
	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		 SAKARYA UNIVERSITY
	e-ISSN: 2147-835X		
	Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/saufenbilder		
	<u>Geliş/Received</u> 05-06-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.319030	
	<u>Kabul/Accepted</u> 02-11-2017	<u>Online Access</u>	

Mikro Ark oksidasyon işlemi ile kaplanan Ti6Al4V alaşımının yüzey karakterizasyonu ve korozyon özelliklerinin incelenmesi

Aysun Ayday*¹

ÖZ

Titanyum ve alaşımları üstün mekanik özelliklerinden dolayı birçok sektörde tercih edilmekte olup, son yıllarda medikal uygulamalarda daha sık karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada, kaplama öncesinde yüzeyleri zımparalanmış, parlatılmış Ti6Al4V alaşımları kullanılmıştır. Sabit kaplama çözeltisi ile farklı sürelerde kaplanmış numunelerin, oksit tabakasının kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü değerleri araştırılmıştır. Kaplanan numuneler, NaOH çözeltisi içinde korozyon testine maruz bırakılmıştır. Kaplanan yüzeylere taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS analizi yapılmıştır. Artan süre ile kaplama tabakası kalınlığının ve yüzey pürüzlülüğünün arttığı tespit edilmiştir. Sonuçlar üretilen numunelerin korozyon dayanımında artış olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikro ark oksidasyon, Ti6Al4V, korozyon

Surface characterization and corrosion properties of coated Ti6Al4V alloy by micro arc oxidation

ABSTRACT

Titanium and its alloys are materials most commonly used for several sector especially medical application owing to some of their mechanical properties. In this study, Ti6Al4V were used as coating substrates. The influence of the different coating time was detailed (coating thickness, roughness) in this article. Coated samples were immersed to a corrosion resistance in NaOH solution. The MAO coatings were characterized by scanning electron microscope (SEM) and EDS analysis. The result indicate that with increasing the coating time increase the thickness and surface roughness. The results have indicated that the samples have good corrosion properties.

Keywords: Micro arc oxidation, Ti6Al4V, corrosion

¹ Sakarya University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Sakarya, Turkey. aayday@sakarya.edu.tr

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Titanyum (Ti) ve alaşımları üstün mekanik özellikleri ile askeri ve sivil havacılık, otomotiv alanında ve medikal uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek korozyon direnci ve düşük yoğunluğa sebep olması sebebi ile en çok tercih edilen malzemeler sınıfına girmektedir [1-3]. Titanyum ve alaşımlarını son yıllarda daha çok biyomedikal uygulamalarda tercih edildiğini görmekteyiz [2,4]. Sebebi ise malzeme yüzeyinde oda sıcaklığında bile yüzeyinde kendiliğinden oluşan inerte titanyum dioksit tabakasıdır [3-6]. Yüzeyde oluşan bu kaplama tabakasının morfolojisi, kompozisyonu bu alaşımlarının biyo uyumluluk özelliğini doğrudan etkilemektedir [2,3]. Sol jel, plazma sprey, kimyasal buhar biriktirme yöntemleri bu alaşımlar üzerinde titanyum dioksit tabakasını oluşturmak için tercih edilen yöntemler arasında sayılabilir. Mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemi ise düşük maliyeti, yüksek yapışma mukavemeti ve en önemlisi çevre dostu olması sebebi ile diğer yöntemlerini yerini almaya başlamıştır [1,3]. Bu çalışmada farklı sürelerde mikro ark oksidasyon yöntemi ile kaplanmış Ti6Al4V alaşımlarının yüzey özellikleri incelenmiştir. Mikro ark oksidasyon işlemi ile kaplanmış numunelerin yüzey özellikleri tarama elektron mikroskopu ve EDS analizleri ile incelenmiş, yüzey pürüzlülüğü, tabaka kalınlığı ölçümleri ve korozyon testi gerçekleştirilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL STUDIES)

2.1 Altlık Malzemelerin Hazırlanması (Preparation of Substrate Materials)

Bu çalışmada Ti6Al4V alaşımı kullanılmıştır. Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi (wt%) 6.3 %Al, 4.2 %V, 0.15 %O, 0.11 %Fe, 0.03 %C, 0.02 %N, 0.001 %H ve kalan Ti olarak belirlenmiştir. Numuneler 6 mm çapında 70 mm ölçü boyu uzunluğunda kesilerek hazırlanmıştır. Yüzeyleri SiC zımpara ile zımparalandıktan sonra ultrasonik banyoda etil alkol ile yıkanarak hazır hale getirilmiştir.

