İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM VE TİTANYUM ALAŞIMLARININ ANODİK OKSİDASYON DAVRANIŞI VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Müh. Özgür SICAKYÜZ

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı: Malzeme Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI

MAYIS 2007

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM VE TİTANYUM ALAŞIMLARININ ANODİK OKSİDASYON DAVRANIŞI VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Özgür SICAKYÜZ
(506051415)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2007

Tez Danışmanı :	**Prof.Dr. Eyüp Sabri KAYALI (İ.T.Ü)**
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof.Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU (İ.T.Ü.)**
	Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü, Malzeme Mühendisliği Y.Lisans programına bağlı olarak İTÜ Mekanik Metalurji laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmam boyunca benden maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman değerli hocam ve tez danışmanım Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI'ya, çalışmamın her aşamasını titizlikle takip eden ve bilgilerini paylaşan Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU ve Yrd. Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, laboratuvar çalışmalarımda bana her zaman yardımcı olan Ar. Gör. Özgür ÇELİK'e, Ar. Gör. Hasan GÜLERYÜZ'e ve Ar. Gör. Mert GÜNYÜZ'e ile diğer laboratuvar çalışma arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim. Lisans ve yüksek lisans eğitimde emeği geçen tüm İTÜ mensuplarına teşekkür ederim.

Son olarak, hayatımın her döneminde maddi ve manevi her konuda yanımda olan ve beni destekleyen sevgili aileme ve özellikle çok değerli arkadaşım Müh. Bilge Seda ŞENTÜRK'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2007 Özgür SICAKYÜZ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR v
TABLO LİSTESİ vi
ŞEKİL LİSTESİ vii
SEMBOL LİSTESİ ix
ÖZET x
SUMMARY xi

1. GİRİŞ ve AMAÇ 1

2. TİTANYUM ve TİTANYUM ALAŞIMLARI 3

2.1. Titanyumun Genel Özellikleri 3
2.1.1. Saf Titanyumun Genel Özellikleri 4
2.1.2. Ti6Al4V Alaşımının Genel Özellikleri (grade 23-ELI) 7
2.1.3. Ti6Al7Nb Alaşımının Genel Özellikleri 7
2.2. Saf Titanyum Üretimi 7
2.3. Titanyum Alaşımlarının Yapılarına Göre Sınıflandırılması 9
2.3.1. α Alaşımları 10
2.3.2. α + β Alaşımları 11
2.3.3. β Alaşımları 12
2.4. Titanyum ve Alaşımlarının Kullanım Alanları 13

3. TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ YÜZEY MODİFİKASYONU 15

3.1. Kaplama Yöntemleri 15
3.2. Anodik Oksidasyon 17
3.2.1 Anodik Oksidasyon Çeşitleri 18
3.2.1.1. Kıvılcımla Anodize Olmuş Titanyum 18
3.2.1.2. Alkoksi Türevli Kaplamalar 20
3.2.1.3. Kromik Asitli Anodik Oksidasyon 20
3.3. Anodik Oksidasyona Etkileyen Parametreler 20

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 22

4.1. Anodik Oksidasyon İşlemleri 22
4.2. Yüzey Pürüzlülük İncelemeleri 23
4.3. Islanabilirlik İncelemeleri 23
4.4. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) İncelemeleri 23
4.5. Rockwell C Yapışma Testi 24
4.6. Mikrosertlik İncelemeleri 25

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ 26

5.1. Anodik Oksidasyon Parametrelerinin Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi 27

5.2. Anodik Oksidasyon Parametrelerinin Islanabilirliğe Etkisi 31
5.3. Anodik Oksidasyon Sonrası SEM Görüntülerinin İncelenmesi 35
5.4. Anodik Oksidasyon İşlemi Sonrası Rockwell C Yapışma Testinin İncelenmesi 39
5.5. Anodik Oksidasyon Sonrası Mikrosertlik İncelemeleri 39

6. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER 40

KAYNAKLAR 42

EKLER 44

ÖZGEÇMİŞ 64

KISALTMALAR

HMK : Hacim Merkezli Kübik Kristal Yapı
CP-Ti : Ticari Saflıkta Titanyum Alaşımı
SPH : Sıkı Paket Hekzagonal Kristal Yapı
ELI : Çok Az Miktarda Arayer Atomu
ADA : Amerkan Diş Hekimleri Birliği
PVD : Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi ile Kaplama
CVD : Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Kaplama
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 1.1	Periyodik tablodaki bazı elementlerin yer kabuğunda bulunma sıklığı	1
Tablo 2.1	Saf titanyumun mekanik özellikleri	5
Tablo A.1	CP-Ti için anodik oksidasyon işlemi görmüş numunelerin ıslatma açısı ve yüzey pürüzlülük değerleri	44
Tablo A.2	Ti6Al4V alaşımı için anodik oksidasyon işlemi görmüş numunelerin ıslatma açısı ve yüzey pürüzlülük değerleri	45
Tablo A.3	Ti6Al7Nb alaşımı için anodik oksidasyon işlemi görmüş numunelerin ıslatma açısı ve yüzey pürüzlülük değerleri	46
Tablo B.1	Çeşitli alaşımların H_2SO_4 çözeltisinde oluşturulan kaplamaların makroskobik görüntüleri	47
Tablo B.2	Çeşitli alaşımların H_3PO_4 çözeltisinde oluşturulan kaplamaların makroskobik görüntüleri	50
Tablo D.1	CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımlarının H_2SO_4 çözeltisinde oluşturulan kaplamaların Rockwell C izi oluşturulmuş görüntüleri	54
Tablo D.2	CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımlarının H_3PO_4 çözeltisinde oluşturulan kaplamaların Rockwell C izi oluşturulmuş görüntüleri	57
Tablo D.3	Ti6Al7Nb alaşımının H_2SO_4 ve H_3PO_4 çözeltilerinde oluşturulan kaplamaların Rockwell C izi oluşturulmuş görüntüleri	60

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : a) Titanyum–kalay b) Titanyum-Manganez c) Titanyum-Mangan d) Titanyum molibden ikili faz diyagramları Cu-Zn ikili faz diyagramı..... 4

Şekil 2.2 : CP titanyum da gözlenen a) eşkesenli α taneleri b) iğnesel α taneleri 6

Şekil 2.3 : HMK β fazının SPH α fazına dönüşümü..... 7

Şekil 2.4 : Kroll prosesi ile sünger titanyum üretimi..... 8

Şekil 2.5 : Sünger titanyumdan titanyum yarı mamül üretimi..... 9

Şekil 2.6 : α titanyum alaşımının a) tavlanması, b) hızlı soğutma sonrası mikroyapısı, c)yavaş soğutma sonrası plakalı mikroyapısı..... 11

Şekil 2.7 : α + β titanyum alaşımının a) tavlanması, b) yavaş soğutma sonucu oluşan eş eksenli mikroyapı c) hızlı soğutma sonucu oluşan iğnemsi mikroyapı..... 12

Şekil 2.8 : Titanyumun bazı kullanım alanları üzerine etkisi..... 14

Şekil 3.1 : 300 V ve 0,35 M H_2SO_4 çözeltisinde işlem görmüş CP-Ti numunesinin SEM..... 19

Şekil 3.2 : 0,35 M H_2SO_4 ve 0,25 M H_3PO_4 karışımında ve 300 V'da işlem görmüş CP-Ti numunesinin SEM görüntüsü..... 19

Şekil 3.3 : Sülfürik asit çözeltisinde voltajla bağlı olarak renk aralığı…….. 21

Şekil 3.4 : 140 V'da 0,5 M H2SO4 çözeltisinde işlem görmüş saf titanyumun SEM görüntüsü…… 21

Şekil 4.1 : Anodik oksidasyon deney düzeneği..... 23

Şekil 4.2 :Rockwell C indentasyon testinde kaplama yüzeyinde oluşabilecek hasar türlerinin şematik gösterimi……. 24

Şekil 5.1 : 150V ve 0.5M H3PO4 çözeltisinde oluşturulmuş kaplamanın 30000 büyütmedeki SEM görüntüsü…….. 27

Şekil 5.2 : Farklı voltajlarda H_2SO_4 çözeltisinde (a) CP-Ti ve (b) Ti6Al7Nb alaşımlarına uygulanan anodik oksidasyon işleminde çözelti molaritesinin ortalama yüzey pürüzlülüğüne etkisi..... 28

Şekil 5.3 : Farklı voltajlarda H_3PO_4 çözeltisi içinde Ti6Al4V alaşıma uygulanan anodik oksidasyon işleminde ortalama yüzey pürüzlülüğüne çözelti molaritesinin etkisi …… 28

Şekil 5.4 : 1M H_2SO_4 ve 1 M H_3PO_4 çözeltilerinde a) CP-Ti b) Ti6Al7Nb alaşımına uygulanan anodik oksidasyon işleminde ortalama yüzey pürüzlülüğüne voltajın etkisi……... 29

Şekil 5.5 : Farklı molaritelerde H_2SO_4 çözetisinde (a) CP-Ti ve (b) Ti6Al7Nb alaşımı uygulanana anodik oksidasyon işleminde uygulanan voltajın ortalama yüzey pürüzlülüğüne etkisi……... 30

Şekil 5.6 : Farklı molaritelerdeki H_3PO_4 çözeltisinde Ti6Al4V alaşımına uygulanan anodik oksidasyon işleminde voltajın ortalama yüzey pürüzlülüğüne etkisi……... 31

Şekil 5.7 **:** Farklı voltajlarda H_2SO_4 çözeltinde CP-Ti'e uygulanan anodik oksidasyon işleminde çözelti molaritesinin ıslatma açısına etkisi..... 31
Şekil 5.8 **:** Farklı voltajlarda H_3PO_4 çözeltisinde (a) Ti6Al4V ve (b) Ti6Al7Nb alaşımlarına uygulanan anodik oksidasyon işleminde çözelti molaritesinin ıslatma açısına etkisi……... 32
Şekil 5.9 **:** Farklı molaritelerde H_2SO_4 çözeltisinde CP-Ti'a uygulanan anodik oksidasyon işleminde voltajın ıslatma açısına etkisi…….. 33
Şekil 5.10 **:** Farklı molaritelerde H_3PO_4 çözeltisinde (a) Ti6Al4V ve (b)Ti6Al7Nb alaşımlarına uygulanan anodik oksidasyon işleminde voltajın etkisi…….. 33
Şekil 5.11 **:** 1M H_2SO_4 ve 1 M H_3PO_4 (a)Ti6Al4V ve (b) Ti6Al7Nb alaşımları için uygulanan anodik oksidasyon işleminde voltajın ıslatma açısına etkisi……... 34
Şekil 5.12 **:** 110V 1M H_2SO_4 çözeltisinde işlem görmüş saf titanyum numunesinin 3500X büyütmedeki SEM görüntüsü……... 35
Şekil 5.13 **:** 150V 1M H_2SO_4 çözeltisinde işlem görmüş saf titanyum numunesinin 3500X büyütmedeki SEM görüntüsü……... 35
Şekil 5.14 **:** 150V 0,5M H_2SO_4 çözeltisinde işlem görmüş saf titanyum numunesinin 3500X büyütmedeki SEM görüntüsü……... 36
Şekil 5.15 **:** 1M H3PO4 çözeltisinde a) 200V b) 250V'da işlem görmüş CP-Ti alaşımının numunelerinin SEM görüntüleri…….. 37
Şekil 5.16 **:** 1M H3PO4 çözeltisinde a) 200V b) 250V'da işlem görmüş Ti6Al7Nb alaşımının numunelerinin SEM görüntüleri…….. 38
Şekil C.1 **:** 150V ve 0.5M H3PO4 çözeltisinde oluşturulmuş kaplamanın a) 30000 b) 25000 c) 10000 büyütmedeki SEM görüntüleri…….. 53

SEMBOL LİSTESİ

α	**:** Alfa fazı
β	**:** Beta fazı
V	**:** Voltaj
M	**:** Molarite

TİTANYUM VE TİTANYUM ALAŞIMLARININ ANODİK OKSİDASYON DAVRANIŞI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Günümüzde artık bir zorunluluk haline gelmiş olan malzemelerin yüzey modifikasyonları biyomalzemelerde de büyük bir ilgi görmektedir. Bir yüzey modifikasyon tekniği olan anodik oksidasyon medikal, uçak ve uzay, otomotiv sanayilerilerinde bir ihtiyaç haline gelmiştir. Bu tez çalışmasında titanyum ve titanyum alaşımlarının anodik oksidasyon davranışı ve karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda, yüksek biyouyumluluğa ve yüksek korozyon direncine sahip olan titanyum alaşımlarının düşük aşınma direncinin artırılması ve biyouyumluluğun geliştirilmesi amaçlanmıştır. Anodik oksidasyon deneylerinde voltaj, çözelti çeşidi ve molaritesi deney parametreleri olarak öngörülmüştür. Bu amaçla ticari saflıktaki titanyum (CP-Ti, Grade 2), Ti6Al4V (ELI, Grade 23) ve Ti6Al7Nb alaşımlarının sülfürik ve fosforik asit çözeltileri kullanılarak yapılan anodik oksidasyon deneylerinde numunelerin davranışları incelenip karakterizasyonları yapılmıştır. Karakterizasyon deneylerinde numunelerin pürüzlülüğü ile ıslanabilirlik özellikleri incelenmiş ve ayrıca taramalı elektron mikroskobu görüntüleri çekilmiştir. Karakterizasyon deneyleri neticesinde voltajın en önemli parametre olduğu ve yüzeyde oluşan titanyum dioksit kaplamanın fiziksel özelliklerini etkileyen faktör olduğu görülmüştür. Artan voltajla beraber kaplamaların pürüzlülüklerinin genel olarak artış eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir. Molaritedeki değişiminde aynı voltaj da olduğu gibi etki yaptığı belirlenmiştir. Kullanılan farklı çözeltiler ise iletkenlik özelliklerine göre sonuç vermişlerdir. Sülfürik asidin iletkenliği fosforik asitten daha yüksek olduğu için pürüzlülük açısından daha yüksek değerler elde edilmiştir. Islanabilirlik özelliği ise numune ile üzerine damlatılan saf su ile arasındaki temas açısının ölçülmesi prensibine dayandırılarak yapılmıştır. Numunelerde oluşan temas açısı ise genel olarak pürüzlülüğe göre ters orantılı bir eğilim göstermektedir. Tüm elde edilen deney verileri neticesinde biyomalzeme olarak kullanılacak olan malzemelerden en uygun olanı 1M H_3PO_4 çözeltisinde 200 V'a tabi tutulan Ti6Al7Nb numunede gözlenmiştir.

ANODIC OXIDATION BEHAVIOUR AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS

SUMMARY

Nowadays, surface modification techniques are very important in materials technologies which are also applicable to the biomaterials. The anodic oxidation is one of the surface modification techniques which is required in medical, aerospace and automotive industries. In this study, anodic oxidation behaviour of titanium and its alloys have been studied by using many characterization techniques. The purpose of this work was improving the wear resistance and bio compatibility of titanium alloys by anodic oxidation. The parameters for anodic oxidation process were voltage, type of solution and molarity of the solution. Commercial purity CP-Ti (Grade-2), Ti6Al4V (ELI, Grade 23) and Ti6Al7Nb alloys were oxidized in sulphuric and phosphoric acid solutions. Surface roughness measurement, wettability tests and scanning electron microscope examination were used to characterize titanium samples. The experiments have revealed that voltage is a very effective factor for the physical properties of titanium oxide layer formed during anodic oxidation. It has been seen that when the voltage increases, the surface roughness of the samples increases too. The effect of molarity on the surface roughness is the same as the voltage. Furthermore, the conductivity of solutions is an other important factor for the physical properties of titanium dioxide coatings. It was seen that the surface roughness of samples, which are anodically oxidized in sulphuric acid solution, is higher than the samples anodically oxidized in phosphoric acid solution. The reason for observing such an effect is due to the higher conductivity of sulphuric acid than phosphoric acid. The wettability tests were based on measuring the angle between the pure water droplet and the sample. The wettability test results of samples were inversely proportional with the surface roughness of the bio materials. In conlusion, the anodically oxidized Ti6Al7Nb samples in 1M H_3PO_4 solution at 200 V is found most suitable for biomedical application.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Titanyum, 1936 yılında Kroll prosesi ile cevherinden ticari olarak ayrıştırıldığından beri özel uygulama alanlarında çokça tercih edilmiştir [1]. Yerkabuğunda en fazla bulunan elementler arasında dokuzuncu ve yapısal metallerde ise demir, alüminyum ve magnezyumdan sonra dördüncü sıradadır. Tablo 1.1' de elementlerin yerkabuğunda bulunma sıklıklarına göre sıralaması görülmektedir. Ancak titanyum bu kadar çok bulunmasına karşın çok ender olarak yüksek konsantrasyonlarda bulunur ve hiçbir zaman saf halde bulunmaz. Üretimi zor bir metal olduğundan pahalı bir malzemedir [2].

Tablo1.1: Periyodik Tablodaki Bazı Elementlerin Yerkabuğunda Bulunma Sıklığı [3]

No.	Atom numarası	Element	Sembol	Ergime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm^3)	Yer kabuğunda bulunma yüzdesi (%)*
8	15.9994	Oksijen	O	-218	-183	1.43	46.71
14	28.0855	Silisyum	Si	1410	2355	2.33	27.69
13	26.9815	Alüminyum	Al	660	2467	2.7	8.07
26	55.845	Demir	Fe	1535	2750	7.87	5.05
20	40.078	Kalsiyum	Ca	839	1484	1.55	3.65
11	22.9897	Sodyum	Na	98	883	0.97	2.75
19	39.0983	Potasyum	K	64	774	0.86	2.58
12	24.305	Magnezyum	Mg	639	1090	1.74	2.08
22	47.867	Titanyum	Ti	1660	3287	4.54	0.62
1	1.0079	Hidrojen	H	-259	-253	0.09	0.14

Titanyum ve alaşımları düşük yoğunluk, yüksek mukavemet ve yüksek korozyon direnci gibi özelliklere sahip teknolojik olarak önemli mühendislik malzemeleridir. Titanyumun sanayi alanında kullanımı ilk olarak uçak ve uzay endüstrisiyle başlarken zamanla, gösterdiği üstün özellikleri nedeniyle birçok alanda yer bulmaya başlamıştır. Hafifliği ve yüksek mukavemeti nedeniyle havacılık uygulamalarında

kullanılırken, yüksek korozyon direnç kabiliyeti ile de kimya endüstrisinde ve denizcilik uygulamalarında çok kullanılan bir malzeme olmuştur. Günümüzün gelişen teknolojisi ile biyomedikal uygulamalarda da (ortopedi ve dişçilik) her üç özelliği ile birden kendine yer edinmiştir [4].

Titanyum, işletme maliyetini de azaltan birçok özelliğe sahiptir. Örneğin titanyum kullanımının artması ile ağırlığı azalan uçaklar, daha az yakıt harcamaktadır. Bununla birlikte titanyum yüzeyinde oluşan ince oksit tabakasının çeşitli kimyasal maddelerin korozif etkisine karşı direnci yüksek olduğundan işletme maliyetlerinde kazançlar sağlamaktadır. Örneğin titanyumun petro-kimya tesislerinde kullanılması içerisinde H_2S (hidrojen sülfür) içeren ham petrolün daha düşük bakım maliyetleriyle işlenmesine olanak sağlamaktadır. Artık buna benzer çoğu uygulamalarda bakımı çok zor ve maliyeti yüksek malzemelerin yerini titanyum almıştır. Titanyum esaslı sistemlerde sağlanan yüksek güvenilirliğin yanı sıra bu sistemlerin malzeme açısından yüksek performans ve uzun ömür sağladığı bilinmektedir [5].

Modern cerrahi ve dişçilik uygulamalarında kullanılan malzemelerin çok yüksek kimyasal kararlılığa ve yeterli seviyede mekanik özelliklere sahip olması gerekmektedir. Ticari saflıktaki titanyumun etrafını saran canlı dokuyla biyouyumluluk gösterdiğinden vücutta alerjik reaksiyonlara sebebiyet vermez. Endüstride en fazla kullanılan titanyum alaşımı olan Ti6Al4V, ticari saflıktaki titanyuma göre 2 kat daha fazla akma mukavemetine sahip olduğundan yüksek mukavemet gerektiren uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır [6]. Ti6Al7Nb alaşımı ise Ti6Al4V alaşımı ile aynı mekaniksel özelliklere sahip olmasının yanında yüksek biyouyumluluğu ile cerrahi implant malzemesi olarak geliştirilmiştir [7].

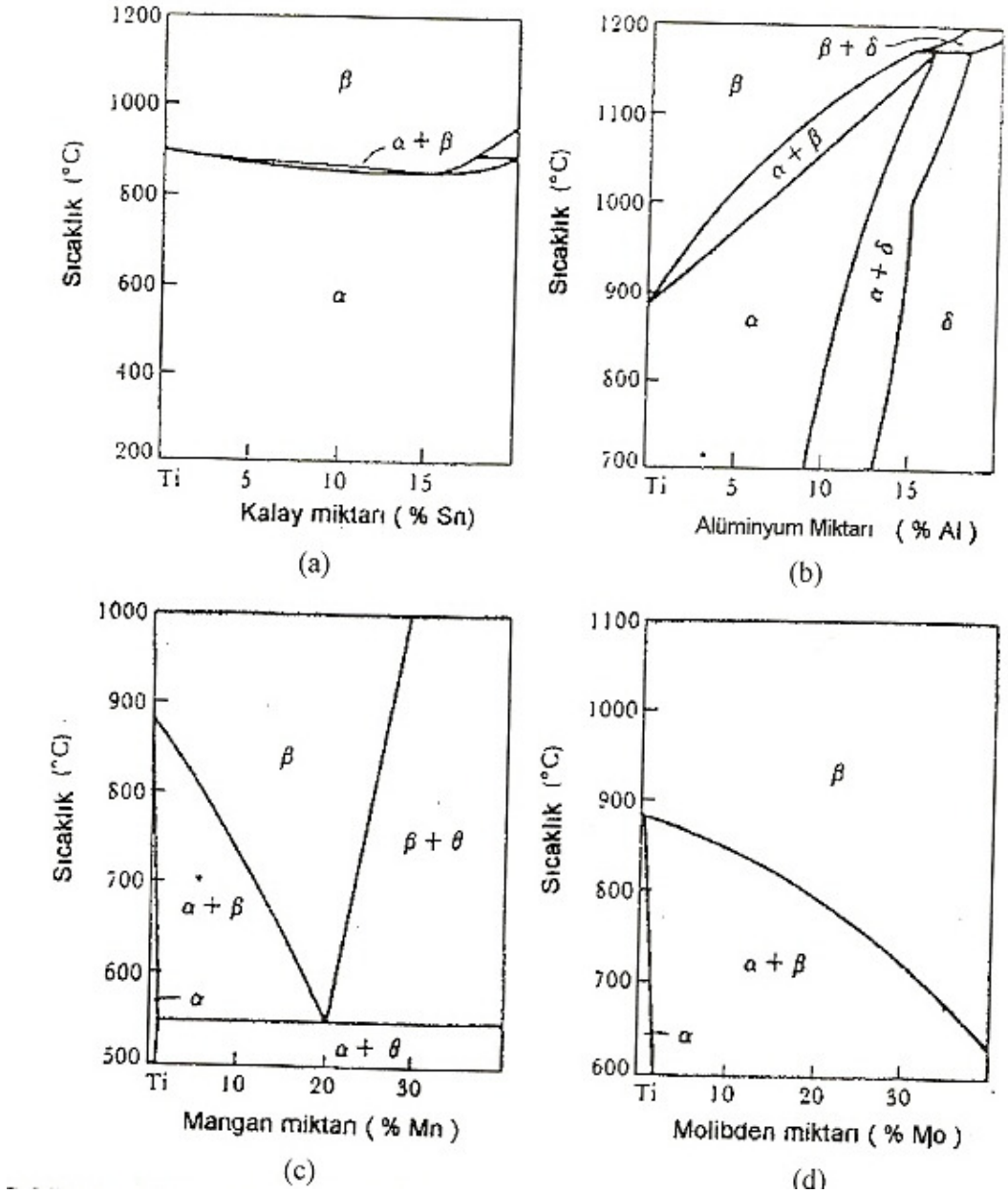
Bu tez çalışmasında, günümüzde bir gereksinim hale gelen malzemelerin özelliklerinin iyileştirmek için anodik oksidasyon tekniği ile geliştirilmesi amaçlanmıştır. Sülfürik asit ve fosforik asit çözeltiler kullanılarak yapılan anodik oksidasyonun saf titanyum, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının yüzey özelliklerine etkisi incelenmiştir.

2. TİTANYUM ve TİTANYUM ALAŞIMLARI

2.1 Titanyumun Genel Özellikleri

Titanyum oda sıcaklığındaki sıkı paket hekzagonal (SPH) kristal yapıdaki α fazı, yaklaşık 885°C' de hacim merkezli kübik (HMK) yapıdaki β fazına dönüşen allotropik bir metaldir. Saf titanyum için bu sıcaklık "β dönüşüm sıcaklığı" adını alır. Oksijen, azot ve karbon gibi α fazını kararlı hale getiren ara yer elementlerin oldukça güçlü etkisiyle yükselen bu sıcaklık; yer alan alaşım elementlerinin etkisiyle ya düşmekte ya da yükselmektedir [8].

