İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI ELEKTROLİTİK ÇÖZELTİLERDE MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ UYGULANAN Ti6Al4V ALAŞIMININ YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdurrahim KADİR

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Malzeme Mühendisliği

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI ELEKTROLİTİK ÇÖZELTİLERDE MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ UYGULANAN Ti6Al4V ALAŞIMININ YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdurrahim KADİR

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Malzeme Mühendisliği

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. E. Sabri KAYALI (İTÜ)
Prof. Dr. Mehmet KOZ (MÜ)

HAZİRAN 2011

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, bize bir öğrenciden çok bir arkadaş gibi yaklaşarak hoşgörüsü ve anlayışı ile hiçbir yardımı esirgemeyen tez danışman hocalarım Sn. Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU'na ve Sn. Prof. Dr. E. Sabri KAYALI'ya, bilgi ve deneyimleri ile önümü açan Sn. Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN'a, her konuyu danışabildiğim ve her konuda benden yardımlarını esirgemeyen Sn. Araş. Gör. Dr. Özgür ÇELİK'e, Sn. Araş. Gör. Mert GÜNYÜZ'e ve Sn. Araş. Gör. Onur MEYDANOĞLU'na, çalışmalarım sırasında benden yardımlarını esirgemeyen mekanik laboratuarı arkadaşlarıma teşekkür ederim. Ayrıca benimle birlikte çalışan, her koşulda benden desteğini ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli arkadaşım Yük. Müh. Faiz MUHAFFEL'e, Yük. Müh. İsa Metin ÖZKARA'ya teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca öğretim hayatım boyunca bana destek veren aileme teşekkür ederim.

Haziran 2011

Abdurrahim KADİR

(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
KISALTMALAR ..... **vii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xi**
SEMBOL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. TİTANYUM VE TİTANYUM ALAŞIMLARI **3**
2.1 Titanyumun Tarihçesi 3
2.2 Titanyumun Genel Yapısal Özellikleri 4
2.3 Titanyum Alaşımları 5
2.3.1 α alaşımları 6
2.3.2 α + β alaşımları 6
2.3.3 β alaşımları 6
2.4 Titanyum ve Alaşımlarının Uygulama Alanları 6
2.4.1 Biyomalzeme alanında titanyum 7
2.4.2 Endüstriyel uygulama alanında titanyum 9
3.TİTANİYUM VE ALAŞIMLARIN MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ **11**
3.1 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Tarihçesi 11
3.2 Mikro Ark Oksidasyon Düzeneği ve Proses 11
3.3 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Avantajları ve Dezavantajları 12
3.4 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Uygulama alanları 14
3.5 Titanyum ve Alaşımlarına Uygulanan Mikro Ark Oksidasyon İşlemi 15
3.5.1 Voltaj parametrenin etkisi 15
3.5.5.1 Voltaj ve zaman 15
3.5.1.2 Voltaj ve yüzey pürüzlülük 16
3.5.2 Süre parametresinin etkisi 16
3.5.3 Elektrolitik çözelti parametresinin etkisi 18
3.5.4 Elektrolitik çözelti oranının etkisi 18
3.5.5 Antibakteriyel etki 22
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **23**
4.1 Numune Hazırlama İşlemi 23
4.2 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi 23
4.3 Karakterizasyon Çalışmaları 24
5. SONUÇLAR **25**
5.1. Yüzey İncelemeleri 25
5.1.1 Voltajın etkisi 25
5.1.2 Elektrolitik çözeltinin etkisi 25

5.1.3 Uygun çözeltinin geliştirilmesi 26
5.1.3.1 Elektrolit bileşiminin etkisi 27
5.1.3.2 Kalsiyum miktarının etkisi 27
5.1.3.3 Gümüşün Etkisi 27
5.2 X-ışınları İncelemeleri 28
5.3 Islanabilirlik İncelemeleri 31
5.4 Yüzey Pürüzlülüğü İncelemeleri 31
6. GENEL SONUÇLAR 33
KAYNAKLAR 35
EKLER 39

KISALTMALAR

CP : Ticari Saflıkta
Çözelti 1 : Na_2SiO_3 + NaOH+ KF
Çözelti 2 : KOH +Na_2SiO_3 +$Na_3PO_4.12H_2O$
Çözelti 3 : KOH +Na_2SiO_3
Çözelti 4 : $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$ + Na_3PO_4
Çözelti 5 : KOH + $Na_3PO_4.12H_2O$
Çözelti 6 : $NaAlO_2$ + KOH
DK : Dakika
EDS : Enerji Dispersif Spektrometresi
HA : Hidroksiapatit
HMK : Hacim Merkezli Kübik
HSP : Hekzagonal Sıkı Paket
MAO : Mikro Ark Oksidasyon
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD : X-Işınlar Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: CP – Ti malzemelerin genel özellikleri 5
Çizelge 2.2: Titanyumun fiziksel özelliği 5
Çizelge 2.3: α, α + β alaşımları , β alaşımlarının genel özellikleri 5
Çizelge 2.4: Biyomalzemelerin mekanik özellikleri 8
Çizelge 2.5: Bazı titanyum alaşımlarının endüstriyel uygulama alanları 9
Çizelge 4.1: Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan elektrolitik çözeltiler 24
Çizelge 5.1: Farklı elektrolitik çözeltilerdeki MAO uygulanan numunelerin kaplama kalınlığı 26
Çizelge 5.2: Artan voltajla farklı elektrolitik çözelti içerisinde MAO uygulanan numunelerin islatma açısı 32
Çizelge 5.3: MAO uygulanan numunelerin yüzey pürüzlülük Ra değerleri 32
Çizelge A.1: MAO işlemi uygulanan numunelerin makro görüntüleri 40
Çizelge A.2: Farklı çözelti içinde farklı voltajlarda 5 dakika MAO işlemine tabi tutulan Ti6Al4V numunelerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri(250x) 41
Çizelge A.3: Farklı çözelti içinde farklı voltajlarda 5 dakika MAO işlemine tabi tutulan Ti6Al4V numunelerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri(1000x) 42
Çizelge A.4: Farklı çözelti içinde farklı voltajlarda 5 dakika MAO işlemine tabi tutulan Ti6Al4V numunelerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri(3000x) 43
Çizelge B.1: Artan voltaj ile birlikte çözelti 1 içerisinde 5 dakika MAO işlemi görmüş Ti6Al4V numunelerin yüzey görüntüleri 400 V ve 450 V 44
Çizelge B.2: 400 V pozitif voltajda farklı çözelti oranıyla MAO uygulanan numunelerin SEM görüntüleri 45
Çizelge B.3: 450 V pozitif voltajda farklı çözelti oranıyla MAO uygulanan numunelerin SEM görüntüleri 46
Çizelge C.1: Kalsiyum asetat ilave edildikten sonraki artan voltajla MAO işlemi görmüş numunelerin makro görüntüleri 47
Çizelge C.2: Çözelti 1'e kalsiyum asetat ilave edilerek farklı voltajlarda 5 dakika MAO işlemine tabi tutulan Ti6Al4V numunelerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri(250x) 48
Çizelge C.3: Çözelti 1'e kalsiyum asetat ilave edilerek farklı voltajlarda 5 dakika MAO işlemine tabi tutulan Ti6Al4V numunelerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri(1000x) 49
Çizelge C.4: Çözelti 1'e kalsiyum asetat ilave edilerek farklı voltajlarda 5 dakika MAO işlemine tabi tutulan Ti6Al4V numunelerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri(3000x) 50

Çizelge D.1: Çözelti 1'e 0,25g/l gümüş nitrat ve 1,33g/l kalsiyum asetat ilave edilerek farklı voltajlarda 5 dakika MAO işlemine tabi tutulan Ti6Al4V numunelerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri 51

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Sıkı paket hekzagonal (SPH) ve hacim merkezli kübik (HMK) yapısı 4
Şekil 2.2: Titanyum esaslı kalça implantlar ve titanyum dış implantı 8
Şekil 3.1: Mikro ark oksidasyon düzeneği 12
Şekil 3.2: Anot ve katottaki voltaj değişimi ve Ti6Al4V alaşımını KOH + Na_2SiO_3+ $(Na_3PO_4)_6$ çözeltisinde MAO işlemi sırasında ortalama akım yoğunluğu..... 15
Şekil 3.3: Mao işlemi uygulanan Ti6Al4V numunelerin voltaj ve yüzey pürüzlüğü arasında ilişki 16
Şekil 3.4: Ti6Al4V alaşımını a)1, b)3, c)5, d)8, e)15 ve f) 20 dakika sureyle MAO işlemi görmüş numunelerinin XRD-analizleri..... 17
Şekil 3.5: Ti6Al4V alaşımına 480 V A) 1.5 dk B) 3dk C) 10dk D) 20 dk süreyle MAO işlemi uygulanan numuneler 17
Şekil 3.6: Farklı çözeltilerdeki MAO tabakasının XRD- değerleri 18
Şekil 3.7: Farklı çözelti oranında oluşan MAO tabakanın SEM görünümü..... 19
Şekil 3.8: Farklı çözelti oranı ve yüzey pürüzlük arasındaki ilişki..... 19
Şekil 3.9: Farklı çözelti oranı ve ıslatma açısı arasındaki ilişki 20
Şekil 3.10: 10 ^{0}C sıcaklıkta uygulanan voltaj ve KOH konsantrasyonu arasındaki ilişki 20
Şekil 3.11: Ti6Al4V alaşımına KOH+Na_2SiO_3+$(Na_3PO4)_6$ çözeltisi içersinde MAO işleminde oluşan yüzey görüntüsü..... 21
Şekil 3.12: MAO kaplaması uygulanan Ti6Al4V numunesinin SEM görüntüsü 21
Şekil 4.1: Deneylerde kullanılan mikro ark oksidasyon cihazı 24
Şekil 5.1: Çözelti 1 içerisinde 5 dakika işlem görmüş Ti6Al4V numunelerinin X - ışınları analizleri 450 ve 400Volt..... 28
Şekil 5.2: Çözelti 2 içerisinde 5 dakika işlem görmüş Ti6Al4V numunelerinin X - ışınları analizleri 450 ve 400Volt..... 29
Şekil 5.3: Çözelti 3 içerisinde 5 dakika işlem görmüş Ti6A-4V numunelerinin X - ışınları analizleri 450 ve 400Volt..... 29
Şekil 5.4: Çözelti 4 içerisinde 5 dakika işlem görmüş Ti6Al4V numunelerinin X - ışınları analizleri 450 ve 400Volt..... 30
Şekil 5.5: Çözelti 5 içerisinde 5 dakika işlem görmüş Ti6Al4V numunelerinin X - ışınları analizleri 450 ve 400Volt..... 30
Şekil 5.6: Çözelti 6 içerisinde 5 dakika işlem görmüş Ti6Al4V numunelerinin X - ışınları analizleri 450 Volt 31

SEMBOL LİSTESİ

Ra : Ortalama yüzey pürüzlülüğü
V^- : Negatif voltaj
V : Volt
V^+ : Pozitif voltaj

FARKLI ELEKTROLİTİK ÇÖZELTİLERDE MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ UYGULANAN Ti6Al4V ALAŞIMININ YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

ÖZET

Titanyum ve alaşımları, mükemmel mekanik özellikleri ve biyouyumluluk ile askeri alanda, havacılık alanında, dental ve medikal uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Titanyumun önemli özellikleri düşük yoğunluk, yüksek sıcaklıklara dayanım ve yüksek korozyon direncidir. Titanyum ve alaşımların biyouyumluluğunu geliştirmek için yüzeyleri kaplanmaktadır.

Mikro ark oksidasyon işlemi hafif metaların yüzey modifikasyonu için kullanılan elektrokimyasal esaslı bir yüzey modifikasyon tekniğidir. Mikro ark oksidasyon yöntemi geleneksel anodizasyon yöntemine benzemektedir ancak işlem parametreleri ve kullanılan yüksek akım/voltaj sayesinde daha gelişmiş kaplamalar elde edilebilmektedir. Bir elektrolit çözeltisi içerisine yerleştirilen anot numuneye yüksek değerlerde voltaj verildiğine malzeme yüzeyinde oksit tabakası oluşumu başlar. Bu geleneksel bir anodik oksidasyon işlemidir. Yükselen voltaj ile birlikte kritik bir voltaj değerine ulaşılır. Bu değer aşıldığında malzeme yüzeyinde mikro boyutlarda arklar oluşmaya başlar. Bu işlem mikro ark oksidasyon işlemi olarak tanımlanır. Diğer kaplama yöntemlerine göre oluşturduğu oksit tabakasının kalınlığı, yüksek yapışma kuvveti, porozite miktarı, düşük maliyeti ve çevreye zararsızlığı ile avantajlı bir görünüm sergilemektedir.

Bu çalışmada mikro ark oksidasyon yöntemiyle Ti-6Al-4V alaşımı üzerinde oluşturulan oksit tabakasının yapısı ve mikro ark oksidasyon işlem parametrelerinin değiştirilmesinin kaplama yapısına etkisi araştırılarak uygulanan farklı voltajlar, farklı elektrolitli çözeltiler etkisiyle oksit tabakasındaki morfolojik ve mekaniksel değişim incelenmiştir. Elde edilen oksit tabakası kalınlık, pürüzlülük, ıslatma açısı, XRD difraksiyon analizi bakımından incelenmiştir.

SURFACE FEATURES OF Ti6Al4V ALLOY MİCRO ARC OXİDISED IN DİFFERENT ELECTROLITES

SUMMARY

Titanium and its alloys are important materials with their excellent mechanical and corrosion properties and biocompatibility for a wide range of military, aerospace, dental and medical applications. Another important features are low density and high temperature resistance. To improve the surface properties, surfaces are coated especially for biomedical applications.

Micro arc oxidation process is used for surface modification via electrochemical reactions. This method is similar to conventional anodization process but forms advanced coatings owing to the utilization of high voltage, current density and other process parameters. High voltage is applied to the anode in an electrolytic solution, an oxide layer start to form on the specimen surface. This is a conventional anodic oxidation process occurred above critical voltage. When this critical voltage is exceeded, micro arcs start to occur on the surface of the material. This process is defined as micro arc oxidation process. According to other coating technologies, this process shows some advantages as high layer thickness, high adhesion strength, porosity structure, low cost and friendly to the environment.

In this study, the effect of micro arc oxidation process parameters and the type of the electrolyte on the surface of Ti6Al4V alloy was aimed. Micro arc oxidation process was carried out in different voltages and different electrolytic solutions. Characterizations of the oxidized samples were made by scanning electron microscope surveys and roughness and contact angle measurements and X-ray diffraction analysis.

1. GİRİŞ

Titanyum ve alaşımları, mükemmel mekanik özellikleri ve biyouyumluluk ile askeri alanda, havacılık alanında, dental ve medikal uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Titanyumun önemli özellikleri yoğunluğu düşük, yüksek sıcaklıklara dayanımı ve yüksek korozyon direncidir [1].

Titanyum metalinin endüstriyel olarak dünyada tanınması 2. Dünya Savaşı'nın ardından gerçekleşmiştir. 1940lı yılların ortasında titanyum uçaklarda kullanılmıştır [2].

Titanyum ve alaşımları kemiğe yakın olan elastikliği canlıların içersindeki yüksek korozyon direnci özelliklerinden dolayı dış, kalça ve eklemde implant olarak kullanılıyor. Ancak kemik ve Titanyum ve alaşımları arasında kimyasal farklılıklardan dolayı birleşmesi sadece mekanik birleşme olarak kalmıştır. Bu çeşit sorunlardan aşabilmek için hidroksiapatit üzerinde çalışmalar yürütülmüştür. Mikro ark oksidasyon işlemi ile yüzeyi kaplanan metalarda oluşan kaplama tabakası yüzey özellikleri açısından daha uygun görülmektedir [3].

Son yıllarda TiO_2 kaplamasında yeni elektrokimyasal teknolojisi olan mikro ark oksidasyon yöntemi yaygın şekilde araştırılmaktadır. Mikro ark oksidasyon işlemi Ti, Al, Mg ve Zr gibi hafif metaların yüzeyini oksit seramik kaplamada kullanılmaktadır [4].

Bu çalışmada mikro ark oksidasyon işlemi ile yüzeylerinde oksit tabakası oluşturulmuş Ti6Al4V numunelerin yüzey özelliklerine değişen parametrelerin etkisi incelenmiş ve karşılaştırmalar yapılmıştır. Mikro ark oksidasyon işlemi 400, 450 volt değerlerinde farklı elektrolitik çözelti içerisinde beş dakika süre ile yapılmıştır. Değişen parametreler ile işlem koşullarının oluşan oksit tabakasına etkisi hakkında inceleme yapılmıştır. Kullandığımız elektrolitik çözelti içersiden uygun olanı seçerek çözelti geliştirilmiştir.

2. TİTANYUM VE TİTANYUM ALAŞIMLARI

2.1 Titanyumun Tarihçesi

Titanyum elementi 1791 yılında İngiliz William Gregor tarafından, Madagaskar Manakara bölgesinde yaptığı çalışmalar tarafından bulunmuş ve ilk olarak "Menakirit" olarak isimlendirilmiştir. 1795 yılında Alman kimyager Martin Heinrich Klaproth yaptığı çalışmalar sonucunda William Gregor tarafından bulunan metalin yeni bir element olduğunu tespit etmiş ve bu elemente Yunan mitolojisinde toprağın ilk oğullarının ismi olan "Titans" kelimesinden yola çıkarak "Titanyum" ismini vermiştir [5].

Saf metalik titanyum (%99,9) ilk olarak Matthew Albert Hunter tarafından 1910'da $TiCI_4$ ile sodyumun 700–800 °C'de ısıtılmasıyla hazırlandı. Wilhelm Justin Kroll 1932 yılında $TiCI_4$ ile kalsiyumla birleştirerek yüksek kaliteli titanyumu üretmiştir. Titanyum hala kroll prosesi olarak adlandırılan bu yöntemle üretilmektedir [5].