2.2 Mikro Ark Oksidasyon (Micro Arc Oxidation-MAO)

Mikro ark işlemi için 10 kW kapasiteli güç kaynağına sahip cihaz kullanılmıştır. Hazırlanan altlık numuneler Na_2SiO_3 - $(\text{NaPO}_3)_6$ çözeltisi ile sırası ile 3-5-10 dakika sürelerinde DC akım ile kaplanmıştır. Elektrolitik çözelti bileşimi sabit

olup $10\text{g/lit Na}_2\text{SiO}_3$ ve $6\text{g/lit } (\text{NaPO}_3)_6$ 10 litrelik bir tank içinde hazırlanmıştır. Kaplama süresince çözelti sıcaklığı bir soğutma kabini yardımı ile 35°C 'de sabit tutulmuştur. Her numune için yeni çözelti hazırlanıp kaplama işlemi yapılmıştır. Mikro ark oksidasyon işlemi parametreleri Tablo 1'de verilmiştir.

Hazırlanan kaplamaların yüzey pürüzlülükleri Mahr, Perthometer M1 cihazı ile ölçülmüştür. Ölçümler her numuneden 3 değer alınarak ortalama değerleri belirlenmiştir. Numunelerden farklı bölgelerden üçer ölçüm alınıp ortalama değerleri verilmiştir. Kaplama yüzey görüntüsü ve elementel analizleri ile kaplama kalınlıkları SEM (Joel, JSM 6060-LU), EDS analizleri ile incelenmiştir. Kaplama öncesi ve sonrası numunelerin yüzey pürüzlülükleri (Ra) Mahr, Perthometer M1 cihazı ile ölçülmüştür.

Tablo 1. MAO parametreleri (MAO parameters)

Numune Kodları	Elektrolitik Çözelti	Çözelti PH	Süre (dk)	Final Voltaj (V)
Ti-3	Na_2SiO_3 - $(\text{NaPO}_3)_6$	11.5	3	387
Ti-5	Na_2SiO_3 - $(\text{NaPO}_3)_6$	11.5	5	392
Ti-10	Na_2SiO_3 - $(\text{NaPO}_3)_6$	11.5	10	397

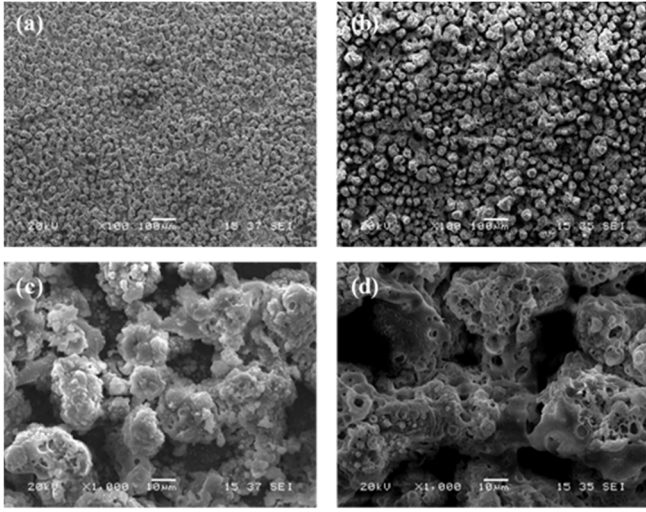
2.3 Korozyon Testi (Corrosion Test)

MAO ile kaplanan numuneler % 2 g/l lik NaOH çözeltisi içinde daldırmak suretiyle ağırlık kayıpları ölçülmüştür. Çözelti sıcaklığı 28°C 'de sabit tutulup her gün çözelti değişim yapılmıştır.