Alüminyum, galyum, germanyum, karbon, oksijen ve azot gibi alaşım elementleri titanyum kristal yapısında α fazını daha kararlı hale getirerek α - β dönüşüm sıcaklığını yükseltmektedir, β fazını kararlı hale getirerek dönüşüm sıcaklığını düşüren iki grup element vardır. Bunlardan ilk grup izomorf gruptur. Bu grup β fazı içinde tamamen çözünebilen molibden, vanadyum, tantal ve kolombiyum elementlerinden oluşmaktadır. Diğer grup ise titanyumla ötektoid alaşımlar yapan elementlerdir. Ötektoid sıcaklığı saf titanyumun dönüşüm sıcaklığının 333°C kadar altındadır. Manganez, demir, krom, kobalt, nikel, bakır ve silisyum gibi elementler ötektoid grubun içerisinde yer almaktadır [9]. Bu elementler α fazında düşük çözünürlüğe sahiptirler ve dönüşüm sıcaklığını düşürmektedirler. Gerek β fazını kararlı hale getirmek için, gerekse yüksek sıcaklıktaki kullanımlarda görülen metaller arası bileşiklerin oluşumunu azaltmak ya da önlemek için, bu β-izomorf grup elementleri alaşım içine katılmalıdır. Şekil 2.1'de β-izomorf grup elementlerinden molibdenin, ötektoid gruptan manganezin ve alfa fazını kararlaştıran kalay ile alüminyumun, titanyum ile oluşturdukları ikili faz diyagramları görülmektedir [8].



Şekil 2.1: a) Titanyum–Kalay b) Titanyum-Manganez c) Titanyum-Mangan d) Titanyum Molibden İkili Faz Diyagramları [13]

2.1.1 Saf Titanyumun Genel Özellikleri

Ticari saflıktaki titanyum, yüksek mukavemet gerektirmeyen ancak şekillendirilebilme ve korozyon direnci gereken uygulamalarda 1950'li yıllardan beri kullanılmaktadır. Uçak ve uzay sanayisinde çelikten hafif alüminyumdan daha yüksek ısı direnci özelliklerine sahip bir metal kullanıma ihtiyaç duyulmasından dolayı üretimi yıllar geçtikçe artmaktadır. Bununla beraber, yüksek korozyon direnci ve iyi kaynaklanabilmeye ihtiyaç duyulduğunda ticari saflıktaki titanyum çok yararlı bir metaldir.

Ticari saflıktaki saf titanyum birkaç farklı kalitede bulunmaktadır. Bu kaliteler içerdiği karbon, hidrojen, demir, azot ve oksijen miktarına göre sınıflandırılabilir. Ticari saflıktaki titanyum genel olarak 1000 ppm oksijen ile demir, azot ve karbon empüriteleri içermektedir. Çünkü az miktardaki safsızlıklar bile mekanik özellikleri son derece önemli bir şekilde etkilemektedirler. Tablo2.1'de ticari saflıktaki titanyumun mekanik özellikleri verilmiştir [7].

CP-Ti genellikle yüksek mukavemet gerektirmeyen ancak korozyon direncinin ön planda olduğu uygulamalarda tercih edilir. Akma mukavemeti Tablo 2.1'den de anlaşıldığı gibi 170 MPa ile 480 MPa arasında değişmektedir. İçindeki oksijen ve demir en önemli katkı elementleri olup, oksijen ve demir içeriği arttıkça CP-Ti' nin çekme ve akma mukavemetleri de artmaktadır [8].

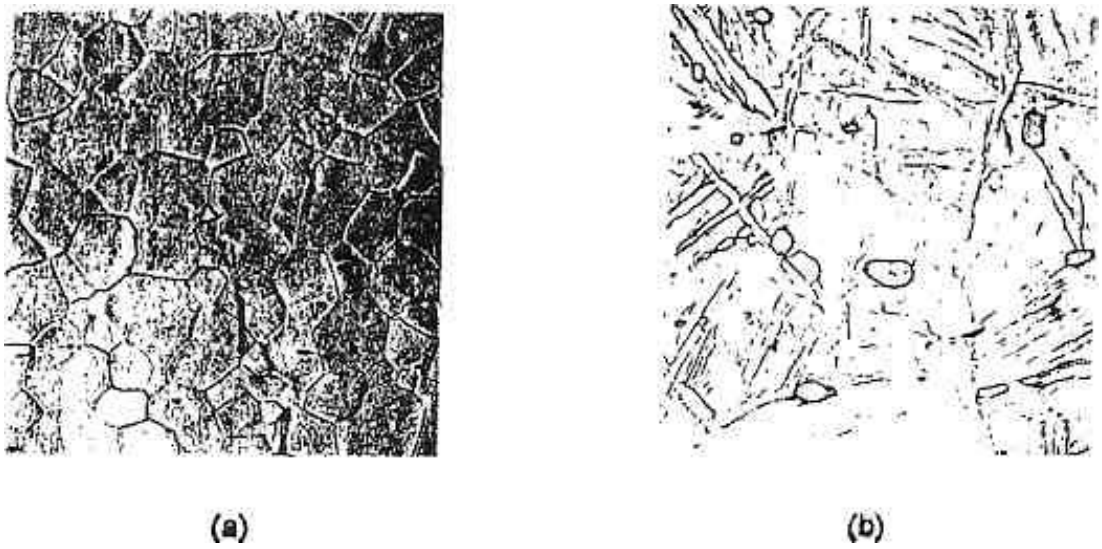
Tablo 2.1: Saf Titanyumun Mekanik Özellikleri [8]

ASTM STANDARDI	Akma Muk.(MPa)	Çekme Muk.(MPa)	Dönüşüm Sıcaklıkları (°C)		Katkı Elementleri (mak % ağırlıkça)					
			Alfa(α)	Beta(β)	N	C	H	Fe	O	Pd
Grade 1	170	240	888	880	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18	0
Grade 2	280	340	913	890	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	0
Grade 3	380	450	920	900	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35	0
Grade 4	480	550	950	905	0,05	0,10	0,015	0,50	0,40	0
Grade 7	280	340	913	890	0,05	0,10	0,015	0,30	0,25	0,2

Grade 2 titanyum, 280 MPa akma mukavemetine, iyi derecede bir sünekliğe ve şekillenebilme özelliğine sahiptir. Bu akma mukavemeti değeri tavlanmış ostenitik paslanmaz çeliğin değerleriyle kıyaslanabilecek düzeydedir. Yüksek şekillenebilme ve az sayıda arayer atomu içerdiğinden gelişmiş korozyon direncine sahiptir. Ayrıca iyi darbe özelliklerine sahip olup, deniz suyu ve atmosferik korozyona ve erozyona karşı mükemmel direnç göstermektedir. Grade 2 sürekli hizmet altında 425 ^{o}C, araklı hizmet altında ise 540 C'ye kadar kullanılabilmektedir [7,8].

Titanyum Grade 2'nin genel olarak kullanıldığı yerler kimyasal, denizcilik ve benzeri uygulamalardır. Uçak sanayisinde ise egzoz borularında, gaz türbinlerinde ve sıcak hava kanallarında kullanılmaktadır [7].

Oda sıcaklığındaki alaşımsız titanyumun % 100 oranında alfa (α) içermektedir. Katkı elementleri ve özellikle de demir miktarı arttıkça, tane sınırlarında küçük fakat artan oranlarda fosfor elementine rastlanmaktadır. CP titanyumun tavlanmış durumdaki mikroyapısı, eşeksenli veya iğnesel yapıdadır. İğnesel α fazının oluşumu, β fazından α fazına dönüşüm sırasında uygulanan soğuma hızına bağlı olarak değişmektedir. İğnesel α plakaların genişliği soğutma hızı arttıkça azalmaktadır. Mikroyapıdaki eşeksenli α fazı ise yeniden kristalleşme tavlaması sonucu ortaya çıkmaktadır. Mikroyapıda iğnesel α fazının görülmesi, malzemenin β dönüşüm sıcaklığı üzerine dek ısıtıldığını da göstermektedir. Şekil.2.2' de CP titanyumda gözlenen iğnesel ve eşeksenli mikro yapılar verilmektedir [10].

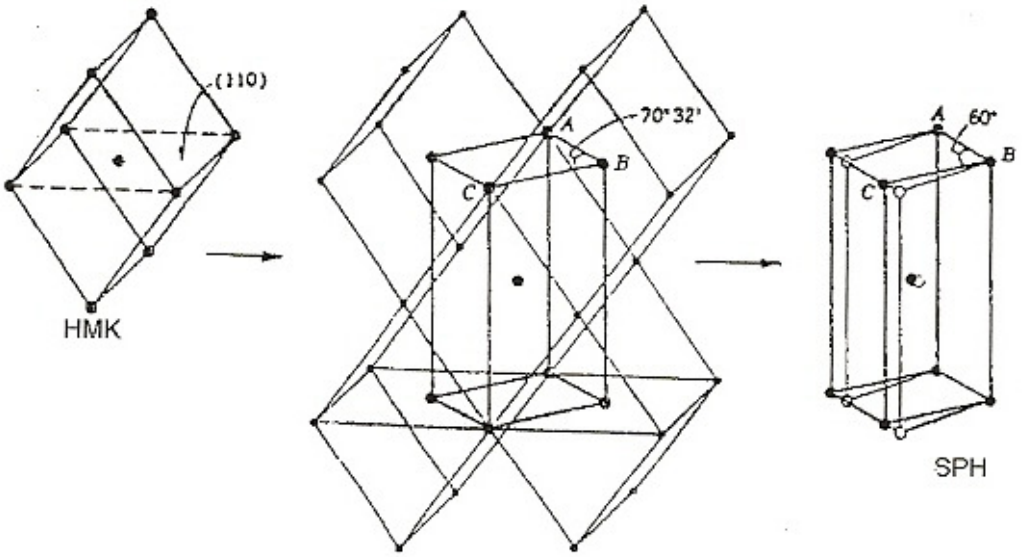


Şekil. 2.2: CP Titanyumda Gözlenen a) Eşkesenli α Taneleri b) İğnesel α Taneleri [10]

Şekil 2.2' den de anlaşılacağı gibi farklı mikroyapıdaki alaşımlar farklı mekanik özellikler göstermektedir. Eşeksenli tane yapısına sahip alaşımların sünekliği ve mukavemeti yüksek olup, plastik şekil değiştirmeye ve gerilmeli korozyon çatlamasına karşı yüksek mukavemet göstermektedir. İğnesel tane yapısına sahip alaşımların ise sürünme direnci kırılma tokluğu çok yüksektir [4].

β fazındaki alaşım hızlı soğutma uygulanarak oda sıcaklığına indirilirse β fazının α fazına dönüşümü engellenebilmekte ve oda sıcaklığında mikroyapıda β fazı da bulunabilmektedir. Ancak CP-Ti soğutma hızı ne olursa olsun α fazının oluşumunu engellemek mümkün değildir.

Bu değişim esnasında kimyasal bileşim değişmemekte fakat HMK β fazının SPH α fazına dönüşümü meydana gelmektedir. Şekil 2.3'te bu dönüşüm şematik olarak verilmektedir[11].



Şekil 2.3: HMK β Fazının SPH α Fazına Dönüşümü [11]

2.1.2 Ti6Al4V Alaşımının Genel Özellikleri (Grade 23-ELI)

Günümüz de bu alaşım en çok kullanılan titanyum alaşımı olup yıllık tonajın %50'sini kaplamaktadır. Hiçbir titanyum alaşımı bu baskın durumu zorlayamamaktadır. Uçak ve uzay sanayisinde bu alaşımın yıllık miktarının %80'ini kullanmaktadır. Bunu %3 ile medikal protez uygulamaları izlemektedir. Otomotiv, denizcilik ve kimya endüstrileri de bu orandan pay almaktadırlar [7].

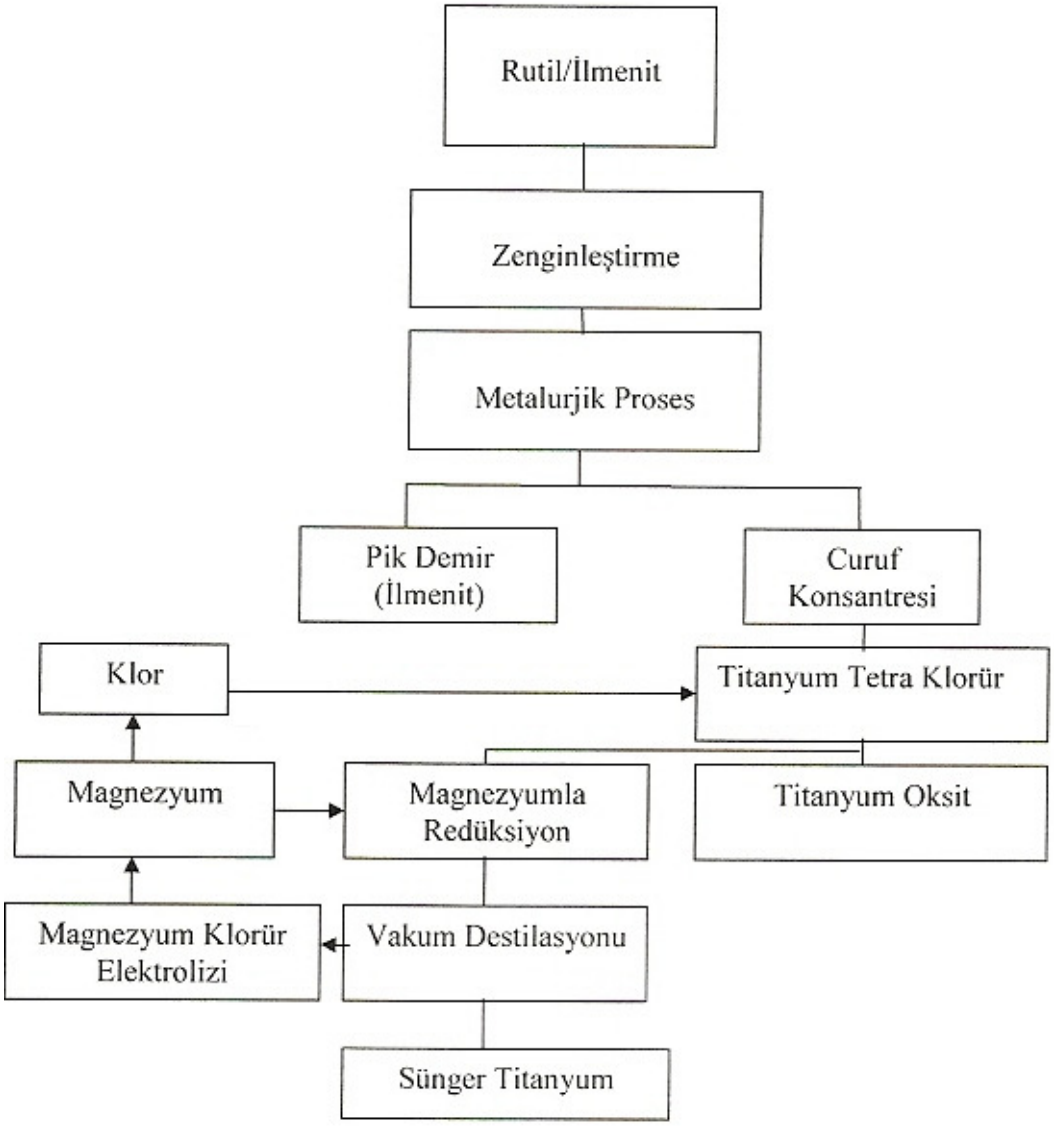
2.1.3 Ti6Al7Nb Alaşımının Genel Özellikleri

Cerrahi implantlar için mükemmel biyouyumluluktaki bu titanyum alaşımı ayrıca yüksek mukavemet değerlerine de sahiptir. Özellikle kalça protezleri için uyluk bileşeni olarak geliştirilmiş bir alaşımdır. Ti6Al4V alaşımı ile aynı mekaniksel özelliklere sahiptir [7].

2.2 Saf Titanyum Üretimi

Günümüzde metalik titanyumun ticari olarak üretilmesinde kullanılan metot Kroll prosesidir. Kroll prosesi ile titanyum süngeri elde edilmektedir. Bu proseste cevher zenginleştirme işlemleri ile hazırlanan rutil ve/veya ilmenit mineralleri kullanılmaktadır. İlmenit cevherinin kullanıldığı

üretimlerde cevher hazırlamada açığa çıkan demir pik demir olarak alınırken, TiO_2 cürufu Kroll prosesinde kullanılmaktadır. Şekil 2.4'de Kroll prosesi ile Sünger titanyum üretimi görülmektedir [1].



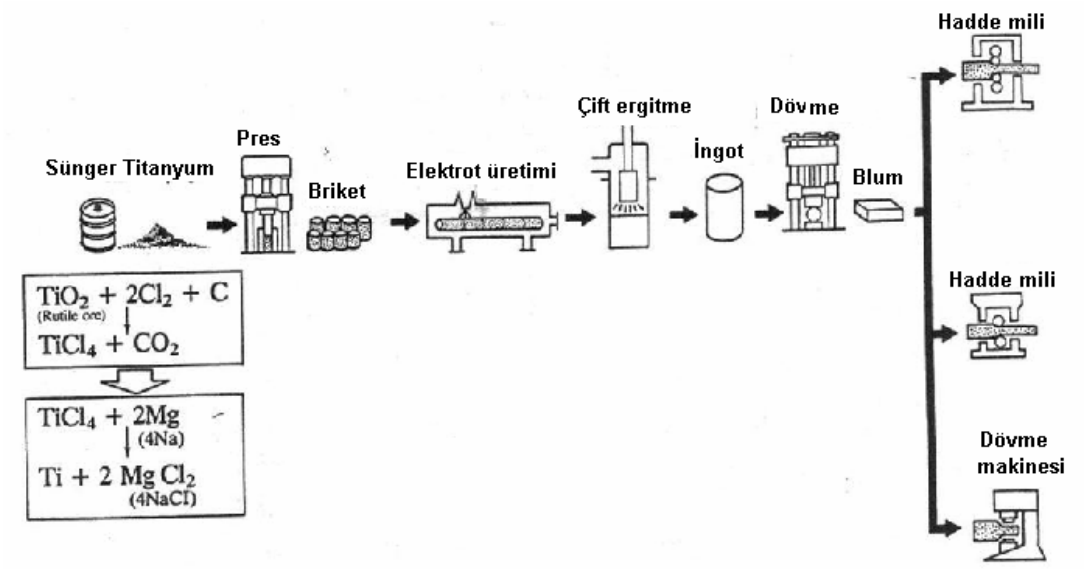
Şekil 2.4: Kroll Prosesi ile Sünger Titanyum Üretimi [1]

Kroll prosesinde ilk olarak rutil/ilmenit mineralleri 900°C' de klor gazıyla reaksiyona girerek $TiCl_4$ elde edilmektedir. Daha sonra $TiCl_4$ Kroll reaktöründe argon atmosferinde sıvı magnezyum reaksiyona girerek metalik titanyuma indirgenmektedir. Aşağıda ilmenit için klorlama reaksiyonu ve saf titanyumun üretiminde gerçekleşen reaksiyon görülmektedir [1].

$$2FeTi0_3 + 7C1_2 + 6C \xrightarrow{900\ ^oC} 2TiCl_4 + 2FeCl_3 + 6\ CO \quad \textbf{(2.1.)}$$

$$TiCl_4 + 2Mg \xrightarrow{900\ ^oC} Ti + 2\ MgCI_2 \quad \textbf{(2.2)}$$

Elde edilen ürün gözenekli yapıya sahip olması dolayısıyla sünger titanyum olarak adlandırılmaktadır. Kroll prosesinde sıvı $MgCl_2$ periyodik olarak reaktörden alınmakta ve elektroliz yoluyla magnezyum geri dönüşümü sağlanmaktadır. Sünger titanyum üretiminden çeşitli ergitme işlemleri yapılan ergitme işlemleri ile titanyum Şekil 2.5'de verilen proses akış şeması ile ingot üretilmektedir.



Şekil. 2.5: Sünger Titanyumdan Titanyum Yarı Mamül Üretimi [12]

2.3 Titanyum Alaşımlarının Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Titanyum alaşımları, α , α + β alaşımları ve β alaşımları olmak üzere başlıca 3 grupta incelenmektedir. α alaşımları yapılarında yalnızca alfa fazını, β alaşımları mikroyapısında büyük ölçüde β fazını bulunmakta, α + β alaşımları ise oda sıcaklığında her iki fazı da bünyesinde barındırmaktadır. Eğer alaşım yapısında β fazından alfa fazı içeriyorsa bu tür alaşımlara "near alpha" alaşımları denilmektedir [10].

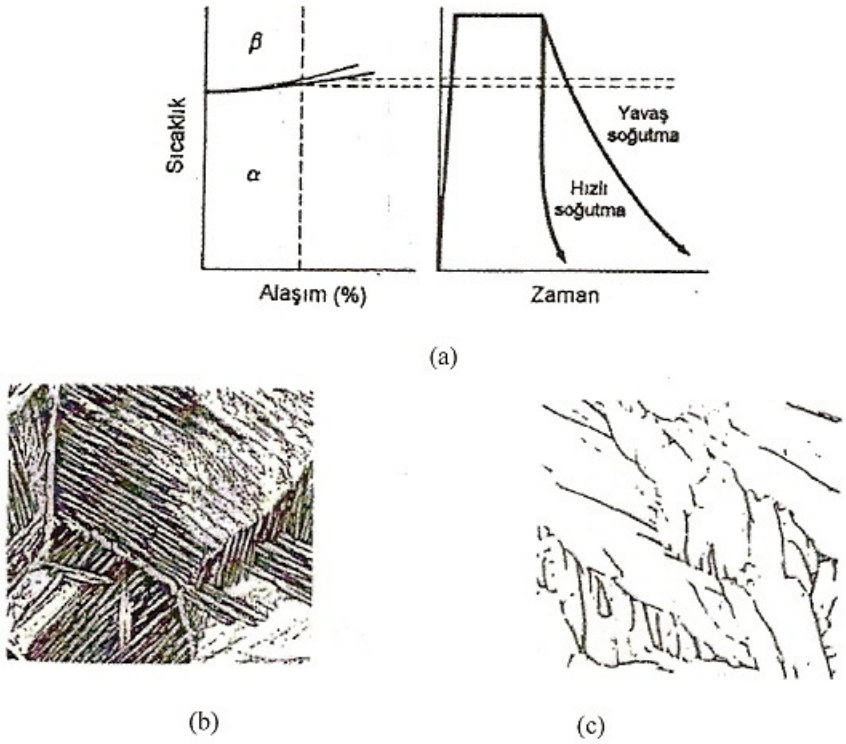
2.3.1 α Alaşımları

α alaşımları yapısında alüminyum, kalay veya zirkonyum bulundurduğunda daha çok yüksek sıcaklık uygulamalarında ya da çok düşük sıcaklık ortamlarında tercih edilmektedir. α fazınca zengin olan alaşımlar, yapısında β fazının bulunduran alaşımlara göre yüksek sıcaklıklarda sürünmeye karşı genellikle daha dayanıklıdır. α alaşımları yapısında eser miktarda ara yer atomu içerdiğinde, çok düşük sıcaklıklarda dahi sünekliğini ve tokluğunu sürdürmektedir [8].

α alaşımları, kararlı olduklarından α + β alaşımları ve β alaşımlarının aksine ısıl işlem ile sertleştirilememektedir. Ancak soğuk deformasyondan kaynaklanan kalıntı gerilmeleri gidermek için yeniden kristalleşme tavlaması veya sadece tavlama işlemi uygulanmaktadır. Dövme sırasında yüzey ve/veya göbek çatlakları oluşmaktadır. Bunun nedeni alfa alaşımlarının dövülebilme kabiliyetinin çok düşük olmasıdır. Ayrıca alfa alaşımlarında dövme sıcaklığı aralığı α + β alaşımları veya β alaşımlarından daha dardır. Bu alaşımlara dövme işleminde deformasyon miktarının daha küçük seçilmesi ve malzemenin sık sık tavlanması gerekmektedir [8].

Soğutma hızı α alaşımlarının mikroyapısında tavlama sonrası farklılık oluşmasına neden olmaktadır. Şekil 2.6'dan da açıkça gösterdiği gibi malzemeyi hızlı soğutmak iğnemsi α 'nın, fırında soğutmak ise plakalı α 'nın, hakim olduğu bir mikroyapıya neden olmaktadır [13].

Ti5Al2.5Sn tek fazlı yapıya sahip α alaşımına alaşımı örnek olarak gösterilebilmektedir. Bu alaşım, oda sıcaklığında ve 300°C'ye kadar olan sıcaklıklarda yüksek çekme ve sürünme dayanımı gösterirken aynı zamanda yüksek şekillendirilebilme kabiliyetine de sahiptir [14].

