlemlenebilmesi için yapay vücut sıvısı içinde elektrokimyasal/potansiyodinamik korozyon testleri gerçekleştirilmesi planlanmaktadır.

KAYNAKÇA

- [1] Ibrahim M.Z., Sarhan, A.A.D., Yusuf F., Hamdi M. Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants-A review article, *Journal of Alloys and Compounds*, 714 636-667, 2017.
- [2] Lin H.D. Tiny surface defect inspection of electronic passive components using discrete cosine transform decomposition and cumulative sum techniques, *Image and Vision Computing*, 26 603-621, 2008.
- [3] Kokubo T., Kim H.M., Kawashita M. Novel bioactive materials with different mechanical properties, *Biomaterials*, 24:13 2161-2175, 2003.
- [4] Rafieerad A.R., Bushroa A.R., Nasiri-Tabrizi B., Vadivelu J., Baradaran S., Mesbah M., Akhtari Z.M. Mechanical properties, corrosion behavior and in-vitro bioactivity of nanostructured PD/PDO coating on Ti-6Al-7Nb implant, *Materials and Design*, 103 10-24, 2016.
- [5] Velten D., Biehl V., Aubertin F., Valeske B., Possart W., Brems, J. Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization *Journal of Biomedical Materials Research*, 59:1 18-28, 2002.
- [6] Kang S.H., Kim J.Y., Kim H.S., Sung Y.E. Formation and mechanistic study of self-ordered TiO₂ nanotubes on Ti substrate, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14:1 52-59, 2008.
- [7] Rafieerad A.R., Bushroa A.R., Zalnezhad E., Sarraf M., Basirun W.J., Baradaran S., Nasiri-Tabrizi B. Microstructural development and corrosion behavior of self-organized TiO₂ nanotubes coated on Ti-6Al-7Nb, *Ceramics International*, 41:9 10844-10855, 2015.
- [8] Liu X., Chu P.K., Ding C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 47:3-4 49-121, 2004.
- [9] Rahmati B., Zalnezhad E., Sarhan A.D.D., Kamiab Z., Nasiri Tabrizi B., Abas, W.A.B. W. Enhancing the adhesion strength of tantalum oxide ceramic thin film coating on biomedical Ti-6Al-4V alloy by thermal surface treatment, *Ceramics International*, 41:10 13055-13063, 2015.
- [10] Saenz de Viteri V., Barandaki M.G., Ruiz de Gopegui U., Bayon R., Zubizarreta C., Fernandez X., Igartua A. Agullo-Rueda F. Characterization of Ti-C-N coatings deposited on Ti6Al4V for biomedical applications, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 117 359-366, 2012.
- [11] Cotelan N., Rak M., Bele M., Cör A., Muresan L.M. Milošev I. Sol-gel synthesis, characterization and properties of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings on titanium substrate, *Surface and Coatings Technology*, 307 790-799, 2016.
- [12] Sobiyi K., Akinlabi E. Microstructural Investigation of Ti Coating on Ti6Al4V by Laser Cladding, *Materials Today: Proceedings*, 4:2 244-249, 2017.
- [13] Avcı M., Yılmaz B., Tezcaner A., Evis Z. Strontium doped hydroxyapatite biomimetic coatings on Ti6Al4V plates, *Ceramics International*, 43:12 9431-9436, 2017.
- [14] Hernández-Barrios C.A., Cuaó C.A., Jaimes M.A., Coy A.E., Viejo F. Effect of the catalyst concentration, the immersion time and the aging time on the morphology, composition and corrosion performance of TEOS-GPTMS sol-gel coatings deposited on the AZ31 magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology*, 325 257-269, 2017.
- [15] Tong W., Xiong D., Zhou H. TMES-modified SiO₂ matrix non-fluorinated superhydrophobic coating for long-term corrosion resistance of aluminium alloy, *Ceramics International*, 46:1 1211-1215, 2020.
- [16] Montazeri N., Jahandideh R., Biazar E. Synthesis of fluorapatite-hydroxyapatite nanoparticles and toxicity investigations, *International Journal of Nanomedicine*, 6 197-201, 2011.
- [17] Guo X., Zhang Z., Ding X., Shen Q., Wu C., Zhang L., Yang H. Synthesis and application of several sol-gel derived Materials via sol-gel process combining with other Technologies: a review, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 79:2 328-358, 2016.
- [18] Lee Y.T., Jen H.H.A Raman study of the effect of formamide on the tetramethoxysilane sol-gel process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 342:1-3 39-45, 2004.
- [19] Cantürk Ö.D., Kaya N., Sol-Jel Yöntemiyle Üretilen Alümina Alkojelin Fizikokimyasal ve Yapısal Özellikleri Üzerine Kurutma Türünün Etkisi, *Politeknik Dergisi*, 2020. doi: 10.2339/politeknik.456871
- [20] Kesim M.T., Durucan C. Indium tin oxide thin films elaborated by sol-gel routes: The effect of oxalic acid addition on optoelectronic properties, *Thin Solid Films*, 545 56-63, 2013