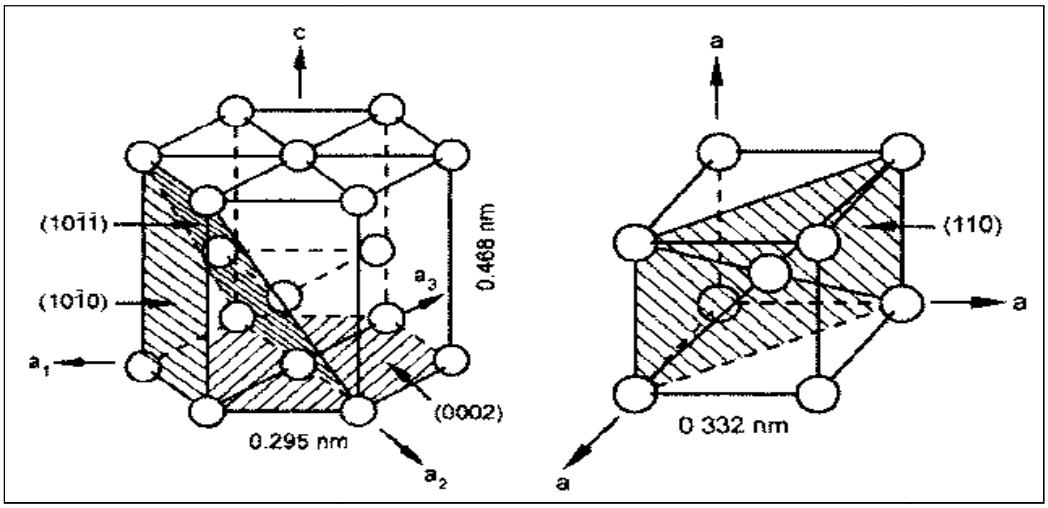
Titanyum kullanılması son zamanlarda hızlı bir şekilde artmaktadır. Boeing uçak firması 1964 yılında üretilen uçakta %1 titanyum kullanmışsa, 1994 yılında kullanılan titanyumun oranı %9 olmuştur [6].

Titanyum alaşımları da havacılık, biyomedikal, otomotiv ve petrol endüstrisinde oldukça yüksek dayanım ve korozyon direnci nedeniyle tercih edilmektedirler. Titanyum alaşımları, saf alaşımlar, α alaşımları, β alaşımlar ve α/β alaşımlar olmak üzere 4 gruba ayrılırlar. Uzay araçlarının yapımında Kullanılan TiAl6V4 alaşımı bir α/β alaşımdır ve en popüler olanıdır. Titanyum alaşımları aşınmama özelliğine sahip olup, ρ=4,5 g/cm^3 gibi düşük yoğunlukları nedeniyle hafif metallerdir. E=110.000N/mm2 elastikiyet modülüne sahip çelik ile karşılaştırıldığında deformasyon miktarı daha yüksektir. Yüksek sıcaklık dayanımına sahiptir ve içeriğe de bağlı olarak 600 °C sıcaklıklarda kullanılabilmektedir. Titanyum alaşımları, λ=4516 W/m.K düşük termal iletkenlikleri ve cp=520 J/kg.K yüksek termal kapasiteleri ile karakterize edilirler. Düşük atomik elementler ve özellikle atmosferik gazlar olan oksijen, nitrojen ve hidrojen ile yüksek oranda

etkileşime geçmektedirler. Ayrıca, seramik, CBN (Kübik Bor Nitrür) ve PCD (Çok Kristalli Elmas) takımlarla da reaksiyona girmektedirler [7].

2.2 Titanyumun Genel Yapısal Özellikleri

Titanyum ve alaşımları üç gruba ayrılır, onlar: α fazı (SPH: sıkı paket hekzagonal), (α+ β) fazı ve β fazı(HMK: hacim merkezli kübik). Titanyum oda sıcaklığında sıkı paket hekzagonal (SPH), yüksek sıcaklıklarda ise hacim merkezli kübik (HMK) yapı gösteren allotropik bir malzemedir, kristal yapısı Şekil 2,1'de verilmiştir. Yaklaşık 885 ºC civarında sıkı paket hekzagonal yapıdaki α fazı, hacim merkezli kübik yapıdaki β fazına dönüşür. Saf titanyum için bu sıcaklık "β dönüşüm sıcaklığı" olarak adlandırılır. α fazını kararlı hale getiren azot ve oksijen gibi ara yer elementlerinin etkisi ile bu dönüşüm sıcaklığı yükselirken, yer alan alaşım elementlerinin etkisi ile sıcaklık düşmekte veya artmaktadır [5, 6].



Şekil 2.1 Sıkı paket hekzagonal (SPH) ve hacim merkezli kübik (HMK) yapısı [5].

Ticari saflıktaki titanyum (CP – Ti) %98,5 - %99,5 oranında titanyum içermektedir. CP – Ti oda sıcaklığında sıkı paket hekzagonal yapıda α fazında bulunurken 888 ºC'de hacim merkezli kübik yapıdaki β fazına dönüşür. Ticari saflıktaki titanyum katkı elementi içeriğine göre Grade 1 – Grade 7 arasında 5 gruba ayrılmıştır [8].

CP – Ti genellikle yüksek mukavemet gerektirmeyen ancak korozyon direncinin ön planda olduğu uygulamalarda tercih edilmektedir. İçindeki oksijen ve demir en önemli katkı elementleridir. Bu elementlerin miktarı arttıkça ticari saflıktaki titanyumun çekme ve akma mukavemeti de artar [8].

Farklı kalitelerdeki CP – Ti malzemelerin özellikleri Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1: CP – Ti malzemelerin genel özellikleri [8].

	Akma Muk. (MPa)	Çekme Muk. (MPa)	Dönüşüm Sıcaklıkları (°C)		Katkı Elementleri % Ağ.					
			α	β	N	C	H	Fe	O	Pd
Grade1	170	240	888	880	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18	0
Grade2	280	340	913	890	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	0
Grade3	380	450	920	900	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35	0
Grade4	480	550	950	905	0,05	0,10	0,015	0,50	0,40	0
Grade7	280	340	913	890	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	0,2

Çizelge 2.2: Titanyumun fiziksel özelliği [8].

Özellikleri	
Atom numarası	22
Atom ağırlığı	47,90
Yoğunluğu	4,54 g/cc
Erime noktası	1941 K, 1668°C, 3034°F
Kaynama noktası	3560 K, 3260°C, 5948°F
Elektrik direnci (20°C)	56 microhms-cm
Özısı	502,440 J/(kg*K)
Termal iletkenlik	16,44 W/(m*K)

2.3 Titanyum Alaşımları

Titanyum alaşımları α, α + β alaşımları, β alaşımları olmak üzere üç gruba ayrılır. α, α + β alaşımları, β alaşımlarının genel özellikleri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3: α, α + β alaşımları, β alaşımlarının genel özellikleri [5].

	α	α + β	B
Yoğunluk	Düşük	Düşük	Yüksek
Mukavemet	Düşük	Yüksek	Çok yüksek
Süneklik	Düşük/Yüksek	Yüksek	Düşük/Yüksek
Kırılma Tokluğu	Yüksek	Düşük/Yüksek	Düşük/Yüksek
Sürünme Dayanımı	Yüksek	Düşük/Yüksek	Düşük
Korozyon Dayanımı	Çok Yüksek	Yüksek	Düşük/Yüksek
Oksidasyon Davranışı	Çok Yüksek	Düşük/Yüksek	Düşük
Soğuk Şekillendirilebilirlik	Çok Düşük	Düşük	Düşük/Yüksek
Kaynaklanabilirlik	Yüksek	Düşük/Yüksek	Düşük

2.3.1 α alaşımları

Sıkı paket hekzagonal yapıdaki α alaşımlarının tüm yapısını α fazı oluşturmaktadır. Bu alaşımlar çok yüksek veya çok düşük sıcaklıklarda tercih edilen alaşımlardır. Bu alaşımlar sünekliğini ve tokluğunu çok düşük sıcaklıklarda bile sürdürebilirler. α alaşımları diğer iki alaşımın aksine ısıl işlem ile sertleştirilemezler. Dövülebilme kabiliyeti çok düşüktür ve dövme sırasında oluşan hasarları engellemek için dövme işleminde deformasyon oranı küçük seçilip sık sık tavlama işlemi yapılmaktadır [9]

α'ya yakın alaşımlar yapısında β fazından daha fazla α içeren alaşımlardır. Bu tip alaşımların yapısındaki α fazı yüksek kararlılığa sahiptir. Bu alaşımlar yüksek dayanım gerektiren uygulamalarda kullanılabilir [9].

. 2.3.2 α + β alaşımları

Bu tip alaşımlar bileşimlerinde α ve β fazlarının kararlılığını arttıran alaşım elementleri içerirler. Elementlerin uygun şekilde ayarlanması ile oda sıcaklığında mikro yapı α ve β fazlarının karışımı şeklindedir. Bu tip alaşımlar tavlama işlemi gördüklerinden sonra bile çok iyi süneklik, homojenlik ve dayanım özellikleri gösterirler. Bu tip alaşımlardan en çok kullanılanı Ti6Al4V alaşımlarıdır. Bu alaşımların mukavemet değerlerini yükseltmek için ısıl işlem uygulanabilir [9].

2.3.3 β alaşımları

Hacim merkezi kübik(HMK) yapısına sahip alaşımlar bileşimlerinde β fazını kararlaştırıcı alaşım elementleri içerirler. Diğer titanyum alaşımları ile karşılaştırıldıklarında en belirgin özellikleri sertleştirilebilme, dövülebilirlik, soğuk şekillendirilebilme yetenekleridir. Bu alaşımların mukavemet değerleri α + β alaşımların mukavemet değerleri ile aynıdır [9].

β alaşımları kararsız fazlardır ve α fazının β ana fazı içerisinde çökelmesi ile sertleşirler. Yüksek kırılma dayanımına sahip bu alaşımların molibden içermeleri durumunda korozyon dirençleri çok yüksek değerlere ulaşır. Örnek, Ti-15Mo-5Zr, Ti-10V-2Fe-3Al [9].

2.4 Titanyum ve Alaşımlarının Uygulama Alanları

Son yıllarda titanyum ve alaşımlarının kullanımı hızlı bir şekilde artmaktadır. Ti6Al4V çok kullanılan bir alaşımdır, uçak sanayisinde, biyomedikal uygulamalarda,

otomotiv sektöründe ve çeşitli kimya sanayisinde geniş kapsamda kullanılmaktadır [20].

2.4.1 Biyomalzeme alanında titanyum

Biyomalzemeler, insan vücudundaki organ ya da dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan malzemeler olup metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere 4 ana gruba ayrılırlar.

Kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan metal ve metal alaşımları diğer biyomalzemelerle kıyaslandığında yük taşıyan uygulamalarda daha kullanışlıdır. Metalik malzemelerin vücut içinde kullanımını sınırlandıran korozyon dirençleridir. İnsan vücudundaki akışkan, su, çözünmüş oksijen, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir. Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır. Günümüzde kullanılan metalik biyomalzemeler, paslanmaz çelikler, titanyum ve alaşımları ile krom-kobalt alaşımlarıdır. Günümüzde kullanılan metalik malzemeler korozyon ya da aşınma sonucu meydana gelen zehirli iyon ya da partiküller, doku içerisine girerek hücrelere zarar verebilir ve doku kaybına neden olabilirler. Ayrıca kullanılan metalik biyomalzemelerin yapısal uyumlulukları incelendiğinde elastik modüllerinin kemik dokusu ile tam uyumlu olmadığı görülmektedir. Bu uyumsuzluk (stress shielding effects) etkisi ile yeni kemik dokunun oluşum hızını yavaşlatmakta ve implantın stabilitesini azaltmaktadır. Buna ek olarak, vücutta kullanılan metalik malzemeler (plaka, vida ve çivi) kalıcı olduğundan ve doku iyileştikten sonra ikinci bir ameliyatla metaller vücuttan çıkarılması sağlık giderlerini artırmaktadır [5].

Biyomalzemeler aşağıdaki niteliklere sahip olması gerekiyor.

- Korozyon dayancı yüksek
- Biyouyumluluk özelliği
- Biyolojik tutunma

Uygun mekanik özellikleri sahip olması

Örnek: kemiğe yakın Young modülü ve uygun yorulma dayancı olması gerek, çok kullanılan biyomazemelerin mekanik özellikleri çizelge de verilmiştir

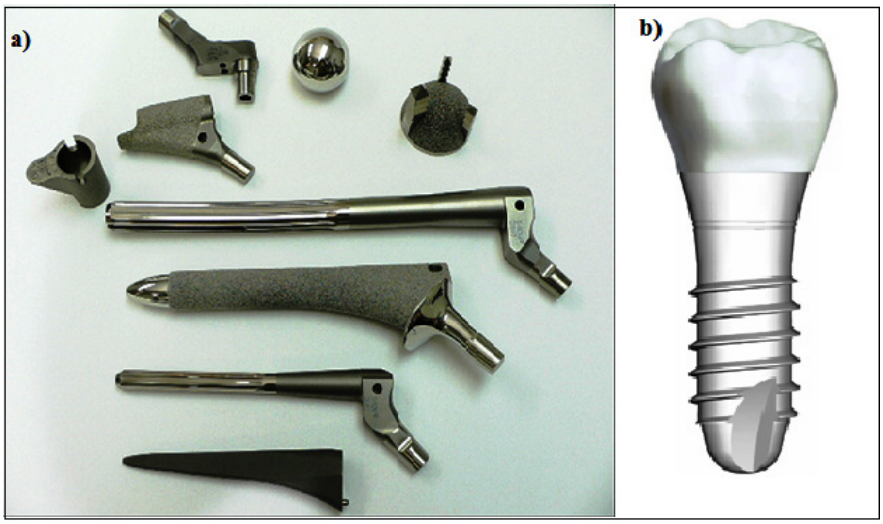
Çizelge 2.4'de görüldüğü gibi titanyum düşük yoğunluğunun yanı sıra diğer biyomalzemelere göre daha yüksek kırılma tokluğuna sahiptir. Elastisite modülü ve akma mukavemeti diğer metalik malzemelere göre kemiğe daha yakındır

- işlenebilirlik
- düşük fiyatta olması gerek

Çizelge 2.4: Biyomalzemelrin mekanik özellikleri [5].

	Elastisite modülü,GPa	Akma Dayanımı,Mpa	Kırılma tokluğu,MPa
316L çelik	210	450	250
CoCr	200	500	300
Ti6Al4V	105	900	550
CP-Ti	100	300	200
CP-Ta	200	300	200
CP-Nb	120	250	150

Şuana kader Co-Cr esaslı alaşımlar, paslanmaz çelikler, Titanyum ve titanyum alaşımları, niyobyum, tantalyum gibi metalar implant olarak kullanılmıştır [5]. Şekil 2.2'de Titanyum esaslı implantlar verilmiştir.



Şekil 2.2: a) Titanyum esaslı kalça implantlar ve b) titanyum dış implantı [12, 13].

2.4.2 Endüstriyel uygulama alanında titanyum

Titanyumun kullanımı sürekli artmaya başlamıştır. Çizelge 2.5'te bazı titanyum alaşımlarını endüstriyel uygulama alanları verilmiştir.

Çizelge 2.5: Bazı titanyum alaşımlarının endüstriyel uygulama alanları [10].

Alaşım	Karakteristik	Önemli Uygulama Alanları
Alaşımsız Ti (α alaşımı)	Şekillendirilebilirliği ve kaynaklanabilirliği oldukça yüksek	Isı değiştirgeçleri, kimyasal-işleme endüstrisi.
Ti-5Al2.5 Sn (α alaşımı)	İyi kaynaklanabilirlik ve kararlılık, 480 ^{0}C sıcaklığa kadar kararlı mukavemet	Jet motor ve türbin motor uygulamalarında.
Ti-6Al-2Sn-4Cr-2Mo (α'ya yakın)	Mükemmel sürünme dayanımı, yüksek tokluk ve mukavemet	Gaz türbin motorlarında dövme ve haddeleme ürünlerinde, uçak dış kaplama parçalarında.
Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr0.7Nb-0.5Mo-0,3 Si (o'ya yakın)	Kaynaklanabilirlik, yüksek sıcaklıkta geliştirilmiş yorulma dayanımları	Maksimum 590 C sıcaklıklardaki endüstriyel uygulamalarda
Ti-6Al-4V (α/β)	Mükemmel yorulma dayanımı, biyo-uyumluluk, 300°C sıcaklığa kadar ısıl kararlılık.	Ortopedik implant, gaz türbin diskleri, kimyasal işlem üniteleri.
Ti-6Al-7Nb (α/β)	Mükemmel biyo-uyumluluk, yüksek mukavemet.	İmplant uygulamalarında.
Ti-5Al-2.5 Fe (α/β)	Yüksek mukavemet, biyo-uyumluluk.	İmplant uygulamalarında.
Ti-6Al-2.5Sn-4Zr 6Mo(α/β)	Yüksek sıcaklıkta uzun süreli yük taşıyıcı.	Kompresör fan kanatçıkları ve gaz türbin motor uygulamalarında.
Ti-35Nb-5Ta-7Zr (Meta stabil β)	Düşük elastisite modülü, biyouyumluluk.	İmplant uygulamalarında.
Ti-13Nb-13Zr (α/β)	Düşük elastisite modülü, biyo-uyumluluk.	İmplant uygulamalarında.
Ti-13V-11Cr-3Al (β)	İyi kaynaklanabilen yüksek mukavemetli.	Yüksek mukavemetli uçak konstrüksiyonda, misilleme uygulamalarında.

3.TİTANİYUM VE ALAŞIMLARIN MİKRO ARK OKSİDASYON İŞLEMİ

3.1 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Tarihçesi

Mikro ark oksidasyon (MAO) işlemi, yaklaşık 40 yıl önce Sovyetler Birliği'nde, önceleri akademik, sonraki yıllarda ise denizaltı parçalarının üretimi çerçevesinde askeri uygulamalarda kullanılmaya başlanmış ileri bir yüzey işlemidir. Amerika'da 1970'li yıllarda, 1980'lerin sonunda ise tüm dünyaya tanınan mikro ark oksidasyon, günümüzde halen güncel ve yaygın çalışılan bir araştırma konusudur [11].

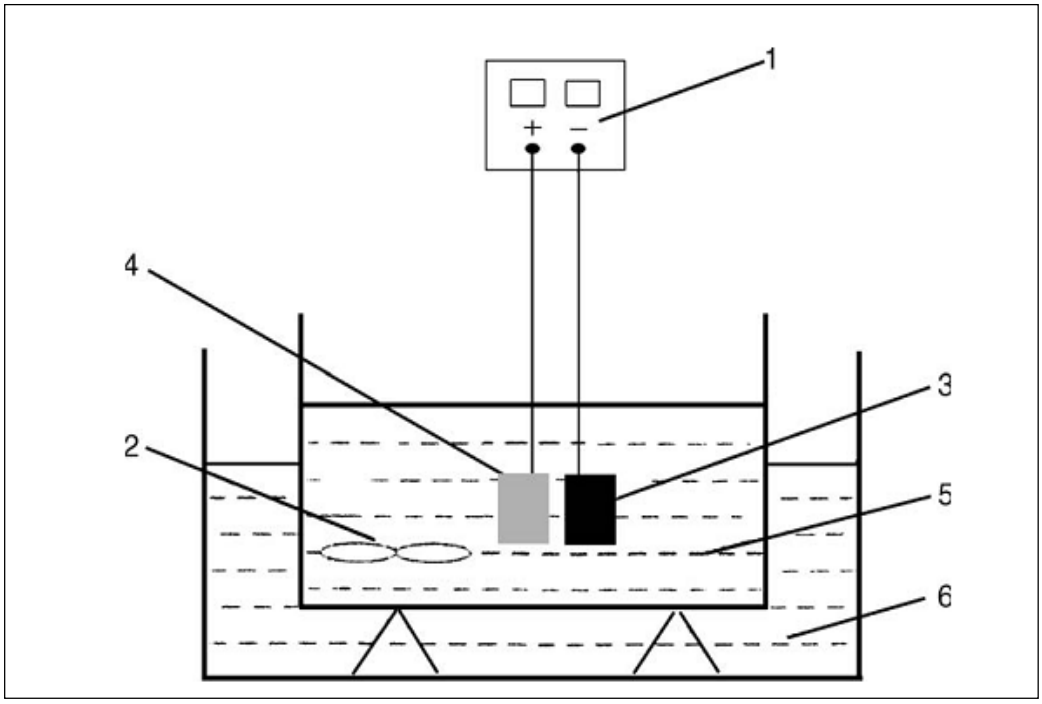
Mikro ark oksidasyon işlemi literatürlerde mikro plazma oksidasyon, mikro ark deşarj oksidasyon, plazma elektrolitik oksidasyon, anodik birikim kıvılcım olarak geçiyor. Bu yöntemle titanyum, zirkonyum, hafniyum metallerin yüzeyini elektrolitik çözelti ile anodik film kaplamaktadır [21].