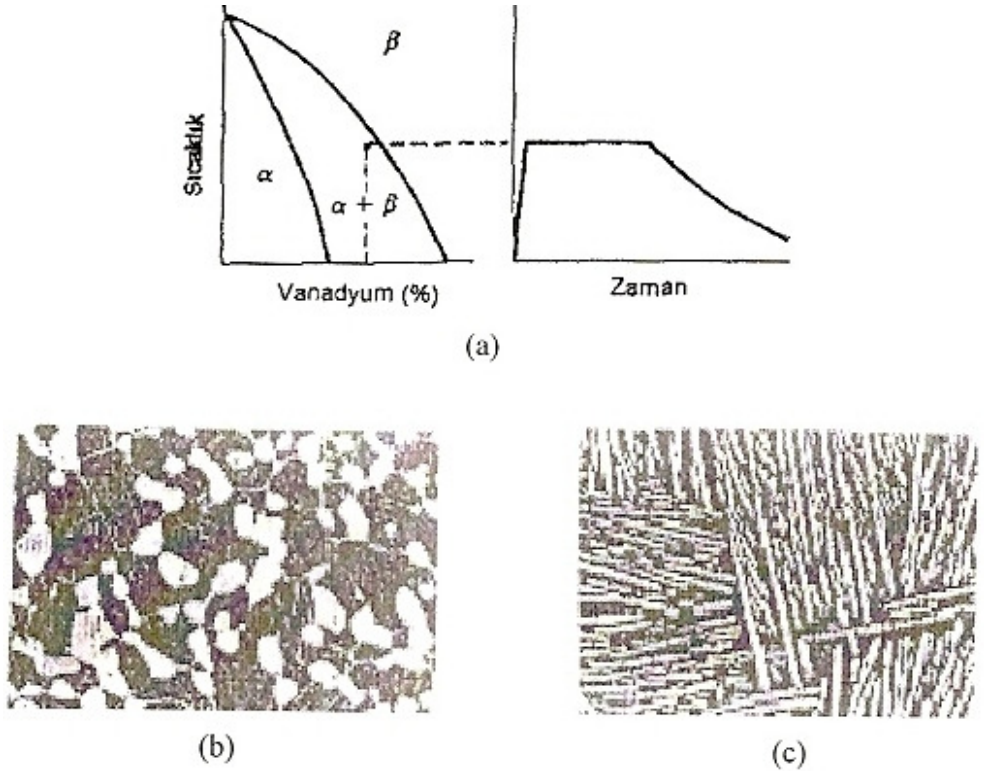


Şekil 2.6: α Titanyum Alaşımının a) Tavlanması, b) Hızlı Soğutma Sonrası Mikroyapısı, c) Yavaş Soğutma Sonrası Plakalı Mikroyapısı [10,13]

Ti8Al5Zr0.5Mo0.25Si gibi alaşımlar ise süper alfa veya α'ya yakın alaşımlar olarak adlandırılmaktadır. Bu tür alaşımlarda α fazı çok kararlı bir yapıya sahip olmakla birlikte β fazı yapıda sınırlı ölçüde kararlıdır. Bu alaşımlar 400–520 ^{o}C'ye kadar olan sıcaklıklarda yüksek mukavemet gerektiren uygulamalarda kullanılabilmektedir [15].

2.3.2 α + β Alaşımları

Bu tür alaşımlarda α ve β fazlarının kararlılığını artıran bir ya da daha çok kararlı hale getirici alaşım elementleri yapıda mevcuttur. Bu elementlerin ilavesi ile yapılan alaşımlandırmada α ve β ile oda sıcaklığında kararlı hale getirilmektedir. Mikroyapı α ve β fazlarının bileşimi şeklindedir. Bu alaşımlar yüksek süneklik, homojenlik ve yüksek mukavemetlerini tavlama sonrasında dahi koruyabilmektedir. Yapılan işlemlerle Şekil 2.7 (a)'da verildiği gibi küçük miktarlarda α taneleri oluşturmak ve β fazında tane büyümesini önlemek için, β dönüşüm sıcaklığının hemen altına çıkılmaktadır. Bu noktadan yavaş soğulma uygulandığında mikroyapıda Şekil 2.7 (b)'de görülen eşeksenli taneler; hızlı soğutma ile Şekil 2.7 (c)'de görülen iğnemsi taneler oluşmaktadır [13].



Şekil 2.7: α + β Titanyum Alaşımının a) Tavlanması, b) Yavaş Soğutma Sonucu Oluşan Eşeksenli Mikroyapı c) Hızlı Soğutma Sonucu Oluşan İğnemsi Mikroyapı [10,13]

En çok kullanılan α + β alaşımlarından Ti6Al4V ile Ti4Al2Sn4Mo0.5Si alaşımlarıdır. Sadece Ti6Al4V alaşımı toplam titanyum üretiminin % 50 'inden fazlasını oluşturmaktadır. Bu alaşımlarda ısıl işlem uygulaması ile yüksek mukavemet değerleri elde edilmektedir. Bu nedenle α + β alaşımları 350 – 400°C arasındaki sıcaklıklarda ve özellikle yüksek mukavemet gerektiren uygulamalarda kullanılabilmektedir [13].

Mukavemet artışı için, alaşım ilk olarak yarı kararlı doymuş hale getirilmek üzere çözeltiye alma sıcaklığından hızla soğutulmakta ve daha sonra yaklaşık 500 °C'de yaşlandırılmaktadır. Bu sırada mikroyapıdaki aşırı doymuş α ve β fazları çözünerek yapıya homojen bir şekilde dağılmakta ve sertlik artmaktadır [13].

2.3.3 β Alaşımları

β alaşımlarında bileşimlerinde önemli miktarda β fazını kararlı hale getirici alaşım elementleri bulunmaktadır. β alaşımları yüksek sertleştirilebilme kabiliyetine, dövülebilirliğe, soğuk şekillendirilebilme kabiliyetine ve de yüksek yoğunluğa sahip olduğundan diğer titanyum alaşımlarından bu açıdan farklılık göstermektedir. Bu alaşımlara örnek olarak Ti10V2Fe3Al, Ti15V3Cr3Al3Sn, Ti3Al8V6Cr4Mo4Zr verilebilmektedir [7, 13].

β alaşımları kararsız alaşımlardır. Bu alaşımları sertleştirmek için α fazının β matrisi içinde çökeltilme sertleştirilmesi ile çökeltilmesi gerekmektedir. Ayrıca yapısında molibden bulunması yüksek kırılma tokluğuna ve korozyona karşı direncini artırmaktadır.

β alaşımlarının işlenebilirlik kabiliyeti α + β alaşımlarına göre yüksek olmakla birlikte ısıl işlem prosesinin uygulanması mümkündür [4].

2.4 Titanyum ve Alaşımlarının Kullanım Alanları

Günümüzde titanyum ve alaşımlarının, medikal ve dişçilik uygulamalarında ciddi bir artış görülmektedir. Geleneksel titanyum alaşımlarının kullanım alanı uzay, uçak ve deniz sanayi alanlarında yoğunlaşmıştır. Titanyum ve alaşımları yüksek mukavemeti, yüksek elastisite modülü, düşük özgül ağırlığı, yüksek termal dayanıklılığı ve yüksek korozyona direnci nedeni ile yukarıda da bahsedildiği gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [15].

Titanyumun implant olarak 25 yıldan beri kullanılmaktadır. Kemik içinde kullanılan implantlar çubuk ve bıçak biçiminde olabilmekle birlikte saf veya alaşımlı titanyum alaşımlarından üretilmektedir. Titanyum alaşımlarında implant yüzeyinde kullanım esnasında inert bir oksit tabakası meydana gelmektedir. Bu tabaka insan vücudundaki fizyolojik sıvının, proteinin, sert ve yumuşak dokunun metal yüzeyini çok iyi bir biçimde yapışmasının sağlamaktadır. Canlı dokunun ve implantın statik ve fonksiyonel olarak birleşmesi osseointegrasyon olarak adlandırılmaktadır [15].

Titanyumun biyomalzeme olarak kullanılmasının diğer bir nedeni biyouyumlu bir implant implant malzeme olmasıdır. Amerikan Dişhekimleri Birliği (ADA)' nin bilimsel işler konseyi, 1996 yılında kemik içi implantların kısmi ve total dişsizliklerdeki tedavi seçeneğine karşı tutumunu güncelleştirmiş ve yaptıkları çalışmada kemik içi implantlarda saf titanyum veya titanyum alaşımlarında yapılan malzemelerlerde olmak üzere kullanımının yalnız dikkatlice seçilmiş hastaların tedavisinde, ilgili fayda ve riskler tam olarak hastayla tartışıldıktan sonra uygulanabileceği bildirilmiştir. Ayrıca kemik içi implant tedavisi uygulanması gerektiğinde, titanyum ve alaşımları, biyouyumluluk ve klinik başarılarından dolayı tavsiye edilmiştir [15].

Günümüzde titanyum ve alaşımları protez eklem, kuron köprü ve parsiyel protez, cerrahi splint, damar stentler ve bağlayıcıları, dental implant, mutfak eşyaları, son yılarda çıkan titanyum kaplı meme protezleri ve yüzük yapımı gibi birçok alanda kullanılmaktadır [16]. Şekil 2.8'da bazı titanyum alaşımlarının kullanım alanlarından örnekler verilmektedir.



Şekil 2.8: Titanyumun Bazı Kullanım Alanları [17]

3. TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ YÜZEY MODİFİKASYONU

3.1 Kaplama Yöntemleri

Günümüzde malzemelerin tribolojik özelliklerini geliştirebilmek için, malzemenin kütlesel ve/veya yüzey özelliklerini değiştirmek gerektiği çok iyi bilinmektedir. Titanyumun ve alaşımlarının tribolojik ve yüzeysel performansını artırmak için yüzey özelliklerinin geliştirilmesi gerekir. Bunun için en temel yöntem yüzey sertliğini artırmaktır. Malzemenin yüzey sertliğini artırmak, abrasif ve adhezif aşınma direncini artırıcı yönde bir eğilime sebep olmaktadır. Bu amaçla sert kaplama yapma, yüzeye iyon aşılama, termokimyasal ve termal oksidasyon gibi yüzey modifikasyon teknikleri titanyum ve titanyum alaşımlarına uygulanmaktadır [1,18].

Titanyumun yüzey özelliklerini geliştirmek için uygulanabilen yöntemlerden bazıları ise PVD ve CVD gibi yüzey kaplama yöntemleridir. Bu yöntemlerle, titanyum yüzeyi üzerinde 3–5 μm kalınlığında sert kaplama ile kaplanabilmektedir. Ancak pratikte PVD ve CVD gibi kaplamaların kullanımı için bazı sınırlayıcı faktörler bulunmaktadır [16].

- Kaplama içerisinde ve kaplama ile altlık malzeme arasında gözle görülmeyen mikro boşluklar oluşabilir. Bu boşluklar korozyona neden olabilmektedir.

- Kaplamanın herhangi bir şekilde zarar görmesi ve parçalanması sonucunda kaplamaya göre oldukça yumuşak olan titanyumda şiddetli aşınmaya neden olmaktadır.

Diğer bir yüzey modifikasyon yöntemi de yüzey iyon aşılama yöntemidir. Bu yöntemle yüksek enerjili iyonlar, titanyum yüzeyine aşılanır ve yüzeyin özellikleri ile kompozisyonu değişir. Azot ve oksijen bu yöntem için çok uygundur. Yüzeye aşılanan çalışılan elementlerin konsantrasyonu çok düşük olmasına rağmen, yüzey bölgesinde önemli bir sertlik artışına sebebiyet vermektedir.

Bu yöntemin dezavantajı ise, bu yöntemle maksimum indentasyon derinliğinin diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında çok az olmasıdır [16].

Bir başka yüzey sertleştirme metotlarından bir tanesi de termokimyasal yüzey işlemleridir. Termokimyasal yüzey işlemleri azot, karbon ve bor gibi elementlerin ısı yardımı ile altlık malzemeye difüzyonundan meydana gelir. Bu yöntemle modifiye edilen yüzeyde kaplama tabakasının derinliğinin diğer yöntemlere göre daha fazla olması sağlanabilir. Prosesteki bu avantajın yanında, kullanılmasını sınırlayan ve göz ardı edilemeyecek bir dezavantajı vardır. Bu dezavantaj ise, bu işlem yüksek sıcaklık işlemi olması sebebiyle tane büyümesine engel olunamamaktadır. Tane büyümesi sonucunda düşük mekanik özellikler elde edilmektedir. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken diğer bir husus ise termokimyasal işlem sırasındaki atmosferin hidrojen içeriğidir. Çünkü bu yöntem çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, ısıl işlem sırasında atmosfer yüksek hidrojen içeriğine sahip ise, bu atmosferdeki yüksek hidrojen yapıya girerek malzemenin mekanik özelliklerini düşürmektedir. Ayrıca malzemede hidrojen gevrekliğine de sebebiyet vermektedir. Bu nedenle termokimyasal işlem koşullarına çok dikkat edilmesi önemli bir hususdur [16].

Yüzey sertleştirme yöntemlerinden önemlilerinden bir tanesi ise termal oksidasyondur. Termal oksidasyon, titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde oksijence zengin katı eriyik bölgesi ve nispeten kalın oksit tabakasını oluşturan yüksek sıcaklık kaplama işlemidir. Bu işleme oksijen difüzyon sertleştirilmesi de denilmektedir. Oksijen atomlarının yüksek sıcaklıkta difüzyonundan dolayı oksit tabakasının altında arayer katı eriyik sertleşmesi oluşmakta ve yüzey sertliğinin artmasına neden olmaktadır. Oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak, sertlik yüzeyden metalin daha iç bölgelerine kadar kademeli olarak azalmaktadır. Aşınma ve korozyon gibi yüzey özelliklerini termal oksidasyonla artırmak, titanyum alaşımları için diğer yüzey sertleştirme yöntemlerine göre daha ucuz, kolay, işçilik gerektirmeyen ve daha umut verici yüzey modifikasyon işlemidir [16].

3.2 Anodik Oksidasyon

Titanyum ve alaşımları çok iyi tasarlanmış biyomalzemelerdendir. Sert doku implantları ve yüksek mukavemet gerektiren uygulamalarda kullanılır. Ancak biyomalzeme olarak titanyumun bioaktif bir yüzeye sahip olmadığından iyileşme sürecini geciktirmektedir. Bu yüzden bu zayıf olan özelliği geliştirmek için yüzey modifikasyon tekniğine ihtiyaç duyulmaktadır. Anodik oksidasyon tekniği de bu yöntemlerden biridir [19].

Elektrik alanı yardımıyla metal ve oksijen iyonlarının difüzyonu ile anot yüzeyinde oksit filminin oluştuğu elektroliz reaksiyonlarına anodik oksidasyon denir. Kaplanması istenen anot, katot, elektrolit ve güç kaynağından oluşan bir devre içerisinde uygulanan bir prosestir. Alüminyum'da olduğu gibi metallerin üzerine değişik türlerde koruyucu oksit filmi kaplamak için çok ideal bir yöntemdir. Titanyum'da kullanılmasının amacı ise oksidin yüzeye yüksek adhesif bağlanması ve aşınma direncinin artırılmasıdır. Ayrıca gelişmiş korozyon direnci için kaplama kalınlığını artırmak, yüzeyi renklendirmek ve pürüzlü bir yüzey elde etmek için de bu yöntem kullanılabilir. Yüzeyde oluşan anodik oksidin yapısal ve kimyasal özellikleri anot potansiyeli, elektrolitin yapısı ve akım gibi bazı kontrol parametreleri ile çok geniş ölçekte değiştirilebilir. Anodik oksidasyon prosesinde anottaki ana oksitlenme reaksiyonları aşağıdaki denklemlerde görülmektedir [1,20].

Ti/TiO_2 arayüzeyinde;

$$Ti \leftrightarrow Ti^{+2} + 2e^- \quad \textbf{(4.1)}$$

TiO_2/elektrolit arayüzeyinde;

$$2H_2O \leftrightarrow 2O^{2-} + 4H^+ \quad \textbf{(4.2)}$$

$$2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad \textbf{(4.3)}$$

Tüm arayüzeylerde;

$$Ti^{2+} + 2O^{2-} \leftrightarrow TiO_2 + 2e^- \quad \textbf{(4.4)}$$

Oksit tabakasının oluşması için dışarıdan elektrik alanı uygulanarak oluşan redoks denklemleri bu şekildedir. Bu konudaki detaylı mekanizma açıklamaları hala tartışılmaktadır [1,20].

Anot yüzeyindeki oksit kaplama elektrolite ve devrenin metalik bölümlerine göre elektrik direnci arttığında voltaj düşüşü ortaya çıkmaktadır. Ancak uygulan elektrik alanı iyonları okside doğru itebiliyorsa akım başlar ve oksit kaplama büyümeye ve gelişmeye başlar. Bu yüzden oksit kalınlığı uygulan voltajla doğru orantılıdır. Bu doğru orantı sadece dielektrik kırılma voltajına kadar geçerlidir.

Anodik oksidasyon prosesi hem sabit akımda (galvanostatik) hem sabit voltaj uygulayarak ta yapılabilir. Eğer voltaj dielektrik kırılma limitini geçerse gaz çıkışında ve kıvılcım (spark) oluşumunda artış gözlenir.

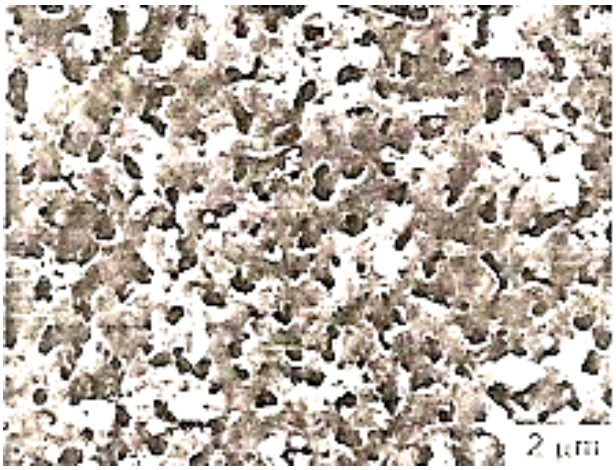
Titanyum ve alaşımlarının anodik oksit kaplamalarında kompleks yüzey morfolojisi ve mikroyapısı görülmektedir. Artan kaplama kalınlığı ile beraber yüzeyin pürüzlülüğü de artmaktadır.

Difraksiyon çalışmaları kaplamaların amorf veya kısmen kristalin bir yapıda olduğunu ortaya çıkarmıştır. Kaplamada oluşan fazlar genellikle anataz ve rutildir [1].

3.2.1 Anodik Oksidasyon Çeşitleri

3.2.1.1 Kıvılcımla Anodize Olmuş Titanyum

Titanyum ve alaşımlarında oluşan oksit tabakaların dielektrik kırılma limitinin üstünde farklı karakteristik özellikler gösterir. 150–200 V ve daha üstündeki voltajlarda fazla miktarlarda gaz çıkışı ve kıvılcım oluşumu ve buna takiben artan yüzey pürüzlülüğü ve açık gözenek oluşumları gözlemlenmiştir. Bu yöntemle 20μm kalınlığa kadar oksit filmi oluşturulabilir [1].



Şekil 3.1: 300 V ve 0,35 M H_2SO_4 Çözeltisinde İşlem Görmüş CP-Ti Numunesinin SEM Görüntüsü [1]



Şekil 3.2: 0,35 M H_2SO_4 ve 0,25 M H_3PO_4 Karışımında ve 300 V'da İşlem Görmüş Cp-Ti Numunesinin SEM Görüntüsü [1]

Eğer kırılma voltajının altında kaplama yapılırsa, bu kaplamalarda elektrolitten geçmiş olan anyonlar içerebilir. Elektrolitte Ca ve/veya P iyonları bulunursa titanyum dioksit yüzeyinde hidroksiapatit oluşumu gözlenebilir.

Kıvılcımla anodize edilmiş titanyum yüzeyleri çok enteresan özellikler gösterebilir. Bu yöntemle elde edilmiş gözenekli ve kısmen pürüzlü yapı ilaç girişi ve titanyum implantla doku arasında bir bağ oluşumu sağlayabilmektedir. Şekil 3.1 ve 3.2.'de bu gözenekli kaplama yapıları görülmektedir [1].

3.2.1.2 Alkoksi Türevli Kaplamalar

Ti6Al4V'un sodyum nitrat içeren metanol çözeltisinde yapılan anodik oksidasyonunda titanyum metoksit ($Ti(OCH_3)_4$) oluşumu gözlenir. Daha sonra bu yapı hidrolizle titanyum dioksite dönüşür.

Bu yöntemle 40 μm kalınlığa kadar kaplama elde edilebilmektedir. Bu tür kaplamalar ana metalden geçen iyon miktarında düşüşe neden olurlar ve etkili bir şekilde apatit oluşumu göstermektedir [1].

3.2.1.3 Kromik Asitli Anodik Oksidasyon

Bu yöntem de Ti6Al4V alaşımına uygulan bir yöntemdir. Ayrıca alüminyumda da yüksek adhesif bağlı kaplama oluşturmak için standart bir yöntemdir. Bu proses, %5'lik kromik asit çözeltisinde 10 ila 40 V arasında uygulanan potansiyelle uygulanmaktadır. Çok iyi derecede 10–100 nm arası yüzeye açık gözenek oluşumu sağlayabilmektedir [1].

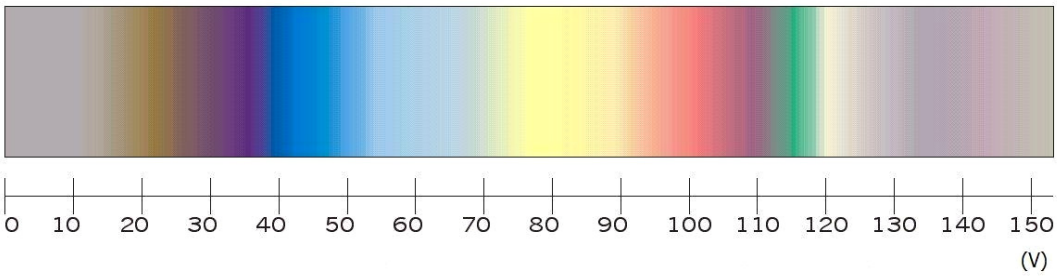
3.3 Anodik Oksidasyona Etkileyen Parametreler

Altın hariç tüm diğer metaller atmosfer koşullarında korozyona uğrarlar. Bu korozyon sürecinde yüzeyde ince bir oksit veya hidroksit tabakası oluşur. Bazı çevresel etkiler altında bu reaksiyon ürünleri yüzeyi koruyabilmektedirler. Bu koruyucu katmanlar bazı özel ihtiyaçlar kapsamında geliştirilebilirler. Anodik oksidasyon prosesi oksit tabakasını atmosferde oluşmuş doğal oksit tabakasından daha kalın ve yoğun hale getirir. Oksit tabakasının kalınlık, renk, yoğunluk gibi karakteristik özellikleri proses parametrelerinin bir fonksiyonu olarak oluşturulabilir. En etkili parametreler ise elektrolit çözeltisi, anot potansiyeli ve akım yoğunluğudur.

Önemli bir hususta, elektrolitin oluşan oksit tabakasını çözmemesidir veya çözme hızının oluşma hızından yavaş olmasıdır. Bu yüzden en çok kullanılan çözeltiler sülfürik ve fosforik asit çözeltileridir [21].

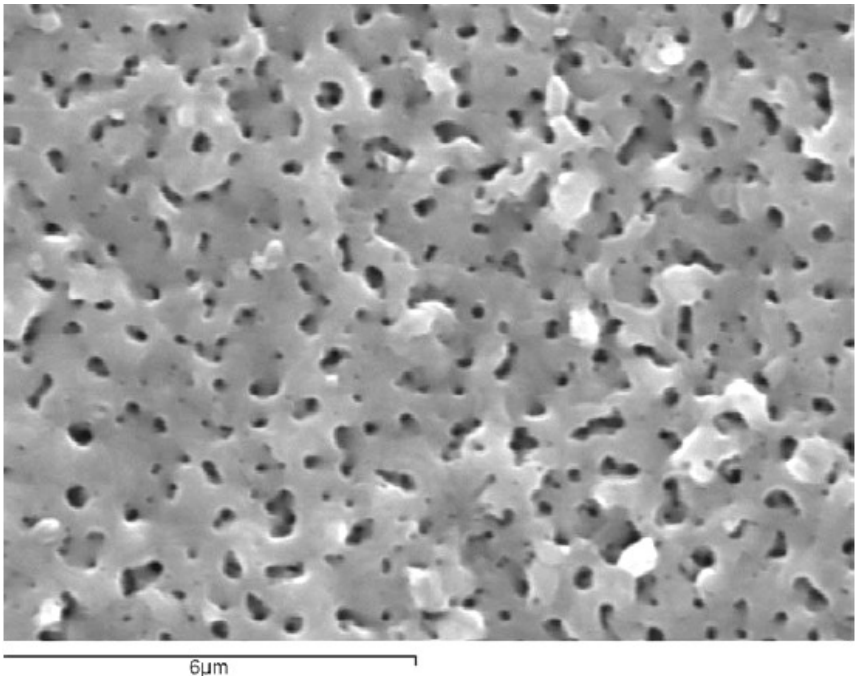
Anot potansiyeli ve akım yoğunluğu çok geniş değer aralığında uygulanabilir. Potansiyel birkaç volttan 250 V'a kadar uygulanabilmektedir. 1–130 V arasında pürüzsüz, amorf ve 3 ila 100 nm arası kalınlığa sahip uygulan voltaja ve oluşan oksit

tabakasının kalınlığına göre değişik renklerde kaplamalar oluşturulabilmektedir. Şekil 3.3' de sülfürik asit çözeltisinde voltajla bağlı olarak oluşan renk aralığı görülmektedir [21].



Şekil 3.3: Sülfürik Asit Çözeltisinde Voltajla Bağlı Olarak Renk Aralığı [22].

Daha yüksek potansiyel değerlerine çıkıldığında oksit kalınlığı birkaç yüz mikrometre kalınlığına kadar yükselmektedir. Yüzey yapısı olarak elektrik ark sonucu oluşan gözeneklerden dolayı camsı bir yapıdadır. Bu arklar ilk önce oksidin zayıf bölgelerinde başlar ve tüm yüzeye yayılır. Bu elektrik arkları yüksek enerjili olduklarından oksidi eriterek delip geçerler. Bu sırada sıcaklık 8000K'e kadar çıkabilmektedir. Bu yerel erimiş bölgeler elektrolitten gelen iyonların bulunmasına izin verir [21].



Şekil 3.4: 140 V'da 0,5 M H2SO4 Çözeltisinde İşlem Görmüş Saf Titanyumun SEM Görüntüsü [21]

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada ticari saflıktaki titanyumun (Grade 2) ve Ti6Al4V ile Ti6Al7Nb alaşımlarının anodik oksidasyon davranışı ve anodik oksidasyonun yüzey özelliklerine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır.