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSIONS)

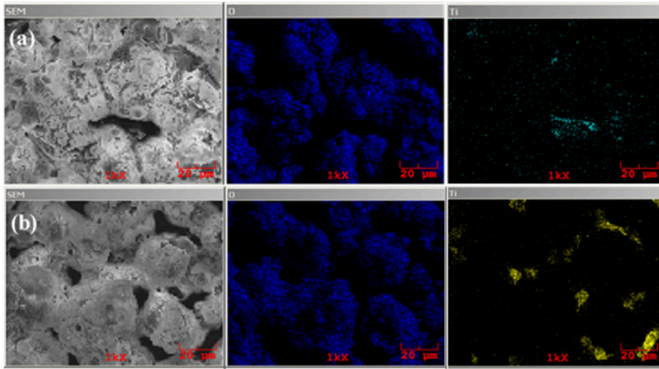
3.1 Yüzey Karakterizasyonu (Surface Characterization)

Şekil 1'de mikro ark oksidasyon ile minimum süre (3dk.) ve maksimum süre (10dk.) ile kaplanan numunelerin, sırası ile Şekil 1(a,c)'de Ti-3 ve Şekil 1(b,d)'de Ti-10 kodlu numunelerin yüksek ve düşük büyütmelelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilden, numune yüzeylerinin poroziteli morfolojide olduğu ve artan süre ile beraber yüzeyin pürüzlülüğünün ve por çaplarının arttığı görülmektedir. Medikal uygulamalarda poroziteli yüzeyler implant ve doku arasında bağlanma kabiliyetini arttırması sebebi ile daha çok tercih edilmektedir [6,7].



Şekil.1 (a) Ti-3 kodlu numunenin düşük büyütmedeki SEM görüntüsü (b) Ti-10 kodlu numunenin düşük büyütmedeki SEM görüntüsü (c) Ti-3 kodlu numunenin yüksek büyütmedeki SEM görüntüsü (d) Ti-10 kodlu numunenin yüksek büyütmedeki SEM görüntüsü

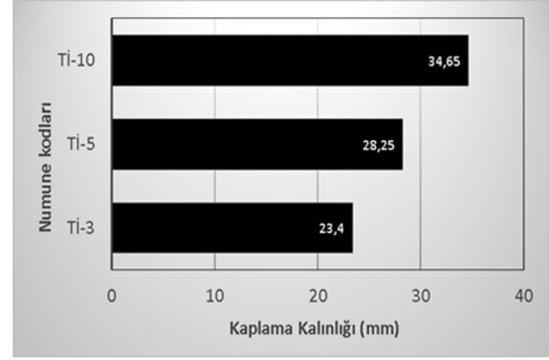
Şekil 2(a) ve Şekil 2 (b)'de minimum süre ile kaplanmış Ti-3 ve maksimum süre ile kaplanmış Ti-10 numunelerinin SEM görüntüsü ve EDS harita analizleri görülmektedir. Yapılan EDS harita analizleri sonuçlarına bakıldığında artan süreyle paralel yüzeyde titanyum ve oksijen elementlerinin dağılımında artış görülmüştür. Bu durum kaplama yüzeyinde TiO₂ tabakasının oluşma ihtimalini kuvvetlendirmiştir.



Şekil 2. (a) Ti-3 kodlu numunenin SEM görüntüsü ve EDS harita analizi (b) Ti-10 kodlu numunenin SEM görüntüsü ve EDS harita analizi

Farklı kaplama sürelerinde uygulanan MAO numunelerin oksit tabaka kalınlıkları Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3'den görüldüğü gibi, artan kaplama süresine bağlı olarak Ti-3 nolu numunenin kaplama tabakası kalınlığı 23,4 µm, Ti- 5 nolu numune için 28,25 µm, Ti-10 nolu numune için ise 34,65 mm değerine ulaşmaktadır. Yapılan çalışmalarda kaplanan oksit tabakasının

kimyasal bileşimi ve pürüzlülük değeri implant ve kemik arasındaki etkileşimde önemli bir rol aldığı gösterilmiştir [6,8].