3.2 Mikro Ark Oksidasyon Düzeneği ve Proses

Mikro ark oksidasyon işlemi en basit haliyle bir güç kaynağı, bir elektrolit banyosu, anot, katot ve soğutma sisteminden meydana gelmektedir. Tipik bir mikro ark oksidasyon işlemi düzeneği Şekil 3.1'de verilmiştir. Mikro ark oksidasyon işlemi, elektrolit içerisine daldırılmış anot numuneye negatif voltaj, katoda ise pozitif voltaj verilmesi ile anot üzerinde ark oluşturulması ve numune yüzeyinin oksit kaplanması olarak tanımlanabilir [16].

Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan elektrolitler genellikle bazik karakterlidir. Elektrot sıcaklığı, 10 – 60°C aralığında kontrol edilmektedir. Mikro ark oksidasyon işleminde, yüksek voltaj ve akım değerlerine ulaşıldığından, banyo sıcaklığının belirli bir aralıkta tutulabilmesi için bir soğutma ünitesine de gerek duyulmaktadır. Anot olan numuneye negatif voltaj uygulanması ile malzeme yüzeyinde oksit filmi oluşumu başlamaktadır. Bu aşama klasik anodik oksidasyon işlemidir. Ancak, uygulanan voltaj belli bir kritik değeri aştığında, malzeme yüzeyinde ark oluşumu ile mikro ark oksidasyon süreci başlamaktadır. Malzeme yüzeyinde bu mikro boyuttaki arkların oluştuğu voltaj değeri, bozunum voltajı (dielectric breakdown) olarak tanımlanmaktadır. Bozunum voltajı değerinde, malzeme yüzeyinde metal iyonları ile

hidroksil iyonları zıt yönlere hareket ederek oksit oluşumunu başlatırlar ark oluşumu için gerekli kritik potansiyel farkı, elektrot malzemesi ve elektrolit bileşimine bağlı olup, sıcaklık, elektrolit konsantrasyonu ve yüzey geriliminden etkilenmemektedir. Yapılan teorik çalışmalar, malzeme yüzeyindeki yerel sıcaklığın birkaç bin Kelvin'e ulaşabildiğini göstermektedir [17].



Şekil 3.1: Mikro ark oksidasyon düzeneği. 1- güç kaynağı, 2-karıştırıcı, 3-anot, 4-katot, 5-elektrolit, 6-soğutma suyu [16].

3.3 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Avantajları ve Dezavantajları

MAO işlemi Ti, Al, Mg ve onların alaşımlarında uygulanabilir teknoloji. Mao işlemi diğer yüzey kaplama işlemlerine göre birçok avantaja sahiptir. Yüksek kaplama tabaksı oluşturma: Anodik oksidasyon kaplama yönteminde kaplama yapılan Titanyum ve alaşımlarında kaplama tabaka kalınlığı yeterli değildir, ancak MAO yöntemiyle yapılan işlemlerde kaplama tabaka kalınlığı yüksektir. MAO işleminden sonra korozyon direnci ve aşınma direnci yükselecektir [22].

Geleneksel yöntemler ile kaplanamayan malzemelere uygulanabilme özelliği: Karmaşık şekil özelliklerine sahip metalarda bu yöntemi kollanmak daha avantajlıdır. Küresel, silindir gibi metallere eski kaplama yöntemlerinden CVD, PVD, IVD, PEPVD, Termal Sprey, Püskürtme kaplama yapmak zor [22].

Çevreye dost çözelti: MAO işleminde kullanılan çözelti hep bazik esaslı çözeltidir, Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan çözelti, çevreye zarar vermeyen, korozif olmayan, hazırlanması kolay ve ucuz bir karışımdır [27].

Mikro ark oksidasyon teknolojisi henüz gelişmekte olan bir teknoloji olduğundan, malzeme yüzeyinde gelişen seramik filmin oluşum ve gelişim mekanizması ile oluşan seramik filmin özelliklerinin tam olarak anlaşılabilmesi için pek çok çalışmanın yapılması gerekmektedir. Fakat bugüne kadar yapılan çalışmalar temel alındığında, mikro ark oksidasyon teknolojisinin pek çok avantajı olduğu, bunun yanında bazı dezavantajları da beraberinde getirdiği gözlemlenmiştir.

Mikro ark oksidasyon teknolojisinde işlem öncesi numune hazırlama işlemi diğer teknolojilere göre daha az önem arz eder. Bu durum üretim sürecinin daha hızlı işlemesini ve işlem öncesi numune hazırlamada kullanılacak çözeltilerin çevresel etkilerinin en aza indirilmesini sağlar. Mikro ark oksidasyon teknolojisinin diğer bir avantajı ise alüminyum, magnezyum, titanyum, niyobyum, zirkonyum gibi geniş bir malzeme gurubuna uygulanabilmesi ve geleneksek anodik oksidasyon yöntemi ile kaplanması zor olan yüksek bakır içeren alüminyum alaşımlarının, yüksek silisyum içeren döküm malzemelerin bu yöntem ile kaplanabilmesidir.. Diğer geleneksel anodik oksidasyon işlemlerinde görülen yanma olayı mikro ark oksidasyonunda görülmez. Ayrıca mikro ark oksidasyon işlemi sonrası malzemede diğer geleneksel anodik oksidasyon işlemlerinde görülen kırılma dayanımındaki düşüş görülmez. Bu avantajları mikro ark oksidasyonun geleneksel anodik oksidasyon yöntemlerine göre tercih edilir olmasını sağlamaktadır. Mikro ark oksidasyon işleminde de diğer işlemlerde olduğu gibi bazı sınırlamalar ve olumsuzluklar mevcuttur.

Özel güç kaynağı: Mikro ark oksidasyon işlemi seçilen parametrelere bağlı olarak 1000 V değerine kadar (ve yaklaşık kapasite olarak 1 MW) enerji sağlayabilecek bir güç kaynağına ihtiyaç duymaktadır. Bu yüksek enerji parça türü ve boyutuna bağlı olarak tehlikeli bir üretim süreci oluşturur. Kullanılan enerji miktarı göz önüne alındığında mikro ark oksidasyon işleminde üretim maliyetinin geleneksel anodik oksidasyon yöntemlerine göre fazla olduğu göze çarpar.

Soğutma sistemi: Malzeme yüzeyinde oluşan yüksek sıcaklık nedeni ile de işlemde kullanılan çözeltinin soğutulması için yüksek kapasiteli bir soğutucuya ihtiyaç duyulacaktır. İşlem sonucu oluşan seramik kaplama pürüzlü ve oldukça kırılgandır,

bu nedenle en dış yüzeyinde aşınma direnci oldukça düşüktür. Seramik kaplamanın iç katmanları ise tam tersi bir özellik gösterir. Bu katmanlar oldukça sert ve aşınma dayanımı yüksek bölgedir. Fakat malzeme yüzeyinde oluşan bu seramik kaplamanın üst katmanın kaldırılması hem maliyet açısından hem de üretim açısından verimli değildir. Mikro ark oksidasyonun pek çok avantajının yanında yukarıda belirtilen dezavantajları, bu teknolojinin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır.

3.4 Mikro Ark Oksidasyon İşleminin Uygulama Alanları

Mikro ark oksidasyon işlemi, otomotiv endüstrisi ve uzay endüstrisi başta olmak üzere, genel makine imalat sanayi, motor sanayi, hidrolik sanayi ve tekstil sanayisindeki pek çok uygulamada kullanılmaktadır.

MAO işlemi uygulanan numune yüzeyinde hep poroz ve pürüzlü oksit tabakası oluşuyor. Biyomedikal uygularlarda daha iyi kemik implant bağlantısı sağladığı için poroz ve pürüzlü yüzeye sahip implant tercih edilmektedir. MAO işlemenin işlem parametrelerine göre farklı yüzey özelliklerine sahip oksit tabakası elde edilmektedir [15].

Diğer uygulamalar, kimyasal, mekanik, termal, elektrik-elektronik ve bu dördünün kombinasyonunu gerektiren ortamlar olarak sayılabilir. Aşağıda mikro ark oksidasyon işlemiyle üretilen oksit kaplamaların, bu gibi uygulama alanlarında kullanımını mümkün kılan özellikleri sıralanmıştır [17].

- Kimyasal uygulamalar: Orta seviyeli sıcaklıklara, güçlü asit ve bazlara karşı dirençlidir. Bu sebeple kimya ve gıda endüstrilerinde kullanılabilir.
- Mekanik Uygulamalar: Oksit tabakasının sertliği 1300 kg/mm^2'den yüksektir. Bu yüksek sertlik, kayma, abrasif ve erozif aşınma direncini arttıran bir faktördür. Ayrıca, sürtünme katsayısının düşük olması, sınır yağlama koşullarında kullanımı da mümkün kılmaktadır.
- Termal Uygulamalar: Oksit tabakasının ısıl iletkenliği, diğer metallere göre daha düşüktür. Bu nedenle, sıcaklığın eşit dağılımını sağlamak ve termal şok direncini arttırmak için kullanılabilirler.
- Elektrik ve elektronik uygulamalar: Oksit tabakasının yalıtkan bir film olarak elektrik ve elektronik bileşenler üzerinde kullanılırlar. Mikro ark oksidasyon

işlemi, iç yüzeylerin sert kaplanması (oyuk, silindirik ve konik bölgeler) için uygundur [17].

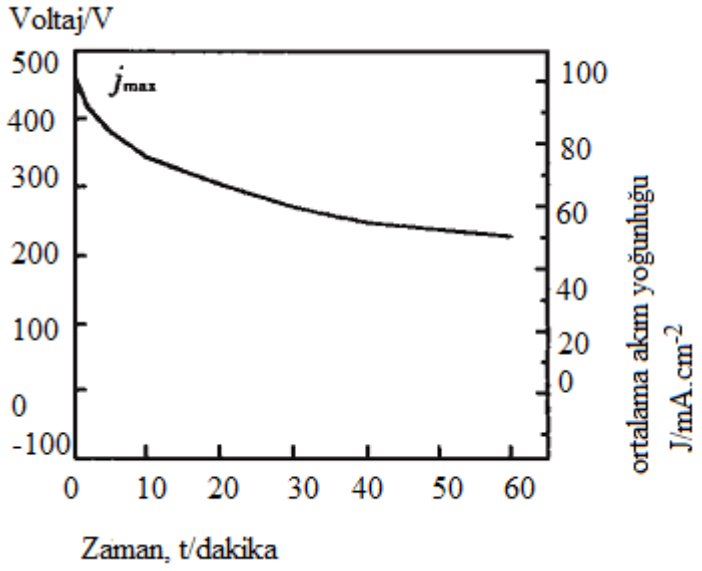
3.5 Titanyum ve Alaşımlarına Uygulanan Mikro Ark Oksidasyon İşlemi

Titanyum ve alaşımlar dental ve implant uygulamasında çok tercih edilir. Hacim (bulk) özelliği kemiğe daha yakın, örnek: Co-Cr alaşımları ve paslanmaz çelik(316L SUS), titanyum oksit iyi bir korozyon direncine sahip. İmplant malzemeleri kemiğe benzer kütle (bulk) ve yüzey özelliklerine sahip olmalı. MAO basit olan yüzey modifikasyon işlemidir. Bu işlem ile biyouyumluluğa uygun kimyasal yüzey ve yüzey pürüzlüğüne, yapışkan özelliklerine sahip implant elde edebiliriz [13].

3.5.1 Voltaj parametrenin etkisi

3.5.5.1 Voltaj ve zaman

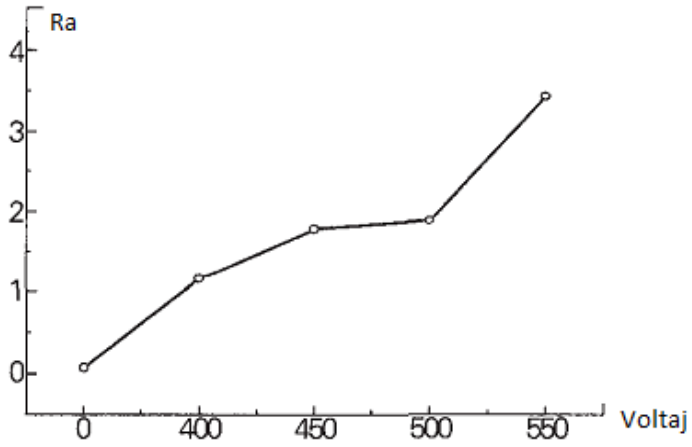
Ti6Al4V alaşımını Pozitif 500 V ve negatif 100 V arasında güç uygularak KOH + Na_2SiO_3 + $(Na_3PO_4)_6$ elektrolitik çözelti içersinde mikro ark oksidasyon işlemi yaparak uygulanan voltaj ve zaman arasındaki ilişki incelenmiştir. Akım MAO işlemi yapılan süre attıkça düşmüştür ve yüzeyde oluşan kaplama yüzeyin özelliklerine etki göstermiştir, grafik Şekil 3.2'de verilmiştir [14].



Şekil 3.2: Anod ve katottaki voltaj değişimi ve Ti6Al4V alaşımına KOH + Na_2SiO_3 + $(Na_3PO_4)_6$ çözeltiside MAO işlemi sırasında ortalama akım yoğunluğu [14].

3.5.1.2 Voltaj ve yüzey pürüzlük

MAO işleminde uygulanan voltajın yüklemesiyle gözeneli yüzey artmıştır, ıslatma açısı da yükselmiştir, Hank's çözeltisi içersinde yapılan deneyde voltajları yüksek olan numunenin korozyon direncide yüksek çıkmıştır. Örnek girafik Şekil 3.3'de verilmiştir [3].



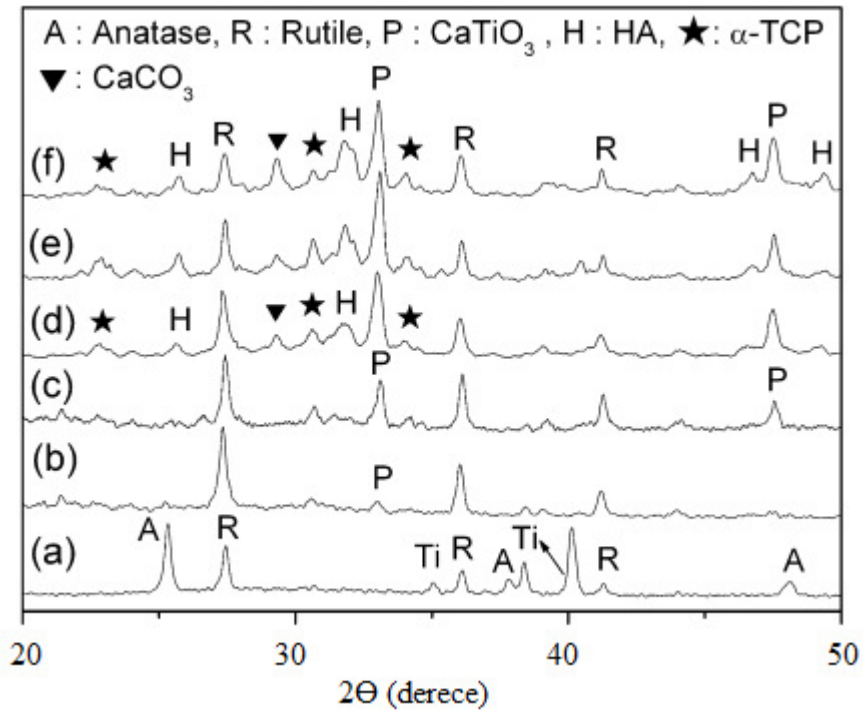
Şekil 3.3: Mao işlemi uygulanan Ti-6Al-4V numunelerin voltaj ve yüzey pürüzlüğü arasındaki ilişki [3].

3.5.2 Süre parametresinin etkisi

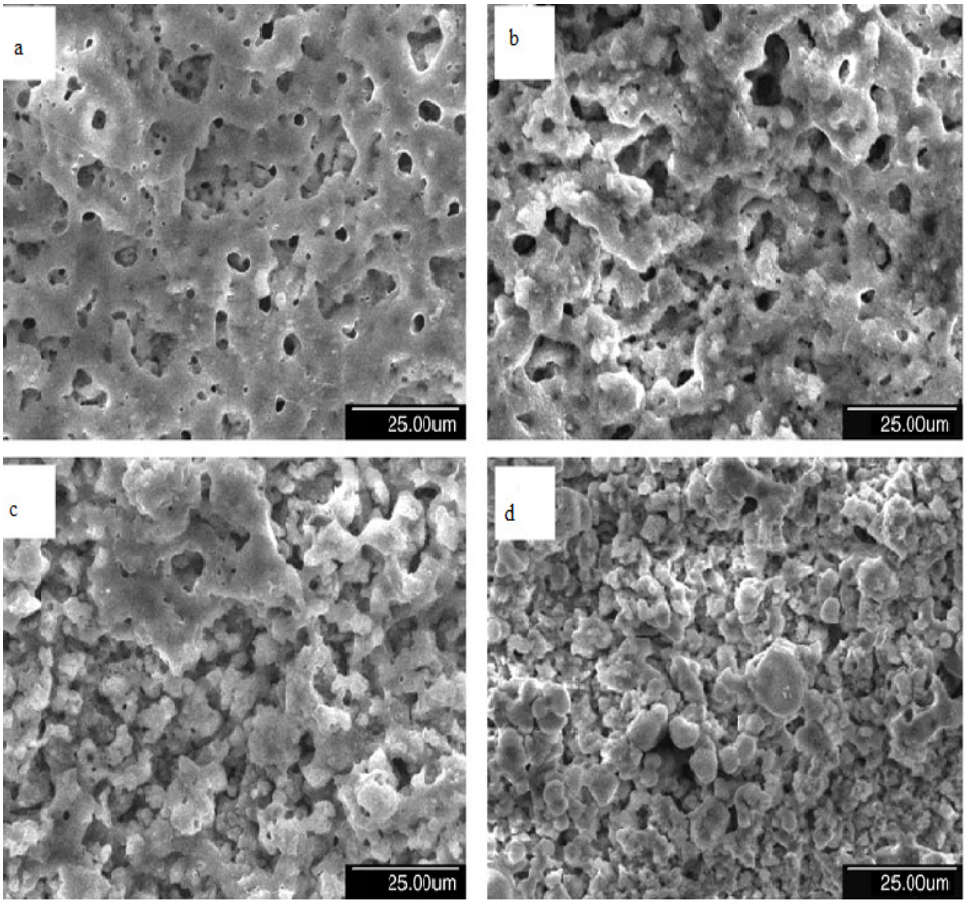
Titanyum ve alaşımlarının mikro ark oksidasyonda bir diğer parametre işlem zamanıdır. Oksit tabakasının işlem zamanıyla değişimi 1-20 dakika aralıklarında incelenmektedir. Yapılan çalışmalarda görüldüğü üzere artan zamanla beraber oksit tabakası daha kaba, pürüzlü olmakta ve kalınlaşmaktadır.

