

BİYOMEDİKAL SEKTÖRÜNDE KULLANILAN TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİ İYİLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

İlhan ÇELİK^{1*}

¹Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü,
29100, Gümüşhane
ilhancelik@gumushane.edu.tr, ilh.celik@gmail.com

ÖZET

Titanyum ve alaşımları, havacılık endüstrisinde gaz türbin motor parçalarının imalatından ortopedik biyomedikal implantların imalatına kadar birçok farklı uygulamada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Saf titanyum, $\alpha + \beta$ alaşımı Ti-6Al-4V (Ti64) ve β alaşımı Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT) malzemeler, korozyon direnci yüksek olan malzemelerdir. Ancak, titanyum ve alaşımları aşınma direnci açısından arzu edilen özellikleri taşımamaktadır. Bu malzemelerin yüzeylerinde oluşan oksit tabakası, korozyon direnci açısından olumlu katkılar sağlarken; aşınma direncini azaltıcı bir rol oynamaktadır. Birçok bilim adamı, titanyum ve alaşımlarının zayıf tribolojik özelliklerini iyileştirmek için araştırmalar yapmışlardır. Bu çalışmada, literatürdeki araştırmalar incelenerek konuyla ilgilenenler için yararlı bir derleme çalışması ortaya konmaya çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Titanyum ve alaşımları, Aşınma, Yüzey işlemi, Triboloji, Sertlik

IMPROVEMENT METHODS of the TRIBOLOGICAL PROPERTIES of TITANIUM and ITS ALLOYS

ABSTRACT

Titanium and its alloys have long been used in many diverse applications ranging from aerospace gas turbine engine components to orthopedic biomedical implants. Titanium and its alloys such as the $\alpha + \beta$ alloy Ti-6Al-4V (Ti64) and the β alloy Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT) are well known for their corrosion resistance. However, they exhibit high wear rates. The formed oxide layer on the surfaces of these materials increases the corrosion resistances of the titanium and its alloys. But, this oxide layer causes a decrease in wear resistance. Many scientists researched the improving methods of the tribological properties of titanium and its alloys. In this study, the studies were analyzed in the literature and presented for researchers.

Keywords: Titanium and its alloys, Wear, Surface Treatment, Tribology, Hardness

*Sorumlu Yazar: ilh.celik@gmail.com, ilhancelik@gumushane.edu.tr

1. GİRİŞ

Titanyum, yer kabuğunda yaklaşık olarak %0.6 oranında bulunan değerli bir elementtir [1]. Gezegenimizin yanı sıra; meteorlarda, güneşte, taşlarda bulunabildiği gibi bitkilerde ve insan vücudunda da bulunabilir [2]. Alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra yeryüzünde en bol olan yapısal metaldir. Titanyumun en önemli mineral kaynağı, ilmenite (FeTiO_3) ve rutile (TiO_2)'dir. İlk kez, 1791'de rahip ve amatör maden bilimci olan Wilhelm Gregor tarafından bilinmeyen bir element olarak keşfedilmiştir. 1795 yılında ise Gregor'a benzer şekilde, Alman Kimyager Martin Heinrich Klaproth, titanyumu bilinmeyen bir elementin oksiti olarak tanımlamış ve Yunan mitolojisinde yeryüzünün güçlü oğulları olarak betimlenen Titanlar'a atfen, bu bilinmeyen elemente "Titanyum" ismini vermiştir [3].

Titanyum, 4.54gr/cm^3 yoğunluğu ile pek çok metale nazaran daha hafif bir metaldir. Alüminyum ile demir arasında bir yoğunluğa sahip olan titanyumun elastisite modülü, demirden düşük ve alüminyumdan yüksektir (Tablo1). Ayrıca, titanyumun ergime sıcaklığının yüksek oluşu, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilirliğini artırmaktadır [1].

Tablo 1. Alüminyum, demir ve titanyumun temel fiziksel özellikleri [4].

Özellikler	Alüminyum	Demir	Titanyum
Yoğunluk (g/cm^3)	2.7	7.87	4.54
Oda sıcaklığındaki kristal yapı	YMK	HMK	SPH
Ergime noktası ($^{\circ}\text{C}$)	660	1536	1668
Elastisite modülü (GPa)	72	197	115

Önceki uygulamalarda titanyumdan, daha çok yapısal mühendislik parçalarının imalatında yararlanılmıştır. Düşük yoğunluk, yüksek gerilme direnci ve yüksek ısılara dayanabilme gibi özelliklere sahip titanyum alaşımlarının geliştirilmesiyle, 1950'li yıllarda, havacılık sanayisinde kullanılan önemli bir malzeme konumuna gelmiştir [5]. Korozyon dirençlerinin mükemmel olması sayesinde özellikle kimya ve gıda endüstrilerinde de çokça kullanılır hale gelmişlerdir[6]. Ayrıca titanyum ve alaşımları; otomotiv sanayisi, güç üretimi, petrokimya endüstrisi, dental ve medikal uygulamaları da içine alan çok geniş bir kullanım alanına sahiptir [7, 8].

Titanyum ve alaşımları, çok iyi korozyon direncine ve biyouyumluluğa sahip olmalarına rağmen, aşınma dirençlerinin düşük olması nedeniyle biyomalzeme olarak kullanımları sınırlı kalmıştır [9].

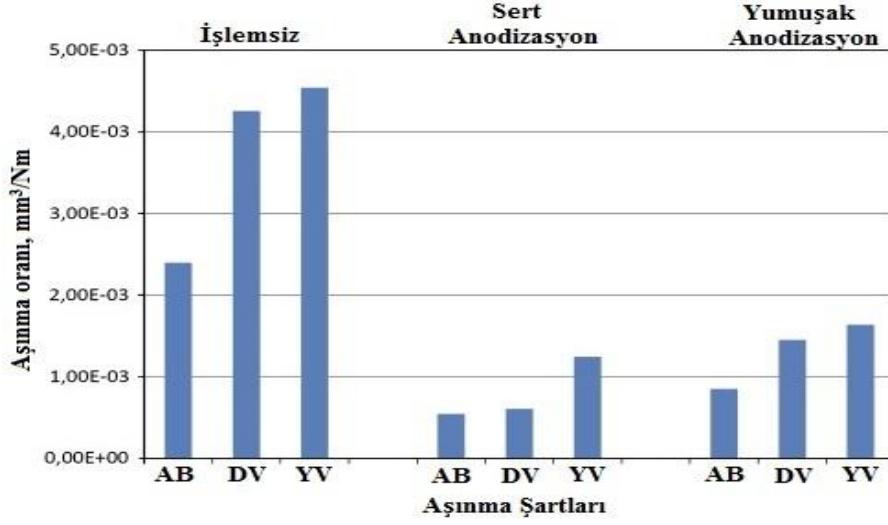
Oksijene karşı ilgisi yüksek olan titanyum, oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda bile, ortamdaki oksijenle etkileşime girmekte ve titanyumun yüzeyinde titanyum-oksit (TiO_2) oluşmaktadır. Titanyum, özellikle 500°C gibi yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça hızlı bir şekilde oksidasyona uğramaktadır [10-12]. Düşük sıcaklıklarda yüzeyde oluşan oksit tabakası, kararsız bir yapıya sahiptir. Bu oksit tabakası, titanyumun korozyona karşı dirençli olmasını sağlarken sürtünme ve temasın olduğu uygulamalarda aşınma direncinin zayıf olmasına neden olmaktadır. Nitekim titanyumun başka bir malzemeyle teması halinde, titanyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakası yüzeyden kolayca kopabilmektedir. Kopan oksit parçaları, temas eden yüzeyler arasında kalarak abrazif etki yapmakta ve daha fazla oksit tabakasının yüzeyden ayrılmasına neden olmaktadır. Oksit tabakasının kopmasıyla açığa çıkan taban malzeme, tekrar oksijenle etkileşime girerek yüzeyde oksit tabakası oluşturarak bu kısır döngünün devam etmesini sağlamaktadır. Oksidatif aşınma olarak adlandırılan bu durum, titanyumun zayıf aşınma direncinin temel sebebidir [1, 13, 14].

Mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemeler için önemli bir sorun teşkil eden aşınma hasarını tamamen ortadan kaldırmak mümkün değildir. Ancak mühendislik malzemelerinin aşınmaya maruz kalan yüzeylerinin uygun bir yüzey işlemiyle kaplanmasıyla aşınma hasarının etkisi azaltılabilmektedir. Termokimyasal işlemler, iyon aşılama, elektrokimyasal kaplama ve akımsız kaplama gibi yüzey işlemleri yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Titanyum ve alaşımlarının aşınmaya karşı direncini artırmak amacıyla da çok sayıda kaplama yöntemi ve yüzey işlemleri uygulanmıştır [15-19].

2. TİTANYUMUN YÜZEY MODİFİKASYONU

Yukarıda da belirtildiği gibi titanyum ve alaşımlarının zayıf tribolojik özelliklerini iyileştirmek amacıyla çoğunlukla yüzey işlemleri uygulanmaktadır. Literatürdeki bazı araştırma sonuçları aşağıda verilmiştir:

Yetim [20], saf titanyum numunelerin yüzeyinde anodizasyon yöntemiyle titanyum oksit film oluşturmuş ve bu filmlerin aşınma davranışına olan etkisini atmosfer basıncında (AB), düşük vakum (DV) ve yüksek vakum (YV) şartlarında incelemiştir. İki farklı anodizasyon işleminin (Sert ve yumuşak) sonucunda sürtünme katsayısında azalma meydana geldiğini, ayrıca aşınma direncinde de önemli derecede artış sağlandığını tespit etmiştir (Şekil 1).

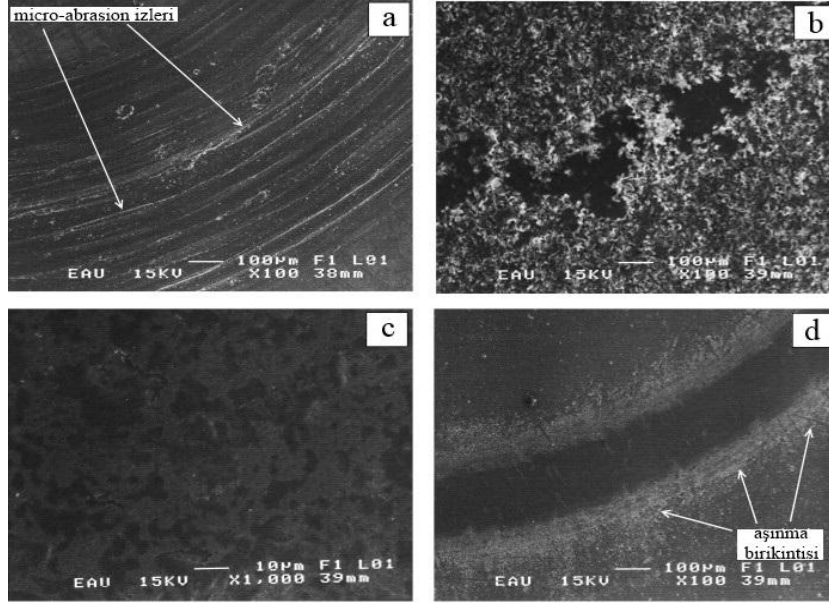


Şekil 1. Anodizasyonda, aşınma davranışı ve vakum şartları arasındaki ilişki [20].

Yıldız ve arkadaşları [21], Ti-6Al-4V alaşımını plazma nitrülemişler ve ayrıca yüzeye PVD yöntemiyle (CFUBMF) TiAlN ve plazma sprej yöntemiyle de Al₂O₃ kaplamışlardır. Bu üç farklı yüzey işlemi sonrasında alaşımın yüzeyinde δ-TiN, TiAlN ve γ-Al₂O₃ fazlarının oluştuğunu tespit etmişlerdir. Aşınma deneylerini Ringer solüsyonu içerisinde ve 2N yük altında yapmışlardır. Bütün yüzey işlemleri sonrasında alaşımın aşınma direncinde artış sağlanmıştır. En düşük sürtünme katsayısı Al₂O₃ kaplanmış numunelerde elde edilirken en yüksek sürtünme katsayısı ise plazma nitrülenmiş numunelerde tespit edilmiştir. En dar aşınma izi ve en iyi aşınma direnci Al₂O₃ kaplanmış numunelerde elde edilmiştir (Şekil 2).

Wu ve arkadaşları [18], saf titanyum numunelere 6µm kalınlığında anti bakteriyel özelliğe sahip Ti-Cu-N kaplamışlardır. Adezyonu yüksek olarak elde edilen kaplama işleminin ardından yüzeyde sert TiN, Ti₂N ve TiN_{0,3} fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca sertlik değeri ve aşınma direncinde de artış sağlanmıştır.

Fu ve arkadaşları [22], tek aşamalı tabii sentez yöntemiyle Ti-6Al-4V alaşımının yüzeyinde TiN/Al kompozit kaplamalar elde etmişlerdir. Kaplamaların mikro-sertlik ölçüm değerleri taban malzemeden daha yüksek değerlerde çıkmıştır. Bununla birlikte aşınma direncinde de önemli bir iyileşme sağlanmıştır. Lazer nitrüleme yönteminden faydalanılan bu çalışmada, lazer ışın demetinin çıkış gücünün artmasıyla doğrusal olarak aşınma direncinde de artış meydana gelmiştir. Aşınma deneyleri boyunca etkili olan ana aşınma mekanizması ise adeziv aşınma olarak tespit edilmiştir.

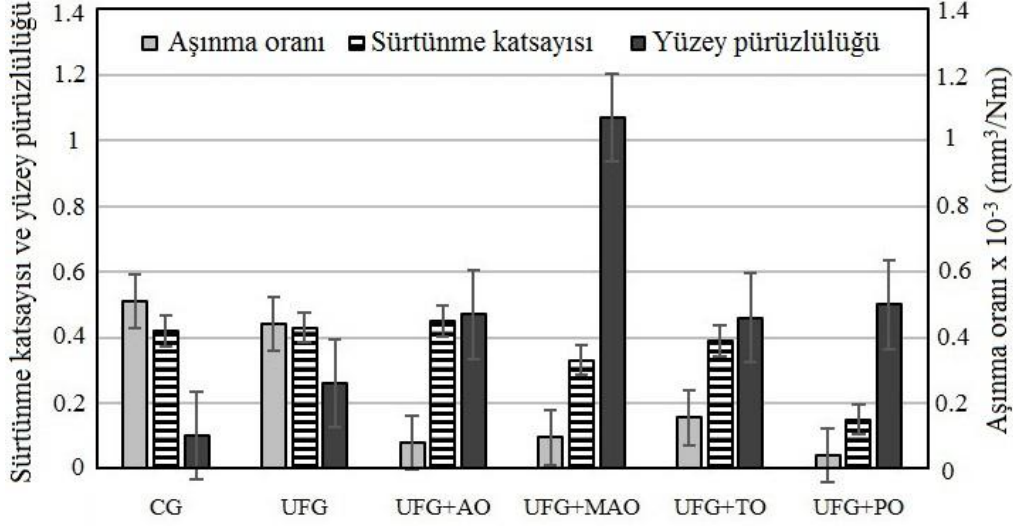


Şekil 2. Ti-6Al-4V alaışımının aşınma izlerinin SEM görüntüsü: (a) işlemsiz, (b) plazma nitrülenmiş, (c) Al₂O₃ kaplanmış ve (d) TiAlN kaplanmış [21].

Çelik ve arkadaşları [23], çok ince taneli saf titanyum numunelere anodizasyon, plazma oksidasyon, termal oksidasyon ve mikro-ark oksidasyon (MAO) işlemleri uygulamışlardır. Oksidasyon işlemleri sonrasında titanyumun yüzeyinde anataz ve rutil fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Bu dört yüzey işlemi arasında aşınma direnci açısından en iyi sonuç plazma oksidasyona tabi tutulmuş numunelerde elde edilirken, en yüksek aşınma oranı ise termal oksitlenmiş numunelerde görülmüştür (Şekil 3).

Alsaran ve Albayrak [24], farklı sıcaklık ve süre parametrelerinde saf titanyum numuneleri, önce plazma nitrüleme akabinde de anodizasyon işlemi uygulayarak dubleks yüzey işlemine tabi tuttıkları çalışmada; son işlem olarak yaptıkları anodizasyon sonucunda yüzeyde dairesel tüp şeklinde gözenekli bir yapı elde etmişlerdir. Dubleks yüzey işlemi sonucunda yüzeyde rutil fazından müteşekkil olan bir oksit tabakası oluştuğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca saf titanyumun aşınma oranında ve sürtünme katsayısında azalma olduğunu tespit etmişlerdir.

Başka bir çalışmada da Ti-6Al-4V alaşımı, MAO/DLC dubleks yüzey işlemine tabi tutulmuştur. Ön işlem olarak yapılan MAO ile yüzeyde oluşan TiO₂'nin, DLC kaplamanın sertliğini, taban malzemeye olan adezyonunu ve yük taşıma kapasitesini artırdığı rapor edilmiştir. Ayrıca dubleks işlem sonrasında Ti-6Al-4V alaışımının tribolojik davranışlarında iyileşme tespit edilmiştir [25].



Şekil 3. Kaba taneli (CG), ince taneli (UFG) ve yüzey işlemi uygulanmış ince taneli titanyum numunelerin yüzey pürüzlülüğü, sürtünme katsayısı ve aşınma oranı arasındaki ilişki [23].

Titanyumun aşınma direncini artırmak amacıyla kaplama dışında yapılan çalışmalar da mevcuttur. Örneğin Ganesh ve arkadaşları [26], Ti-6Al-4V ve Ti-6Al-7Nb alaşımlarına shot-peening işlemini uyguladıkları çalışmada, aşınma direncinde iyileşme sağlamışlardır. Shot-peening işlemi sonrasında Ti-6Al-4V alaşımının yüzey sertliğinde yaklaşık %32 oranında, Ti-6Al-7Nb alaşımının yüzey sertliğinde ise yaklaşık %10 oranında artış sağlandığı rapor edilmiştir.

Çelik ve Karakan [27], saf titanyumun yapısal ve tribolojik özelliklerini inceledikleri bir çalışmada, titanyum taban malzemeleri önce akımsız Ni-B kaplamışlar, daha sonra da bu kaplamaların üzerine farklı sıcaklıklarda plazma nitrürleme işlemi uygulamışlardır. Dupleks yüzey işlemleri sonrasında malzeme yüzeyinde Ni₃B, Ti₃B₄, Ti₂Ni ve δ-TiN fazlarının oluştuğu ve saf titanyumun tribolojik özelliklerinde iyileşme sağlandığı bildirilmiştir.

Sol-jel kaplama yöntemi kullanılarak yapılan bir çalışmada, ticari saflıktaki titanyumun yüzeyinde TiO₂ filmler oluşturulmuştur. Daha sonra, kaplanmış numuneler 500, 700 ve 900°C sıcaklıklarında 2 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Kaplanmış yüzeylerde anataz ve rutil fazlarının oluştuğu ve kalsinasyon sıcaklığının artışıyla doğru orantılı bir şekilde yapıdaki rutil faz yoğunluğunun da arttığı bildirilmiştir. Rutil fazın aşınma deneyleri boyunca kendine yağlayıcılık özelliği sergilediği ve en küçük aşınma izinin 900°C'deki kalsinasyon işleminin ardından elde edildiği rapor edilmiştir [28].

Palanivelu ve Kumar'ın yaptıkları çalışmada [29], implant malzemesi olarak kullanılan ticari safliktaki titanyum numunelere önce plazma sprey yöntemiyle Al_2O_3 -13wt% TiO_2 kaplanmış, kaplanan yüzeyin üzerine sol-jel yöntemiyle hidroksiapatit kaplayarak dubleks yüzey işlemi (AT13/HAP) uygulamışlardır. AT13/HAP sonrasında taban malzemenin sertliğinin yaklaşık 3.714 kat arttığı ve ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri ise 8-10 μ m olduğu rapor edilmiştir. Dubleks işlem sonrasında aşınma oranında azalma tespit edilmiş ve bu gözlemlere dayanılarak AT13/HAP kaplanmış saf titanyumun endodontik implant uygulamalarında kullanılabileceği araştırmacılar tarafından önerilmiştir.

Yukarıdaki literatür özetlerinden de anlaşılacağı üzere, yapılan yüzey işlemleri sonucunda saf titanyumun yüzey özelliklerinde önemli iyileşmeler sağlanmıştır. Modifiye edilen yüzeylerin hem sertlik değerlerinde hem de aşınma dirençlerinde artış meydana gelmiştir. Uygulanan farklı yüzey işlemleri, titanyumun yüzeyinde farklı yapıya sahip morfolojilerin oluşmasını sağlamıştır. Kimileri, sahip oldukları gözenekli yapıları nedeniyle yüzeyin pürüzlülük değerlerini artırırken; kimileri ise daha pürüzsüz yüzeylerin oluşmasına zemin hazırlamıştır. Plazma nitürleme gibi işlemler neticesinde yüzeyde sert bir tabakanın yanı sıra, iç bölgelere doğru nüfuz eden difüzyon tabakası da oluşmaktadır. Difüzyon tabakası, sertlik ve aşınma direncini destekleyen önemli bir rol oynarken, yorulma dayanımında azalmalara neden olmaktadır. Bu bağlamda, kullanım koşulları göz önünde bulundurularak en uygun yüzey işlemini uygulamak gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

3. SONUÇLAR

Titanyum ve alaşımları, sahip oldukları biyouyumluluk ve üstün özellikler nedeniyle biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılan mühendislik malzemeleridir. Ancak tribolojik özelliklerinin kötü olması, sürtünme ve temasın olduğu uygulamalarda kullanımlarını kısıtlamaktadır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için araştırmacılar, titanyum ve alaşımlarına yüzey modifikasyon yöntemleri uygulamışlar ve başarılı sonuçlar almışlardır. Bununla birlikte metalik biyomalzemeler her ne kadar biyouyumlu olurlarsa olsunlar iyon salınımı problemi söz konusudur [30]. Uygulanan yüzey işlemlerinin temelinde, zayıf tribolojik özellikleri iyileştirme düşüncesi yatsa da özellikle Ti-6Al-4V alaşımının ihtiva ettiği Al ve V elementlerinin zararlı etkilerini de [31] en aza indirmek, yapılan çalışmaların amaçları arasındadır.

KAYNAKLAR

- [1] Çelik İ., Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (2014)
- [2] Kaynar M. A., , Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1991)
- [3] Lütjering G., Williams J. C., **Titanium İkinci Baskı**, ss., Newyork, Springer Press. 449, (2007)
- [4] Smith W. F., Mühendislik Alaşımlarının Yapı ve Özellikleri, **İkinci Baskı**, Ankara, Nobel Yayın Dağıtım, (2001)
- [5] Uzun İ. H., Bayındır F., **Atatürk Ünivesitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi**, 20 (2), 213-220, (2010)
- [6] Kul O., Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, (2009)
- [7] Sibum H., **Advanced Engineering Materials**, 5 (6), 393-398, (2003)
- [8] Rack H. J., Qazi J. I., **Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems**, 26 (8), 1269-1277, (2006)
- [9] Oliviera V., Chaves R. R., Bertazzoli R., Caram R., **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 15 (4), 326-333, (1998)
- [10] Hirose A., Ueda T., Kobayashi K. F., **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, 160 (1), 143-153. (1993).
- [11] Gottlicher M., Rohnke M., Helth A., Leichtweiss T., Gemming T., Gebert A., Eckert J., Janek J., **Acta Biomaterialia**, 9 (11), 9201-9210, (2013)
- [12] Umetsu N., Sado S., Ueda K., Tajima K., Narushima T., **Materials Transactions**, 54 (8), 1302-1307, (2013)
- [13] Budinski K. G., **Wear**, 151 (2), 203-217., (1991)
- [14] Purcek G., Saray O., Kul O., Karaman I., Yapici G. G., Haouaoui M., Maier H. J., **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, 517 (1-2), 97-104, (2009)
- [15] Vijayaraghavan T. V., Bensalem A., **Journal of Materials Science Letters**, 13 (24), 1782-1785, (1994)
- [16] Fu Y. Q., Yan B. B., Loh N. L., Sun C. Q., Hing P., **Journal of Materials Science**, 34 (10), 2269-2283, (1999)
- [17] Ananth M. P., Ramesh R., **Tribology Transactions**, 58 (1), 169-176., (2015)
- [18] Wu H. B., Zhang X. Y., He X. J., Li M., Huang X. B., Hang R. Q., Tang B., **Applied Surface Science**, 317, 614-621, (2014)
- [19] Wang Q., Zhang P. Z., Wei D. B., Chen X. H., Wang R. N., Wang H. Y., Feng K. T., **Materials & Design**, 52, 265-273, (2013)
- [20] Yetim A. F., **Surface & Coatings Technology**, 205 (6), 1757-1763, (2010)
- [21] Yildiz F., Yetim A. F., Alsaran A., Efeoglu I., **Wear**, 267 (5-8), 695-701, (2009)
- [22] Fu Y., Zhang X. C., Sui J. F., Tu S. T., Xuan F. Z., Wang Z. D., **Optics and Laser Technology**, 67, 78-85, (2015)
- [23] Celik I., Alsaran A., Purcek G., **Surface & Coatings Technology**, 258, 842-848, (2014)
- [24] Alsaran A., Albayrak C., **Surface Engineering**, 27 (3), 205-210, (2011)
- [25] Arslan E., Totik Y., Demirci E. E., Efeoglu I., **Surface & Coatings Technology**, 214, 1-7, (2013)

- [26] Ganesh B. K. C., Sha W., Ramanaiah N., Krishnaiah A., *Materials & Design*, 56, 480-486, (2014)
- [27] Çelik İ., Karakan M., *Kovove Materialy-Metallic Materials*, (in Press), (2015)
- [28] Comakli O., Yetim T., Celik A., *Surface & Coatings Technology*, 246, 34-39, (2014)
- [29] Palanivelu R., Kumar A. R., *Applied Surface Science*, 315, 372-379, (2014).
- [30] Çelik İ., *Suleyman Demirel University Journal of Engineering Sciences and Design*, 2 (3), 167-169, (2014)
- [31] Hallab N. J., Vermes C., Messina C., Roebuck K. A., Glant T. T., Jacobs J. J., *Journal of Biomedical Materials Research*, 60 (3), 420-433, (2002)