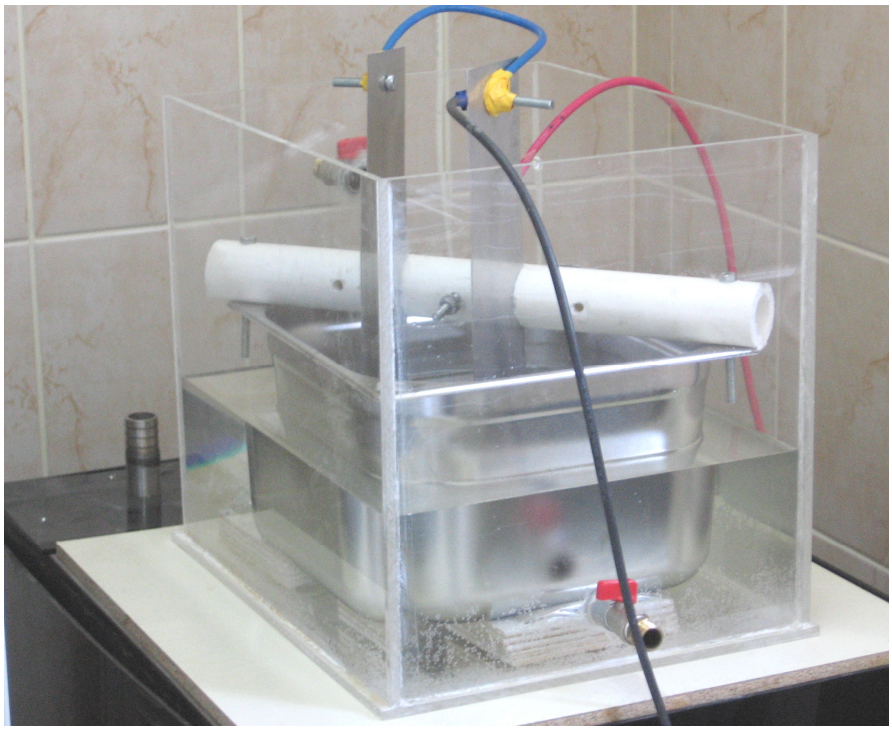
Bu çalışmalar;

- Anodik oksidasyon işlemleri
- Karakterizasyon testleri

olmak üzere iki aşamada uygulanmıştır. Anodik oksidasyon işleminde doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır. Karakterizasyon testlerin de ise mikroskobik incelemeler, ıslanabilirlik, pürüzlülük ve sertlik ölçüm testleri yapılmıştır.

4.1 Anodik Oksidasyon İşlemleri

10 mm (CP-Ti, Ti6Al4V) ve 22 mm (Ti6Al7Nb) çapındaki çubuklardan 5 mm kalınlığında kesilen numuneler 240 – 1200 mesh arasındaki SiC abrazif kağıtlar ile zımparalanmıştır. Anodik oksidasyon işlemi doğru akım güç kaynağı kullanılarak 110, 150, 200 ve 250 Volt değerlerinde sülfürik asit için 0,5, 1 ve 2, fosforik asit için ise 0,25, 0,5 ve 1 molarlık çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1'de anodik oksidasyon deney düzeneği görülmektedir.



Şekil 4.1: Anodik Oksidasyon Deney Düzeneği

4.2 Yüzey Pürüzlülük İncelemeleri

Anodik oksidasyon işlemi uygulanmış ve uygulanmamış titanyum ve alaşımları Veeco Dektak 6M Stylus profilometre cihazında 5 mg. yük altında yüzey pürüzlülük değerleri ölçülmüştür.

4.3 Islanabilirlik İncelemeleri

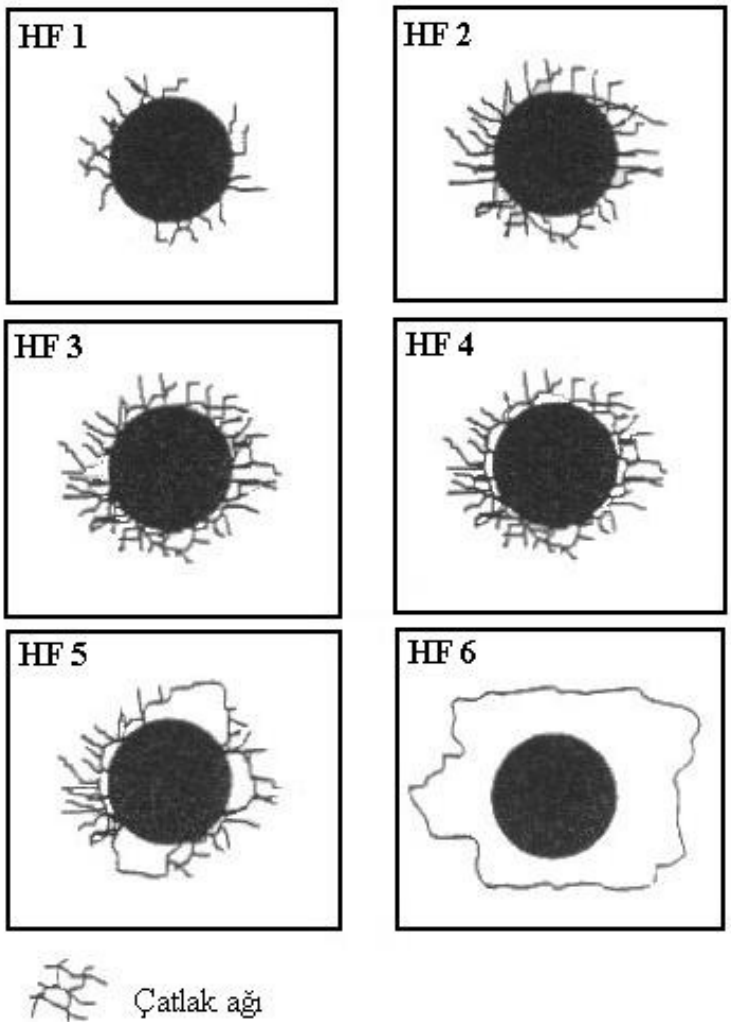
Islanabilirlik testi, KSV CAM 200 cihazında, hava ortamında ve ıslatıcı sıvı olarak saf su kullanılarak yapılmıştır. Bu testte numune üzerine damlatılan saf suyun numune ile arasında oluşan temas açısının ölçümü yapılmaktadır. Damlatılan her su damlasının hacmi tüm numuneler için 5µl olarak sabit tutulmuştur.

4.4 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) İncelemeleri

SEM incelemeleri 30 kV ivmelendirme voltajına sahip olan JEOL JSM T–330 marka taramalı elektron mikroskobunda 1500x ve 3500x büyütmelerinde yapılmıştır.

4.5 Rockwell C Yapışma Testi

Rockwell C testi kaplamaların numunelere yapışma özelliğinin incelenebilmesi için kullanılan en kolay ve yaygın bir yöntemdir. Kaplama oluşturulmuş numunelere 150 kg'lik normal yük kullanılarak standart Rockwell C sertlik izi testi uygulanır. Anodik oksidasyon uygulanmış numunelerin yapışma özellikleri Indentec Rockwell C test cihazı ile 150 kg standard yük altında Rockwell C testi uygulanmıştır. Oluşan izlerdeki çatlakların belirlenmesi ve kalitatif sınıflandırılması ile yapışma özellikleri incelenmiştir. Rockwell C yöntemi ile kaplama ile numune arasındaki yapışmanın değerlendirilmesi için HF 1 ve HF 6 arasında değişen ve yapışmanın kalitesini belirten bir sınıflandırma yapılmıştır. Şekil 4.2'de bu sınıflandırma verilmiştir.



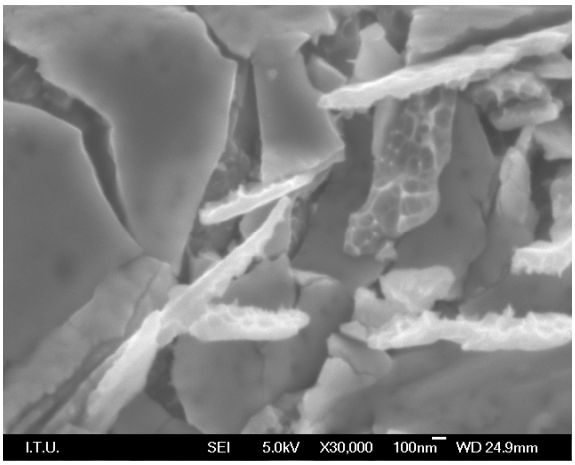
Şekil 4.2: Rockwell C İndentasyon Testinde Kaplama Yüzeyinde Oluşabilecek Hasar Türlerinin Şematik Gösterimi [23].

4.6. Mikrosertlik İncelemeleri

Mikrosertlik testi, 10g-2kg yük aralığına sahip Shimadzu HMB-2 cihazında uygulanmıştır. İncelemeler 100g yük altında uygulanmıştır. Anodik oksidasyon işlem görmüş ve görmemiş numuneler aynı şekilde test edilmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

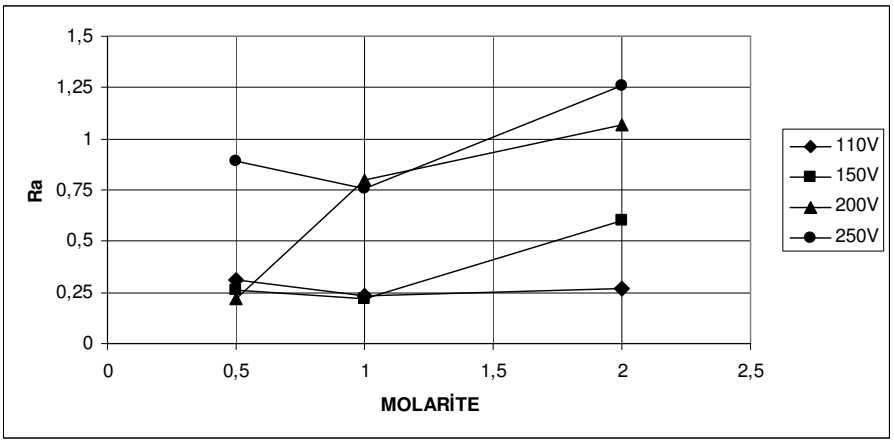
Sülfürik asitte işlem gören saf titanyum ve Ti6Al7Nb alaşımlarında 110V uygulanmış olan yüzeylerin parlak, daha yüksek voltajlar uygulanan numunelerde ise yüzeylerin mat ve seramiksi yapıya benzer bir görünümde olduğu saptanmıştır. Bu görünümün sebebi ise yaklaşık 110V civarlarında dielektrik kırılma olayının gerçekleşmesi sebebiyle kıvılcım (spark) oluşumu gözlenmesidir. Kokubo ve arkadaşları "Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment" adlı makalelerinde bu olayın 105V civarlarında oluştuğunu ortaya koymuşlardır [23]. Ti6Al4V alaşımında dielektrik kırılma olayı daha düşük voltajlarda ortaya çıktığından yüzeylerin hepsinin mat olduğu görülmektedir. Fosforik asitte yapılan anodik oksidasyon işlemlerinde dielektrik kırılma olayı çok yüksek voltajlarda olduğundan genellikle parlak bir görünümdedirler. Anodik oksidasyon işlemi görmüş olan yüzeylerin makroskobik görüntülerindeki değişim Tablo B.1 ve B.2'de verilmiştir. Ayrıca, anodik oksidasyon sonucu oluşan oksit film tabakasının kalınlığı taramalı elektron mikroskobu sayesinde incelenebilmiştir. Yapılan taramalı elektron mikroskobisi yardımıyla elde edilen kalınlık değerleri 150V ve 0.5M fosforik asit çözeltisinde anodik oksidasyon işlemi görmüş Ti6Al7Nb numunesinde yaklaşık olarak 100-150 nm arasında olduğu Şekil 5.1'de görülmektedir. Kuromoto ve arkadaşlarının "Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages" adlı makalesinde belirttikleri 1.4M fosforik asitte yapılan deneyde 150V'da 209,73±30,81 nm olarak kalınlık tespit etmişlerdir [24].



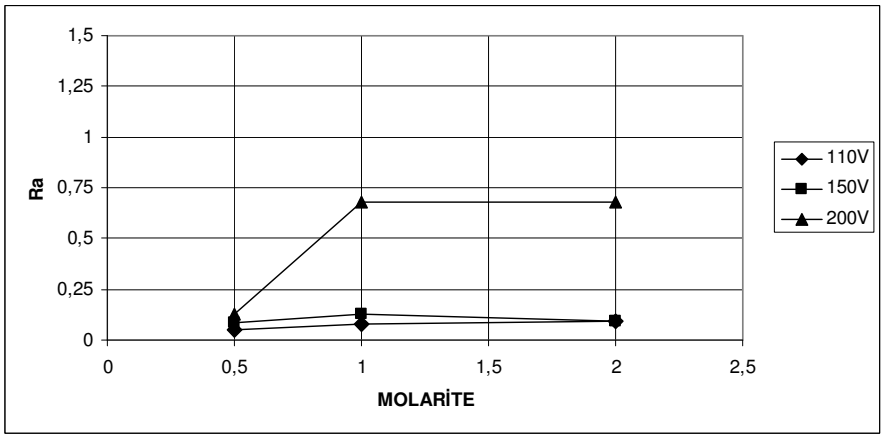
Şekil 5.1: 150V ve 0.5M H_3PO_4 Çözeltisinde Oluşturulmuş Kaplamanın 30000 Büyütmedeki SEM Görüntüsü

5.1 Anodik Oksidasyon Parametrelerinin Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi

Anodik oksidasyon işlemlerinden sonra numune yüzeylerinde oluşan kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülük değeri (R_a) değişen parametrelere göre farklı değerler almaktadır. Şekil 5.2 ve 5.3' den görüldüğü gibi, oluşturulan kaplamalara etki eden parametrelerden sadece voltaj değişen parametre olarak göz önüne alındığında artan voltajla beraber yüzey pürüzlülüğünde de bir artış gözlenebilmektedir. Bunun nedeni ise artan voltaj sonucu oluşan elektrik arklarının kaplamayı delip geçmesi ile ortaya çıkan gözenekler olarak nitelendirilmektedir. Voltaj arttıkça oluşan elektrik arklarının miktarı da bu ölçüde artmaktadır. Sonuç olarak artan elektrik ark miktarı nedeniyle sayıları artan gözenekler pürüzlülüğü de doğru orantılı olarak etkilemektedir. Bu etki sülfürik asitte fosforik aside nazaran daha belirgin gözükmektedir.

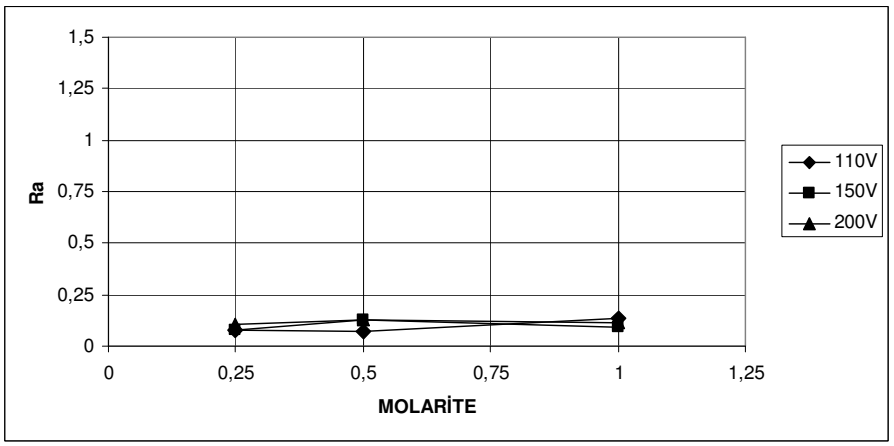


(a)



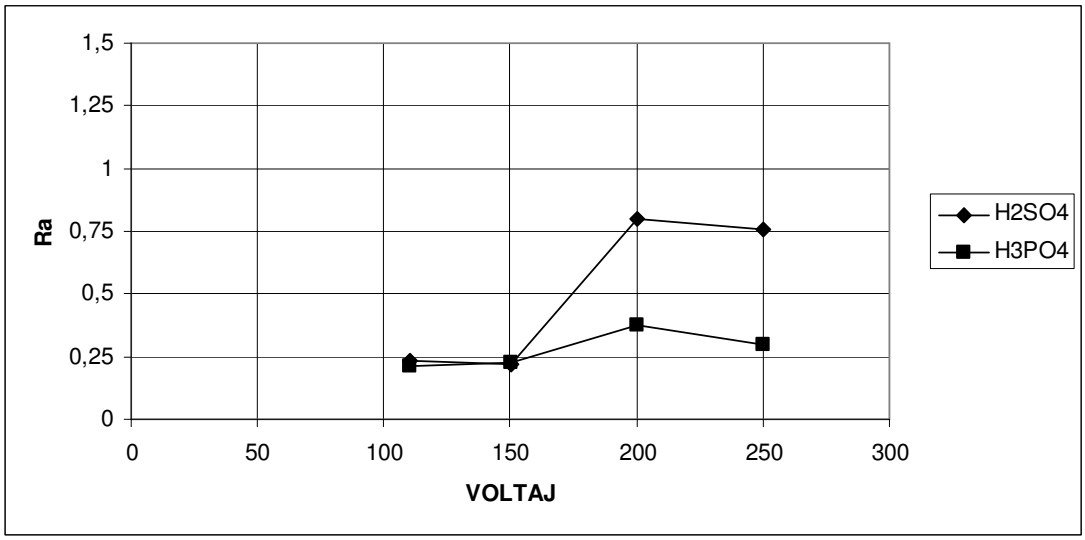
(b)

Şekil 5.2: Farklı Voltajlarda H_2SO_4 Çözeltisinde (a) CP-Ti ve (b) Ti6Al7Nb Alaşıma Uygulanan Anodik Oksidasyon İşleminde Çözelti Molaritesinin Ortalama Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi

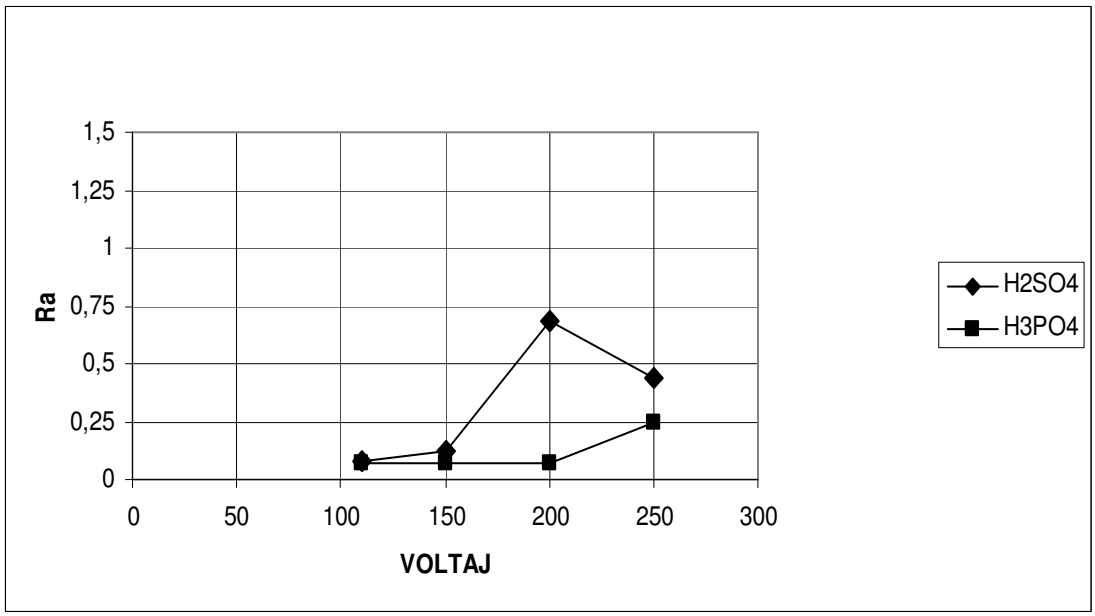


Şekil 5.3: Farklı Voltajlarda H_3PO_4 Çözeltisi İçinde Ti6Al4V Alaşıma Uygulanan Anodik Oksidasyon İşleminde Ortalama Yüzey Pürüzlülüğüne Çözelti Molaritesinin Etkisi

Kullanılan çözeltiler değiştirildiğinde ortaya çıkan sonuç ise sülfürik asitte anodik oksidasyon yapılan numunelerin fosforik asitte yapılan numunelere göre daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne ulaşması olarak gözükmektedir. Bu etki Şekil 5.4'te belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu sonuç sülfürik asit çözeltisinin daha iletken bir yapıya sahip olmasından dolayı daha çok elektrik arkı üretmesinden kaynaklanmaktadır.



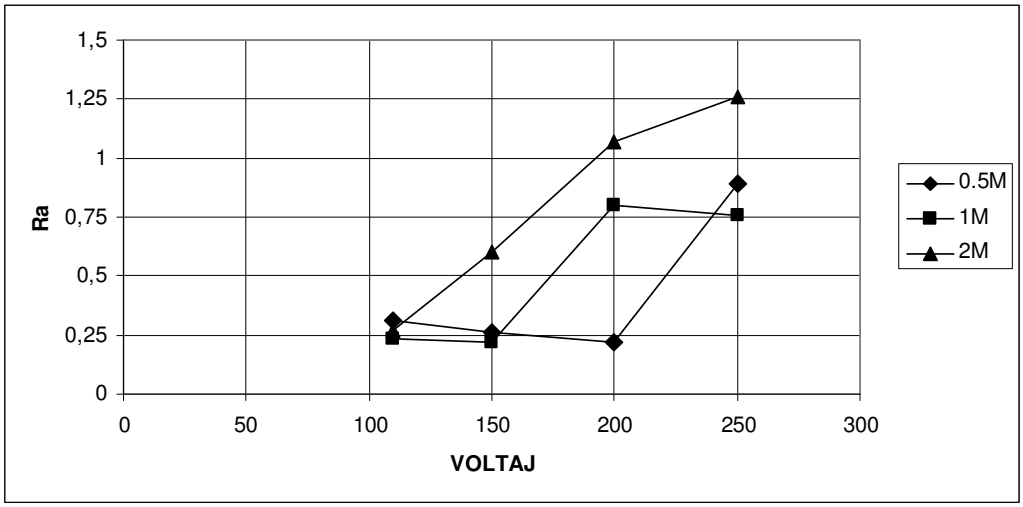
(a)



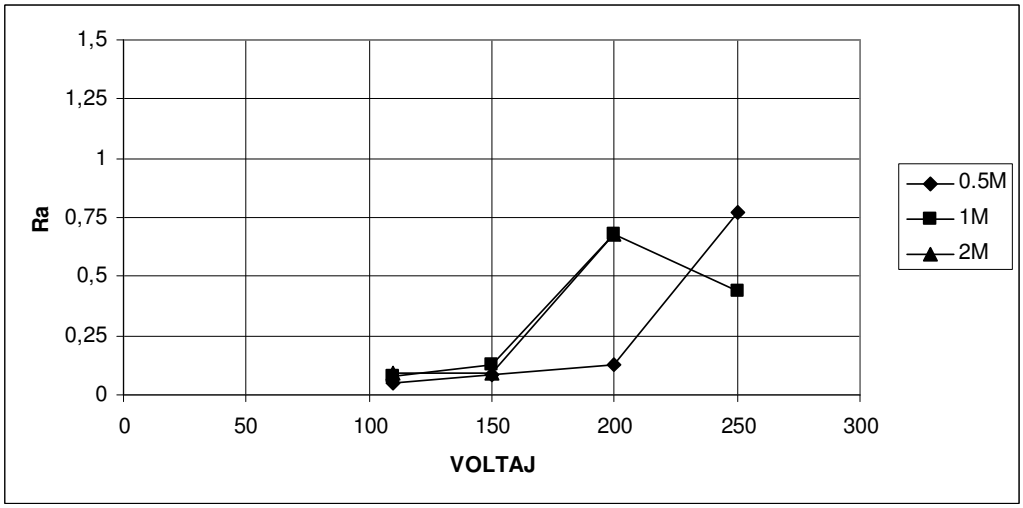
(b)

Şekil 5.4: 1M H_2SO_4 ve 1 M H_3PO_4 Çözeltilerinde a) CP-Ti b) Ti6Al7Nb Alaşımına Uygulanan Anodik Oksidasyon İşleminde Ortalama Yüzey Pürüzlülüğüne Voltajın Etkisi

Çözeltilerin molariteleri artırıldığında da diğer parametreler gibi yüzey pürüzlülüğünde belirli bir artış görülebilmektedir. Şekil 5.5 ve 5.6'te bu etki belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu sonuç, çözeltiye ilave edilen asidin molaritedeki artışı ile beraber çözeltideki iyon miktarının artmasına bağlı olarak çözeltinin iletkenliğini artmasından kaynaklanmaktadır. Artan bu iletkenlik sonucunda oluşan daha fazla sayıdaki elektrik arkı oluşan kaplamada oluşan boşluk ve çukur miktarını da artırarak yüzey pürüzlüğünü artırmaktadır. Bu etki aynen voltajda da görüldüğü gibi sülfürik asitte daha belirgin bir şekilde gözlenmektedir.