Ti6Al4V alaşımını 450 V pozitif voltajda 1 ile 20 dakika aralıklarında MAO işlemi uygulayarak zaman parametrenin etkisini incelenmiştir. Şekil 3.4 de görüldüğü üzere dakika 1'de sadece anataz, rutil ve titanyum görülmektedir. İşlem süresi 8 dakikada hidroksiapatit ve $CaCO_3$ pikleri görülmeye başlamıştır. İşlem suresi artarken rutil ve $CaCO_3$ pikleri azalmış. İşlem suresi ararken HA ve $CaCO_3$ pikleri de artmıştır [24].

Ti6Al4V alaşımına 480 V'da 1,5 ile 20 dakika arasında mikro ark oksidasyon işlemi uygulamıştır. Mikro ark oksidasyon işlemiyle yüzey özelliklerinin değişimini Şekil 3.5'de görüldüğü gibi taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir. 1,5 dakika işlem suresinden 20 dakika işlem suresine doğru oksit kaplama üzerinde porların sayısının azaldığı görülmektedir. 20 dakikalık işlem süresinde porların tamamen bozulmuştur. TiO_2 katman üzerinde HA ve $CaCO_3$ birikmesi meydana gelmiştir [25].



Şekil 3.4: Ti6Al4V alaşımının a)1, b)3, c)5, d)8, e)15 ve f) 20 dakika sureyle MAO işlemi görmüş numunelerinin XRD-analizleri [24].

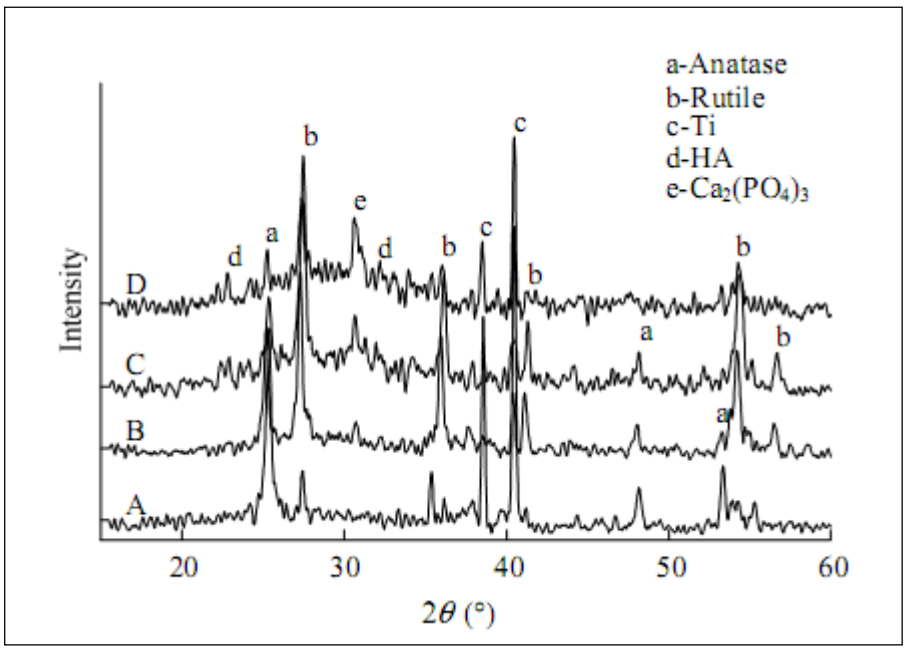


Şekil 3.5: Ti6Al4V alaşımına 480 V a) 1,5 dk b) 3dk c) 10dk d) 20 dk süreyle MAO işlemi uygulanan numuneler [25].

3.5.3 Elektrolitik çözelti parametrenin etkisi

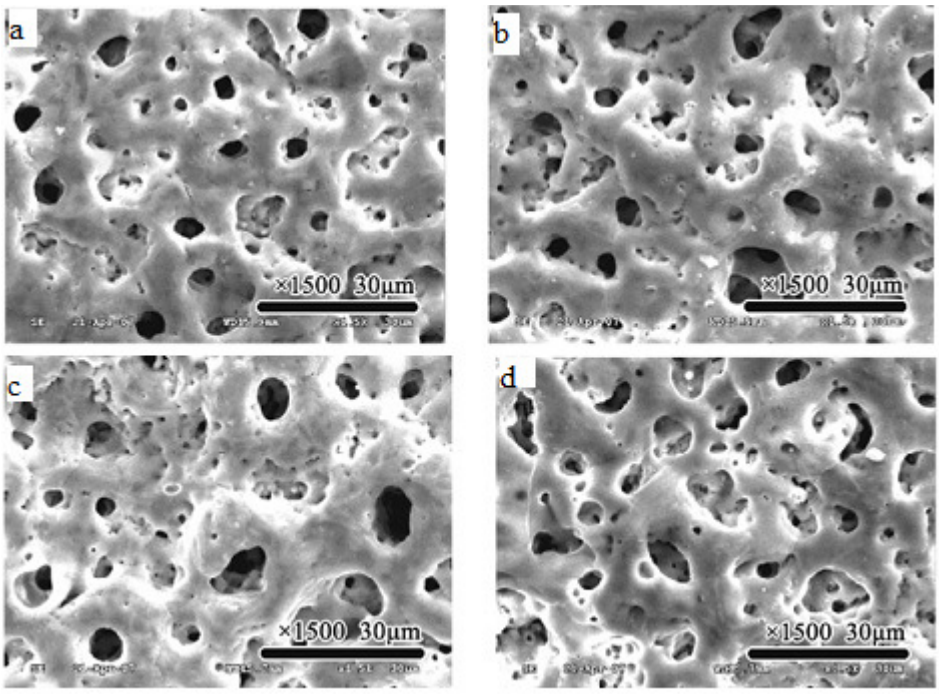
3.5.3.1 Elektrolitik çözelti oranının etkisi

Ti6Al4V alaşımında farklı çözelti oranlarıyla MAO işlemi yaparak elektrolitik çözelti etkisi incelenmiştir. Elektrolitik çözelti oranı arttıkça rutil oranı da artmıştır. XRD-değerleri Şekil 3.6'de verilmiştir. Kaplama tabakasındaki P, Ca oranın artması tabakadaki Ti, Al, V oranlarını düşürmüştür. Kullanılan çözelti oranı arttıkça oluşan porlar büyümüştür, SEM görüntüleri Şekil 3.7'de verilmiştir [23].

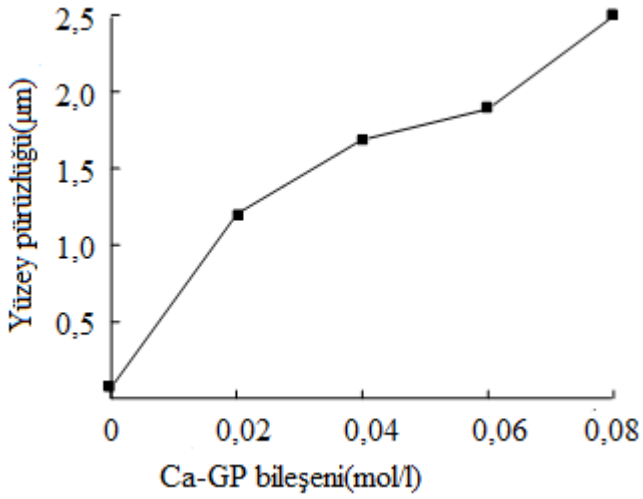


Şekil 3.6: Farklı çözeltilerdeki MAO tabakasının XRD- değerleri [23].

Kullanılan elektrolitik çözelti oranı arttıkça yüzey pürüzlüğü yükselmiştir. Elektrolitik çözelti oranı arttıkça enerji ve kıvılcımda yükselmektir, bu yüzey pürüzlüğün artma nedeni. Yüzey görüntüleri Şekil 3.7'de verilmiştir. Çözelti oranı ve yüzey pürüzlük arasındaki ilişki Şekil 3.8'de verilmiştir [23].



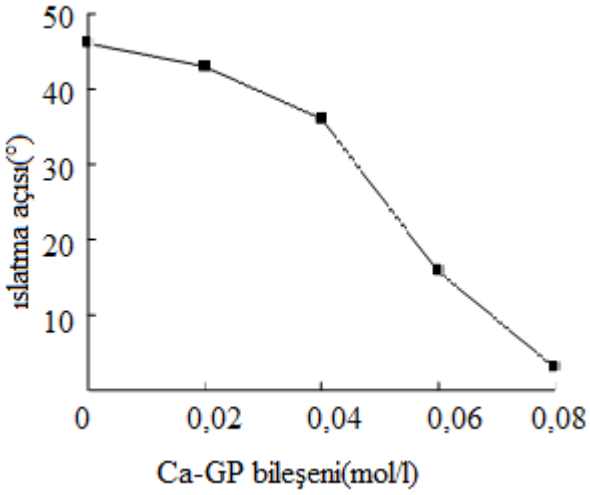
Şekil 3.7: Farklı çözelti oranlarında oluşan MAO tabakasının SEM Görünümü [23]. a) (Ca-GP 0.02 mol/L, CA 0,1 mol/L), b) (Ca-GP 0,04 mol/L, CA 0,2 mol/L), c) (Ca-GP 0,06 mol/L, CA 0,3 mol/L) ve d) (Ca-GP 0,08 mol/L, CA 0,4mol/L)



Şekil 3.8: Farklı çözelti oranı ve yüzey pürüzlük arasındaki ilişki [23].

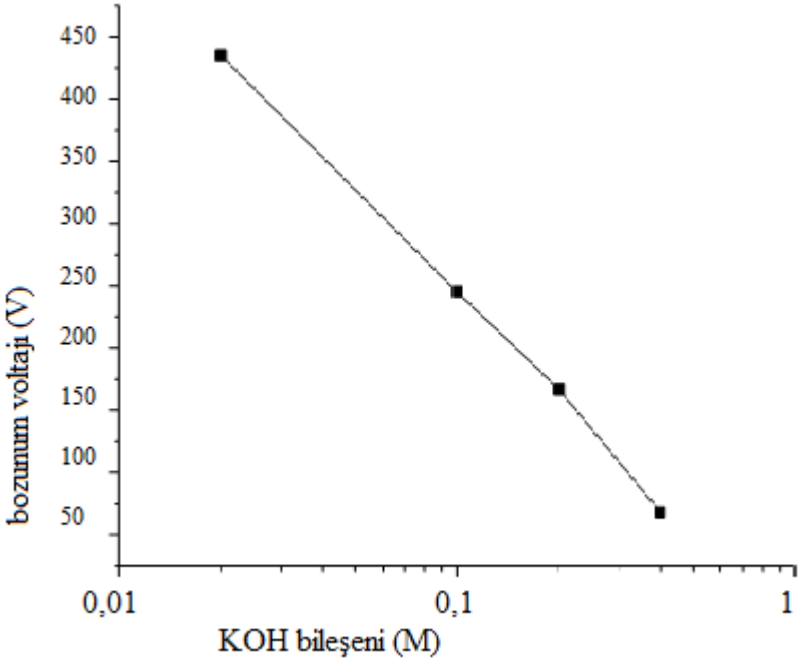
Kullanılan çözelti oranı arttıkça ıslatma açısı düşmüştür. Çözelti oranı ve ıslatma açısı arasında ilişki şekil 3.9'da verilmiştir. Temas açıları katıların yüzey enerjisi ile ilgilidir. Yüksek katı yüzey enerjisi, o kadar kolay ıslanabilir ve ıslatma açısı küçük olacaktır. Yüzey pürüzlülüğü ve yüzey fazları Her ikisi ıslatma açısını etkileyecektir. Konsantrasyon, yüzey pürüzlülüğü arttırmak ve amorfizm faz oranı ile oksit filmleri artar ve böylece yüzey daha ıslanabilir. Islanabilirlik malzemelerin biyouyumluluk açısında önemli. Yüzeyin ıslanması hücrelerin büyümesine kolaylık sağlar. Bu

çalışmada Ti6Al4V alaşımın ıslanabilirlik iyileştirmiştir ve biyouyumluluğu geliştirilmiştir [23].



Şekil 3.9: Farklı çözelti oranı ve ıslatma açısı arasındaki ilişki [23].

Titanyumla MAO işlemi yaparken Elektrolitik çözelti içersindeki KOH oranı arttıkça ayni morfolojik yüzeye sahip olması için gerekli voltaj düşmektedir, girafik Şekil 3.10'da verilmiştir [26].



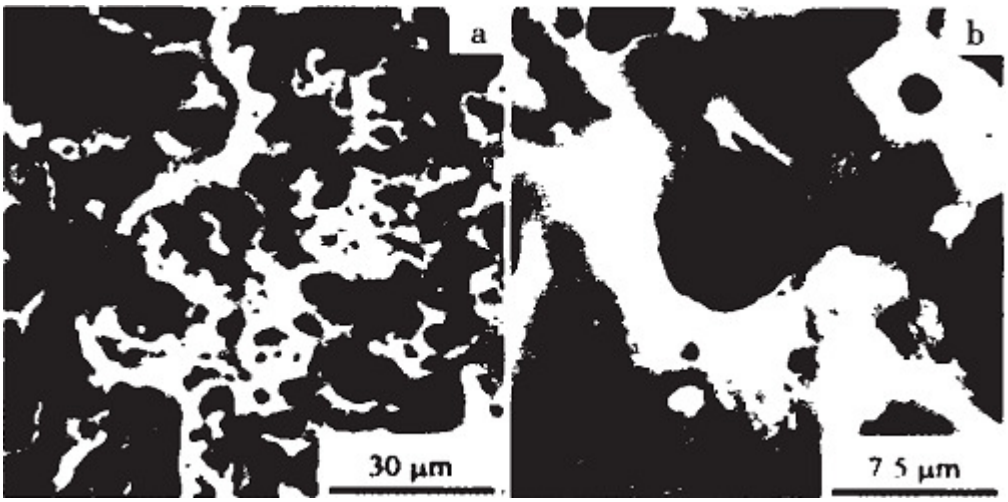
Şekil 3.10: 10 ^{0}C sıcaklıkta uygulanan voltaj ve KOH konsantrasyonu arasındaki ilişki [26].

Ti6Al4V alaşımını KOH +Na_2SiO_3 +$(Na_3PO_4)_6$ elektrolitik çözelti içersinde mikro ark oksidasyon işlemi yaparak yüzeylerini incelenmiştir. SEM görüntüsü Şekil

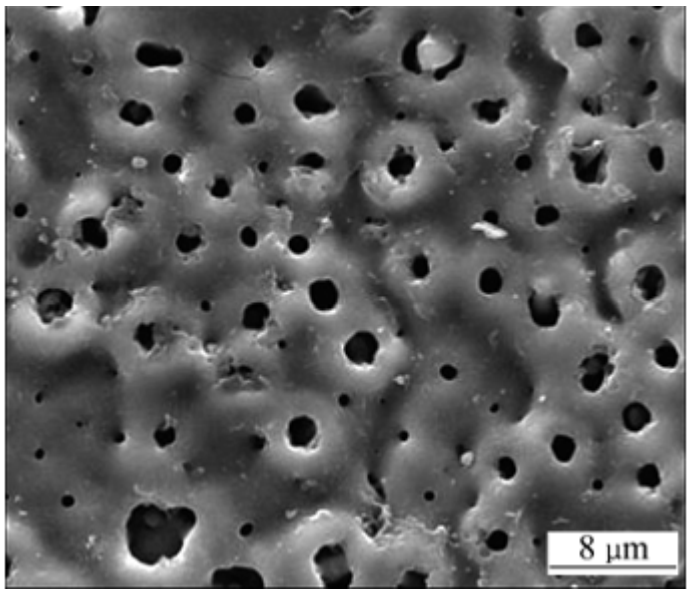
3.11'de verilmiştir. Kaplama yüzeyde oluşan porların en büyüğü 7µm, en küçüğü ise 1 µm olarak çıkmıştır. Oluşan kaplama tabakasının ortalama kalınlığı 20 µm çıkmıştır [14].

Sodyum meta silikat ve sodyum fosfatı elektrolitik çözelti olarak seçmiş ve Ti-6Al-4V alaşımına MAO işlemi uygulamış Şekil 3.12'de görüldüğü gibi pürüz ve poroz özelliklerine sahip kaplama yüzü elde etmiş [18].

Ti6Al4V alaşımını $NaAlO_2$ elektrolitik çözelti iiçersinde MAO işlemi ile kaplama yapmıştır [19].



Şekil 3.11: Ti6Al4V alaşımına KOH +Na_2SiO_3+ $(Na_3PO_4)_6$ çözelti içersinde MAO işleminde oluşan yüzey görüntüsü, a)SEM görüntüsü ve b) Porların büyütülen görüntüsü [14].



Şekil 3.12: MAO kaplaması uygulanan Ti6Al4V numunesinin SEM görüntüsü [18].

3.5.4 Antibakteriyel etki

Titanyum ve alaşımları mikro ark oksidasyon işlemi ile yüzeyi geliştirildikten sonra biomalzeme olarak kullanılmaktadır. TiO_2 tabakası poroz ve antibakteriyel özelliği için çeşitli elektrolitik çözelti kullanabiliriz. Son yıllardaki çalışmalarda Ti ve Mg için gümüş nanopartikülleri kullanılmaktadır [30].

Antibakteriyel malzemeler özel olarak sadece bakterilere karşı etkili olan malzemeler, insan ve çevre sağlığı, süreç ile ilgili kaygılar özellikle gümüş katkılı antibakteriyel malzemelere ilgiyi arttırmıştır. Pek çok metalin antibakteriyel etkiye sahip olduğu bilinmesine rağmen gümüş diğer metallere tercih edilmektedir. Bunun başlıca nedenleri bakterilere karşı en dirençli metal olması, kontrollü kullanımında vücuda karşı zararlı etkilerinin bulunmadığının eskiden beri bilinmesi, çoğu malzemeye göre son ürün haline getirilmesinin daha ucuz olması ve kolay üretim işlemidir [28].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan Ti6Al4V alaşımının yüzey özelliklerine, kullanılan elektrolitik çözelti etkisinin araştırılması amaçlanmıştır.