Şekil 3. Üretilen numunelerin kaplama kalınlıkları

Ancak kaplama tabakası kalınlığının implant ve kemik etkileşiminde çok önemli bir yeri olmadığı düşünülmektedir. Fakat artan süre ile daha kalın kaplama tabakası elde edilse de amaç kalınlığı arttırmaktan çok daha yoğun ve sürekli bir tabaka üretimi sağlamaktır. Şekil 1'de gösterildiği üzere Ti-10 nolu numune yüzeyinin daha pürüzlü bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Tablo 2'de MAO işlemi ile kaplanmış Ti6Al4V altlık malzemelerin sırasıyla yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerleri verilmektedir. Parlatılmış Ti6Al4V altlık malzemesine ait yüzey pürüzlülüğü değeri 2.86 µm, artan süre ile yüzey pürüzlülüğü değeri 3.53 µm, 3.75 µm ve 3.98 µm olarak ölçülmüştür. MAO işlem süresinin artması ile yüzey pürüzlülük değerlerinde artış görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğündeki bu artış implant malzemelerin uyumluluğu açısından istenen bir durumdur [6]. Kaplama süresinin artışı ile yüzey pürüzlülüğündeki artış, kaplama süresinin artmasıyla deşarj kanallarının çapının lineer artmasına bağlanabilir.

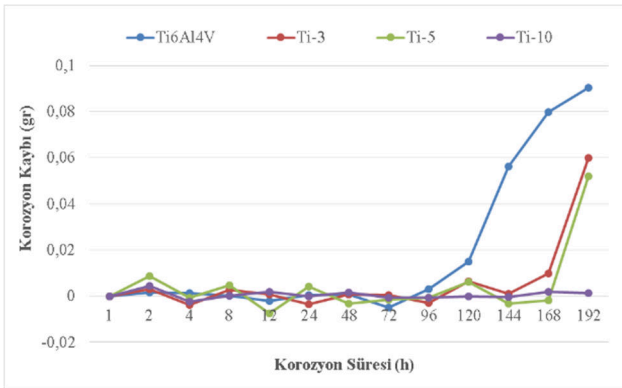
Tablo2. MAO Öncesi Ve Sonrası Numunelerin Yüzey Pürüzlülüğü

Numune Kodları	Yüzey Pürüzlülüğü (µm)	Tabaka kalınlığı (µm)
Ti6Al4V	2,86	-
Ti-3	3,53	23,4±5
Ti-5	3,75	28,25±5
Ti-10	3,98	34,65±5

3.2 Kaplamaların Korozyon Davranışı (Corrosion behaviors of the coatings)

Kaplama öncesi ve sonrası hazırlanan numuneler % 2g/l'lik NaOH çözeltisi içine daldırılarak ağırlık kayıpları ölçülerek korozyon dayanımları

belirlenmiştir. Şekil 4’de kaplanmamış Ti6Al4V ve kaplanan numunelerin korozyon dayanım grafiği verilmiştir. Alınan ölçümler neticesinde kaplanmamış numunede 96 saat sonrasında ağırlık kaybında artış başlamışken, 168 saat süresine kadar kaplanan numunelerin ağırlık kayıplarında fazla değişim meydana gelmemiştir. Miligram seviyelerinde azalma ve artışlar görülmüştür. Kaplanan numunelerde ve Ti6Al4V numunesinde korozyon başlangıcına kadar oksit film oluşmuş olma ihtimali ile zaman zaman ağırlıklarında artış görülmüştür. 168 saat sonunda Ti-3 ve Ti-5 numunelerinde dökülmeler meydana gelmiştir. Kaplama tabakası kalınlığı en yüksek olan Ti-10 nolu numunede aynı süreler içinde dökülme meydana gelmemiştir. Artan kaplama süresiyle korozyon direncinde artış görülmüştür. Çünkü artan süre ile kaplama yoğunluğu artmış olduğundan korozyon çözeltisinin Ti-10 nolu numunede altlığa ulaşması daha güç olmuştur.



Şekil 4. Ti6Al4V ve MAO ile kaplanan numunelerin korozyon dayanımı

Malzemelerin korozyona direnç göstermelerinin birçok nedeni vardır. Oluşan film tabakası kalınlık, mikroyapı morfolojisi. Ti-10 nolu numunede en kalın kaplama kalınlığına sahip olması sebebi ile en yüksek dayanımı göstermiştir. Sonuç itibari ile MAO ile kaplanan tüm numuneler altlık malzemeye göre daha korunmuştur. Kaplama sonrası oluşan seramik esaslı film koruyucu tabaka oluşturmuştur.

4. GENEL SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Farklı sürelerde MAO ile kaplanan Ti6Al4V alaşımı ile yapılan çalışmanın sonuçları aşağıda özetlenmiştir;

Mikro ark işlemi sonrasında yüzeyde poroz oksit bir tabaka elde edilmiştir. Kaplamanın büyüme mekanizmasında kaplama süresi önemlidir. Artan işlem süresinin oksit tabakasının kalınlığına,

ortalama yüzey pürüzlülüğüne önemli ölçüde etki etmektedir. Artan süre ile kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Maksimum tabaka kalınlığı Ti-10 numunesinde ortalama 34,65 µm ölçülmüştür. Kaplanan tüm numunelerin korozyon dayanımı kaplama öncesine göre artış göstermiştir. 192 saat süresince yapılan korozyon çalışması sonrasında en kalın ve yoğun kaplamaya sahip olan Ti-10 numunesi en yüksek dayanım göstermiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma; Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (Proje No: 2016-01-08-018)tarafındandesteklenmiştir. Deneysel çalışmalara katkıları için Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne ve Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (BAPK) teşekkürü bir borç bilirim.

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] Qingbiao Li Wenbin Yang, Cancan Liu, Daoai Wang, Jun Liang, Correlations between the growth mechanism and properties of micro-arc oxidation coatings on titanium alloy: Effects of electrolytes, *Surface & Coatings Technology* 316 (2017) 162–170.
- [2] Yi Wang, Huijun Yu, Chuanzhong Chen, Zhihuan Zhao , Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys, *Materials and Design* 85 (2015) 640–652.
- [3] Laís T. Duarte, Claudemiro Bolfarini, Sonia R. Biaggio, Romeu C. Rocha-Filho, Pedro A.P. Nascente , Growth of aluminum-free porous oxide layers on titanium and its alloys Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb by micro-arc oxidation, *Materials Science and Engineering C* 41 (2014) 343–348.
- [4] M. Shokouhfar, S.R. Allahkaram, Effect of incorporation of nanoparticles with different composition on wear and corrosion behavior of ceramic coatings developed on pure titanium by micro arc oxidation, *Surface & Coatings Technology* 309 (2017) 767–778.

- [5] Jun-Hua Wang Jin Wang, Yan Lu, Mao-Hua Du, Fu-Zhu Han, Effects of single pulse energy on the properties of ceramic coating prepared by micro-arc oxidation on Ti alloy, *Applied Surface Science* 324 (2015) 405–413.
- [6] Joanna Karbowniczek, Faiz Muhaffel, Grzegorz Cempura, Huseyin Cimenoglu, Aleksandra Czyrska Filemonowicz, Influence of electrolyte composition on microstructure, adhesion and bioactivity of micro-arc oxidation coatings produced on biomedical Ti6Al7Nb alloy, *Surface & Coatings Technology* 321 (2017) 97–107.
- [7] Xue Han, Hongchen Liu, Dongsheng Wang, Shujun Li, Rui Yang, Xiaojie Tao, Xiaohong Jiang, In vitro Biological Effects of Ti2448 Alloy Modified by Micro-arc Oxidation and Alkali Heatment, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2011, 27(4), 317-324.
- [8] Shimin Liu, Baoe Li, Chunyong Liang, Hongshui Wang, Zhixia Qiao, Formation mechanism and adhesive strength of a hydroxyapatite/TiO₂ composite coating on a titanium surface prepared by micro-arc oxidation, *Applied Surface Science* 362 (2016) 109–114.