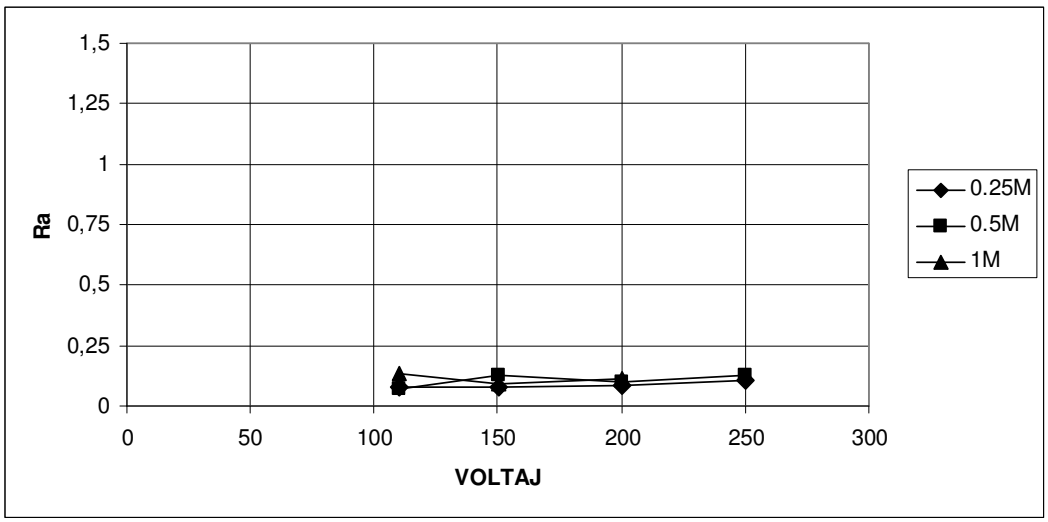


(a)



(b)

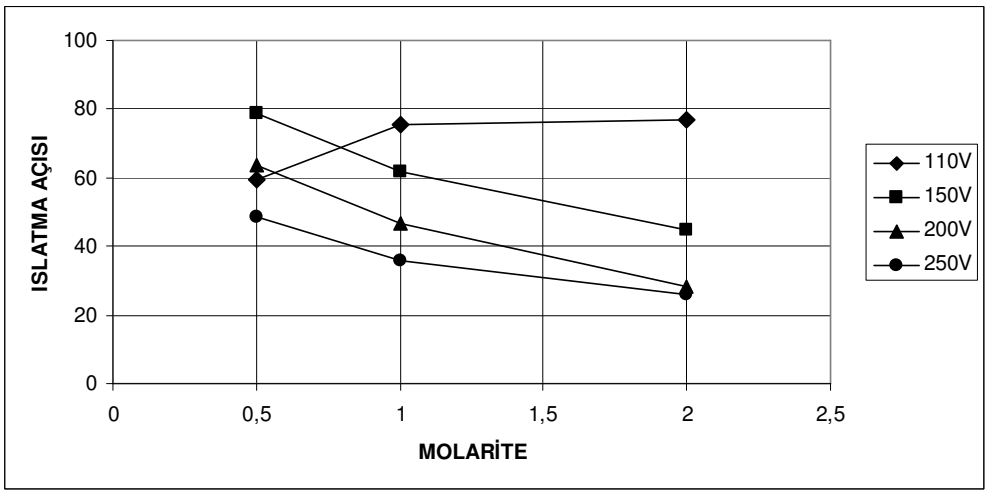
Şekil 5.5: Farklı Molaritelerde H_2SO_4 Çözetisinde a) CP-Ti ve b) Ti6Al7Nb Alaşımı Uygulanana Anodik Oksidasyon İşleminde Uygulanan Voltajın Ortalama Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi



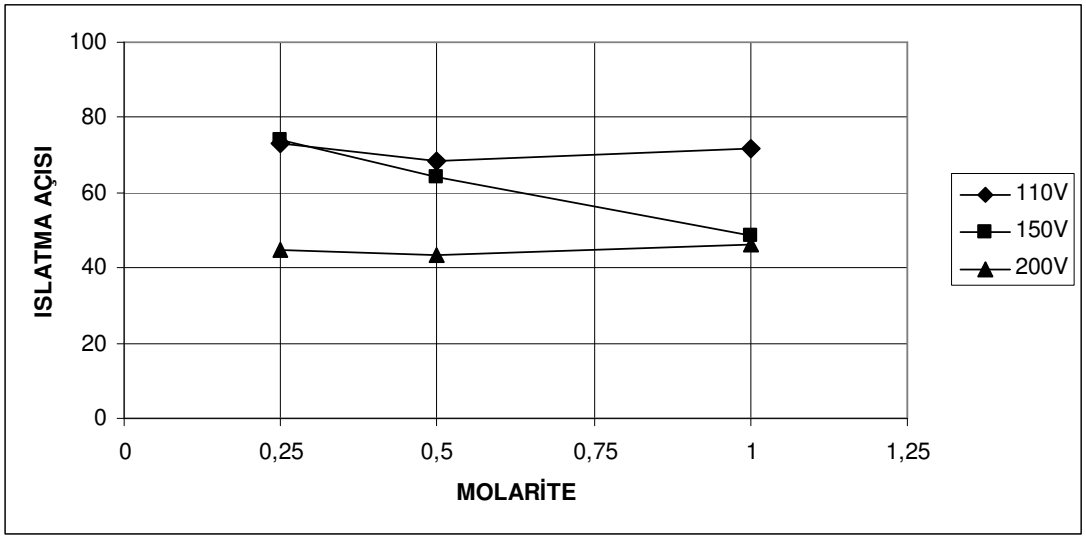
Şekil 5.6: Farklı Molaritelerdeki H_3PO_4 Çözeltisinde Ti6Al4V Alaşımına Uygulanan Anodik Oksidasyon İşleminde Voltajın Ortalama Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi.

5.2 Anodik Oksidasyon Parametrelerinin Islanabilirliğe Etkisi

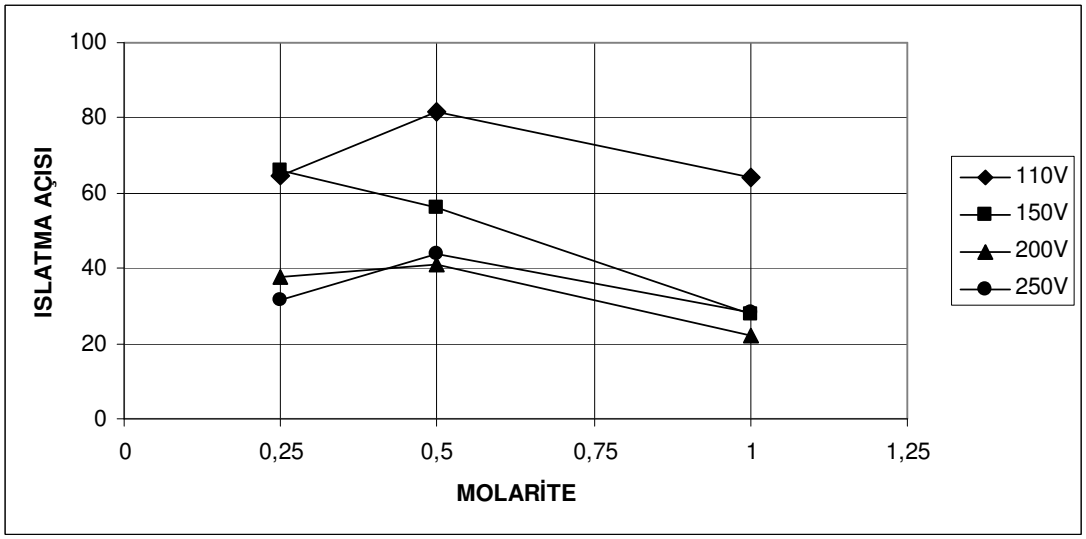
Yüzeyleri anodik oksidasyonla kaplanan numunelerde ölçülen ıslatma açılarından elde edilen ıslanabilirlik değerleri ve kaplama parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda artan voltaj ile ıslatma açısı arasında bir ters orantı olduğu gözlemlenmiştir. Artan voltaj ile numune ve damlatılan sıvı arasında oluşan ıslatma açısının azaldığı tespit edilmiştir. Bu etki Şekil 5.7 ve 5.8'de belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.7: Farklı Voltajlarda H_2SO_4 Çözeltinde CP-Ti'ye Uygulanan Anodik Oksidasyon İşleminde Çözelti Molaritesinin Islatma Açısına Etkisi



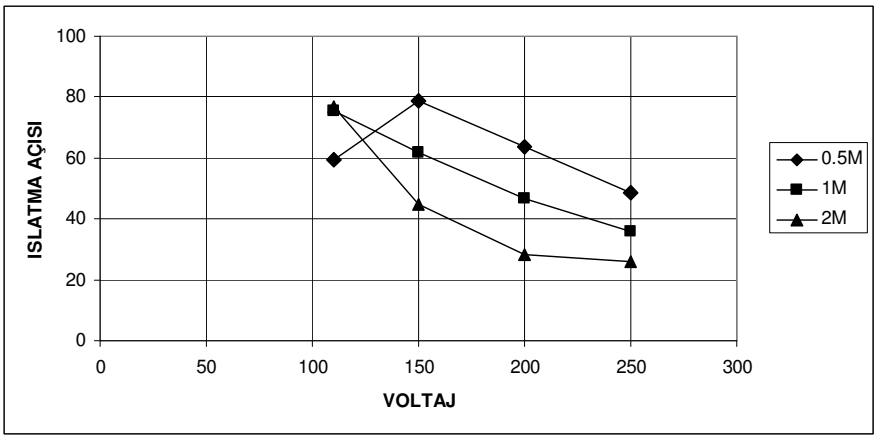
(a)



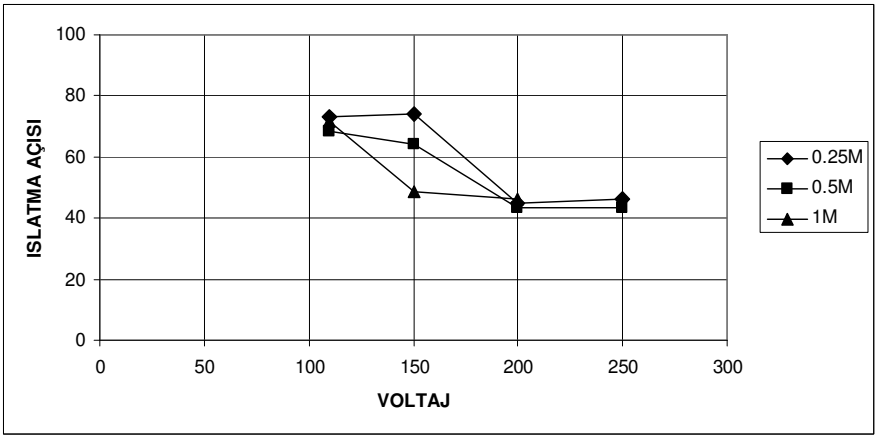
(b)

Şekil 5.8: Farklı Voltajlarda H_3PO_4 Çözeltisinde (a) Ti6Al4V Ve (b) Ti6Al7Nb Alaşımlarına Uygulanan Anodik Oksidasyon İşleminde Çözelti Molaritesinin Islatma Açısına Etkisi

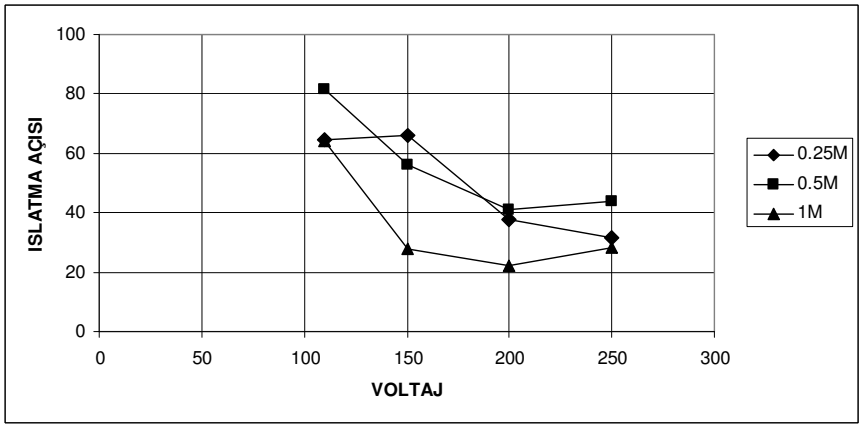
Bu özellik, artan molarite ile ilişkilendirildiğinde ıslatma açısının genel itibariyle azalma eğiliminde olduğu görülebilmektedir. Şekil 5.9 ve 5.10 bu ilişkiyi açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 5.9: Farklı Molaritelerde H_2SO_4 Çözeltisinde CP-Ti'ye Uygulanan Anodik Oksidasyon İşleminde Voltajın Islatma Açısına Etkisi



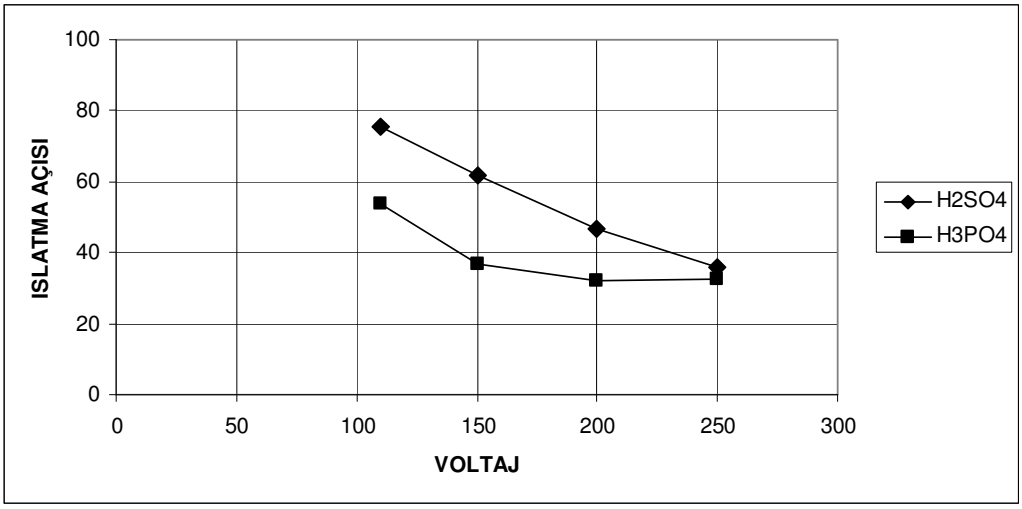
(a)



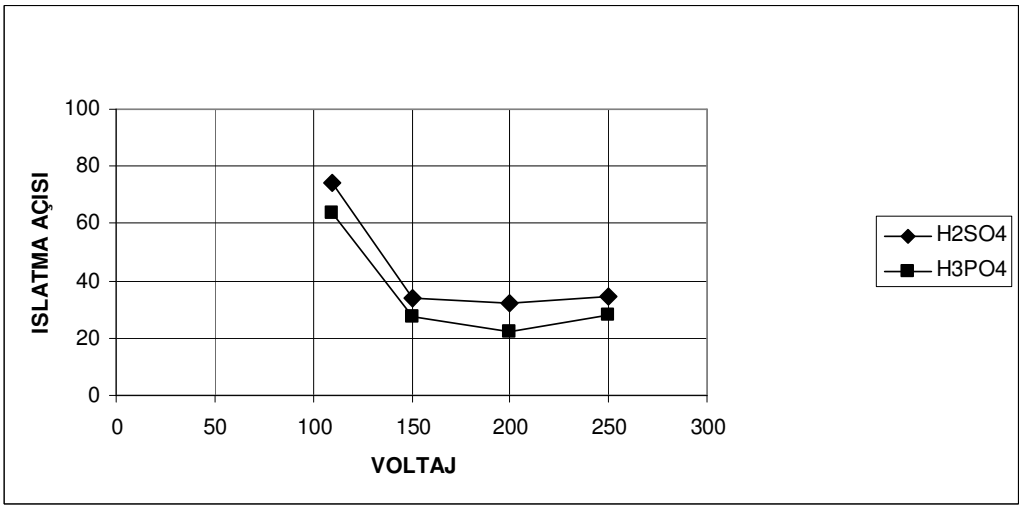
(b)

Şekil 5.10: Farklı Molaritelerde H_3PO_4 Çözeltisinde (a) Ti6Al4V ve (b)Ti6Al7Nb Alaşımlarına Uygulanan Anodik Oksidasyon İşleminde Voltajın Etkisi

Kullanılan çözeltiler göz önüne alındığında ise, fosforik asitte işlem gören numunelerin ıslatma açıları sülfürik asitte işlem gören numunelere göre daha küçük değerlerde olduğu gözlemlenmiştir. Islatma açısı genel olarak pürüzlülüğe göre zıt yönde bir eğilim göstermektedir. Bunun nedeni ise pürüzlülüğün damlatılan sıvı damlacıklarının yüzey gerilim enerjisine etkiyerek değiştirmesi olarak gösterilmektedir. Bu etkiler Şekil 5.11'da belirgin bir şekilde ortaya konmaktadır.



(a)

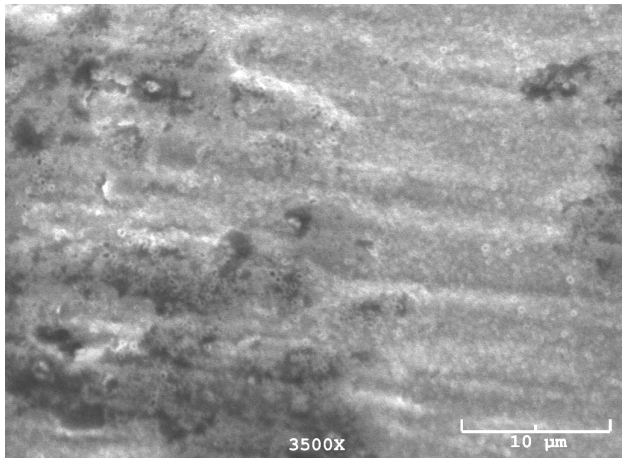


(b)

Şekil 5.11: 1M H_2SO_4 ve 1 M H_3PO_4 çözeltilerinde (a)Ti6Al4V ve (b) Ti6Al7Nb Alaşımları İçin Uygulanan Anodik Oksidasyon İşleminde Voltajın Islatma Açısına Etkisi

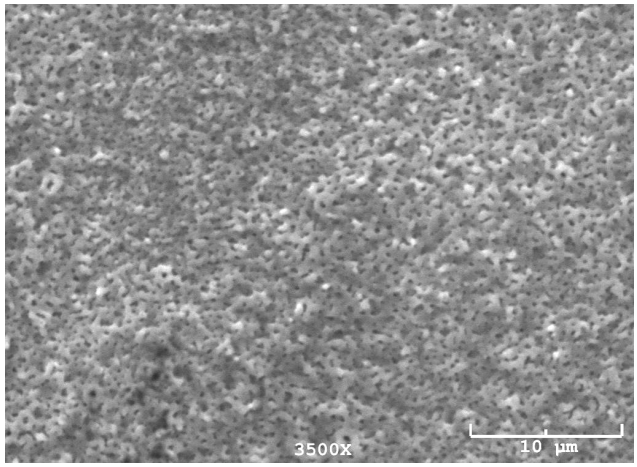
5.3 Anodik Oksidasyon Sonrası Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntülerinin İncelenmesi

Anodik oksidasyon sonrası yapılan taramalı elektron mikroskobu görüntülerinin incelemelerinde en düşük voltaj değeri olan 110 V' da yapılan deneylerde genelde yüzeylerin daha pürüzsüz olduğu gözlenmiştir. Ayrıca sülfürik asitte yapılan deneylerde bu voltaj değerinde yavaş yavaş gözeneklerin oluşmaya başladığı görülmektedir. Şekil 5.12'te bu açık bir şekilde görülmektedir.



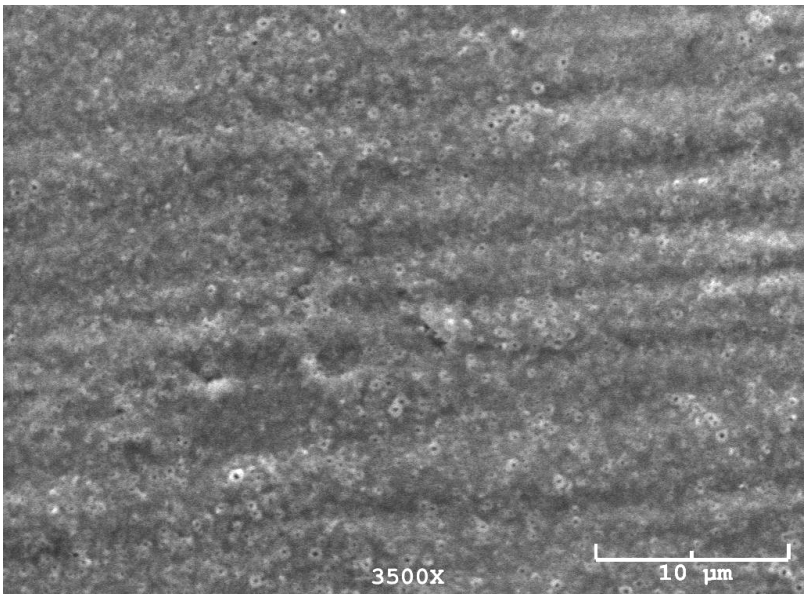
Şekil 5.12: 110V 1M H_2SO_4 Çözeltisinde İşlem Görmüş Saf Titanyum Numunesinin SEM Görüntüsü

Artan voltajla beraber oluşmaya başlamış olan bu gözeneklerin sayısının git gide arttığı ve boyutlarının büyüdüğü Şekil 5.13'da görülmektedir.



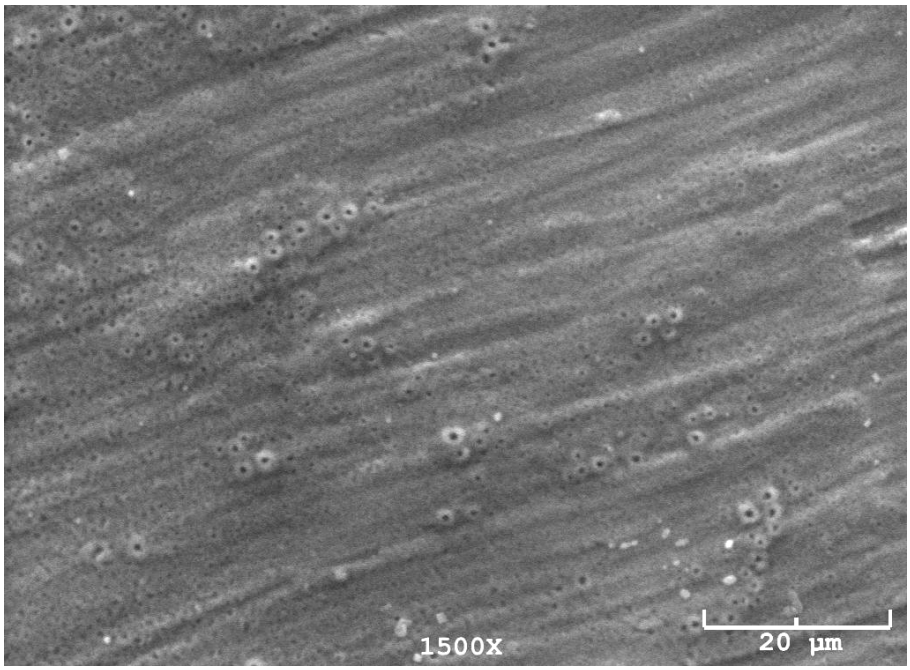
Şekil 5.13: 150V 1M H_2SO_4 Çözeltisinde İşlem Görmüş Saf Titanyum Numunesinin SEM Görüntüsü

Molaritedeki değişimde aynı voltajda olduğu gibi gözeneklerin boyutunda ve sayısında değişime sebebiyet vermektedir. Bu etki şekil 5.14'de belirgin bir şekilde görülmektedir.

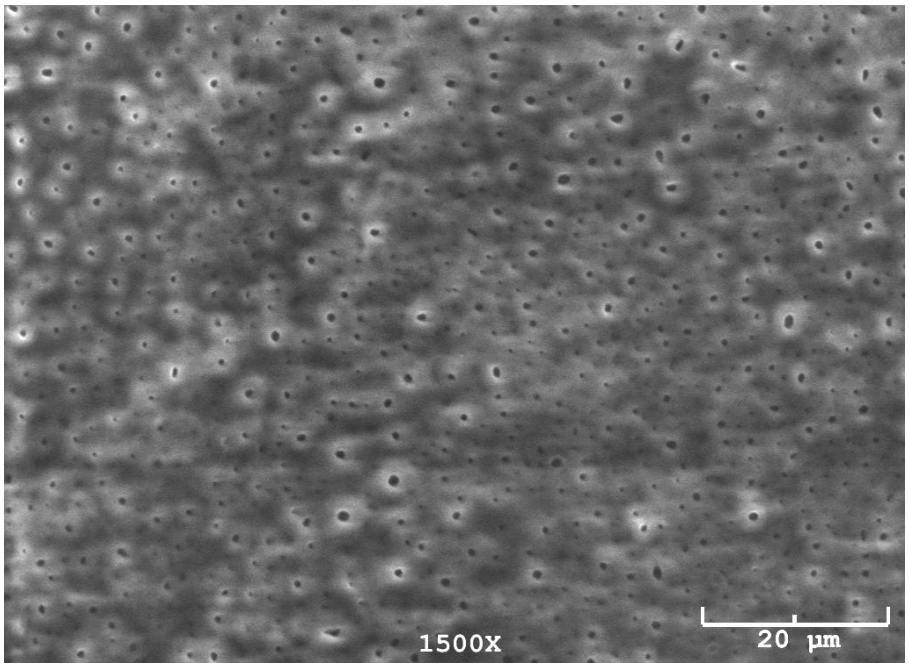


Şekil 5.14: 150V 0,5M H_2SO_4 Çözeltisinde İşlem Görmüş Saf Titanyum Numunesinin SEM Görüntüsü

Ancak fosforik asitte yapılan deney numunelerinin yüzeylerinin sülfürik asitte yapılan deney numunelerine göre daha pürüzsüz olduğu ve gözenek oluşumunun 200V uygulanmış numunelerde gözlendiği Şekil 5.15 ve 5.16'te görülmektedir. Bu görüntüler yüzey pürüzlülüğü incelemelerinde çıkan sonuçları da desteklemektedir. Ayrıca, incelenen görüntüler sonucunda gözenek oluşumunun 200V değerlerinde başladığı anlaşılmıştır. Bu sonuçlardan da fosforik asitte yapılan deneylerde dielektrik kırılma limitinin 200V civarında olduğu da ortaya konmuştur.

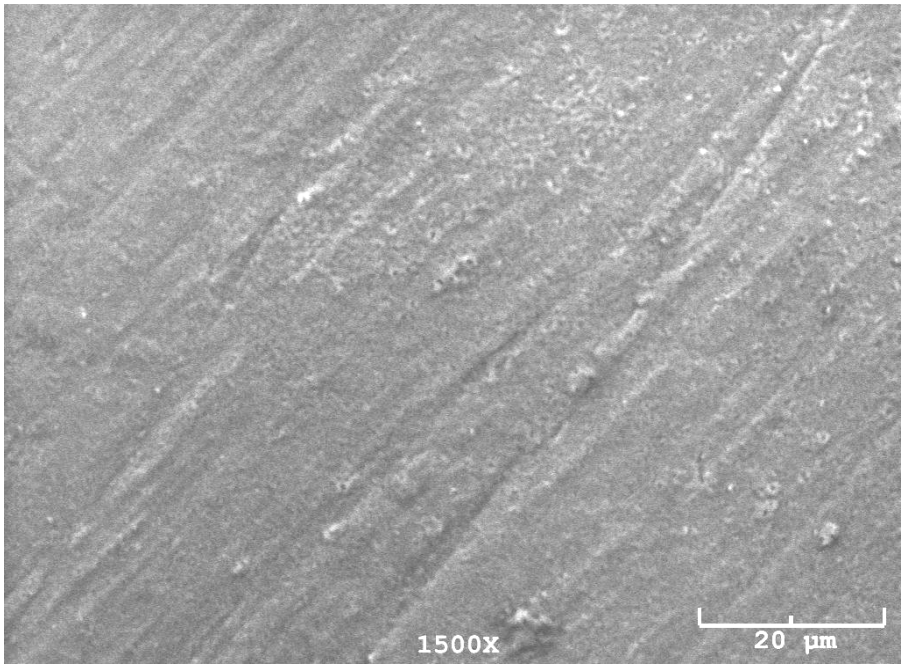


(a)

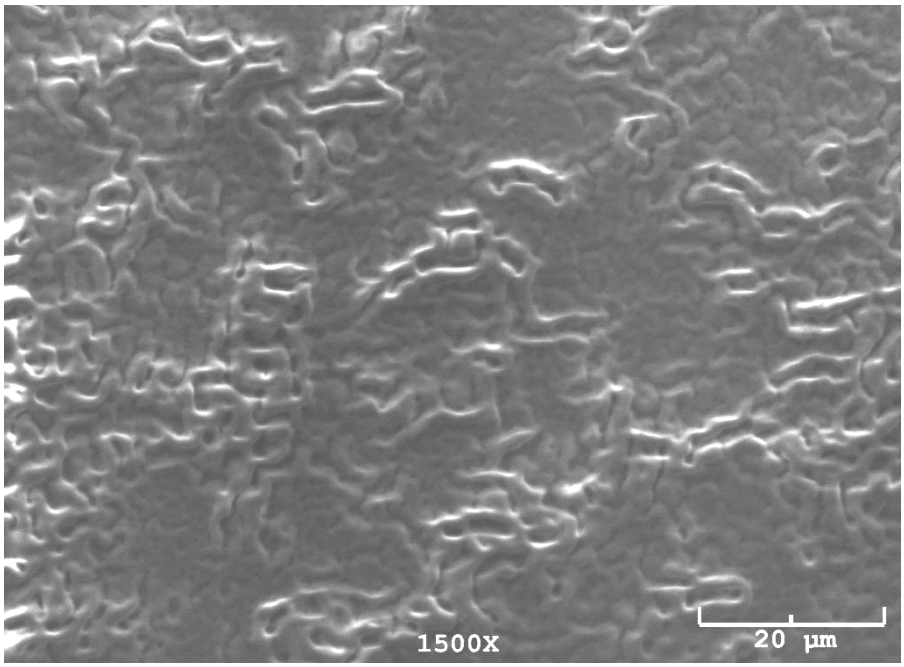


(b)

Şekil 5.15: 1M H_3PO_4 Çözeltisinde a) 200V b) 250V'da İşlem Görmüş CP-Ti Numunelerinin SEM Görüntüleri



(a)



(b)

Şekil 5.16: 1M H_3PO_4 Çözeltisinde a) 200V b) 250V'da İşlem Görmüş Ti6Al7Nb Alaşımının Numunelerinin SEM Görüntüleri

5.4 Anodik Oksidasyon İşlemi Sonrası Rockwell C Yapışma Testinin İncelenmesi

Yapılan Rockwell C yapışma testinden elde edilen görüntülerin kalitatif değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu değerlendirme sonucunda sülfürik asitte yapılan deneylerde 110V gibi düşük voltajlarda yapılan deneylerde kaplamaların çatlamadığı ancak daha yüksek voltajlarda kaplamaların kırılıp döküldüğü görülmüştür. Kırılan bu kaplamaların hasar türünün HF 6 olduğu belirlenmiştir. Fosforik asitte işlem gören tüm alaşımlarda ise genellikle kaplamaların çatlamadığı ve kırılmadığı görülmektedir. Numunelerin Rockwell C testi uygulanmış görüntüleri Tablo D.1'dedir.

5.5 Anodik Oksidasyon Sonrası Mikrosertlik İncelemeleri

Vickers uçla ve 100g yük altında yapılan mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. 150V ve 0.5M fosforik asit çözeltisi içinde anodik oksidasyon işlemi görmüş olan Ti6Al7Nb numunesinde ölçülen mikrosertlik değerleri ortalama olarak 386,2 $HV_{0,1}$ olarak ölçülmüştür. İşlem görmeden önceki sertlik değeri 353,7 $HV_{0,1}$ olarak belirlenmiştir. Anodik oksidasyon işleminin sertlikte bir miktar artış sağlamıştır.

6. GENEL SONUÇLAR

1. Sülfürik asitte işlem gören saf titanyum ve Ti6Al7Nb alaşımlarında 110V uygulanmış olan numunelerin yüzeyleri parlak, daha yüksek voltajlar uygulanan numunelerde ise yüzeylerin mat ve seramiksi yapıya benzer bir görünümde olduğu saptanmıştır. Ancak Ti6Al4V numunelerinde ise sadece mat bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Fosforik asitte işlem gören numunelerin yüzeylerinin genel olarak parlak olduğu tespit edilmiştir.

2. Elektrik potansiyeli, anodik oksidasyonda en önemli parametrelerden biri olup kaplamanın hemen hemen her türlü özelliğini etkilediği gözlenmiştir. Artan potansiyelle kaplamaların pürüzlülükleri artmış ve bunu takiben temas açıları azalmıştır.

3. Genel olarak çözelti çeşidi ve molaritesi, daha çok iletkenlikle ilgili olup yapılan anodik oksidasyon işlemlerinde oluşan elektrik ark miktarını etkilemişlerdir. Sülfürik asit çözeltisi daha iletken bir çözelti olduğundan oluşan kaplamaların pürüzlülüğü fosforik asitte oluşturulan kaplamalara göre daha yüksektir ve temas açıları daha düşüktür. Artan molariteyle beraber pürüzlülük artmış ve temas açıları azalmıştır. Ayrıca galvanostatik olarak yapılan bu deneylerde süre işlem parametresi olarak kabul edilmese de fosforik asitte yapılan deneylerin sülfürik asitte yapılan deneylere nazaran daha kısa sürdüğü gözlemlenmiştir.

4. Yapılan taramalı elektron mikroskobisi yardımıyla elde edilen kalınlık değerleri 150V ve 0.5M fosforik asit çözeltisinde anodik oksidasyon işlemi görmüş Ti6Al7Nb numunesinde yaklaşık olarak 100–150 nm arasında olduğu belirlenmiştir.

5. 150V ve 0.5M fosforik asit çözeltisi içinde anodik oksidasyon işlemi görmüş olan Ti6Al7Nb numunesinde ölçülen mikrosertlik değerleri ortalama olarak 386,2 $HV_{0,1}$ olarak ölçülmüştür. İşlem görmeden önceki sertlik değeri 353,7 $HV_{0,1}$ olarak belirlenmiştir. Anodik oksidasyon işleminin sertlikte bir miktar artış sağlamıştır.

6. Yapılan tüm bu deneyler çerçevesinde biyomalzeme olarak kullanılması düşünülen numunelerde istenilen özellikler olan düşük pürüzlülük ve düşük temas açısı özelliklerini bir arada içeren numunenin 200V'ta ve 1M fosforik asit çözeltisinde işlem görmüş olan Ti6Al7Nb olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] **Brunette, D.M., Tengwall, B., Textor, M., and Thomsen, P.,** 2001. Titanium in Medicine, Springer Verlag, Heidelberg.

[2] **Leyens, C., and Peters, M.,** 2003. Titanium and Titanium Alloys, John Wiley, Weinheim.

[3] http://www.science.co.il/PTelements.asp?s=Earth.

[4] **Tanrıöver, K., ve Taşcı, A.,** Ağustos 1997, Titanyum Alaşımlarının Isıl İşlemi, Makine Magazin, 58.

[5] http://www.titanium.org.

[6] **Imam, M.A., and Fraker, A.C.,** 1996, Titanium alloys as implant materials in medical applications of titanium and its alloys, pp.3-15, Brown, S.A., Lemons, J.E., ASTM, Philedelphia.

[7] **Boyer, R., Welsch, G., and Collings, E.W.,** 1994, Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, Asm International, Ohio.

[8] **ASM Metals Handbook**, 9. Edition, Volume 3 Properties and Selection : Stainless Steels, Tool Materials and Species-Purpose Metals Titanium and Titanium Alloys, **352.**

[9] **Degarmo, E.P., Black, J.T., and Kohser, R.A.,** 1984, Materials and Process in Manufacturing, Macmillan Publishing Company, New York.

[10] **ASM Metals Handbook,** 8. Edition, Volume 7 Atlas of Microstructures of Industrial Alloy, Microstructure of Titanium and Titanium Alloys, 321.

[11] **Brooks, C.R.,** 1986, Heat Treatment, Structures and Properties of Nonferrous Alloys, ASM International, Ohio.

[12] http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/L7-Ti-slides_web.ppt.

[13] **Askeland, D.R.,** 1994, The Science and Engineering of Materials, VNR International, USA.

[14] **Ezugwu, E.O., and Wang, Z.M.,** August 1997, Titanium Alloys and Their Machinability, Journal Of Materials Processing Technology, 262.

[15] http://www.ido.org.tr/default.asp?ID=702.

[16] **Gökdemir, Y.,** 2005, Saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımının yüksek sıcaklıkta oksidasyon davranışı, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[17] http://www.totaljoints.info/Titanium_Wear_Shaft.jpg.

[18] **Long, M. and Rack, H.J.,** 1998. Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective, Biomaterials, **19**, 1621-1639.

[19] **Frauchiger, V.M., Schlottig, F., Gasser, B., and Textor M.,** 2004, Anodic plasma-chemical treatment of CP titanium surfaces for biomedical applications, *Biomaterials,* **25,** 593-606.

[20] **Zwilling, V., Aucouturier, M., and Darque-Ceretti, E.,** 1999, Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach, *Electrochimica Acta,* **41,** 921-929.

[21] **Diamanti, M.V., and Pedeferri, M.F.,** 2006, Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxide formation, *Corrosion Science*, (in press).

[22] http://www.valhallaarms.com/wyvern/titanium/images/ti_color_large.jpg.

[23] **Atar, E.,** 2004, ZrN kaplamalara değişik oranlarda Hf elementi ilavesi ile üretilen yeni (Zr, Hf)N kaplamaların mekanik ve aşınma özelliklerinin incelenmesi , *Doktora Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

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

[25] **Kuromoto, N.K., Simao, R.A., Soares, G.A.,** 2006, Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages, *Materials Characterization*, (in press).

EKLER

EK-A

Tablo A.1: CP-Ti İçin Anodik Oksidasyon İşlemi Görmüş Numunelerin Islatma Açısı ve Yüzey Pürüzlülük Değerleri

	ISLATMA AÇISI	PÜRÜZLÜLÜK (R_a)
110V-0.5M-S	59,38	0,3117
150V-0.5M-S	78,99	0,2633
200V-0.5M-S	63,69	0,2163
250V-0.5M-S	48,62	0,8938
110V-1M-S	75,70	0,2305
150V-1M-S	61,72	0,2223
200V-1M-S	46,73	0,8010
250V-1M-S	35,69	0,7543
110V-2M-S	76,79	0,2707
150V-2M-S	44,88	0,5993
200V-2M-S	28,18	1,0649
250V-2M-S	25,93	1,2628
110V-0.25M-P	75,92	0,2326
150V-0.25M-P	52,74	0,2914
200V-0.25M-P	31,72	0,3542
250V-0.25M-P	32,47	0,2520
110V-0.5M-P	57,35	0,2493
150V-0.5M-P	43,10	0,2125
200V-0.5M-P	27,82	0,2324
250V-0.5M-P	32,41	0,3199
110V-1M-P	53,75	0,2094
150V-1M-P	36,82	0,2289
200V-1M-P	31,91	0,3739
250V-1M-P	32,68	0,2968

Tablo A.2: Ti6Al4V Alaşımı İçin Anodik Oksidasyon İşlemi Görmüş Numunelerin Islatma Açısı ve Yüzey Pürüzlülük Değerleri

	ISLATMA AÇISI	PÜRÜZLÜLÜK (R_a)
110V-0.5M-S	88,15	0.1022
150V-0.5M-S[(a)]	82,28	0.1582
200V-0.5M-S[(a)]	56,17	0.1768
250V-0.5M-S		
110V-1M-S	76,54	0,1035
150V-1M-S[(a)]	47,73	0,1567
200V-1M-S		
250V-1M-S		
110V-2M-S	48,21	0,1732
150V-2M-S		
200V-2M-S		
250V-2M-S		
110V-0.25M-P	73,31	0,0790
150V-0.25M-P	74,02	0,0766
200V-0.25M-P	44,69	0,0850
250V-0.25M-P	46,21	0,1052
110V-0.5M-P	68,28	0,0709
150V-0.5M-P	64,08	0,1269
200V-0.5M-P	43,50	0,1016
250V-0.5M-P	43,35	0,1257
110V-1M-P	71,56	0,1310
150V-1M-P	48,66	0,0927
200V-1M-P	46,01	0,1111
250V-1M-P		

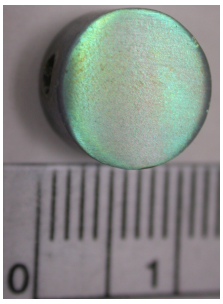
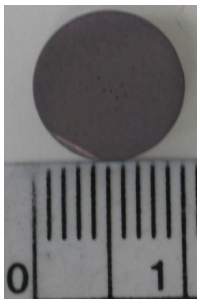
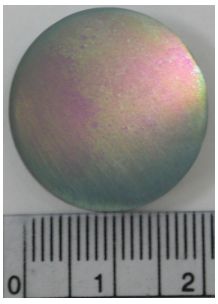
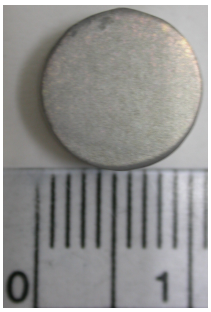
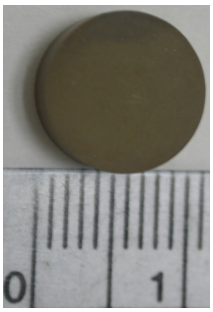
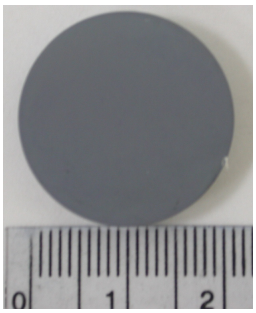
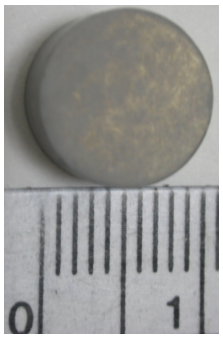
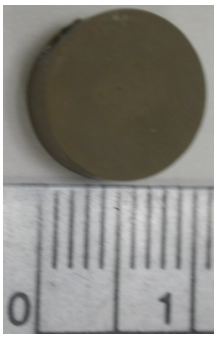
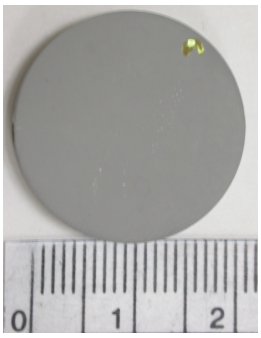
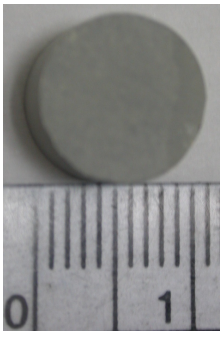
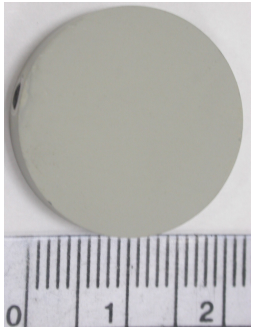
(a) ile gösterilen numunelerde istenilen voltaj değerine çıkılamamıştır.

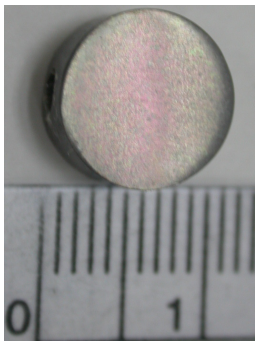
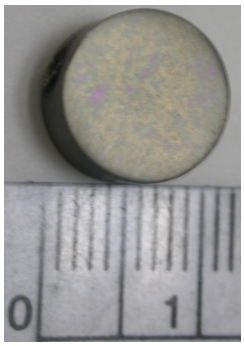
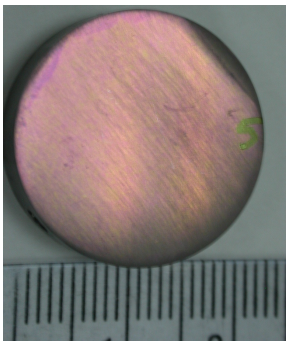
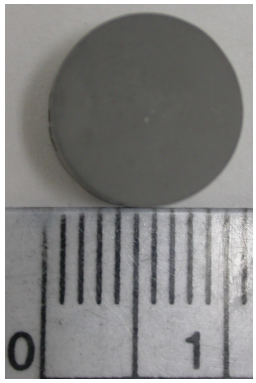
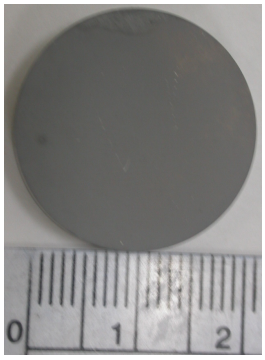
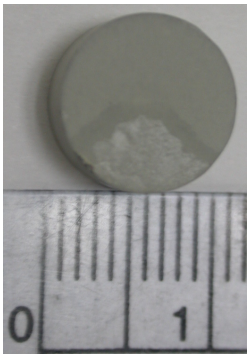
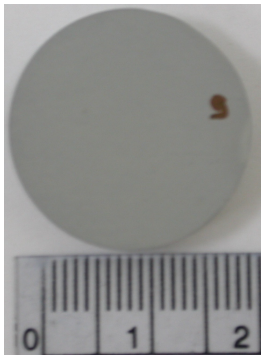
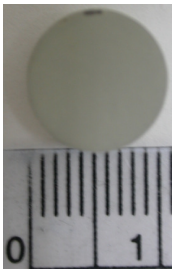
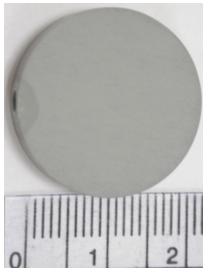
Tablo A.3: Ti6Al7Nb Alaşımı İçin Anodik Oksidasyon İşlemi Görmüş Numunelerin Islatma Açısı ve Yüzey Pürüzlülük Değerleri

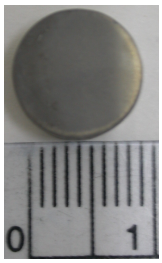
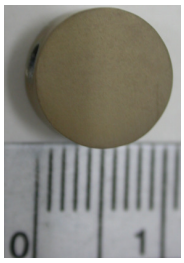
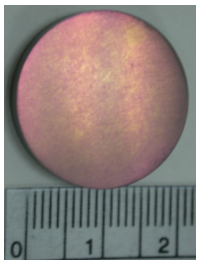
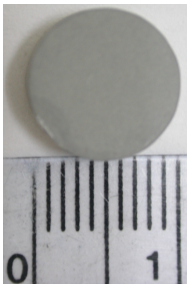
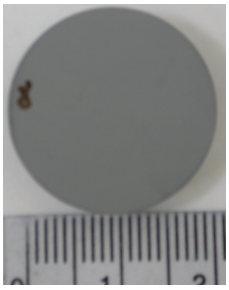
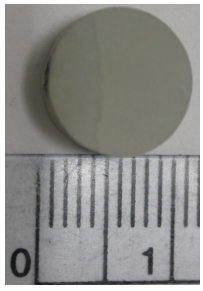
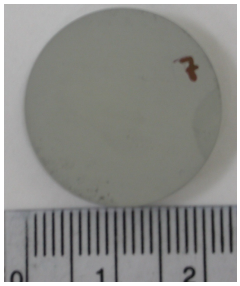
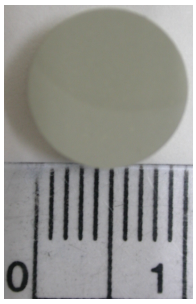
	ISLATMA AÇISI	PÜRÜZLÜLÜK(R_a)
110V-0.5M-S	75,55	0,0524
150V-0.5M-S	69,67	0,0853
200V-0.5M-S	65,62	0,1249
250V-0.5M-S	37,46	0,7692
110V-1M-S	74,05	0,0806
150V-1M-S	34,11	0,1258
200V-1M-S	32,27	0,6816
250V-1M-S	34,73	0,4376
110V-2M-S	74,24	0,0910
150V-2M-S	72,44	0,0915
200V-2M-S	27,64	0,6798
250V-2M-S		
110V-0.25M-P	64,72	0,0596
150V-0.25M-P	65,83	0,0631
200V-0.25M-P	37,52	0,0788
250V-0.25M-P	31,80	0,1030
110V-0.5M-P	81,64	0,0598
150V-0.5M-P	55,94	0,0889
200V-0.5M-P	40,82	0,0887
250V-0.5M-P	43,88	0,1536
110V-1M-P	64,02	0,0669
150V-1M-P	27,67	0,0689
200V-1M-P	22,16	0,0683
250V-1M-P	28,25	0,2437

EK-B

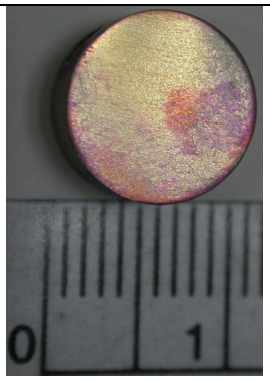
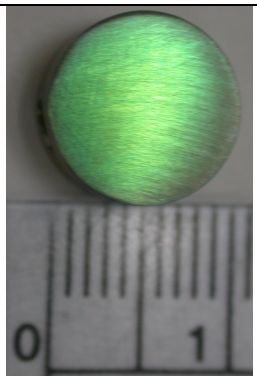
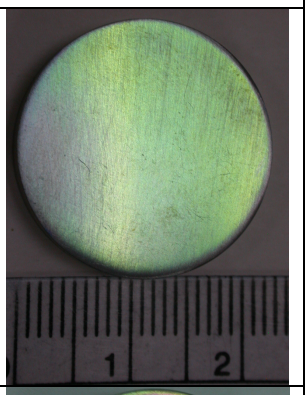
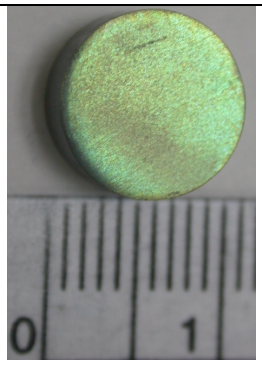
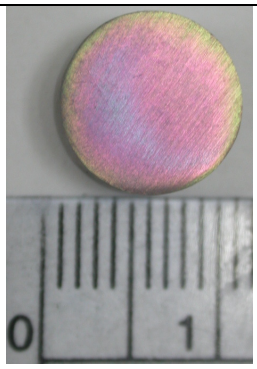
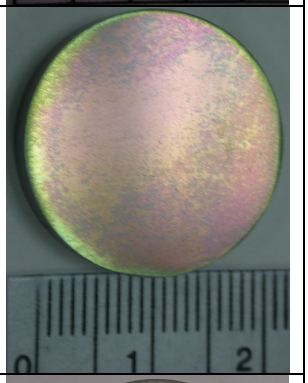
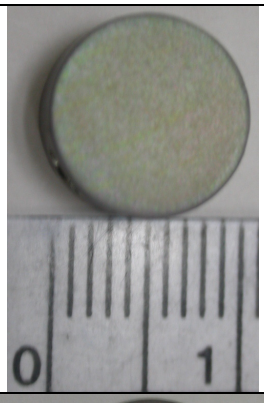
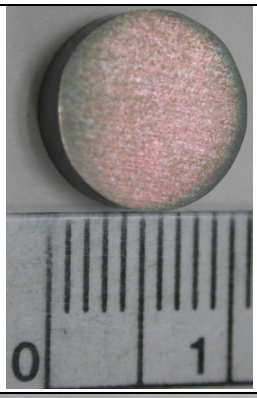
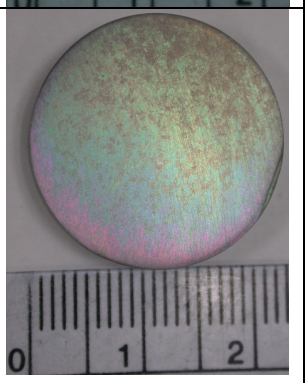
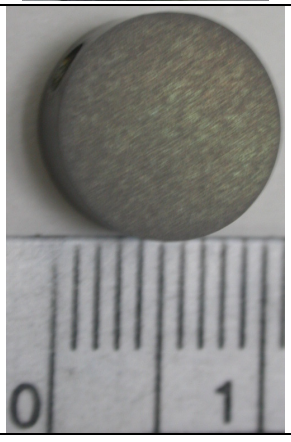
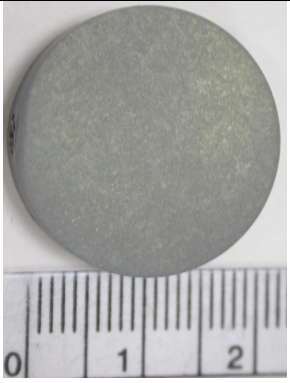
Tablo B.1: Çeşitli Alaşımların H_2SO_4 Çözeltisinde Oluşturulan Kaplamaların Makroskobik Görüntüleri

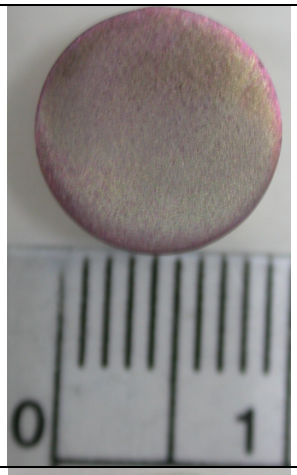
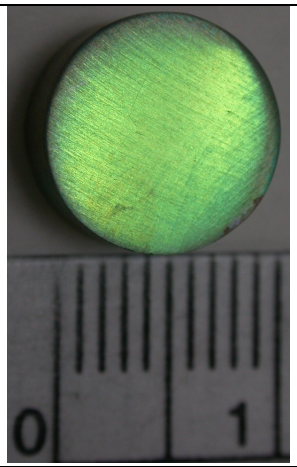
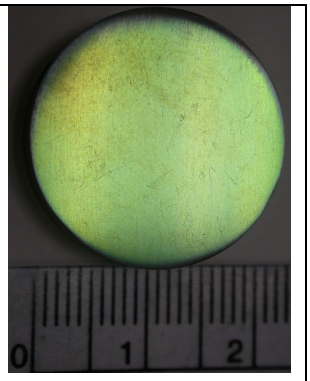
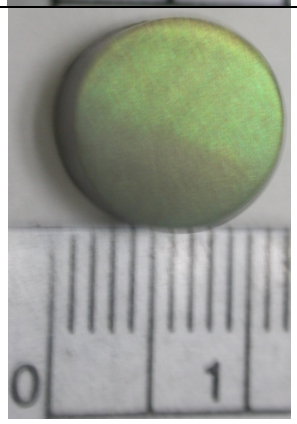
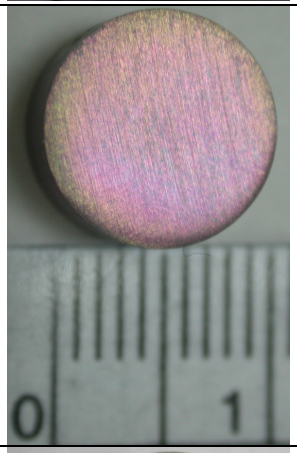
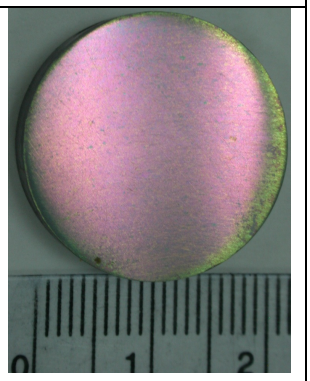
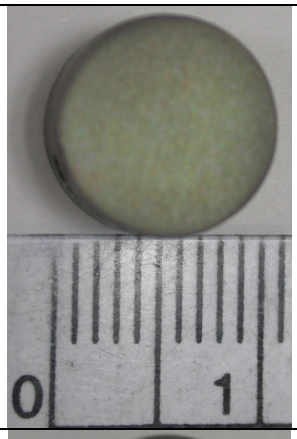
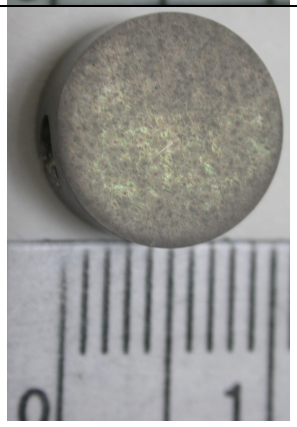
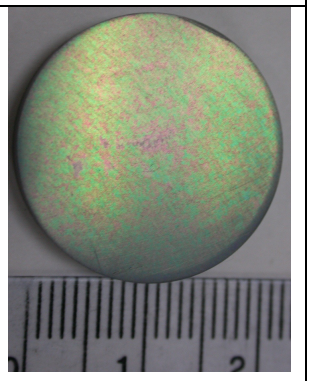
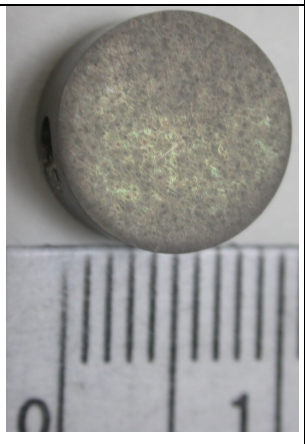
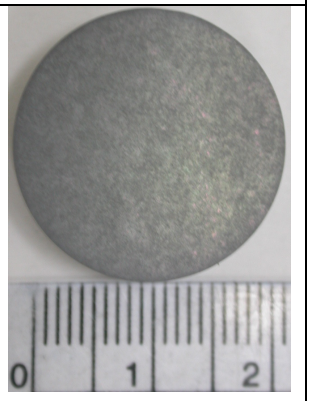
	CP-Ti	Ti6Al4V	Ti6Al7Nb
110V-0.5M			
150V-0.5M			
200V-0.5M			
250V-0.5M			

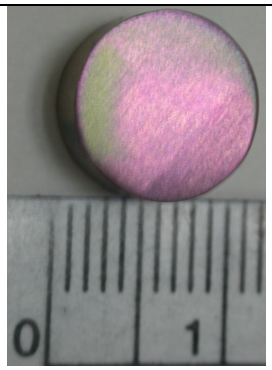
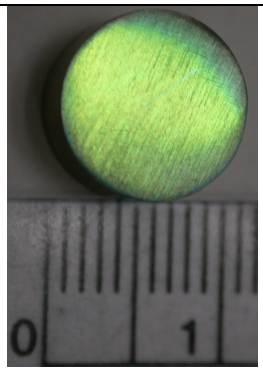
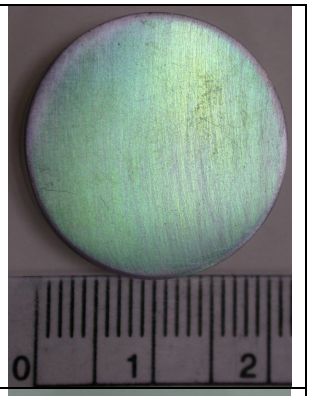
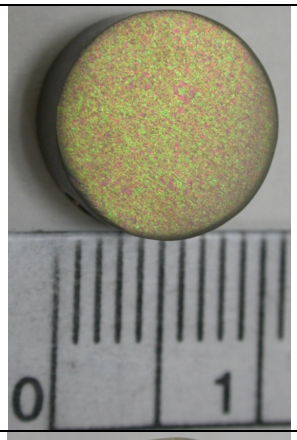
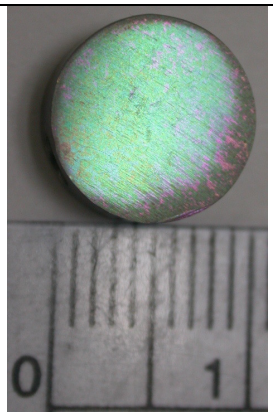
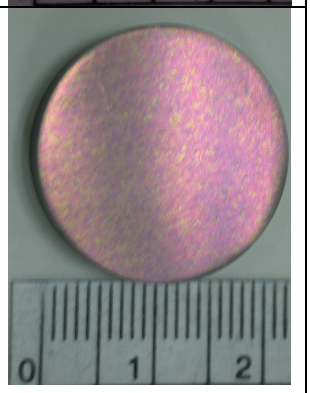
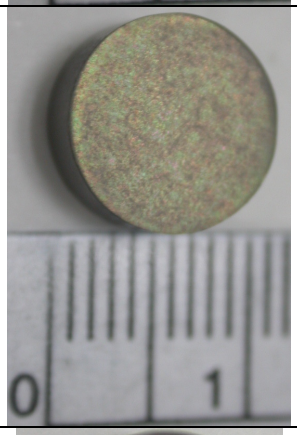
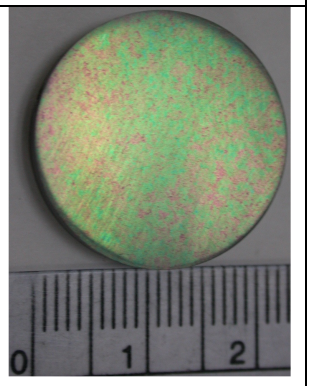
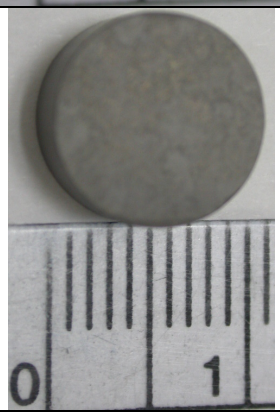
110V-1M			
150V-1M			
200V-1M			
250V-1M			

110V-2M			
150V-2M			
200V-2M			
250V-2M			

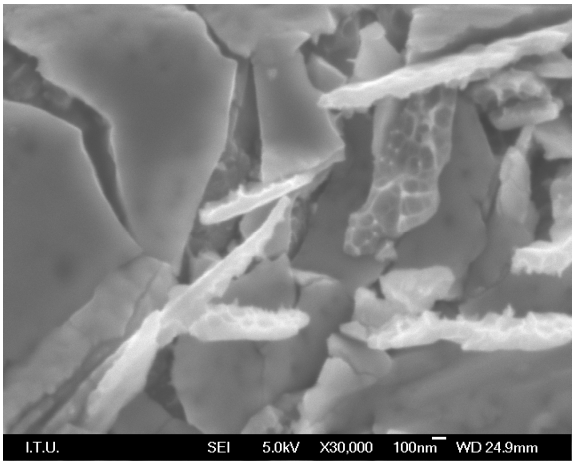
TABLO B.2: Çeşitli Alaşımların H_3PO_4 Çözeltisinde Oluşturulan Kaplamaların Makroskobik Görüntüleri

	CP-Ti	Ti6Al4V	Ti6Al7Nb
110V-0.25M			
150V-0.25M			
200V-0.25M			
250V-0.25M			

110V-0.5M			
150V-0.5M			
200V-0.5M			
250V-0.5M			

110V-1M			
150V-1M			
200V-1M			
250V-1M			

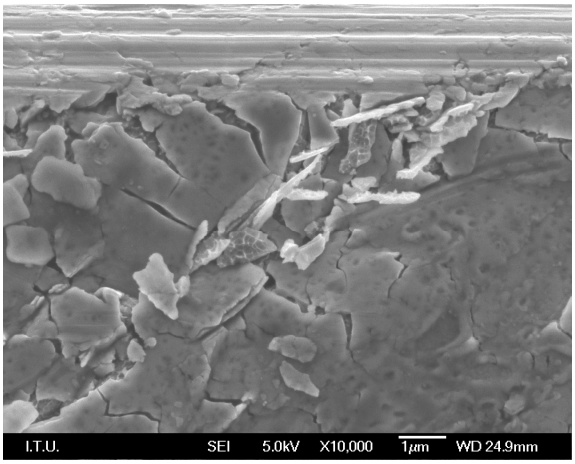
EK-C



(a)



(b)

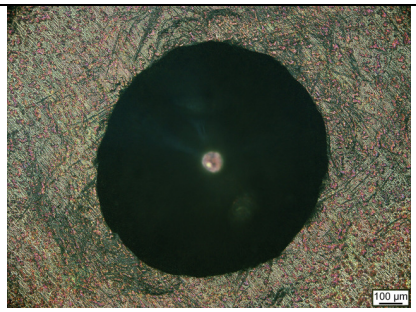
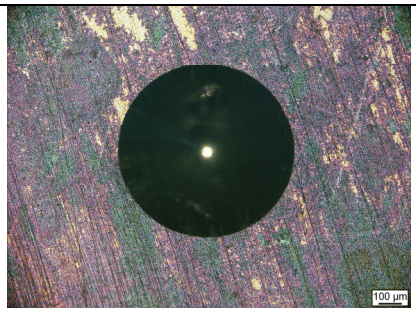
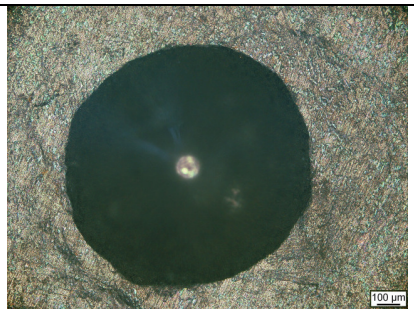
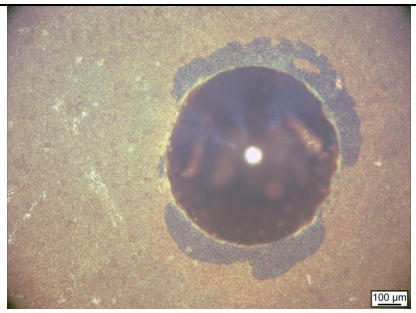
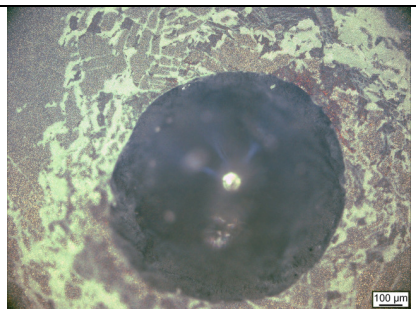
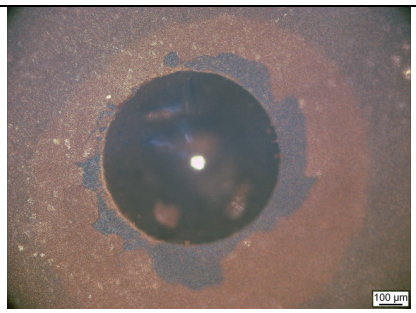
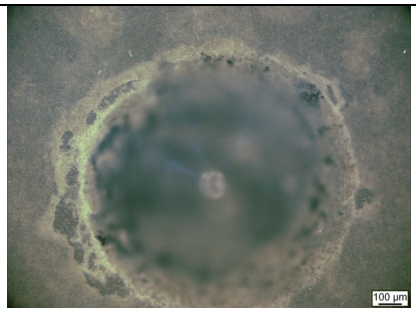


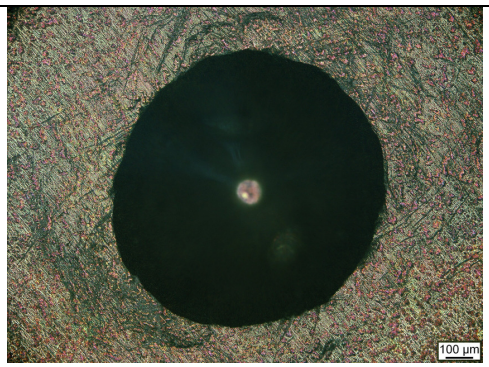
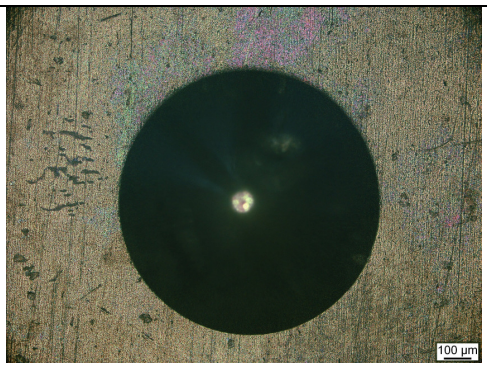
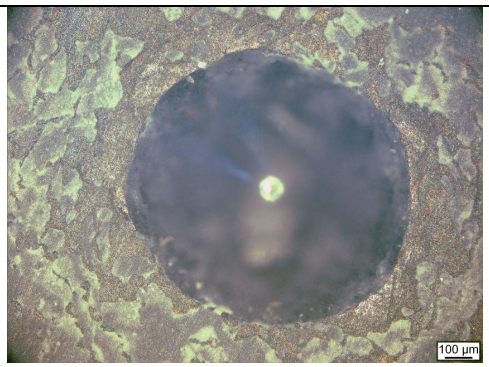
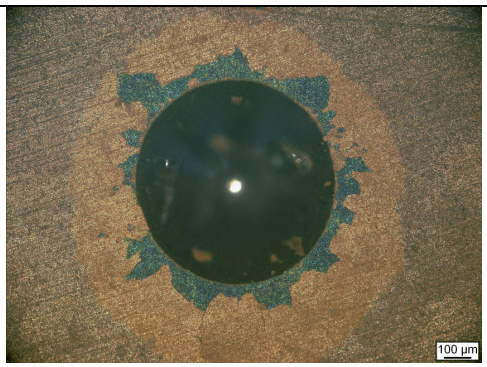
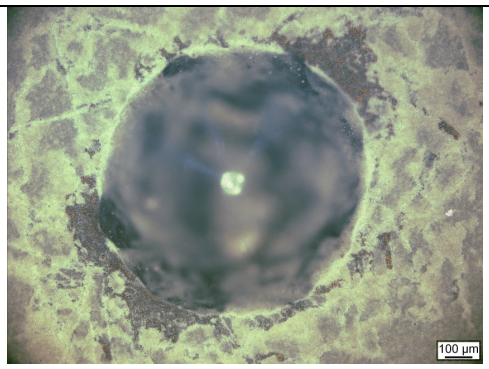
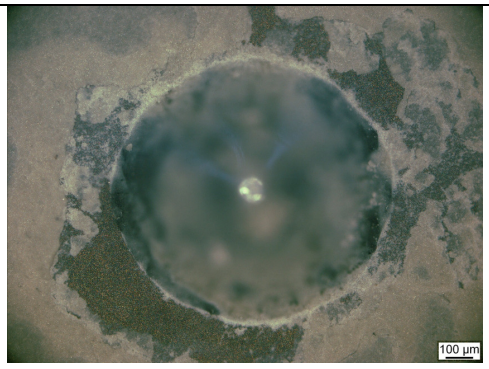
(c)

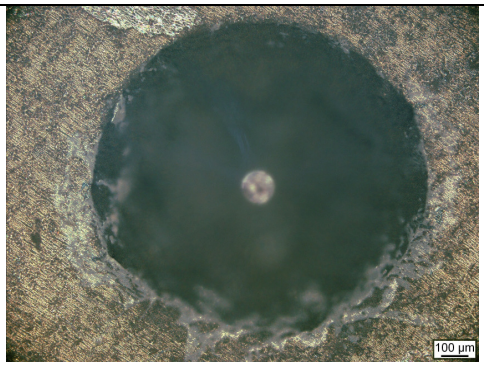
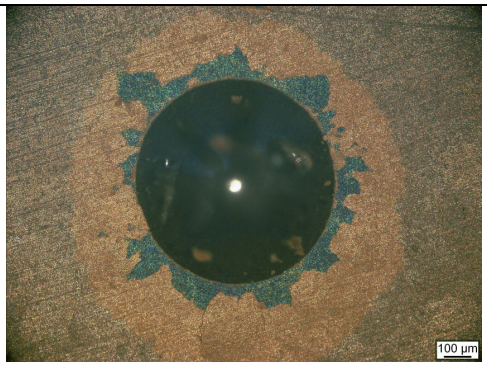
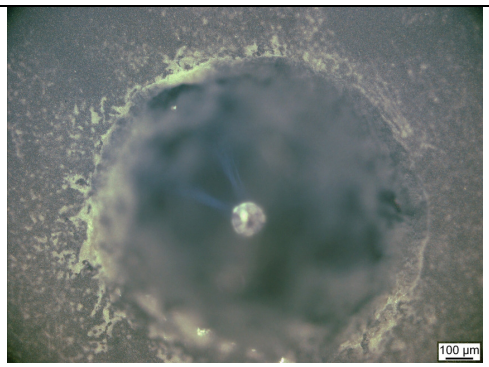
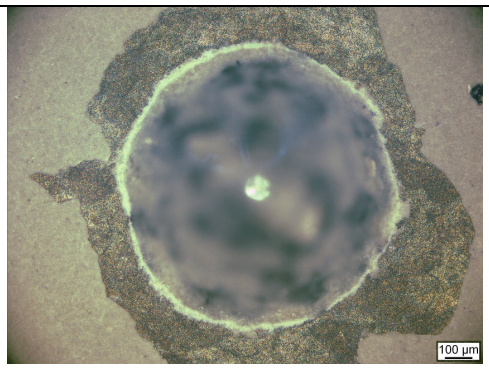
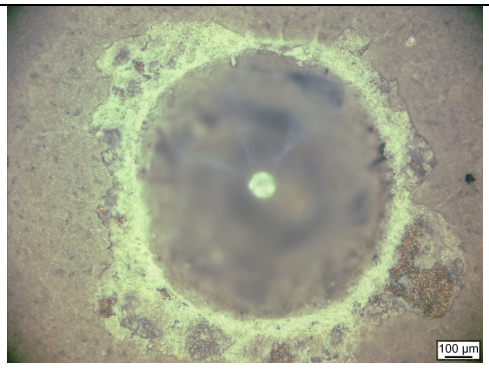
Şekil C.1: 150V ve 0.5M H_3PO_4 Çözeltisinde Oluşturulmuş Kaplamanın a) 30000 b) 25000 c) 10000 Büyütmedeki SEM Görüntüleri

EK-D

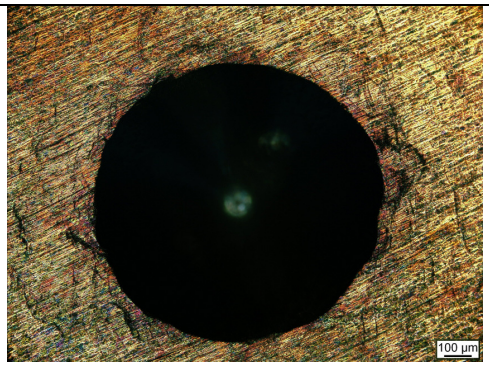
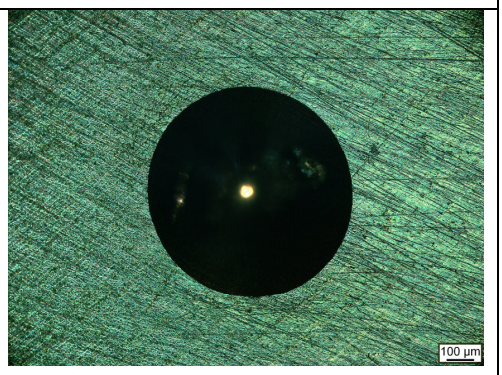
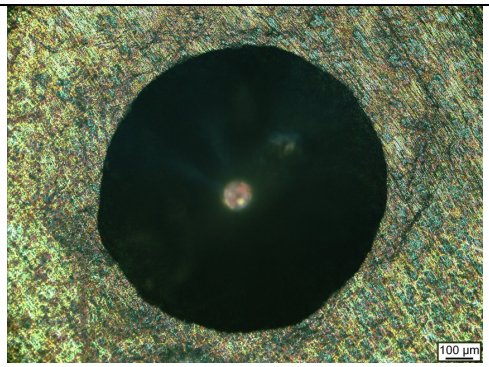
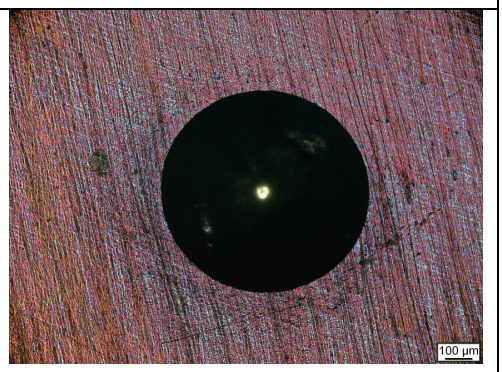
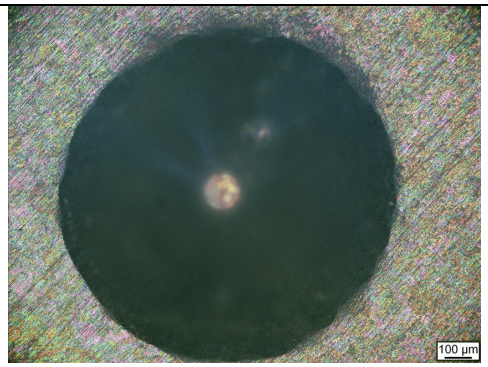
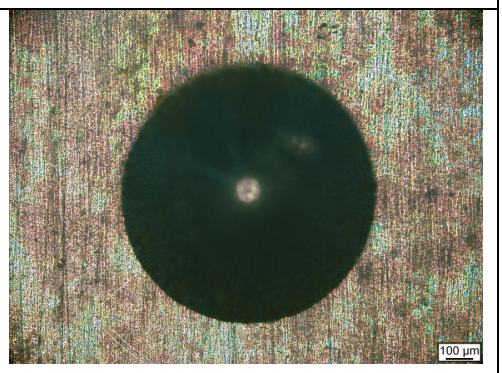
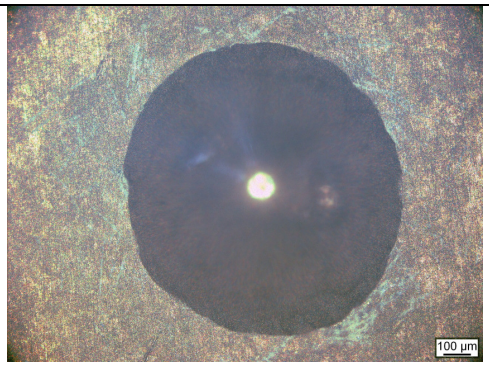
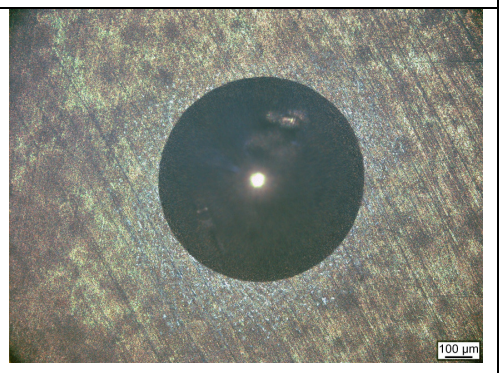
TABLO D.1: CP-Ti ve Ti6Al4V Alaşımlarının H_2SO_4 Çözeltisinde Oluşturulan Kaplamaların Rockwell C İzi Oluşturulmuş Görüntüleri

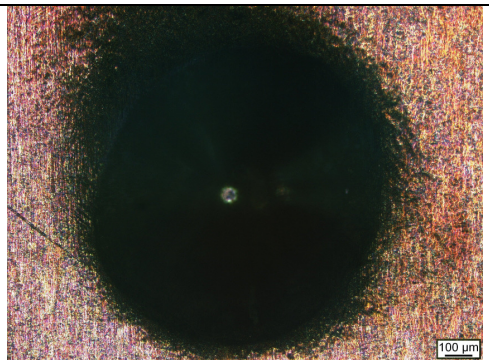
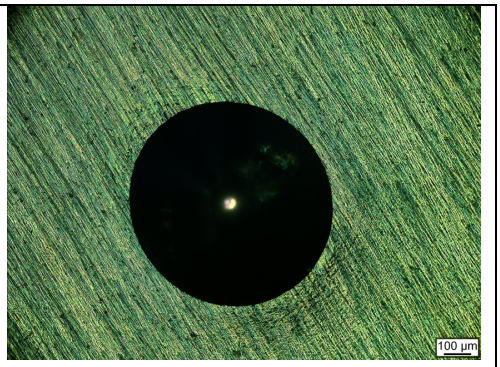
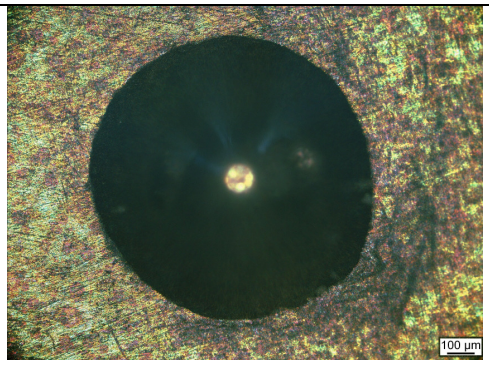
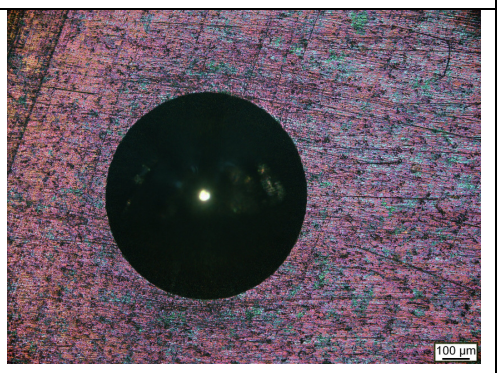
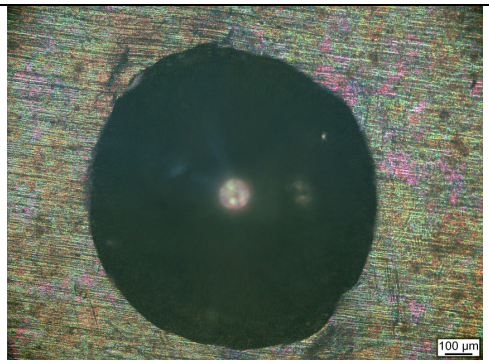
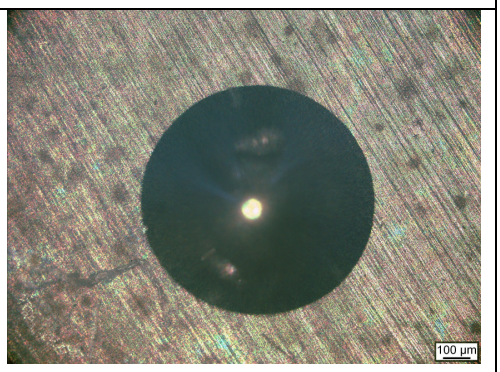
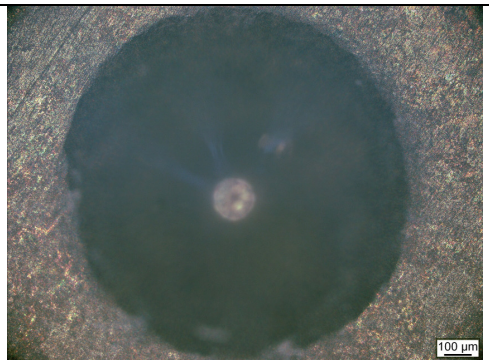
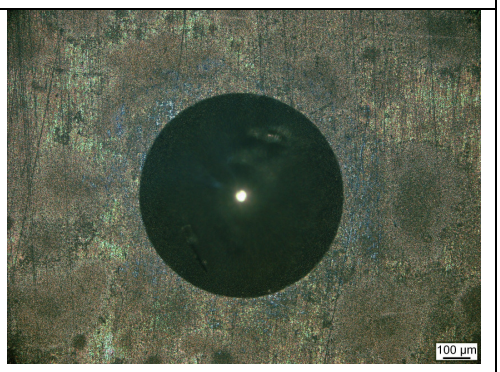
	CP-Ti	Ti6Al4V
110V-0.5M		
150V-0.5M		
200V-0.5M		
250V-0.5M		

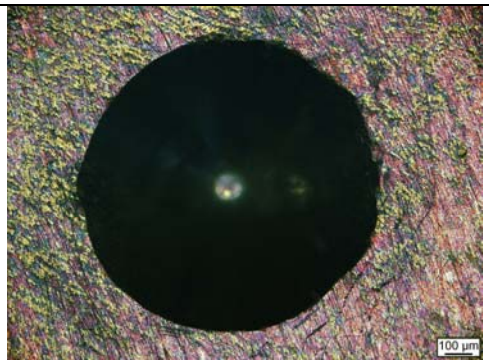
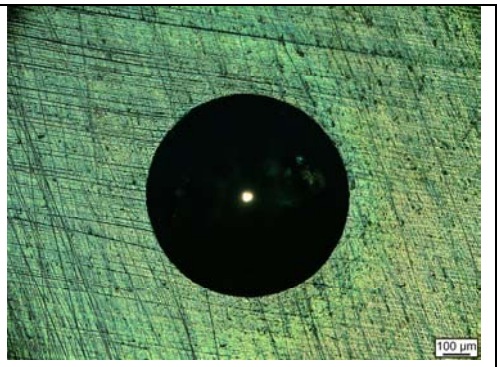
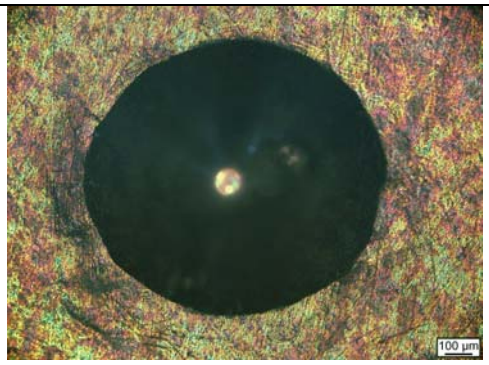
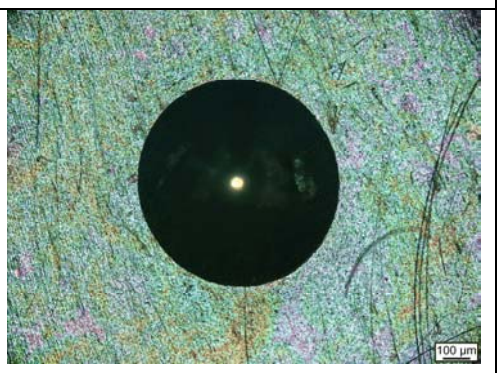
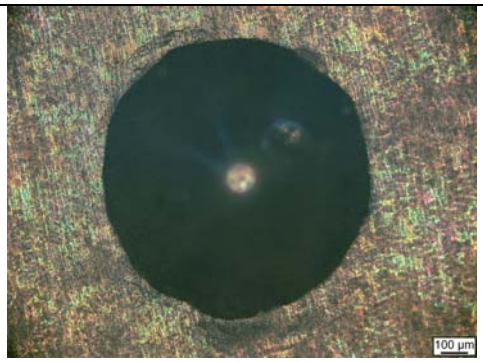
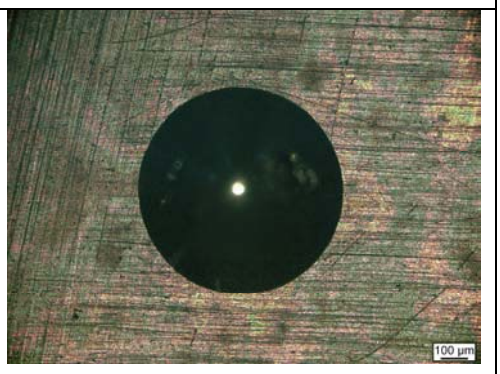
110V-1M		
150V-1M		
200V-1M		
250V-1M		

110V-2M		
150V-2M		
200V-2M		
250V-2M		

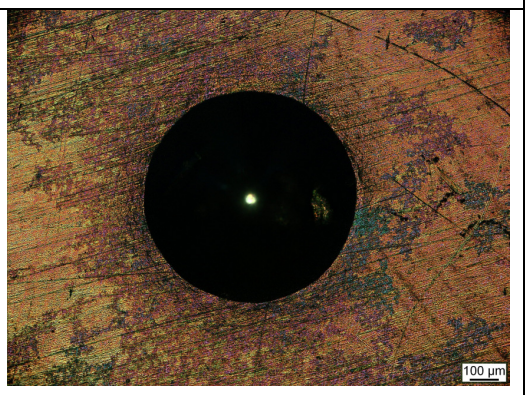
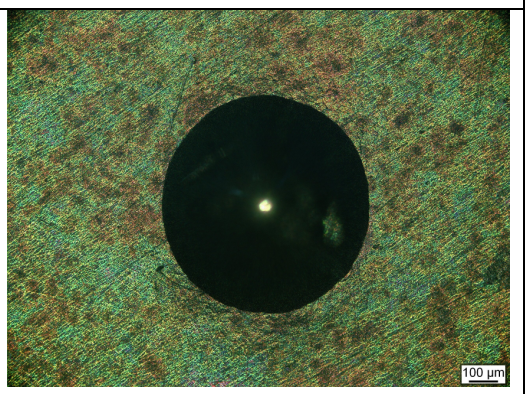
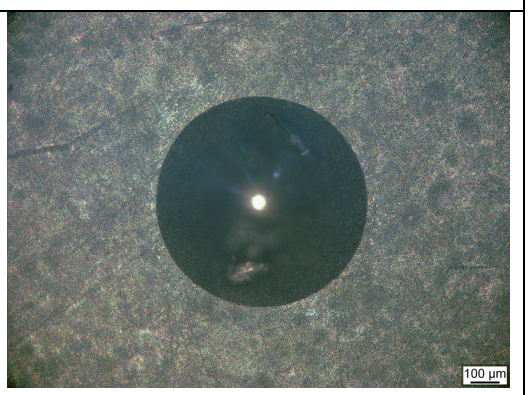
TABLO D.2: CP-Ti ve Ti6Al4V Alaşımlarının H_3PO_4 Çözeltisinde Elde Edilen Kaplamalarının Rockwell C İzi Oluşturulmuş Görüntüleri

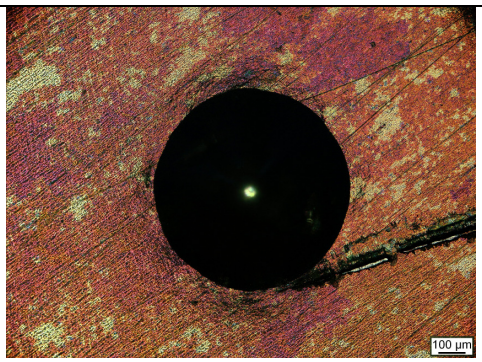
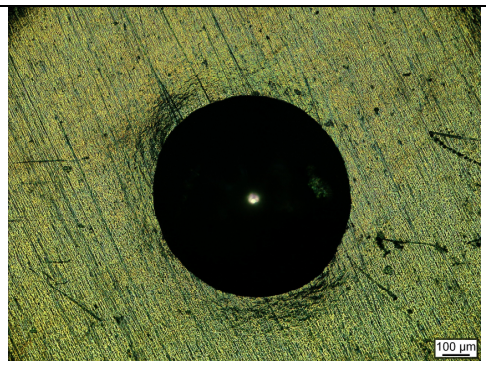
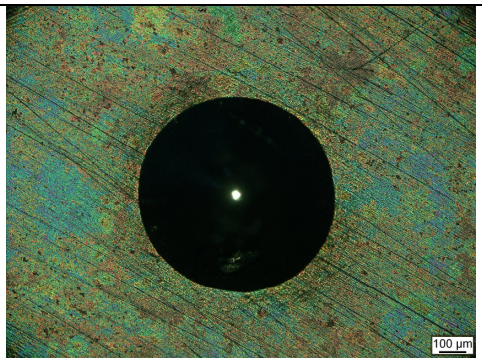
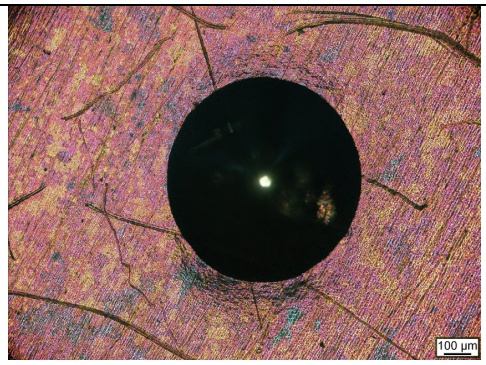
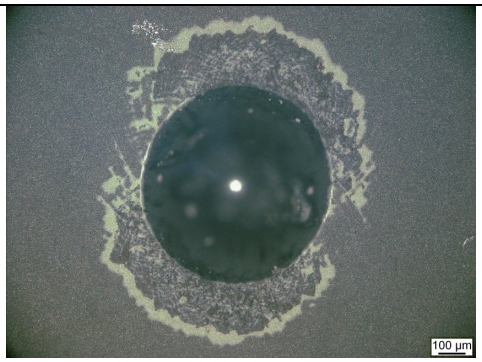
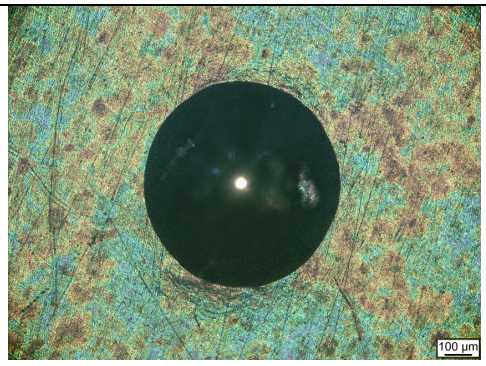
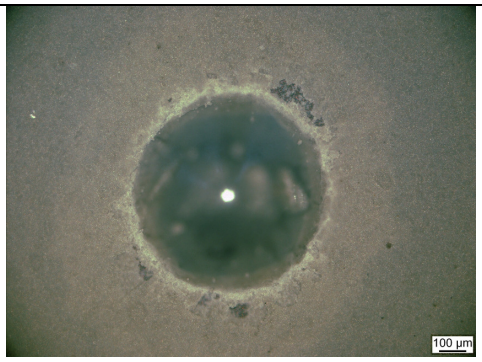
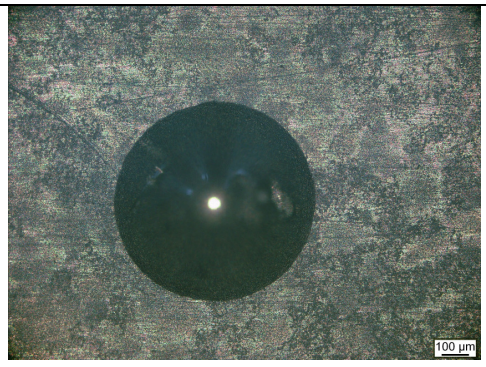
	CP-Ti	Ti6Al4V
110V-0.25M		
150V-0.25M		
200V-0.25M		
250V-0.25M		

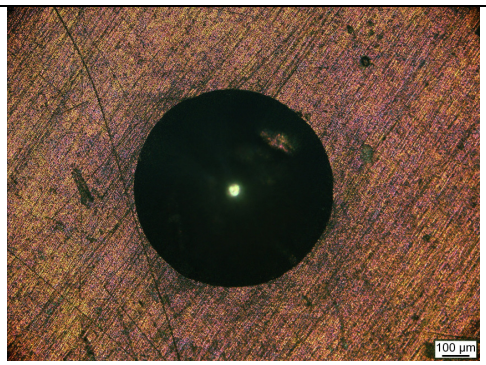
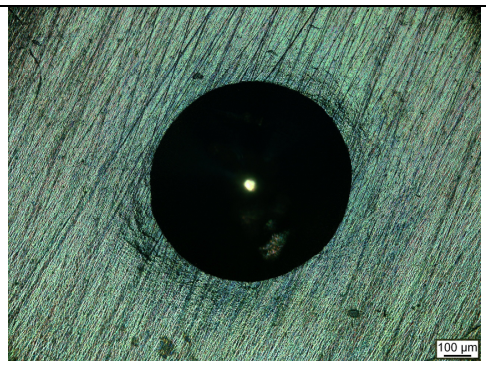
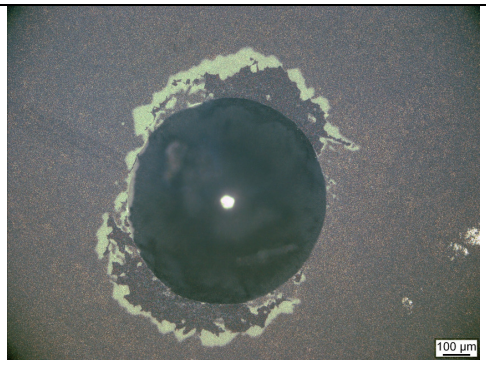
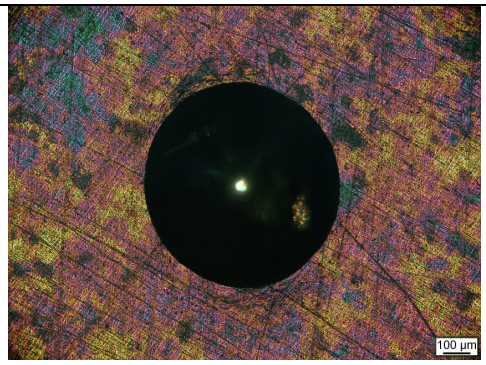
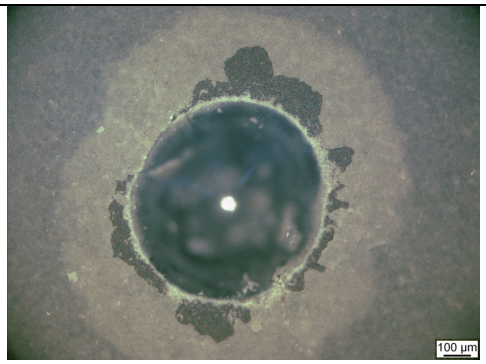
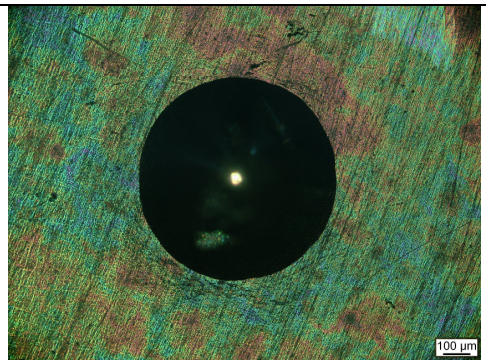
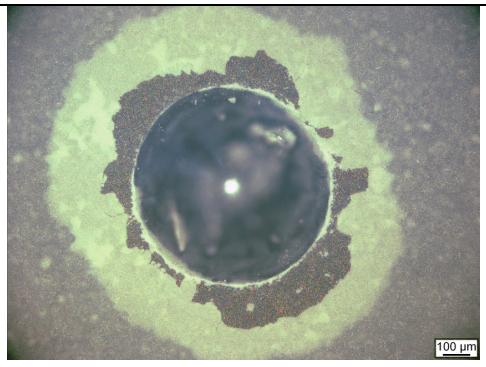
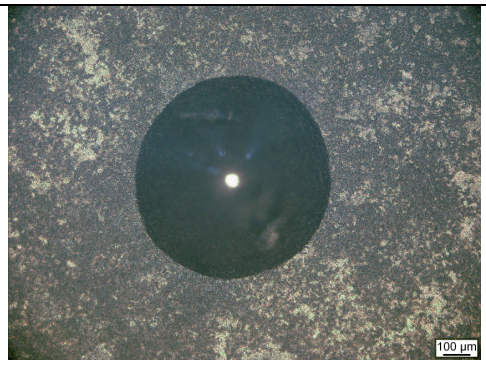
110V-0.5M		
150V-0.5M		
200V-0.5M		
250V-0.5		

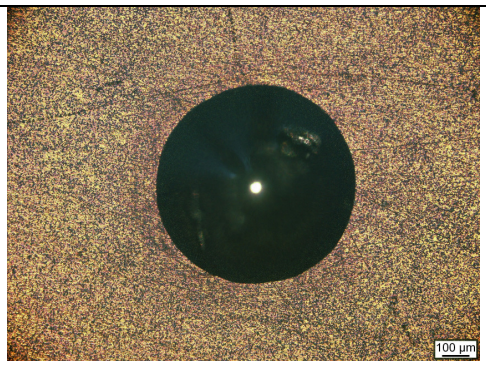
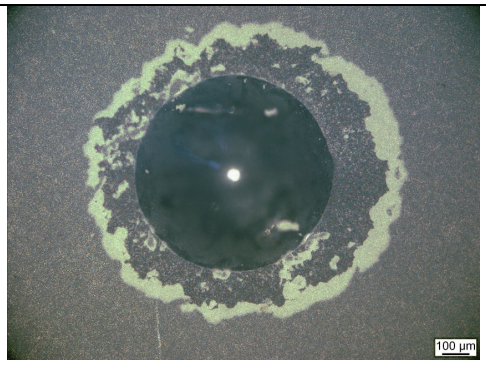
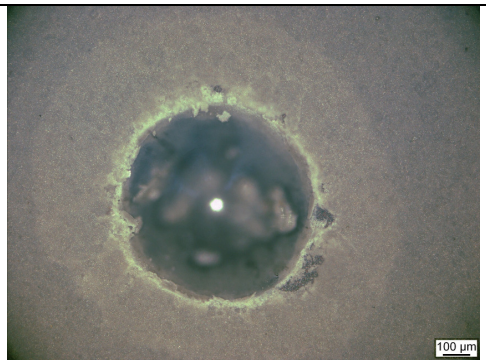
110V-1M		
150V-1M		
200V-1M		
250V-1M		

TABLO D.3: Ti6Al7Nb Alaşımının H_2SO_4 Ve H_3PO_4 Çözeltilerinde Oluşturulan Kaplamaların Rockwell C İzi Oluşturulmuş Görüntüleri

	H_2SO_4	H_3PO_4
110V-0.25M		
150V-0.25M		
200V-0.25M		
250V-0.25M		

110V-0.5M		
150V-0.5M		
200V-0.5M		
250V-0.5M		

110V-1M		
150V-1M		
200V-1M		
250V-1M		

110V-2M		
150V-2M		
200V-2M		

ÖZGEÇMİŞ

Özgür SICAKYÜZ, 1980 yılında Kdz. Ereğli-Zonguldak'ta doğdu. Ortaokul ve lise eğitimini Kdz. Ereğli Anadolu Lisesinde tamamladı. 2002 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü kazandı. Metalürji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden 2005 yılında mezun oldu. Aynı yıl İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Malzeme Mühendisliği yüksek lisans programına başladı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.