Çalışmalar şu sıra ile gerçekleşmiştir;

- Numene hazırlama işlemi
- Mikro ark oksidasyon işlemi
- Karakterizasyon testleri

4.1 Numene Hazırlama İşlemi

Ti6Al4V alaşımı 20 mm çapındaki çubuklardan 5 mm kalınlığında kesilen numuneler, 240 – 1200 mesh arasındaki SiC zımparalarla zımparalanıp işleme hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan numuneler mikro ark oksidasyon işlemine girmeden önce saf su ile temizlenmişlerdir.

4.2 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi

Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan cihaz Şekil 4.1'de görülmektedir. Cihaz 30 KW gücünde olup alternatif akımla çalışmaktadır.

Mikro ark oksidasyon işlemleri farklı voltajlarda pozitif 400 – 450 volt, negatif 65-75 volt aralığında sabit sürelerde (5 dakika) ve farklı çözeltilerde (Çizelge 4.1) gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrasında numuneler saf su ile yıkanıp oda sıcaklığında kurtulmuştur.

Çözelti içersinden titanyumun biyouyumluluk açısından değerlendirerek uygun çözeltiyi geliştirmek amacıyla çözeltiye ek kimyasal ilave edilmiştir. Hidroksiapatit için kalsiyum asetat, anti bakteriyel özelliği için gümüş nitrat ilave edilmiştir.



Şekil 4.1: Deneylerde kullanılan mikro ark oksidasyon cihazı [29]**.**

Çizelge 4.1: Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan elektrolitik çözeltileri

	Kullanılan kimyasallar
Çözelti1	4g/l Na_2SiO_3 + 4g/l NaOH+2g/l KF
Çözelti2	0,622g/l KOH + 12,2g/l Na_2SiO_3 + 12,9g/l $Na_3PO_4.12H_2O$
Çözelti3	0,62g/l KOH + 12,2g/l Na_2SiO_3
Çözelti4	21g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$ + 9g/l Na_3PO_4
Çözelti5	0,62g/l KOH + 12,9g/l $Na_3PO_4.12H_2O$
Çözelti6	10g/l $NaAlO_2$ +2g/l KOH

4.3 Karakterizasyon Çalışmaları

Makro ve mikro yüzey incelemeleri çıplak gözle ve tarama elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. Kesit incelemeleri, yüzey incelemeleri ise EDS donanımlı HITACHI TM 1000 taramalı elektron mikroskobunda (SEM) yapılmıştır. X – ışınları incelemeleri GBC MMA 027 model X-ışınları cihazında 28,8 mA, 25KV güç değerlerinde CuKα tüp kullanılarak, 20 – 80º arasında 0,2°'lik artışlar ile taranma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Islanabilirlik testleri, KSV Cam 200 cihazında hava ortamında ve saf su ile yapılmıştır. Bu testlerde numune üzerine damlatılan su miktarı 5µl olarak sabit tutulmuştur. Bu yöntem ile su damlasının oksit kaplanmış yüzeyinin ıslatma kabiliyeti belirlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü testleri Veeco, Dectac 6M profilometre cihazında 5mg yük altında, numune yüzeylerinde 3000 µm mesafede tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

5. SONUÇLAR

5.1. Yüzey İncelemeleri

Bu çalışmada yapılan yüzey incelemeleri 3 ayrı başlık altında incelenmiştir.

- Mikro ark oksidasyon işleminde voltaj değişiminin kimyasal yapı, morfoloji ve biyouyumluluk özelliklerine etkisinin incelenmesi.
- Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan elektrolitlerin yüzey morfolojisine olan etkisi incelenmesi.
- Biyouyumluluk açısında uygun olanı geliştirmek amacıyla kalsiyum asetat ve gümüş nitratin ilave edilmesi ve buna bağlı olarak yüzey özelliklerinin incelenmesi.

5.1.1 Voltajın etkisi

Bu çalışmada incelenen Ti6Al4V alaşımın mikro ark oksidasyon işleminde 5 dakika süreyle 400-450 V pozitif voltaj değerlerinde oluşan oksit tabakasının kimyasal yapı ve morfolojisini incelenmesi amaçlanmıştır. Ek Çizelge A.1'de gösterildiği gibi genelde 400 V oluşan yüzey daha iyi çıkmıştır. 450 V olunca kaplamada homojenite bozulmaya (yer yer dökülmeler oluşmaya) başlamıştır. Artan voltajla beraber numuneler ufak beyaz kalıntılar oluşmuştur.

Ayrıca Ek Çizelge A.2, Ek Çizelge A.3'de Ek Çizelge A.4'de verilen SEM görüntüsü incelendiğinde voltajın yükseldikçe yüzeyde oluşan çatlaklar büyümüştür, pürüzlüğü bozulmuştur.

Mikro ark oksidasyon işleminden sonra oluşan yüzey tabakası kaplama kalınlığına bakıldığında voltajın yükselmesi kaplama kalınlığını arttırmıştır. Değerler Çizelge 5.1'te verilmiştir.

5.1.2 Elektrolitik çözeltinin etkisi

Çözelti 1 kullanılan mikro ark oksidasyon işleminde oluşan yüzey poroz ve pürüz çıkmıştır. Çözelti 6 kullanılan MAO işleminde oluşan yüzeydeki çatlakların boyutu

diğerlerine göre büyüktür. Çözelti 4 kullanılan MAO işleminde oluşan yüzey poroz ve pürüzdür. Çözelti 2 ve 3 karşılaştırıldığında çözelti 2 kullanılan numunenin daha pürüz olduğu görülmüştür ve Na_3PO_4 pürüz oluşturma özelliğinin var olduğu kanaatine varılmıştır. Çözelti 5 ve 6 karşılaştırıldığında Na_3PO_4 pürüz oluşturma özelliği, $NaAlO_2$ çatlakları büyüteceği özelliği var olduğu kanaatine varılmıştır. Taramalı elektron mikroskop görüntüleri Ek Çizelge A.3 ve Ek Çizelge A.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.1: Farklı elektrolitik çözeltilerdeki MAO uygulanan numunelerin kaplama kalınlığı

	400-65V	450-75V
Çözelti1	8,8	18,1
Çözelti2	84	60,2
Çözelti3	60,3	102,4
Çözelti4	4,82	9,64
Çözelti6		25,1

Yapılan çalışmada biyomalzemeler için gerekli olan poroz ve pürüz olan yapı çözelti çözelti 1 (Na_2SiO_3+ NaOH+ KF), çözelti 4 ($(CH_3COO)_2Ca.H_2O$ + Na_3PO_4) ve Çözelti 5 (KOH + Na_3PO_4.12H2O)'te görülmüştür.

Çözelti 1(Na_2SiO_3+ NaOH+ KF) ve Çözelti 5'te (KOH+ $Na_3PO_4.12H_2O$) kalsiyumun olmaması, hidroksiapatit açısında bakıldığında bu çözeltileri geliştirmesi gerektiği düşünülmüştür.

5.1.3 Uygun çözeltinin geliştirilmesi

Çözelti 1 geliştirmek için yapılan çalışma 3 başlık altında incelemiştir.

- Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan çözeltinin oranın kimyasal yapı ve morfolojisine olan etkisi incelenmiştir.
- Hidroksiapatit açısında çözeltiye kalsiyum asetat ilave edilmiştir ve kalsiyum asetatın oranı mikro ark oksidasyon işleminde oluşan yüzeydeki kimyasal yapı ve morfolojisi incelenmişti.
- Anti-bakteriyel özelliğini geliştirmek için çözeltiye gümüş nitrat ilave edilmişti.

5.1.3.1 Elektrolit bileşiminin etkisi

Elektrolit bileşiminin etkisini incelemek için 400-450 V pozitif voltajda 5 dakika süreyle 2 farklı çözelti oranı ile mikro ark oksidasyon işlemi yapılmıştır. Bileşimin yüzeydeki kimyasal yapı ve morfolojisi incelenmiştir. Numunelerin makro görünümü Ek Çizelge B.1'de verilmiştir. Elektrolit 4g/l Na_2SiO_3 + 4g/l NaOH +2g/l KF kullanarak mikro ark oksidasyon işlemi yapılan numunelerde homojinite bozulmuştur ve yüzeyde az sayıda por oluşmuştur.. Elektrolitik çözelti 2,66g/l Na_2SiO_3+ 2,66g/l NaOH+ 1,33g/l KF kullanarak mikro ark oksidasyon işlemi yapılan numunelerde pürüz ve por özelliğine sahip yüzey elde edilmiştir. Numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Ek Çizelge B.2 ve Ek Çizelge B.3'de verilmiştir.

5.1.3.2 Kalsiyum miktarının etkisi

Farklı elektrolitik çözelti kullanarak yapılan çalışmada yüzey özellikleri incelenmiştir. Pürüz ve por yüzey yapısı elde edilen elektrolit Çözelti 1 (Na_2SiO_3+ NaOH+ KF) içersinde kalsiyum bileşiği elementi yoktur. Hidroksiapatit geliştirmek için çözeltiye kalsiyum asetat ilave ederek yüzey özellikleri incelenmiştir.

Kalsiyum oranın artması numune yüzeylerinde homojinitenin bozulmasına sebep olmuştur. İlave edilen kalsiyumun miktarı 0,66g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$ ve 1,33g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$ olan numunelerin yüzeyleri pürüz ve por yüzey özelliğine sahiptir. İlave edilen kalsiyum oranının artması yüzeydeki porları büyütmüştür, pürüzlüğünü bozmuştur. Makro görüntüleri Ek Çizelge C.1'de verilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri Ek Çizelge C.2, C.2 ve C.3'de verilmiştir. 400 V pozitif voltaj uygulanan numeniler pürüz çıkmıştır, uygulanan voltaj 450 V numunelerde porlar büyümüştür, çatlaklar büyümüştür.

5.1.3.3 Gümüşün etkisi

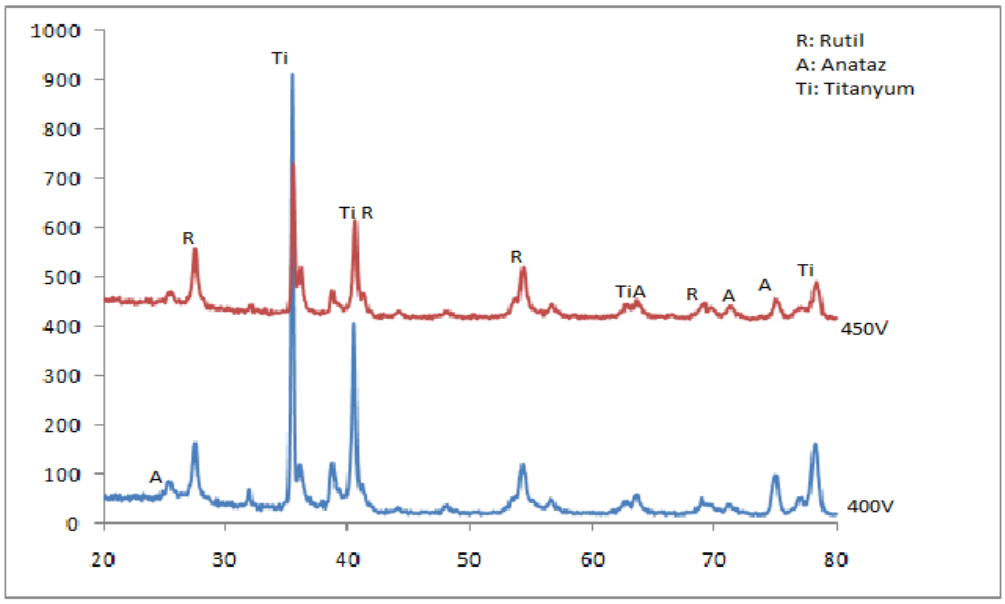
Biyouyumluluk açısından Mikro ark oksidasyon işlemi ile yüzeyi kaplanan metaller pürüz ve por yapıya sahiptir. Bu mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan implantların vücut'a yerleştikten sonraki avantajıdır. Ancak bu por bakterilerin çoğalması için zemin oluşturacaktır, bu nedenle implantların anti bakteriyel özelliği incelenmektedir. Çözelti 1'e kalsiyum asetat ilave edildikten sonra kalsiyumun oranı belirlenmiştir. Bu aşamada çözeltiye gümüş nitrat ilave edilerek yüzey özelliği ve kimyasal yapısı incelenmiştir.

Çözelti 1'e 1,33 g/l kalsiyum asetat ve 0,25 g/l gümüş nitrat ilave ederek Ti6Al4V alaşımı mikro ark oksidasyon işlemine tabi tutuldu. İşlem sonrası por ve pürüz yapıya sahip yüzey elde edilmiştir. Taramalı elektron mikroskop görüntüleri Ek Çizelge D.1'de verilmiştir.

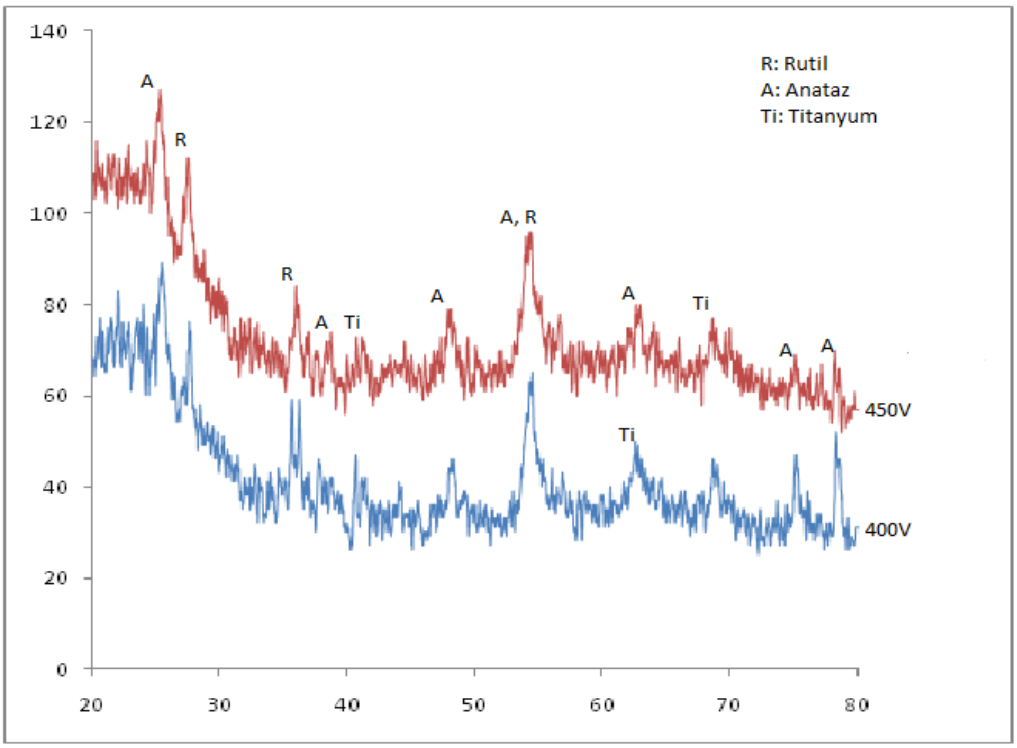
4.2 X-ışınları İncelemeleri

Şekil 5.1, 5.4, 5.5, 5.6'de 400 V ve 450 V değerlerinde mikro ark oksidasyon işlemleri yapılmış numunelerin X-ışınları paternleri görülmektedir. Bütün voltajlarda titanyum pikleri en yoğun piklerdir. Titanyum, rutil ve anataz pikleri bütün voltajlarda bulunmaktadır. Artan voltajla beraber titanyum piklerin şiddetini düşürmüştür.

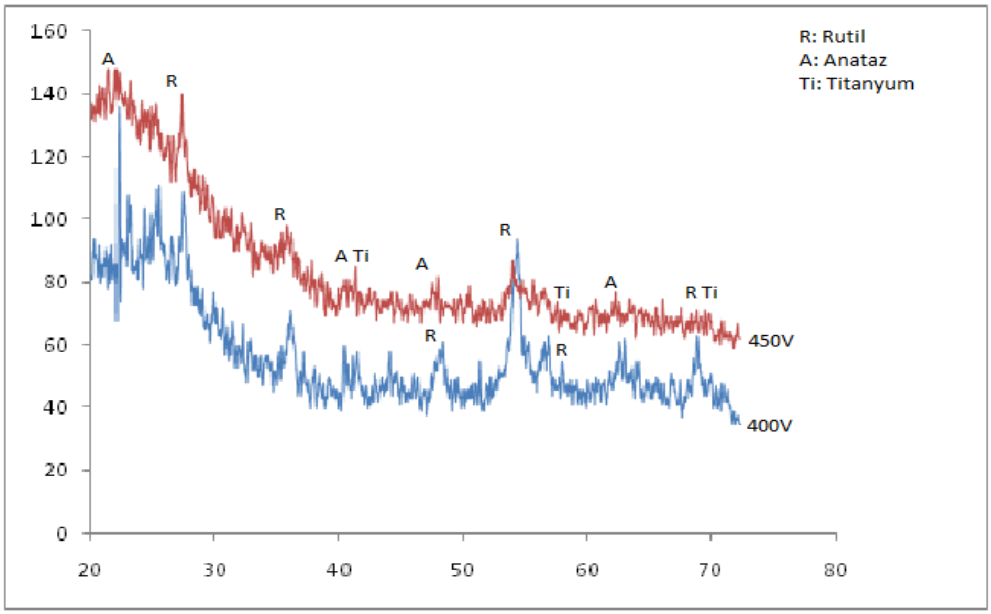
Şekil 5.2 ve 5.3'te yoğun pikler rutil ve anataz olmuştur. Voltajın yükselmesi titanyum fazını anataz fazına dönüşmüştür.



Şekil 5.1: Çözelti 1 içerisinde 5 dakika işlem görmüş Ti6Al4V numunelerinin X - ışınları analizleri 450 ve 400Volt



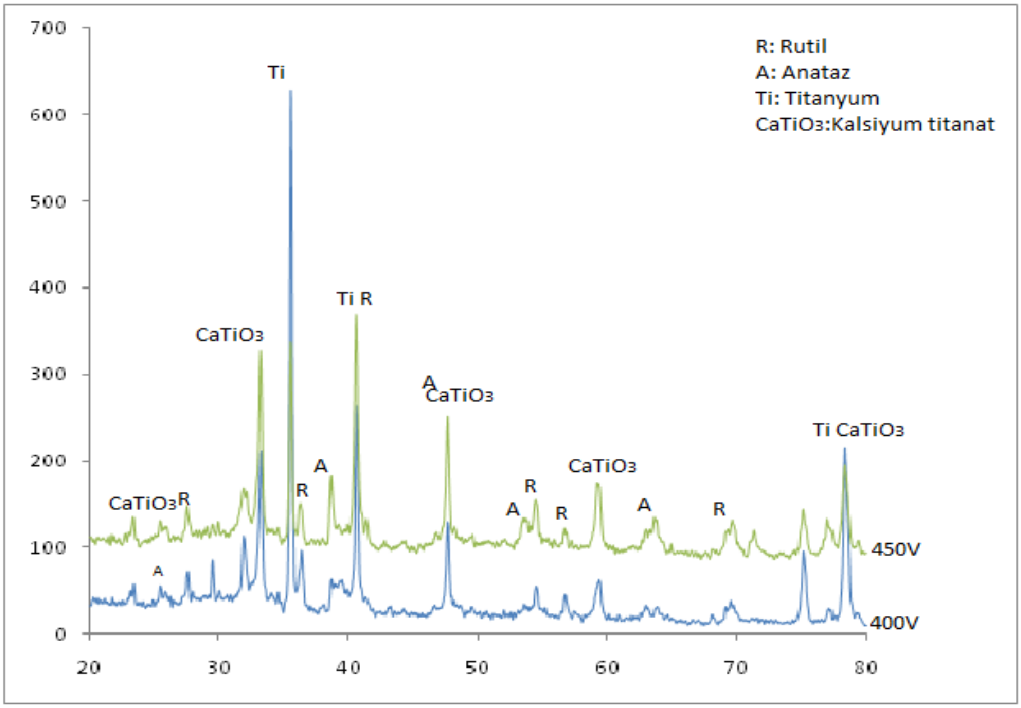
Şekil 5.2: Çözelti 2 İçerisinde 5 dakika işlem görmüş Ti6Al4V numunelerinin X - ışınları analizleri 450 ve 400 Volt



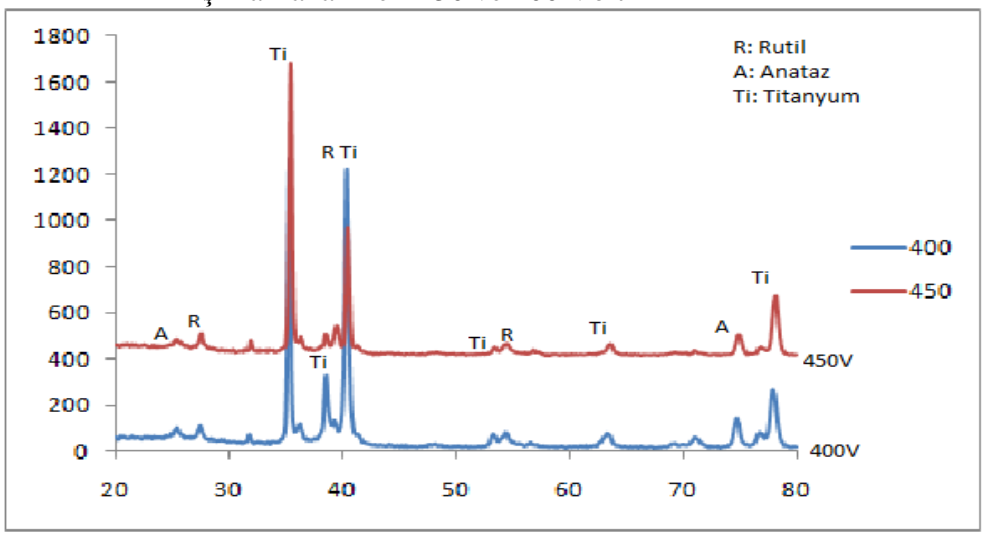
Şekil 5.3: Çözelti 3 içerisinde 5 dakika işlem görmüş Ti6Al4V numunelerinin X - ışınları analizleri 450 ve 400 Volt

Şekil 5.4 'de kalsiyum titanat pikleri görülmüştür. Oksit tabaksında bulunan kalsiyum titanat bileşeni hidrosiapatit oluşumunu teşvik edici olmasından dolayı biyo uyumluluk arttıran bir kalsiyum-titanyum bileşiğidir. Yapıda bulunması bir

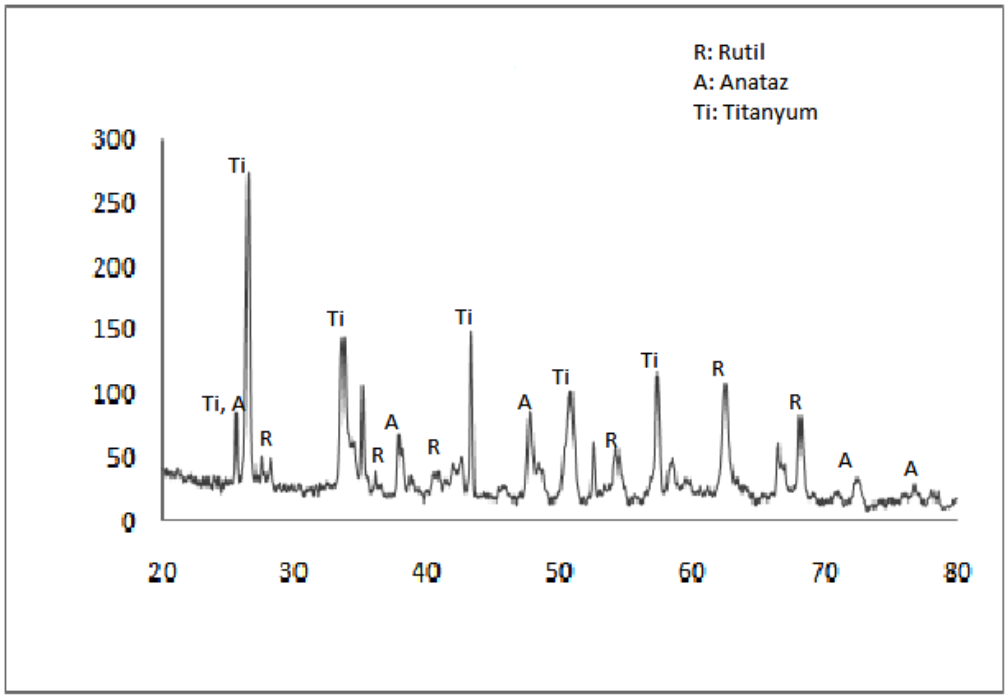
çekirdeklenme bölgesi olarak yapay vücut sıvısı içersinde hidroksiapatit oluşumunu arttırmaktadır.



Şekil 5.4: Çözelti 4 içerisinde 5 dakika işlem görmüş Ti6Al4V numunelerinin X - ışınları analizleri 450 ve 400 Volt



Şekil 5.5: Çözelti 5 içerisinde 5 dakika işlem görmüş Ti6Al4V numunelerinin X - ışınları analizleri 450 ve 400 Volt



Şekil 5.6: Çözelti 6 içerisinde 5 dakika işlem görmüş Ti6Al4V numunelerinin X - ışınları analizleri 450 Volt.

5.3 Islanabilirlik İncelemeleri

Islanabilirlik, sıvı damlaların temas ettiği yüzeyle yaptığı açıdır. Damlanın temas açısı, sıvının türüne ve yüzeyin suyu tutma veya kaydırma özelliğine bağlıdır. Damla ile yüzey açısı 0 ile 90 derece olması durumunda sıvının yüzeyi ıslatabildiğini söylenebilir ki bu yüzeyler hidrofilik olarak adlandırılırlar. Temas açısının 90 ile 180 derece olması durumunda sıvı yüzeyi ıslatmış kabul edilmez, bu yüzeyler ise hidrofobik olarak isimlendirilir [31].

Genel olarak voltajın artması ıslatma açısın düşürmüştür. Çözelti 2 ve 3'ü karşılaştırdığında Na_3PO_4 ilave edilmesi ıslatma açısını düşürmüştür. Çözelti 3 ve 6'yi karşılaştırdığında NaAlO2 ıslatma açısını Na_2SiO_3 göre daha büyütmüştür. Çözelti 2 ve 5 karşılaştırdığımızda elektrolitik çözeltiye Na_2SiO_3 ilave edilmesi ıslatma açısını düşürmüştür.

4.2 Yüzey Pürüzlülüğü İncelemeleri

Deneylerdin elde ettiğimiz bulgularla Yüzey pürüzlüğüne baktığımızda voltajın artması genel olarak pürüzlüğü düşürmüştür. Çözelti 2 ve Çözelti 3 karşılaştırdığında Na_3PO_4 numunenin yüzey pürüzlüğünü arttırdığı görülmüştür. Ayrıca kullanılan

elektrolit içerisinde Na_3PO_4 olan numunenin yüzey pürüzlüğü diğerlerinden daha yüksektir. Çözelti 3 ve 6 karşılaştırdığında Na_2SiO_3 yüzey pürüzlüğünü $NaAlO_2$ göre daha büyütmüştür. Çözelti 2 ve 5 karşılaştırdığında Na_2SiO_3 ilave edilmesi yüzey pürüzlüğünü düşürmüştür.

Çizelge 5.2: Artan voltajla farklı elektrolit çözelti içersinde MAO uygulanan numunelerin ıslatma açısı

	400-65V	450-75V
Çözelti1	86,64	73,99
Çözelti2	42,18	15,24
Çözelti3	20,48	14,02
Çözelti4	98,82	80,53
Çözelti5	91,45	30,96
Çözelti6		80,94

Çizelge 5.3: MAO uygulanan numunelerin yüzey pürüzlük Ra değerleri

	400-65V	450-75V
Çözelti1	3,33	3,05
Çözelti2	13,07	12,02
Çözelti3	4,87	3,66
Çözelti4	10,21	8,04
Çözelti5	1,2	0,81
Çözelti6		2,88

5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada Ti6Al4V alaşımına farkı elektrolit içersinde mikro ark oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elektrolitik çözelti ve voltaj parametresinin yüzey özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Mikro ark oksidasyon işlemi uygulanırken süre, voltaj parametreleri sabit tutularak elektrolitik çözelti etkisi incelenmiştir. Elektroliti çözelti Na_2SiO_3 + NaOH + KF kullanılan mikro ark oksidasyon işleminde oluşan yüzey poroz ve pürüz çıkmıştır, Çözelti $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$ + Na_3PO_4 kullanılan MAO işleminde oluşan yüzey poroz ve pürüzdür.

Çözelti KOH+Na_2SiO_3 kullanılan MAO işleminde oluşan yüzey az homojen ve pürüzlük düşüktür. Çözelti $NaAlO_2$ + KOH kullanılan MAO işleminde oluşan yüzeydeki çatlakların boyutu diğerlerine göre büyüktür. Na_3PO_4 pürüz oluşturma özelliğinin var olduğu kanaatine varılmıştır. $NaAlO_2$ çatlakları büyüteceği özelliğinin var olduğu kanaatine varılmıştır.

Yapılan çalışmada Biyomalzemeler için gerekli olan poroz ve pürüz olan yapı çözelti Na_2SiO_3+ NaOH+ KF, KOH+ $Na_3PO_4.12H_2O$ ve çözelti $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$ + Na_3PO_4'te görülmüştür.

Mikro ark oksidasyon işemi uygulanan numunelerin XRD patenlerindeki bütün voltajlarda titanyum pikleri en yoğun piklerdir. Titanyum, rutil ve anataz pikleri bütün voltajlarda bulunmaktadır. Artan voltajla beraber titanyum pikleri düşmüştür. Çözelti $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$ + Na_3PO_4 kullanılan MAO işleminde oluşan yüzey tabaksında bulunan kalsiyum titanat pikleri görülmüştür, hidroksiapatit oluşumunu teşvik edici olmasından dolayı biyouyumluluk arttıran özelliktir.

Ti6Al4V alaşımına Na_2SiO_3+ NaOH+ KF elektrolitik çözelti içersinde mikro ark oksidasyon işlemi uygulanılarak oluşturulan yüzey tabakası por ve pürüz yüzey özelliklerine sahiptir. Çözeltiye kalsiyum asetatın ilave edilirken, kalsiyum oranın artması yüzeydeki pürüzlüğünü bozmuştur.

Mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerde uygulanan voltajın artmasıyla birlikte ıslatma açısı düşmüştür. Kullanılan elektrolitik çözelti içersindeki Na_3PO_4 ve Na_2SiO_3 ıslatma açısını düşürmüştür.

Mikro ark oksidasyon işlemi uygulanan numunelerde uygulanan voltajın artmasıyla birlikte yüzey pürüzlüğü düşmüştür. Kullanılan elektrolitik çözelti içersindeki Na_3PO_4 yüzey pürüzlüğünü arıttırmıştır, Na_2SiO_3 yüzey pürüzlüğünü düşürmüştür.

Çözelti (Na_2SiO_3 + NaOH + KF) ve çözelti ($KOH + Na_3PO_4.12H_2O$)'de kalsiyumun olmaması, hidroksiapatit açısında bakıldığında bu çözeltileri geliştirmesi gerektiği ve geliştirilen 0,25g/l gümüş nitrat ilave dilmiş (4g/l Na_2SiO_3 + 4g/l NaOH + 2g/l KF + 1,33g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$) çözeltinin biyouyumluluğunun incelenmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Guleryuz, H., Cimenoglu, H.,** 2005. Surface modification of a Ti–6Al–4V alloy by thermal oxidation. *Surface & Coatings Technology* **192,**164– 170.

[2]**Url-1** <http://titanium.com>, alındığı tarih 04.05.2011.

[3] **Xing, L., XUAN, J., and WEI, L.,** 2008. Wettability and corrsion resistance of bioactive ceramic film by micro ark oxdiation on titanium alloys, *Heat Treatment of Metals*, **33** No. 7 37-41.

[4] **Vangolu, Y., Arslan, E., Totik ,Y., Demirci, E., and Alsaran**, **A.,** 2010. Optimization of the coating parameters for micro-arc oxidation of Cp-Ti, *Surface & Coatings Technology,* **205**. 1764–1773.

[5] **Leyens, C., and Peters, M.,** 2003. *Titanium and Titanium Alloys*. Wiley-VCH. Köln, Germany.

[6] **Yoshiki Oshida,** 2007. *Bioscinece and Bioengineering of Titanium Materyals*. Elsevier. Amesterdam, The Netherlands.

[7] **Motorcu, A.R.,** 2010. Nikel Esaslı Süper alaşımların ve Titanyum Alaşımlarının İşlenebilirliği, II. Bölüm: Seramik Kesici Takımların Performanslarının Değerlendirilmesi. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi,* **7**, No: 2, 117.

[8] **ASM committee on titanium and titanium allays**, 1990. Titanium and Titanium Alloys, in *ASM Metals Handbook*, 9. Edition, **3** , 352, Benjamin, D., ASM, USA

[9] **Boyer, R., Weisch, G., Collings**, **E.W.,** 1998 *Material Properites Handbook:Ttitanium Alloys*, ASM , USA.

[10] **Yalçın, B., ve Varol R.,** 2009. Sinterlenmiş titanyum alaşımlarının aşınma performansı ve bazı mekanik özelliklerinin belirlenmesi, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.* **24**, No:1, 63-72,

[11] **Özkara, İ.M.,** ve **Baydoğan, M.,** 2009. Mikro ark oksidasyon işleminde voltaj uygulama süresinin 2024 kalite alüminyum alaşımının morfolojik özelliklerine ve aşınma direncine etkisi, *5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09),* , Karabük, Türkiye, 13-15 Mayıs.

[12] **Paital, S.R., Dahotre, N.B.,** 2009. Calciumphosphate coatings for bio-implant applications:Materials, performance factors, and methodologies, *Materials Science and Engineering* **66**. 1–70.

[13] **Url-2** < http://traumaimplants.com>, alındığı tarih 04.05.2011

[14] **Wang, Y., Lei, T.,** and **Jiang, B.,** 2003. Ceramic coatings formed on Ti6AL4V alloy by micro arc oxidation in KOH-Na_2SiO_3-$(Na3PO4)_6$ solotion, *Rare Metal and Materials and Engineering*, **32** No.12 1041-1044.

[15] **Günyüz, M., Uğurlu, F., Çavuş, O., Baydoğan, M., Şener, C., ve Çimenoğlu, H.,** Mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmış Ti6Al4V alaşımlarının in-vivo biyouyumluluk özelliklernin incelenmesi, *Mühendis ve Makine*, **51**. sayı 600

[16] **Li, J.F., Wan, L.,** and **Feng, J.Y.,** 2006. Study on the preparation of titania films for photocatalytic application by micro-arc oxidation, *Solar Energy Materials & Solar Cells.* **90**. 2449–2455.

[17] **Özkara, İ.M.,** 2009. 2024 Alüminyum alaşımının mikro ark oksidasyon yöntemiyle kaplanması ve yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

[18] **Lin, X., Zhu M., Zheng J., Luo J., and Mo J.,** 2010. Fretting wear of micro-arc oxidation coating prepared on Ti6Al4V alloy, *Trans nonferrous Met.Soc.China* **20**, 537-546.

[19] **Hao G., Yao Z., and Jiang Z.,** 2007. Effects of duty ratio at low frequency on growth mechanism of micro-plasma oxidation ceramic coatings on Ti alloy, *Applied Surface Science,* **253**, 6778–6783.

[20] **Wei, S.,** and **Malinov, S.,** 2009. *Titanium Allays: Modelling of Microstructure, Properties and Applications*, CRC pres. Cambridge, UK.

[21] **Gnedenkov, S.V.,** 2000. Production of hard and heat-resistant coatings on aluminium using a plasma micro-discharge, *Surface and Coatings Technology,* **123**, 24–28.

[22] **Wang Y., Jiang, B. Lei, T., Jia, D., and Zhou, Y.,** 2003. Research development of wear resisitance coatings on Ti6Al4V allaoy surface, *Engineering of material*, **3**, 38-43.

[23] **Shi, X., Wang, Q., Wang, F., and Ge, S.,** 2009, Effects of electrolytic concentration on properties of micro-arc film on Ti6Al4V alloy, *Mining Science and Technology*, **19**, 220-224.

[24] **Han, Y., Sun J., and Huang, X.,** 2008. Formation mechanism of HA-based coatings by micro-arc oxidation, *Electrochemistry Communications,* **10**, 510–513.

[25] **Sun, J., Han, Yong., and Huang, Xin.,** 2007. Hydroxyapatite coatings prepared by micro-arc oxidation inCa- and P-containing electrolyte, *Surface & Coatings Technology,* **201**, 5655–5658.

[26] **Han, Inho.,** 2007, Micro-arc oxidation in various concentration of KOH and structural change by different cut off potential, *Current Applied Physics,* **7**, 23–27.

[27] **Guo, H.F., An, M.Z., Huo, H.B., Xu, S., and Wu**, **L.J.,** 2006. Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions. *Applied Surface Science,* **252**, 7911–7916.

[28] **Üreyen, M.E., Çavdar, A., Koparall, A. S., ve Doğan, A.,** Yeni geliştirilen gümüş katkılı antimikrobiyal tekstil kimyasalı ve bu kimyasal ile işlem görmüş kumaşların antibakteriyel performansları, *Tekstil ve Mühendis*, **15**, No: 69, 25-31.

[29] **GÜNYÜZ, M.,** 2007. Titanyum ve alaşımlarının mikro ark oksidasyon işlemi ile kaplanması. *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, İstanbul, Türkiye.

[30] **Necula, B.S., Apachitei, I., Tichelaar, F.D., Fratila- Apachitei, L.E., and Duszczyk**, **J.,** 2011. An electron microscopical study on the growth of TiO2–Ag antibacterial coatingson Ti6Al7Nb biomedical alloy, *Acta Biomaterialia,* 7, 2751–2757.

[31] **Işıksaçan, C.,** 2008. Micro arc oxidation of commercially pure titanium for dental applications, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, İstanbul, Türkiye.

EKLER

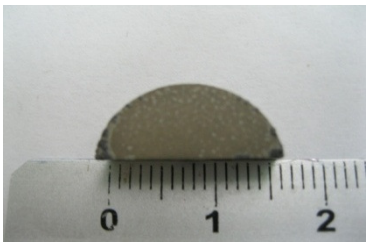
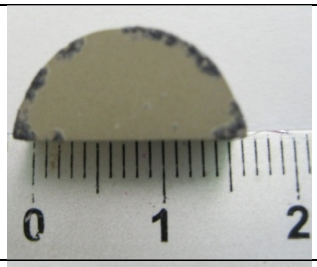
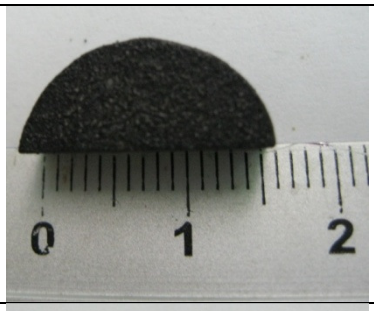
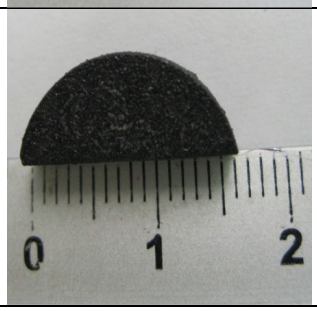
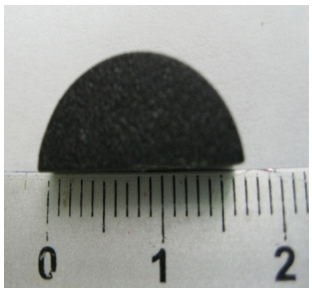
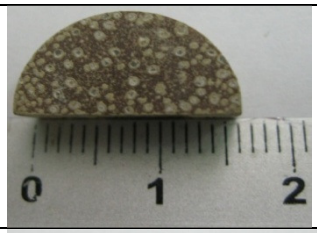
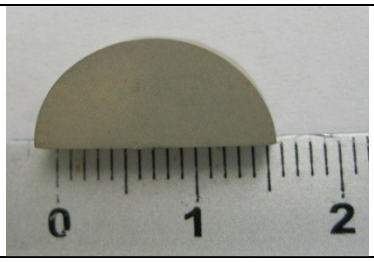
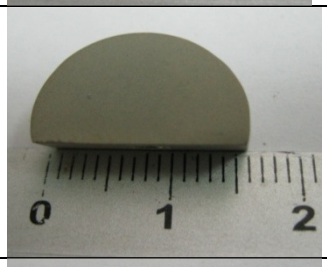
EK A Farklı çözelti içersinde mikro ark oksidasyon uygulanan numunelerin makro ve taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

EK B Çözelti 1 içersinde farklı voltaj ve farklı çözelti oraniyla mikro ark oksidasyon uygulanan numunelerin makro ve taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

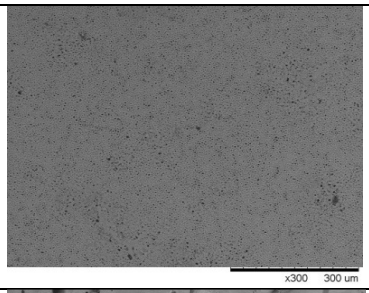
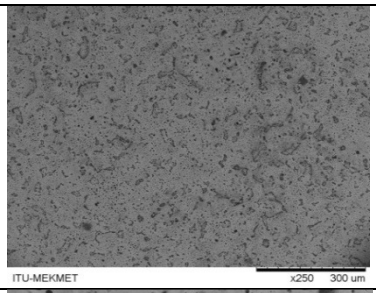
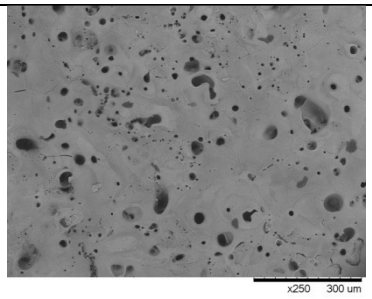
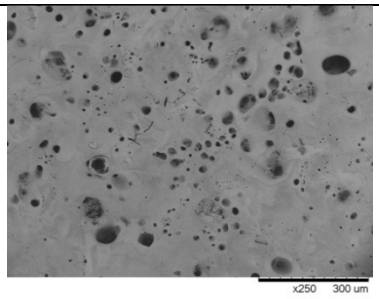
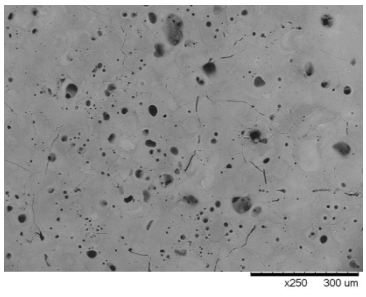
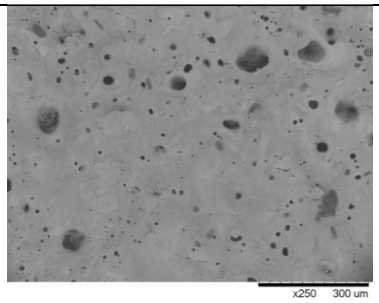
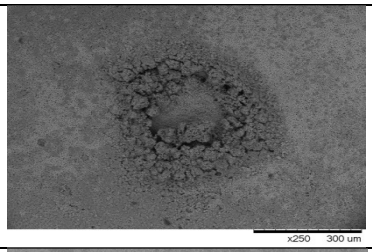
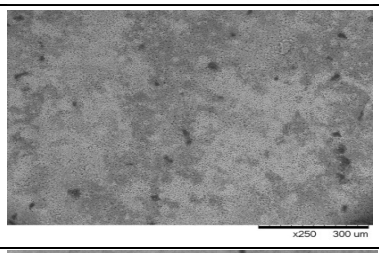
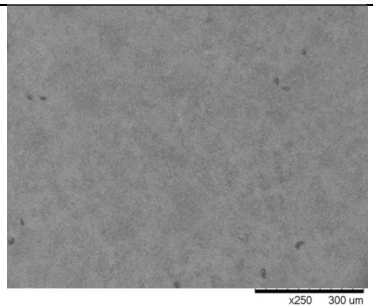
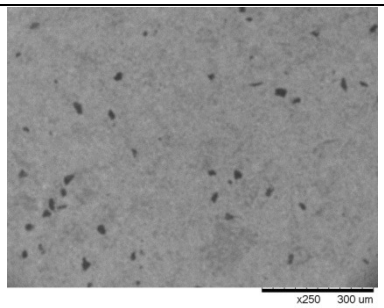
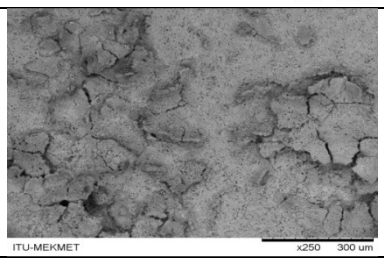
EK C Çözelti 1'e kalsiyum asetat ilave edilerek mikro ark oksidasyon uygulanan numunelerin makro ve taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

EK D Çözelti 1'e kalsiyum asetat ve gümüş nitrat ilave edilerek mikro ark oksidasyon uygulanan numunelerin makro ve taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

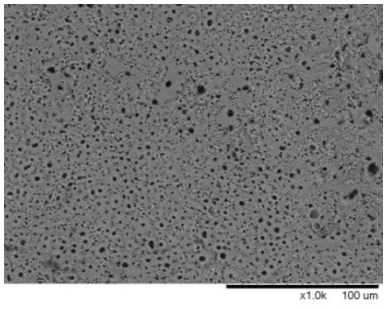
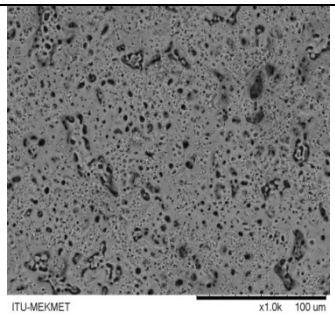
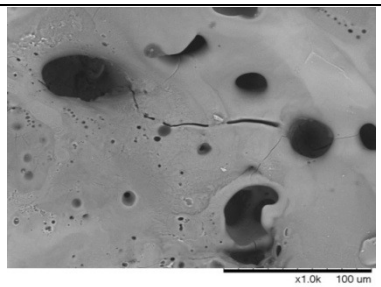
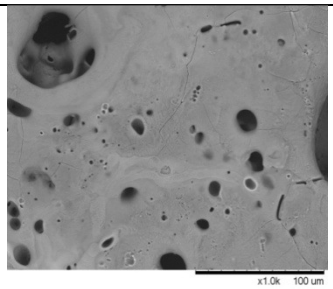
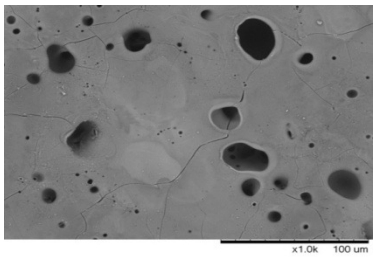
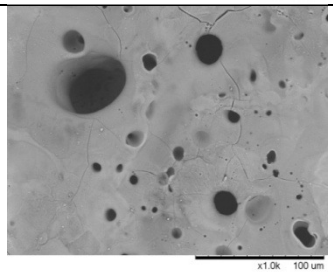
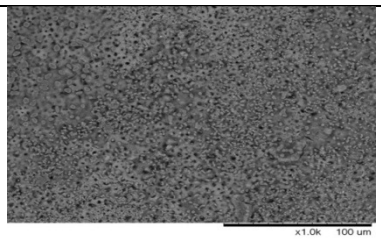
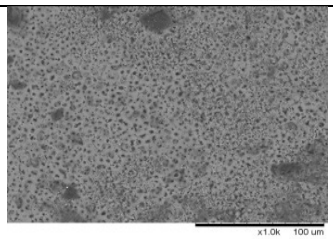
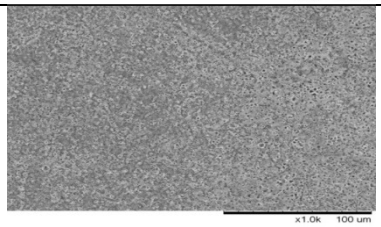
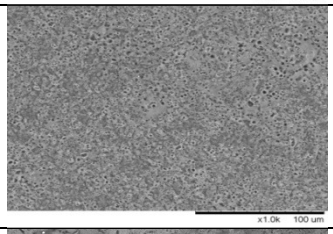
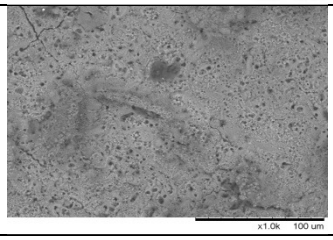
Çizelge A.1 MAO işlemi uygulanan numunelerin makro görüntüleri.

	400-65V	450-75V
Çözelti1		
Çözelti2		
Çözelti3		
Çözelti4		
Çözelti5		
Çözelti6		

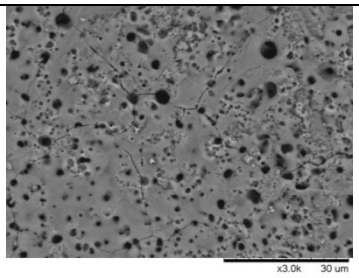
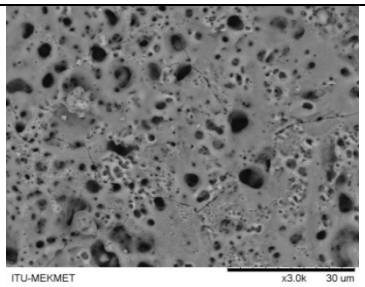
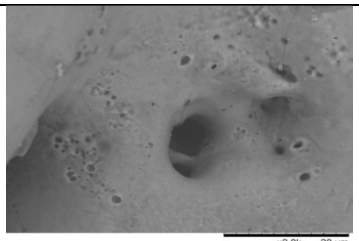
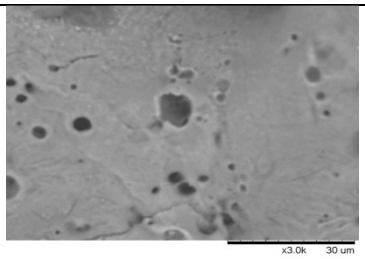
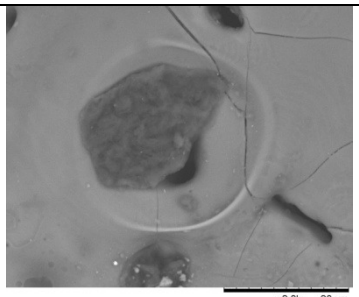
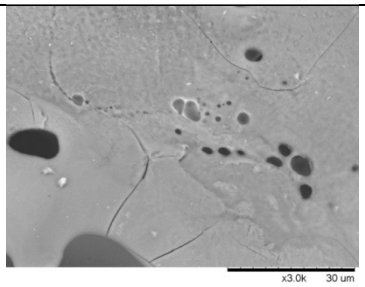
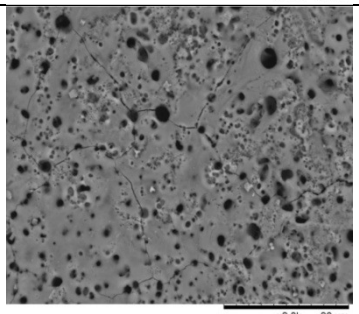
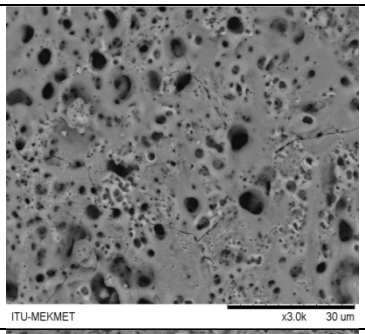
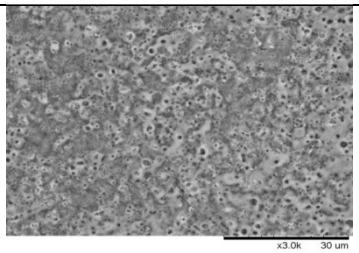
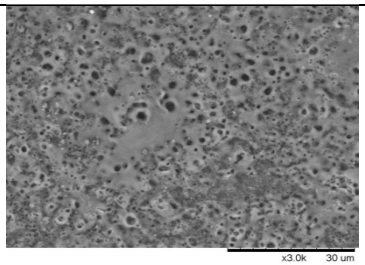
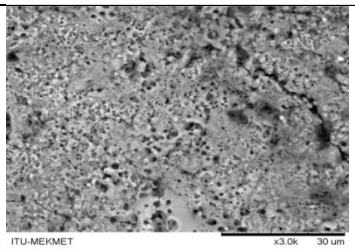
Çizelge A.2: Farklı çözelti içinde farklı voltajlarda 5 dakika MAO işlemine tabi tutulan Ti6Al4V numunelerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri(250x).

Çözelti	400-65V	450-75V
Çözelti1		
Çözelti2		
Çözelti3		
Çözelti4		
Çözelti4		
Çözelti6		

Çizelge A.3: Farklı çözelti içinde farklı voltajlarda 5 dakika MAO işlemine tabi tutulan Ti6Al4V numunelerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri(1000x).

	400-65V	450-75V
Çözelti1		
Çözelti2		
Çözelti3		
Çözelti4		
Çözelti5		
Çözelti6		

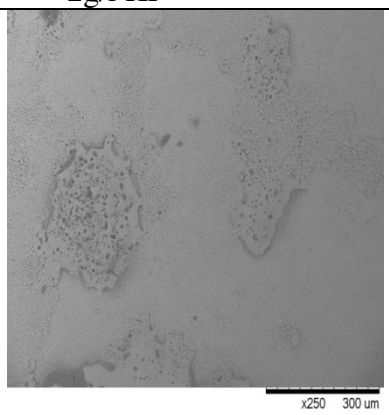
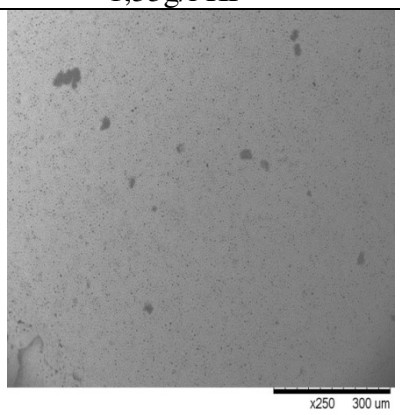
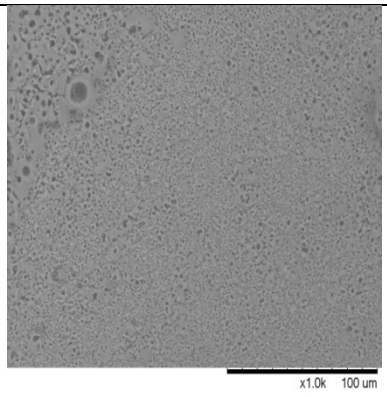
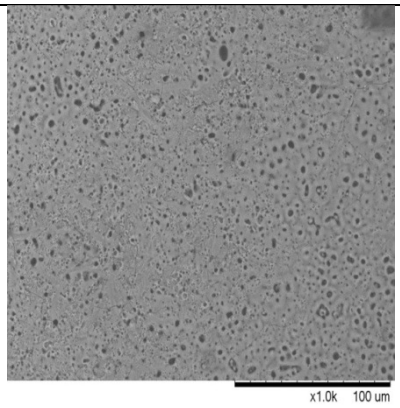
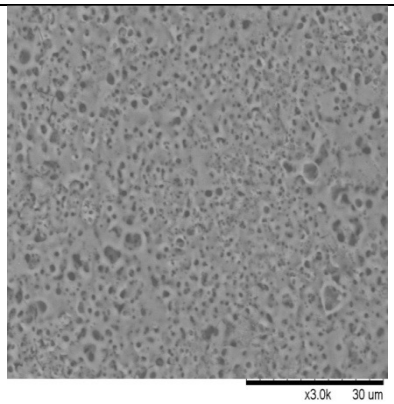
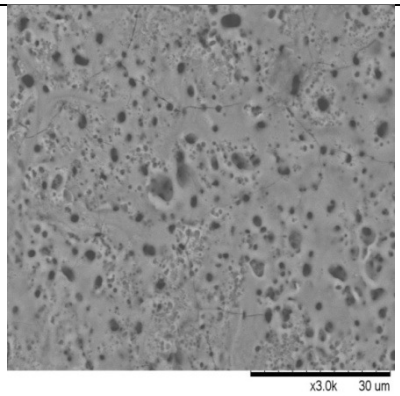
Çizelge A.4: Farklı çözelti içinde farklı voltajlarda 5 dakika MAO işlemine tabi tutulan Ti6Al4V numunelerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri(3000x)

	400-65V	450-75V
Çözelti1		
Çözelti2		
Çözelti3		
Çözelti4		
Çözelti5		
Çözelti6		

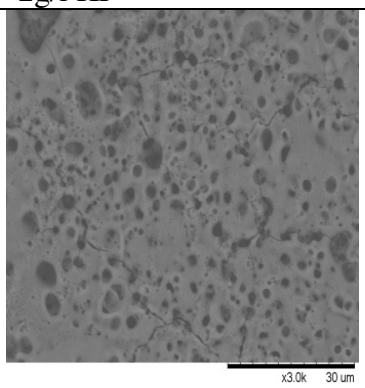
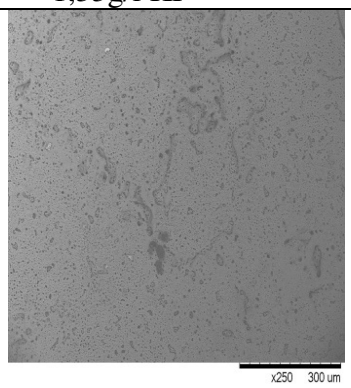
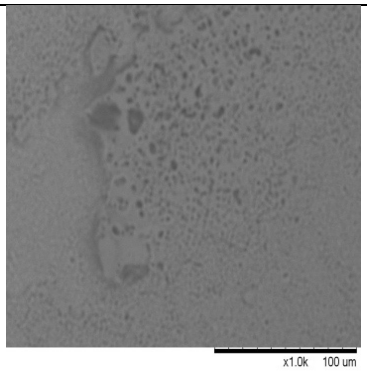
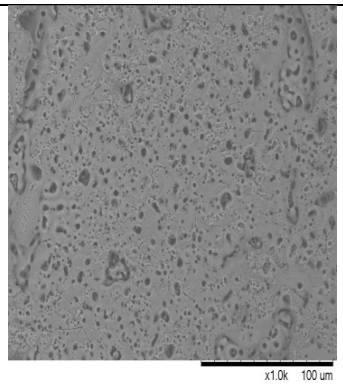
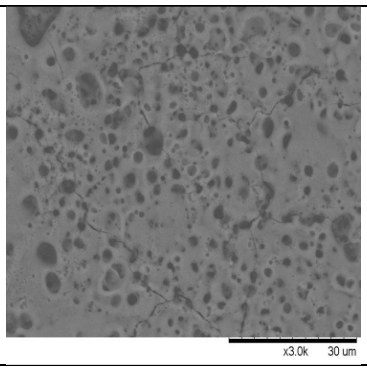
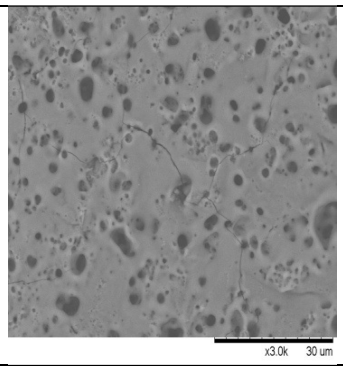
Çizelge B.1: Artan voltaj ile birlikte Çözelti 1 içerisinde 5 dakika MAO işlemi görmüş Ti6Al4V numunelerin yüzey görüntüleri 400 ve 450 volt.

Çözelti oranı	400-65V	450-75V
4g/l Na_2SiO_3 4g/l NaOH 2g/l KF		
2,66g/l Na_2SiO_3 2,66g/l NaOH 1,33g/l KF		

Çizelge B.2 : 400 V pozitif voltajda farklı çözelti oranıyla MAO uygulanan numenerlerin SEM Görüntüleri.

	4g/l Na_2SiO_3 4g/l NaOH 2g/l KF	2,66g/l Na_2SiO_3 2,66g/l NaOH 1,33g/l KF
250x		
1000x		
3000x		

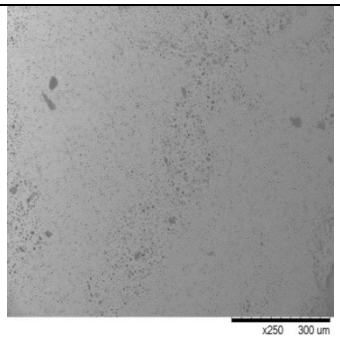
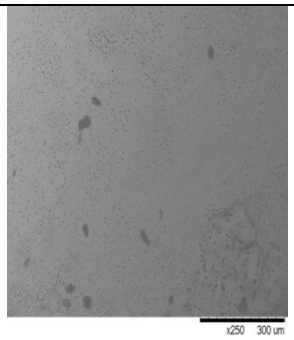
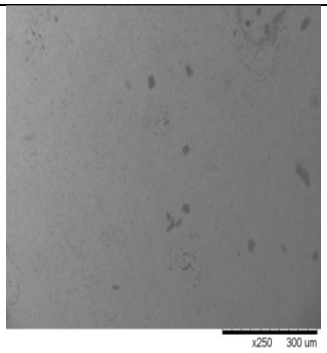
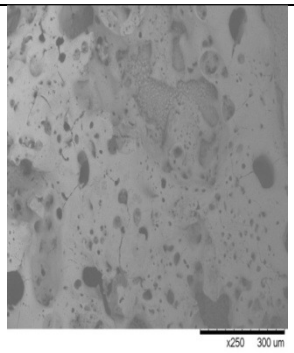
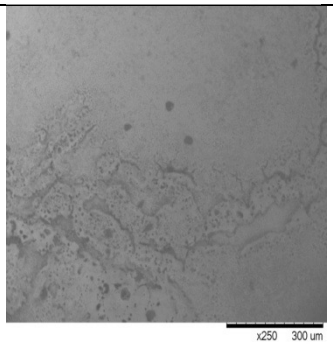
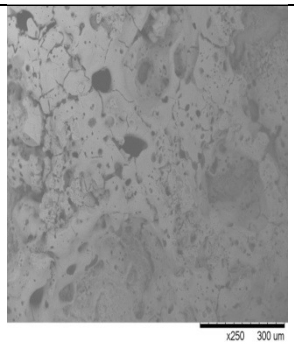
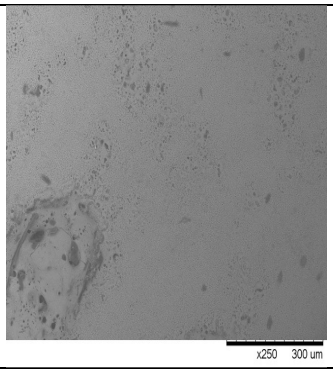
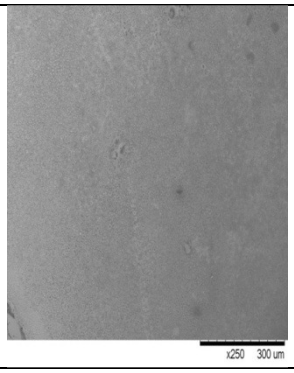
Çizelge B.3 : 450 V pozitif voltajda farklı çözelti oranıyla MAO uygulanan numunelerin SEM görüntüleri

	4g/l Na_2SiO_3 4g/l NaOH 2g/l KF	2,66g/l Na_2SiO_3 2,66g/l NaOH 1,33g/l KF
250x		
1000x		
3000x		

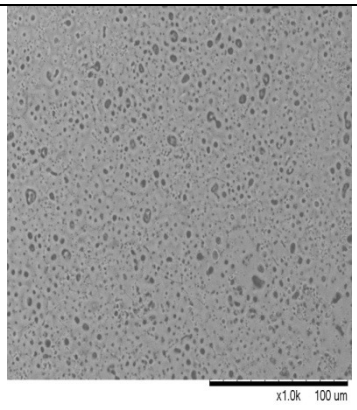
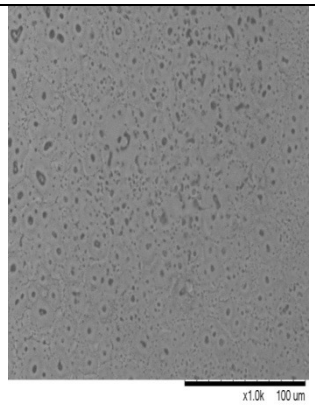
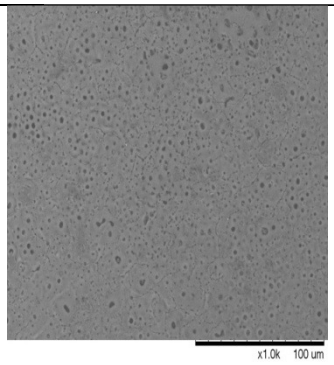
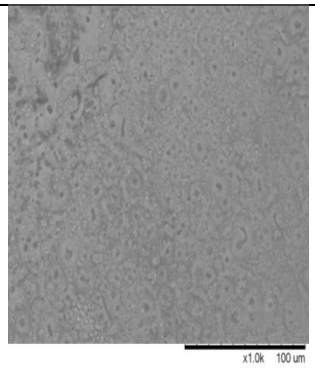
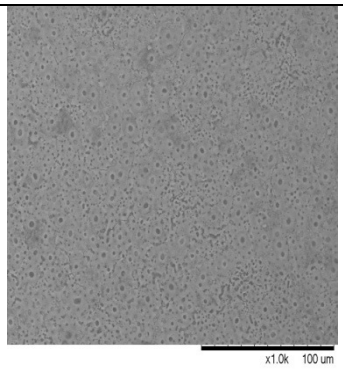
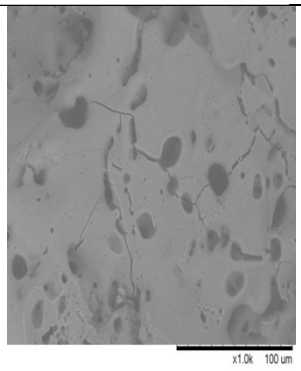
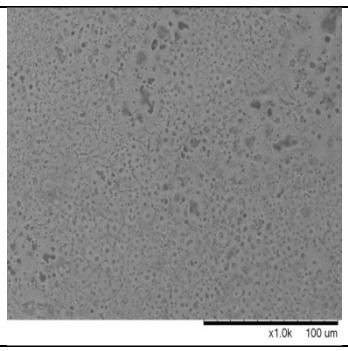
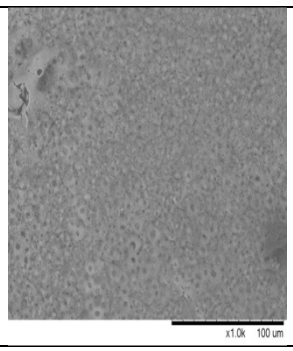
Çizelge C.1: Kalsiyum asetat ilave edildikten sonraki artan voltajla MAO işlemi görmüş numunelerin makro görüntüleri.

Kalsiyum	400-65V	450-75V
0,66g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$		
1,33g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$		
2g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$		
2,66g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$		

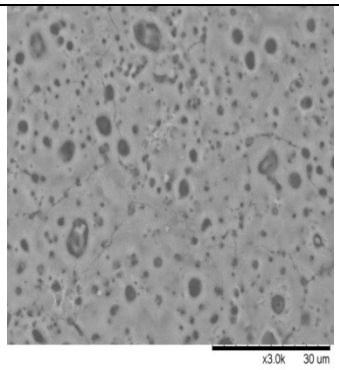
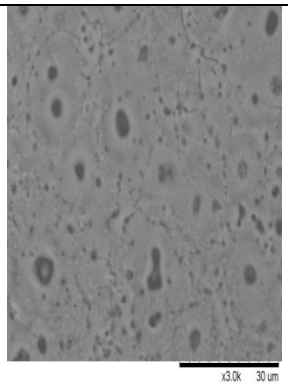
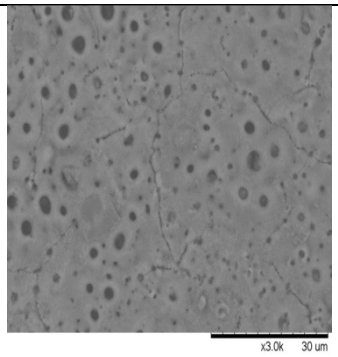
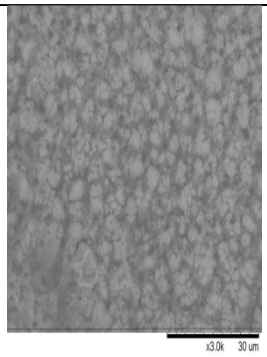
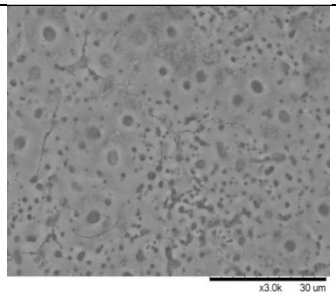
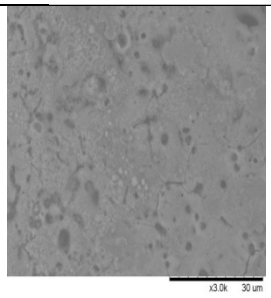
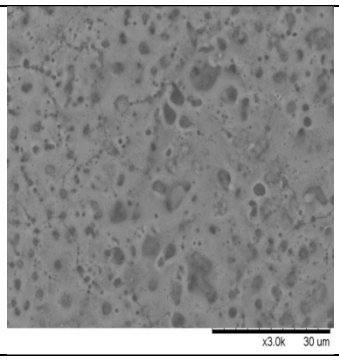
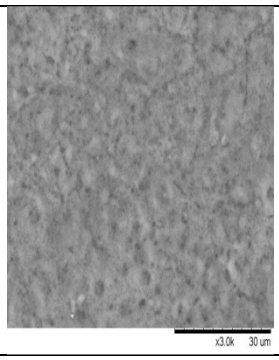
Çizelge C.2 : Çözelti 1'e kalsiyum asetat ilave edilerek farklı voltajlarda 5 dakika MAO işlemine tabi tutulan Ti6Al4V numunelerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri(250x).

	400-65V	450-75V
0,66g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$		
1,33g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$		
2g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$		
2,66g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$		

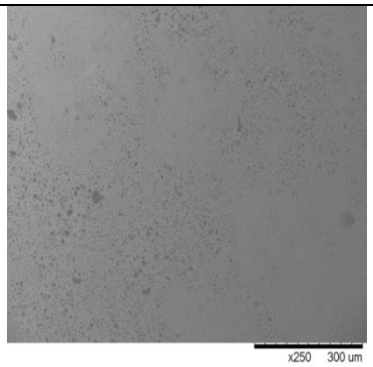
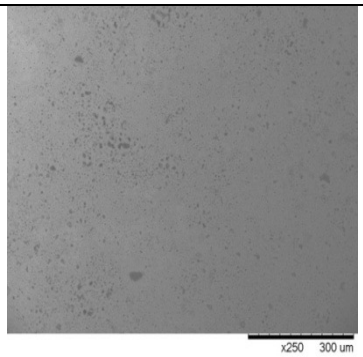
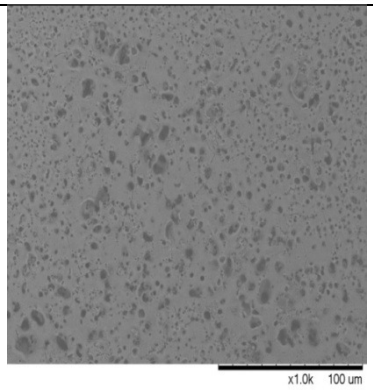
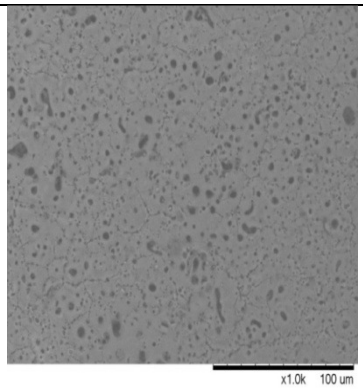
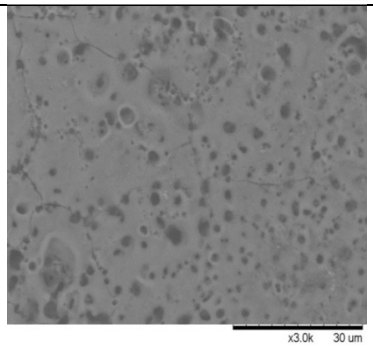
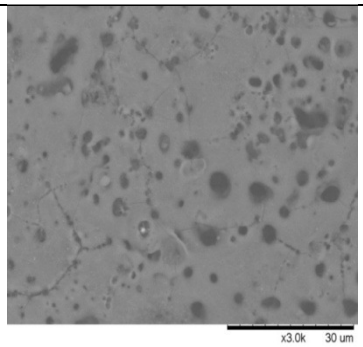
Çizelge C.3 : Çözelti 1'e kalsiyum asetat ilave edilerek farklı voltajlarda 5 dakika MAO işlemine tabi tutulan Ti6Al4V numunelerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri(1000x).

	400-65V	450-75V
0,66g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$		
1,33g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$		
2g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$		
2,66g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$		

Çizelge C.4: Çözelti 1'e kalsiyum asetat ilave edilerek farklı voltajlarda 5 dakika MAO işlemine tabi tutulan Ti6Al4V numunelerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri(3000x)

	400-65V	450-75V
0,66g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$		
1,33g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$		
2g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$		
2,66g/l $(CH_3COO)_2Ca.H_2O$		

Çizelge D.1: Çözelti 1'e 0,25g/l gümüş nitrat ve 1,33g/l kalsiyum asetat ilave edilerek farklı voltajlarda 5 dakika MAO işlemine tabi tutulan Ti6Al4V numunelerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.

	400-65V	450-75V
250x		
1000x		
3000x		

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Abdurrahim Kadir

Doğum Yeri ve Tarihi: Peyzavat, Kaşgar, Uygur Özerk Bölgesi, 1982

Adres:

Lisans Üniversite: Lanzhou Ünivesitesi Malzeme Kimyasi Bölümü, Çin

Yayın Listesi: