



## Anodizasyon ve Elektriksel Boşalma Plazma Oksidasyon Yüze İşlemlerinin Ti6Al4V Alaşımının Aşınma Direncine Etkisi

### The Effect of Anodization and Glow Discharge Plasma Oxidation Surface Treatments on the Wear Resistance of Ti6Al4V Alloy

Özgü Bayrak<sup>1</sup>, Hojjat Ghahramanzadeh Asl<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 24100 Erzincan, TÜRKİYE

<sup>2</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 61080 Trabzon, TÜRKİYE

Başvuru/Received: 23/04/2019

Kabul / Accepted: 09/10/2019

Çevrimiçi Basım / Published Online: 31/12/2019

Son Versiyon/Final Version: 31/01/2020

#### Öz

Günümüzde titanyum ve alaşımları yüksek biyouyumluluk ve düşük elastisite modülüne sahip olmaları nedeniyle çeşitli implantların üretiminde kullanılmaktadır. Titanyum ve alaşımlarının dezavantajlarından biri, yüksek sürtünme katsayısı ve düşük aşınma dayanımına sahip olmalarıdır. Bu dezavantajı gidermek için titanyum ve alaşımlarının yüzeylerine bir takım işlemler uygulanarak başta aşınma direnci olmak üzere yüzey özelliklerinin iyileşmesi sağlanabilmektedir. Bu çalışmada, yük taşıyan implant üretiminde kullanılan Ti6Al4V (Grade 5) taban malzemesi plazma oksitleme ve anodik oksitleme (anodizasyon) işlemlerine tabi tutulmuştur. İki farklı oksitleme işleminden elde edilen yüzeyler sertlik, yüzey pürüzlülüğü, ıslanabilirlik ve aşınma direnci açısından işlemsiz malzeme ile karşılaştırılmıştır. Bu testlerin gerçekleştirilmesi için XRD, SEM, AFM, Mikro sertlik cihazı, Temas açısı ölçüm cihazı ve Doğrusal aşınma cihazı kullanılmıştır. Çalışma sonucunda sertlik değeri işlemsiz malzemeye göre plazma oksitleme için %116 ve anodik oksitleme için %36 artış göstermiştir. Yüzey pürüzlülüğü incelendiğinde, plazma oksitleme işleminin yüzey pürüzlülüğünde %11 artış ve anodik oksitleme işleminin %33 düşüşe sebep olduğu görülmüştür. Temas açısı değerleri işlemsiz malzeme için 48,31° iken plazma oksitleme işlemi sonrası 73,34° ve anodik oksitleme işlemi sonrası 85,36° olmuştur. Ayrıca her iki oksitleme işlemi sonrası işlemsiz malzemeye nazaran tribolojik özelliklerin iyileştiği gözlemlenmiştir.

#### Anahtar Kelimeler

“Ti6Al4V, Anodizasyon, Plazma oksidasyon, Aşınma, Sertlik”

#### Abstract

Nowadays, titanium and its alloys are used in the production of various implants due to their high biocompatibility and low modulus of elasticity. One of the disadvantages of titanium and its alloys is their high friction coefficient and low wear resistance. In order to overcome this disadvantage, a number of processes can be applied to the surfaces of titanium and its alloys to improve surface properties, especially wear resistance. In this study, Ti6Al4V (Grade 5) base material used in the load bearing implant production was subjected to plasma oxidation and anodic oxidation (anodization) processes. The surfaces obtained from two different oxidation processes were compared with the untreated material in terms of hardness, surface roughness, wettability and wear resistance. XRD, SEM, AFM, Micro hardness tester, Contact angle measurement device and Reciprocating sliding wear device were used for the realization of these tests. As a result of the study, the hardness value showed an increase of 116% for plasma oxidation and 36% for anodic oxidation according to the untreated material. When the surface roughness was examined, it was seen that the plasma oxidation process caused an 11% increase and anodic oxidation process caused a 33% decrease in surface roughness. The contact angle values were 48,31° for the untreated material, it was reached 73,34° after the plasma oxidation and 85,36° after the anodic oxidation process. In addition, it was observed that tribological properties were improved after both oxidation processes in comparison to untreated materials.

#### Key Words

“Ti6Al4V, Anodization, Plasma oxidation, Wear, Hardness”

## 1. Giriş

Titanyum ve alaşımları, son 60 yıldır hafiflik ve yüksek mekanik özelliklerin tercih edildiği uçak sanayiinde, diğer yolcu taşıtlarının inşasında, çeşitli makine parçaları ve cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Titanyum ve başta Ti6Al4V (Grade 5) olmak üzere titanyum alaşımları ayrıca tıbbî alanda, farklı implant türlerinin (Kalça, diz, omuz, diş protezleri, sabitleme vidaları, plakalar vb.) imalatında da kullanılmaktadır (Januszewicz & Siniarski, 2006; Runa, Mathew, & Rocha, 2013). Ortopedik implantların üretiminde kullanılan titanyum alaşımları mekanik ve kimyasal bozulmalar ile karşı karşıyadır. Çok iyi biyouyumluluk ve düşük elastisite modülüne (E) sahip olmalarına ve korozyon dirençleri yüksek olmasına karşın bu alaşımlar insan vücudundaki sıvılar ile temas ettiklerinde korozyon hasarına uğrayabilmektedirler (Runa et al., 2013). Titanyum ve alaşımları yüksek sürtünme katsayısı ve düşük aşınma dayanımı gibi zayıf tribolojik özellikler göstermektedir (Dong & Bell, 2000). Titanyum ve alaşımları, korozyon ve biyouyumluluk özelliklerini yüzeylerinde bulunan birkaç nanometre kalınlığındaki pasif oksit tabakasına borçludur. Normalde bozunduğu zaman kendisini yenileyebilen bu tabakada bozunmanın sürekli olduğu durumlarda ve/veya ortamın yenilemeye imkân sağlamayacak kimyasallar içermesi durumunda korozyon hasarı oluşabilmektedir. Bu hasar ise, implantın çatlamaya başlamasına veya erken kırılmasına ve ayrıca ömrünü önemli ölçüde kısaltabilen ciddi inflamatuvar reaksiyonlara, osteolize veya alerjilere neden olabilir (Runa et al., 2013).

Biyomedikal alanda ilk olarak saf titanyum kullanılmış, sonrasında ise Hegzagonal kafes yapısına sahip alfa ve Yüzey Merkezli Kübik (YMK) kafes yapısına sahip beta fazlarından oluşan ikili faz yapısındaki Ti6Al4V alaşımının kullanımına başlanmıştır. Ancak bu alaşım kimyasal olarak soy kabul edilmesine karşın, vücut ortamıyla uzun süreli temasında merkezi sinir sistemi tahribatı ve kanser gibi birtakım problemlere neden olabileceğine dair şüpheler belirtilmiştir (Zieliński et al., 2010). Ayrıca, alaşım yapısında bulunan elementlerin belli bir oranın üzerinde vücuda salınmasının kemik iyileşmesini de yavaşlattığı tespit edilmiştir (Balazic, Kopac, Jackson, & Ahmed, 2007; Kuroda, Niinomi, Morinaga, Kato, & Yashiro, 1998; Y. Li, Wong, Xiong, Hodgson, & Wen, 2010). Titanyum, oksijene karşı olan ilgisi yüksek bir elementtir ve havayla temas ettiğinde mikro saniyeler içerisinde bir oksit yüzey filmi oluşturur. Bu film oldukça ince olsa da yüzeye çok iyi tutunmaktadır. Titanyumun yüzeyindeki oksit film kimyasal olarak soy bir karakterde olup, metale üstün korozyon ve biyouyumluluk özelliği verir. Bu nedenle oluşan oksit yapısı “pasif film” ve titanyum da “pasifleşen metal” olarak anılır (Park & Lakes, 2007). Titanyum üzerinde var olduğu bilinen söz konusu oksit filminin bir takım yüzey mühendisliği teknikleri ile iyileştirilmesi veya yeni yüzey yapıları elde edilmesi sureti ile söz konusu alaşım elementlerinin vücut ortamına salınmasının önüne geçilmesi teorik olarak mümkündür (Lu et al., 2018).

Bütün metalik malzemelere olduğu gibi titanyum ve alaşımlarına da bir takım yüzey işlemleri ve/veya kaplamaları yapılarak başta aşınma direnci olmak üzere yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi yönünde çalışmalar süregelmektedir. Genellikle öne çıkan düşünce, malzeme yüzeyinde bulunan doğal oksit tabakasının kalınlaştırılması üzerinedir. (Bayrak, 2013; Fu & Batchelor, 1998; Stratton & Graf, 2010; Yetim, Yıldız, Vangolu, Alsan, & Celik, 2009). Bu nedenle titanyum ve alaşımları üzerinde oksit oluşturma amaçlı pek çok yöntem kullanılmaktadır. Oksitleme yüzey işlemleri genellikle Al, Mg, Ti, Cr gibi oksijene ilgisi yüksek metallerle uygulanan teknikler olup, gaz atmosferinde sıcaklık ile (termal oksitleme), plazma atmosferinde veya bir çözelti (anodizasyon, plazma elektrolitik oksidasyon) içerisinde gerçekleştirilebilir. Oksitleme yüzey işlemlerinde temel amaç, bir metal üzerinde yüzey enerjisini arttırmak, bir seramik oksit filmi oluşturmak veya var olan doğal oksit tabakasını kalınlaştırmaktır (Meichsner, Schmidt, Schneider, & Wagner, 2012; Strobel, Lyons, & Mittal, 1994).

Anodizasyon, termal oksitleme işlemlerinden sonra en sık kullanılan yüzey oksit tabakası oluşturma yöntemidir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi, kullanılacak ekipmanın ucuz olması ve işlem parametrelerinin ve dolayısı ile oksit tabakası kalınlığının kontrol edilebilmesi gibi avantajları vardır. Diğer taraftan, oksit tabakasının belirli bir kalınlığı aşmaması ve herhangi bir difüzyon bölgesi oluşmaması bu yöntemin önemli dezavantajları arasındadır. Plazma oksitleme ise, işlem süresini kısaltması, yüksek sıcaklıklara çıkılabilmesi neticesinde termodinamik olarak daha kararlı yapıların elde edilebilmesi, plazmanın numunenin tüm yüzeyini sararak homojen bir yüzey yapısı elde edilmesi ve kullanılan gaz atom/ionların malzeme içine yayılarak bir difüzyon bölgesi oluşturabilmesi gibi çok sayıda avantajı olan bir yöntemdir.

Bu çalışmada, yük taşıyan implant üretiminde sıklıkla kullanılan Ti6Al4V taban malzemesi plazma oksitleme ve anodik oksitleme (anodizasyon) işlemlerine tabi tutularak yapılan yüzey işlemlerinin sertlik, pürüzlülük ve su tutma özellikleri ve tribolojik performansları incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

Çalışmada hegzagonal yapıda olan alfa ve yüzey merkezli kübik yapıda olan beta ikili faz yapısına sahip olan Ti6Al4V alaşımı kullanılmıştır. Bu alaşım, yük taşıyıcı protezlerin üretiminde sıklıkla kullanılmakta ve ticari saf titanyuma tercih edilmektedir. Alaşımın ağırlık yüzdeleri cinsinden standart kimyasal bileşimi Tablo 1’de ve mekanik özellikleri Tablo 2’de verilmiştir.

**Tablo 1.** Kullanılan alaşımın kimyasal bileşimleri (% ağırlık)

	Bileşenler (%)								Diğer
	Al	V	Fe	O	C	H	N	Ti	
<b>Taban Malzeme</b>	6,25	3,71	<0,40	<0,20	<0,08	<0,015	<0,05	Kalan	<0,4
<b>ASTM B-348</b>	5,5-6,75	3,5-4,5	<0,40	<0,20	<0,08	<0,015	<0,05	87-91	<0,4

**Tablo 2.** Kullanılan alaşımın mekanik özellikleri (Welsch, Boyer, & Collings, 1993)

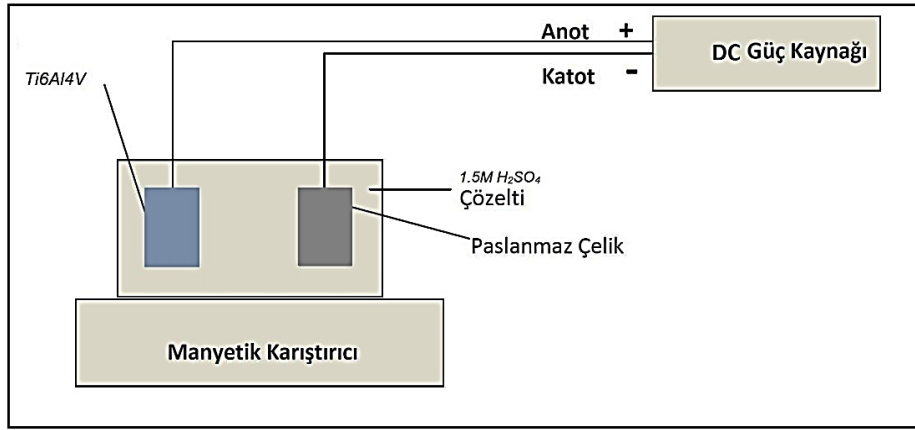
Akma Noktasında (0,20%) Gerilme (MPa)	600-700
Çekme Gerilmesi (MPa)	850-900
Kopma Birim Uzaması (%)	12-15
Elastisite (Young) Modülü (GPa)	110-120
Poisson Oranı	0,33-0,35
Yoğunluk ( $gr \cdot cm^{-3}$ )	4,4-4,5

### 2.1. Numunelerin Hazırlanması

Ti6Al4V alaşımı numuneler 14 mm çaplı dairesel kesitli çubuktan 3 mm kalınlığında kesilmiştir. Kesilmiş numunelerin yüzeyleri kesme işlemi neticesinde oluşması muhtemel oksit tabakasının kaldırılması amacıyla sırasıyla 80, 220, 400, 600, 800 ve 1200 numaralı silisyum karbür (SiC) zımparalarla ıslak olarak zımparalanmıştır.

### 2.2. Anodik Oksitleme (Anodizasyon)

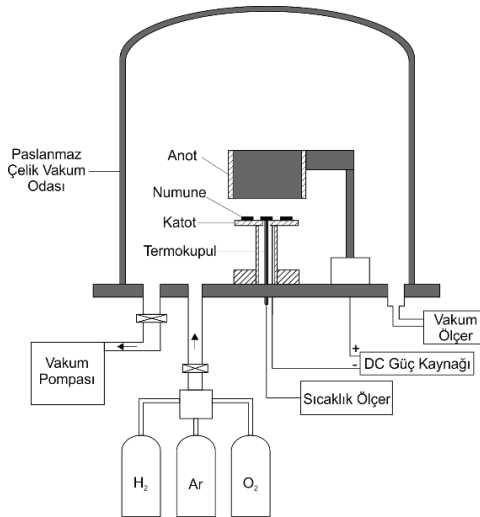
Anodik oksitleme, laboratuvar ortamında kurulmuş olan deney düzeneğinde yapılmıştır. Anodizasyon düzeneği, GPR-30H10D serisi 550Watt 50~60Hz doğru akım güç kaynağı, bir manyetik karıştırıcı ve oksidasyon işleminin yapıldığı kap içerisinde 100 ml beher ve karışımın homojen olmasını sağlamak amacıyla mıknatıs balıktan oluşmaktadır. Anodizasyon işleminde katot olarak paslanmaz çelik, anot olarak Ti6Al4V (Grade5) numunesi ve çözelti olarak 1.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (saflığı %96) sülfürik asit kullanılmıştır (Taşdemir 2014). İşlem 100 V potansiyelde 10 dakika süre ile ve 25°C sıcaklıkta yapılmıştır. Deney düzeneğinin şematik resmi Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Anodizasyon deney düzeneği (Taşdemir 2014)

### 2.3. Plazma Oksitleme

Plazma oksitleme yüzey işlemi Şekil 2'de şematik resmi gösterilen ünite gerçekleştirilmiştir. Bu ünitenin temel elemanları, paslanmaz çelik vakum odası, vakum pompası, vakum ölçer, plazma ortamını oluşturacak olan gazlar, doğru akım (DC) güç ünitesi ve numune sıcaklığının okunmasını sağlayan K tipi Ni-Cr termokupludur.



Şekil 2. Plazma yüzey işlem ünitesinin şematik gösterimi (Bayrak 2013)

Numuneler, aynı zamanda sistemin katodu olan bir tutucu üzerine yerleştirilmiştir. Silindirik şekilli bir anot kullanılmakta olup, bu sayede numuneler plazma içerisinde homojen bir şekilde işlem görmektedir. Plazma ortamı Edwards RV12 vakum pompası vasıtasıyla  $1 \times 10^{-1}$  Pa basınca indirilmiştir. İşlem için gerekli olan enerji 1500 V gerilim kapasiteli doğru akım (DC) elektrik güç kaynağı tarafından sağlanmıştır. Gaz tüplerinin çıkışında bulunan iğne vanalar ile istenen orandaki gaz karışımı oluşturulmaktadır. Numune ile temas halindeki termokuplardan alınan sıcaklık bilgisi, bir elektronik sıcaklık ölçer ile okunmaktadır.

Hazırlanmış numuneler alkol ile temizlenip sıcak hava ile kurutulduktan sonra numune tutucu üzerine yerleştirilip ve vakum odası  $2,5 \times 10^{-2}$  mbar (2,5 Pa) basınca kadar vakumlanmıştır. Yüzey işlemine başlamadan önce numuneler üzerinde bulunabilecek kirliliklerin giderilmesi amacıyla ortama  $H_2$  gazı verilerek, 500 V gerilim altında, 15 dakika süre ile bir ön saçılma yapılmıştır. Yeniden vakum altına alınan sisteme %100  $O_2$  verilmiştir. Ortam basıncı iğne vanalar vasıtasıyla 5 mbar'a ( $5 \times 10^2$  Pa) sabitlenmiştir. Güç kaynağı açılarak elektriksel boşalma (glow discharge) gerçekleştirilmesi ile plazma ortamı oluşturulmuş, uygulanan gerilim ayarlanarak  $650^\circ C$  sıcaklığa kadar numuneler ısıtılmıştır. Plazma oksitleme sisteminde herhangi bir ek ısıtıcı bulunmamaktadır. Hedeflenen sıcaklığa ulaşıldığında, oksitleme işlemi zamanı başlamış kabul edilmiştir.  $650^\circ C$  sıcaklıkta 1 saat süre ile plazma ortamında oksitlenen numunelerin vakum ortamında yavaşça soğumaları sağlanmıştır.

#### 2.4. Yapısal Analizler ve Yüzey Analizleri

İşlemsiz ve işlem görmüş numunelerin faz analizleri Panalytical Empyrean X-ışını kırınım ölçer (XRD) ve EDAX enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümlerinde  $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$  dalga boyuna sahip Cu-K $\alpha$  ışınımı kullanılmış ve elde edilen sonuçlar The International Centre for Diffraction Data (ICDD) standart kartları ile karşılaştırılarak oluşan fazların kimyasal kompozisyonları tespit edilmiştir.

Numunelerin içyapısı, oksitleme işlemi, aşınma testleri sonrası yüzey görünümleri ve yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalınlığı taramalı elektron mikroskobu (SEM), FEI Quanta EFG 450 ve işlem öncesinde ve sonrasındaki yüzey pürüzlülüğü değişimleri Qualitest AFM cihazı kullanılarak incelenmiştir.

Yüzey sertliklerinin elde edilmesi amacıyla Bruker UMT 2 mikro sertlik cihazı kullanılmıştır. Vickers mikro sertlik ölçümleri yüzeyler için 25 gr yük altında 10 s yüklenme süresinde gerçekleştirilmiştir. Her bir numuneden birbirini etkilemeyecek mesafede en az beş ölçüm yapılmış ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır.

#### 2.5. Tribolojik Deneyler

İki farklı oksitleme işlemine tabi tutulmuş ve işlemsiz malzemelerin tribolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla uygulanacak deneyler Turkeyus PODWT&RWT aşınma cihazında 1 ve 2 N'luk normal yükler altında oda şartlarında doğrusal zıt yönlü düzlem-pim aşınma (reciprocating ball-on-flat) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma pimi olarak 6 mm çaplı yüksek sertliğe sahip WC-Co top kullanılmıştır. Sürtünme kuvveti bilgisayar tarafından aşınma cihazındaki yük hücresi (loadcell) ile sürekli olarak kaydedilmiştir. Aşınma deneylerine ait diğer şartlar Tablo 3'te verilmiştir.

**Tablo 3.** Aşınma deney şartları

Normal Yük (N)	1 ve 2
Aşınma izi uzunluğu (mm)	15
Aşındırma süresi (s)	4500
Aşındırma mesafesi (m)	67,5
Bağlı Nem (%)	45 $\pm$ 5
Sıcaklık ( $^\circ C$ )	20 $\pm$ 2

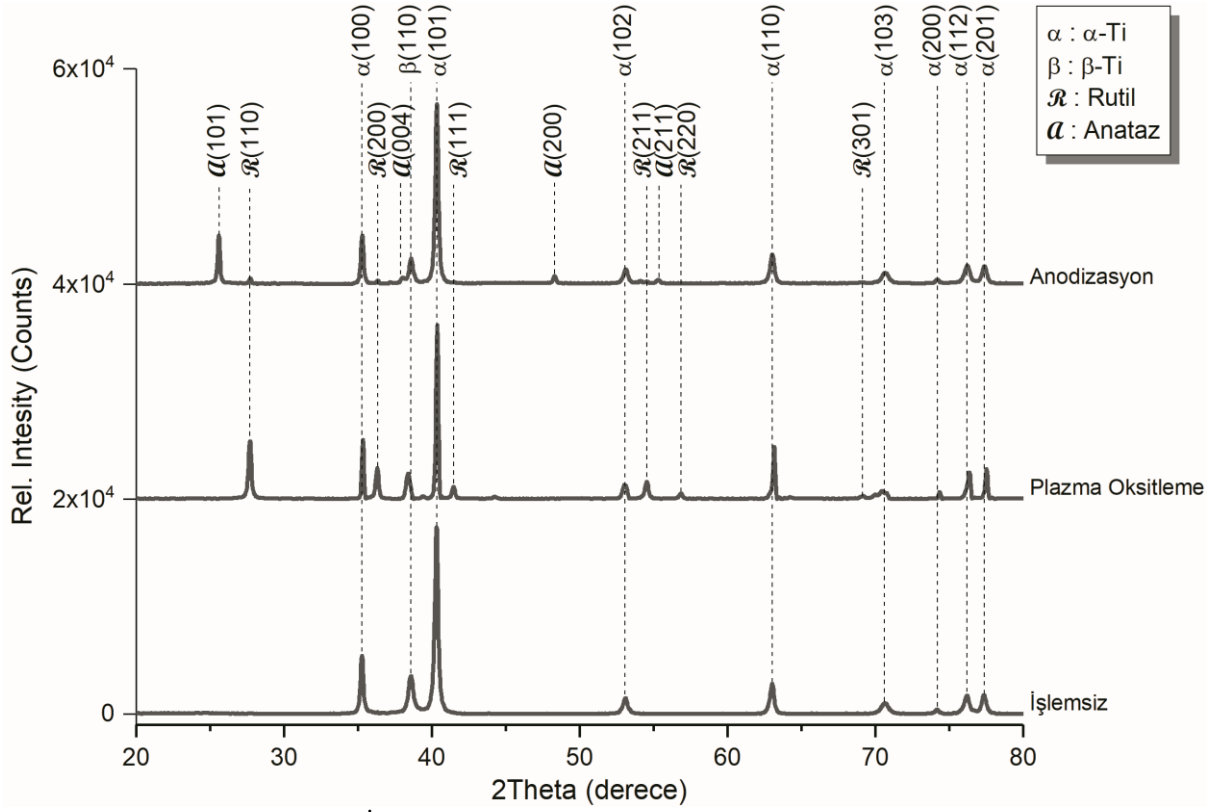
Yapılan testler sonunda her bir numunede meydana gelen aşınma miktarının hesaplanmasında aşağıdaki denklemde verilen ve Archard aşınma eşitliği olarak bilinen bağıntıdan yararlanılmıştır.

$$k = \frac{Q}{WL} \quad (1)$$

Burada Q kaybedilen toplam malzeme hacmini ( $mm^3$ ), L toplam kayma mesafesini (m) ve W uygulanan normal yükü (N) göstermektedir. k değeri ise aşınma oranını ( $mm^3/Nm$ ) ifade etmektedir. Kaybedilen toplam malzeme hacminin hesaplanabilmesi için aşınma numuneleri optik profilometre (Nanofocus, Germany) ile taranmıştır.

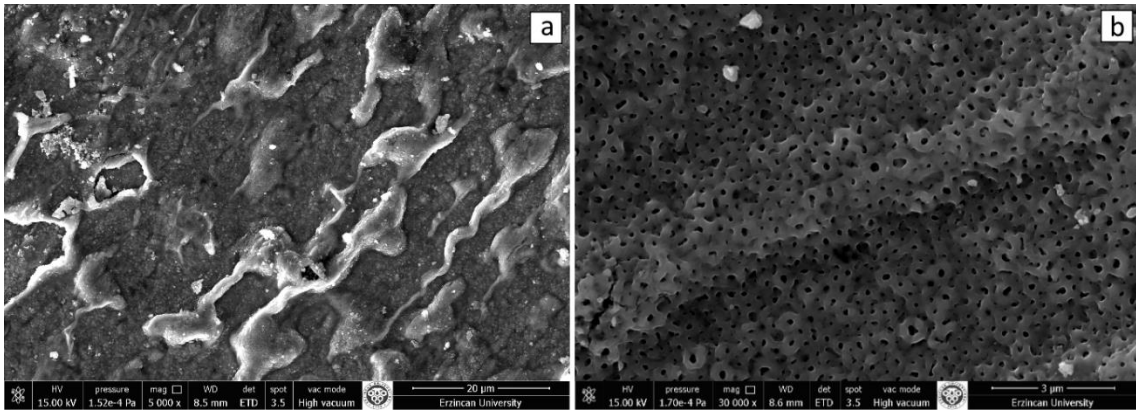
### 3. Bulgular ve Tartışma

İşlemsiz ve yüzey işlemine tabi tutulan numunelerin XRD sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Ti6Al4V malzemesinin  $\alpha + \beta$  alaşımı olduğu için beklendiği gibi hegzagonal alfa ve kübik beta yapılardan meydana geldiği görülmektedir. Plazma oksidasyon işleminden sonra, yüzeyde kaya tuzu kristal yapısına sahip olan bir Rutil  $TiO_2$  oluştuğu görülmektedir. Bununla birlikte, anodizasyon işlemi neticesinde yüzeyde oluşan  $TiO_2$  fazının Anataz olduğu tespit edilmiş, sınırlı miktarda Rutil fazı yansımaları da görülmüştür.



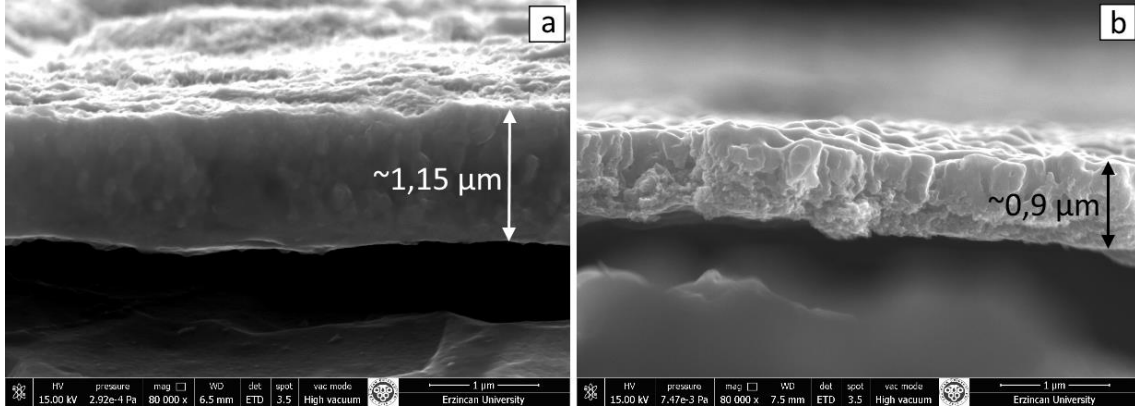
Şekil 3. İşlemsiz ve oksitlenmiş malzemelerin XRD sonuçları

Şekil 4 plazma ve anodizasyon işlemlerinden sonra numunelerin yüzey SEM görüntülerini göstermektedir. Plazma oksidasyondan elde edilen oksit tabakası (Şekil 4.a) oldukça yoğun bir yapıdadır. Bununla birlikte, plazma işlemi esnasında meydana gelen iyon bombardımanı, saçılma ve yeniden birikme süreçleri nedeniyle yüzeyde pürüzlerin meydana geldiği görülmektedir. Anodizasyon neticesinde elde edilen oksit tabakasının ise daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Gözeneklerin ortalama çapı yaklaşık 180 nm olarak ölçülmüştür.



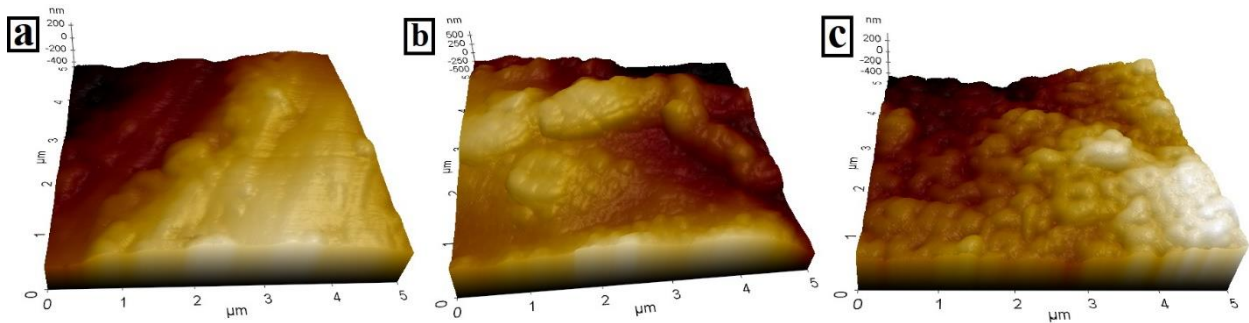
Şekil 4. Plazma (a) ve anodizasyon (b) ile oksitlenmiş yüzeylerin SEM görüntüleri

Şekil 5'te plazma ve anodizasyon yüzey işlemleri neticesinde elde edilen oksit tabakalarının kesit mikroyapısı gösterilmiştir. Ortalama olarak oksit tabakası kalınlığı değerleri plazma ve anodizasyon numuneleri için sırasıyla 1,15 µm ve 0,9 µm olarak ölçülmüştür. Tabaka ve taban malzeme arasında daha iyi görüntü alabilmek için kesitte Kroll reaktifi kullanılarak kimyasal dağlama işlemi yapılmış ve bu işleme bağlı olarak oksit tabakalarının yüzeylerden ayrıldığı gözlenmiştir.



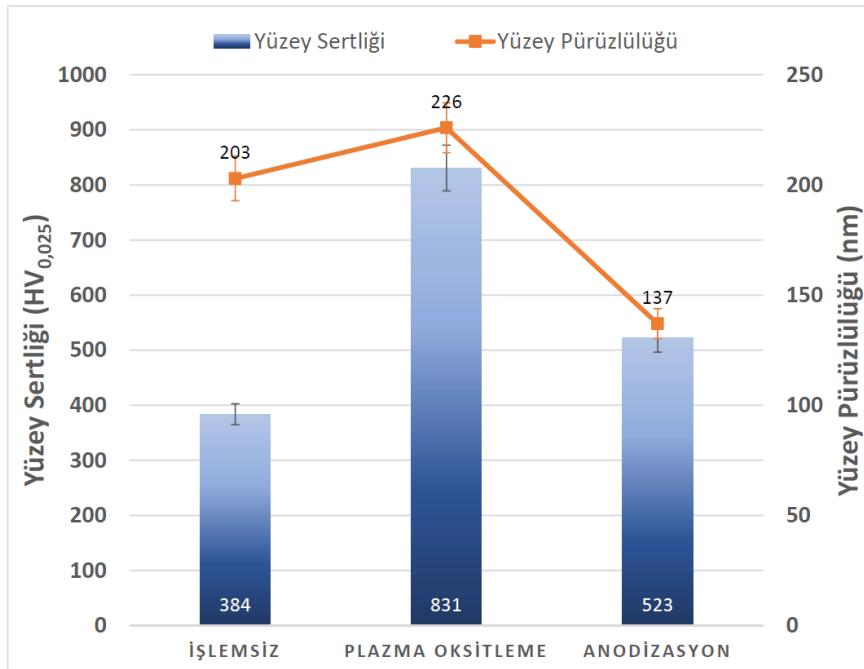
Şekil 5. Plazma (a) ve anodizasyon (b) işlemleri sonrası kesit SEM görüntüleri

İşlemsiz, plazma oksitleme ve anodizasyon işlemleri görmüş numunelerin AFM yüzey görüntüleri Şekil 6’da verilmiştir. Bu görüntüler SEM görüntülerinden elde edilenler benzer sonuçları ortaya koymaktadır. AFM görüntülerine dayanarak, ortalama yüzey pürüzlülük değerleri (Ra) Şekil 7’de verilmiştir.



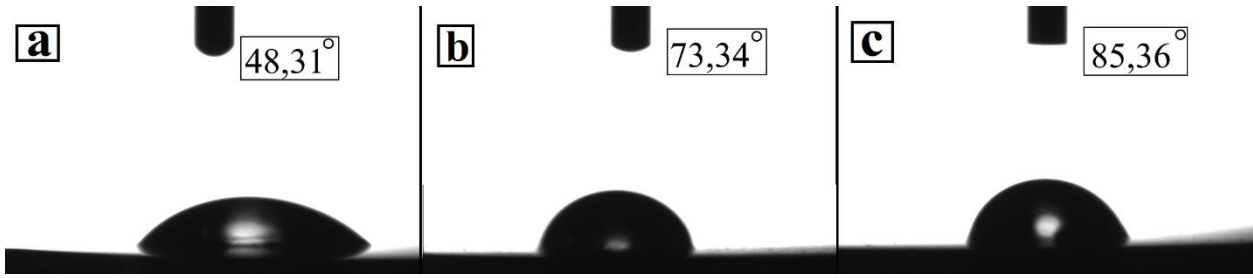
Şekil 6. İşlemsiz (a), plazma (b) ve anodik (c) oksitlenmiş yüzeylerin AFM görüntüleri

Yüzeylerin mikro sertlik değerleri yüzey pürüzlülüğü ile karşılaştırmalı olarak Şekil 7’de verilmiş olup, yüzey sertliğinin her iki oksidasyon işlemi ile birlikte arttığı görülmektedir. Mikro sertlikteki artışın plazma oksidasyon işlemi için yaklaşık %116 ve anodizasyon işlemi için yaklaşık %36 olduğu tespit edilmiştir. Mekanik yüzey hazırlama işlemi neticesinde işlemsiz numune için 203 nm olan yüzey pürüzlülüğü değerinin plazma oksidasyon işlemi sırasında meydana gelen iyon bombardımanı, yüzey atomlarının saçılması ve yeniden yüzeye dönmesi mekanizmaları neticesinde yaklaşık %11 kadar arttığı görülmektedir. Anodizasyon işleminde ise, yüzeyde oluşan oksit tabakasının mekanik hazırlık neticesinde yüzeyde kalan çukur bölgeleri doldurması suretiyle yüzey pürüzlülüğünde yaklaşık %33 oranında azalma tespit edilmiştir. Anodizasyon işleminin belirli koşullarda yüzey pürüzlülüğünü azalttığı bilimsel literatürde de rapor edilmiştir (B. Li et al., 2016).



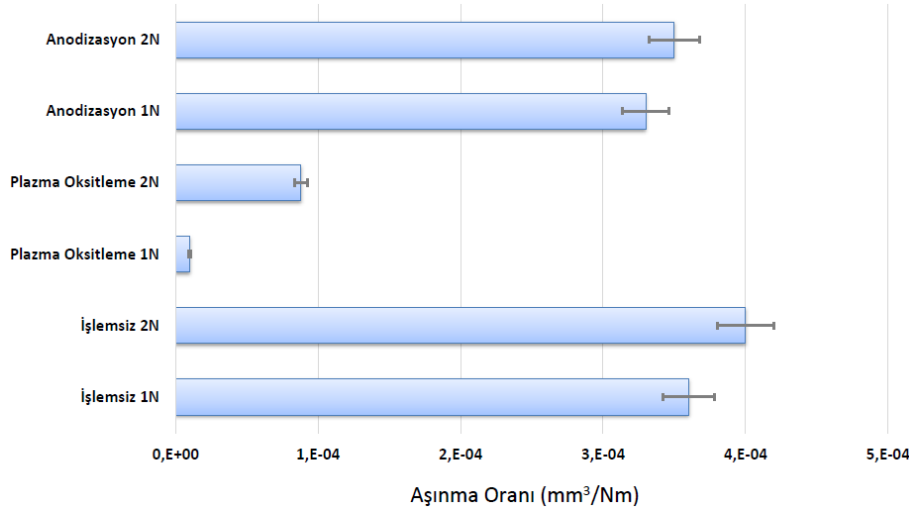
Şekil 7. İşlemsiz ve oksitlenmiş yüzeylerin mikro sertlik ve pürüzlülük değerleri

Temas açısı ölçümü sonuçları Şekil 8'de verilmiştir. Her iki oksitleme işleminin de daha az hidrofilik özellik gösteren yüzeyler elde edilmesini sağladığı açıkça görülmektedir. İşlemsiz numunenin temas açısı  $48,31^\circ$  iken, plazma oksitleme yapılan yüzeylerde bu değer  $73,34^\circ$  olarak değişmiştir. Diğer taraftan anodizasyon işlemi görmüş numunenin temas açısı  $85,36^\circ$  olup, anodizasyon işlemi en az hidrofilik olan yüzeyi oluşturmuştur.



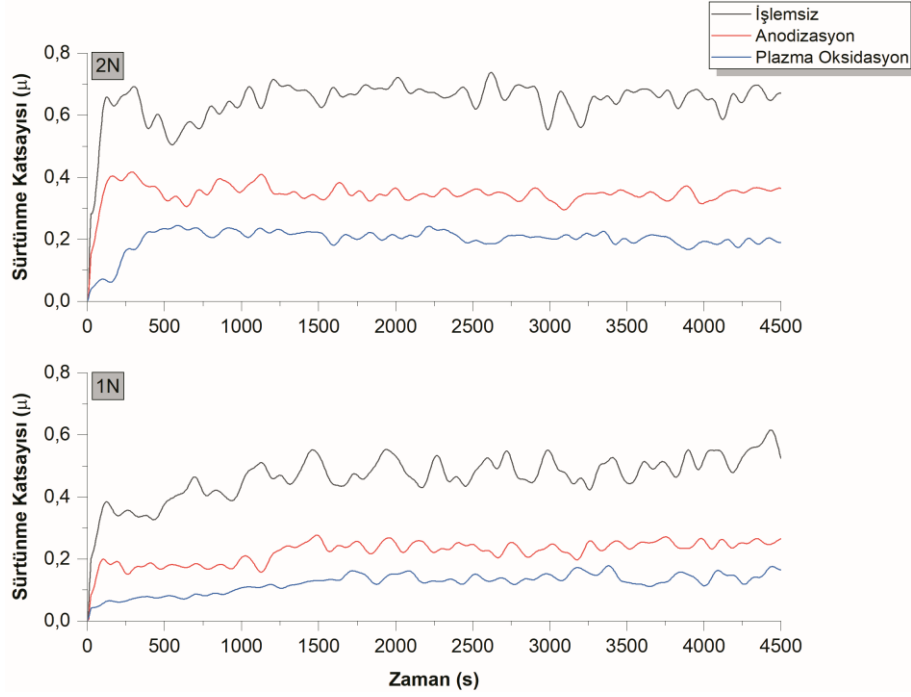
Şekil 8. İşlemsiz (a), plazma (b) ve anodik (c) oksitlenmiş yüzeylerin temas açısı profilleri

1 N ve 2 N normal yük kullanılarak gerçekleştirilen aşınma deneyleri neticesinde hesaplanan aşınma oranları Şekil 9'da gösterilmiştir. Buna göre yükten bağımsız olarak en büyük aşınma oranları işlemsiz numunelere aittir. 1 N yük altında en küçük aşınma oranı plazma oksitleme işlemine tabi tutulmuş numunede elde edilmiştir. Yüzeydeki rutil yoğunluklu sert ve kararlı oksit tabakasının numunenin aşınmasını büyük oranda engelleyebildiği görülmektedir. Bu numunede 2 N yük altında aşınma oranı artmış olmakla birlikte yine de işlemsiz ve anodizasyon uygulanmış numunelere nazaran oldukça küçüktür. Bu durumun başlıca nedeninin oksit tabakası altında var olduğu bilinen difüzyon bölgesi olduğu düşünülmektedir. Bu bölge yük karşılayabilen yapısı sayesinde yüzeydeki oksit tabakasının şekil değiştirmesini ve dolayısıyla kırılmasını geciktirici bir rol oynamıştır (Bayrak, 2013; Wierzchoń et al., 2015; Yetim et al., 2009). Anodizasyon işlemi uygulanan numunelerde yüzeydeki oksit yapısı sayesinde aşınma oranı işlemsiz numunelere göre bir miktar azalmıştır. Ancak tabakanın ince ve gözenekli olmasından kaynaklanan kırılabilir yapı nedeniyle bu azalmanın sınırlı kaldığı ve farklı yüklerde de benzer sonuçlar alındığı görülmektedir. Ayrıca tabaka altında herhangi bir difüzyon bölgesi olmaması da elde edilen sonuçlarda etkilidir.



Şekil 9. İşlemsiz ve oksitlenmiş numunelerin aşınma oranları

Yapılan aşınma deneyleri boyunca kaydedilen sürtünme katsayısı değerleri Şekil 10'da verilmiştir. Buna göre, yükten bağımsız olarak işlemsiz numune oksitlenmiş yüzeylere nazaran daha yüksek sürtünme katsayısına sahiptir. Plazma oksitleme işlemi ile en düşük sürtünme katsayısına sahip yüzeylerin elde edildiği görülmektedir. Deneyin başlangıç aşamasında düşük seyreden sürtünme katsayıları belirli bir noktadan sonra kararlı bir hale gelmiştir. Grafiklerde görülen salınımlar ise yüzeyden ayrılan aşınma partiküllerinin pim ile yüzey arasına sıkışması neticesiyle oluşmaktadır. Bu salınım işlemsiz numunelerde daha belirgindir. 1N'lük normal yük altında işlemsiz numunede 500 saniye kadar düşük seyreden sürtünme katsayısının bu noktadan sonra arttığı ve deney sonuna kadar salınımlı olarak 0,4 seviyesinde devam ettiği görülmektedir. Bu süre, aşınma nedeniyle yüzeyde partiküllerin oluşması ve ayrılması için geçen süredir. Anodizasyon işlemi uygulanmış yüzeyde ise 1000 saniye kadar nispeten düşük ve kararlı bir seyir vardır. Bu noktadan itibaren yüzeydeki oksit tabakasının iyice aşındığı ve sürtünme katsayısının bir miktar daha artarak 0,2 seviyesine çıktığı söylenebilir. Plazma oksitlenmiş örnekte ise yaklaşık 1700 saniye boyunca düşük ve salınımsız seyreden bir bölge göze çarpmaktadır. Bu bölge, yüzeydeki tabakanın aşındığı kısımdır. Sonrasında 0,15 seviyesinde kararlı bir aşınma rejimi görülmektedir. 2 N'lük normal yük altında da benzer davranışlar görülmekte olup, işlemsiz numune 0,6 seviyesinde yüksek ve salınımlı bir sürtünme katsayısı grafiği vermektedir. Anodizasyon uygulanmış numunede tabaka aşınmasının deneyin başlamasından kısa bir süre sonra gerçekleşerek sürtünme katsayısının 0,35-0,4 aralığına oturduğu söylenebilir. Plazma oksitlenmiş numunede ise tabakanın aşınma süresinin 500 saniye civarında olduğu, sonrasında ise 0,2 seviyesinde kararlı duruma geldiği görülmektedir.



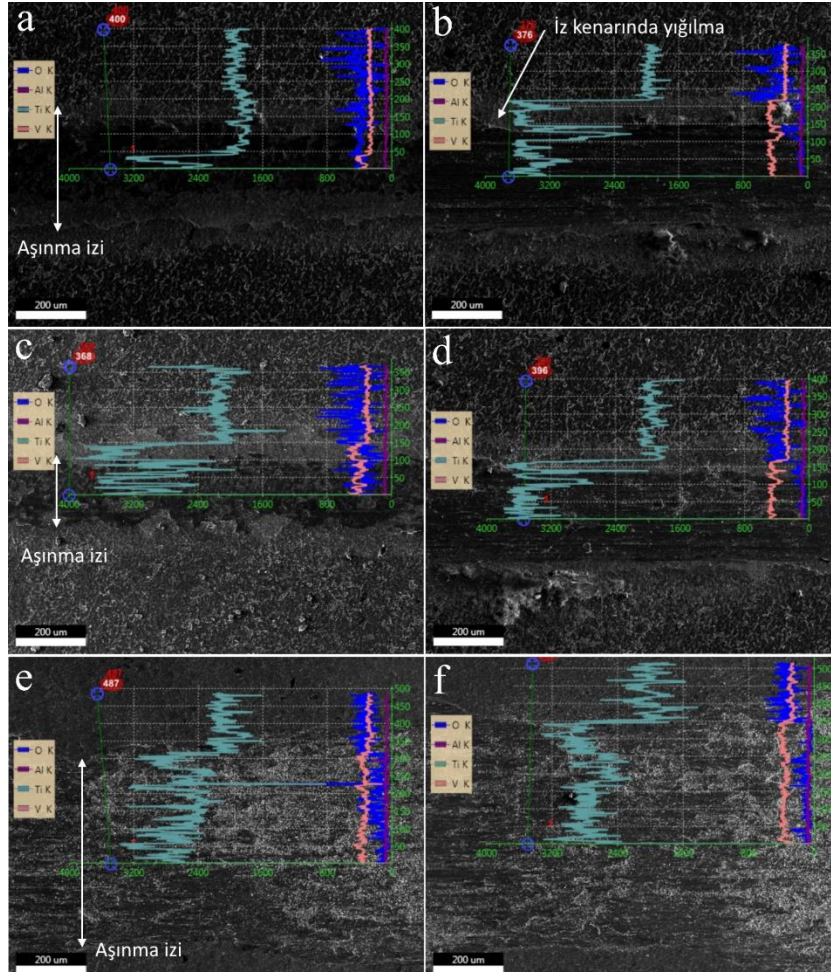
**Şekil 10.** İşlemsiz ve oksitlenmiş numunelerin aşınma esnasında kaydedilen sürtünme katsayıları

Şekil 11'de aşınma izi ve kenarlarından alınan çizgisel EDS sonuçları verilmiştir. Şekil 11a ve b'de anodizasyon işlemi uygulanmış numunenin sırasıyla 1 N ve 2 N'luk normal yük altındaki aşınma izleri görülmektedir. İz dışındaki yüzeyde oksijen miktarının yüksek oluşu oksit tabakası varlığını göstermektedir. İz içinde ise oksijen miktarı düşerek Ti ve V oranlarının arttığı görülmektedir. Bu durum, tabakanın aşınarak taban malzemeye inildiği veya çok yaklaştığı sonucunu göstermektedir. 2 N'luk yük altında gerçekleştirilen numunede aşınma izi kenarlarında aşınma ürünlerinin yığılması daha belirgin olup, element oranları itibarı ile 1 N'luk aşınma yüküne göre taban malzemeye tamamen inilmiş olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 11c ve d'de plazma oksitleme işlemi uygulanmış numunenin sırasıyla 1 N ve 2 N'luk normal yük altındaki aşınma izleri verilmiştir. Element oranların itibarı ile anodizasyon işlemine benzer değerler söz konusudur. Gerek 1 N ve gerekse 2N'luk yük altında tabakanın neredeyse tamamen aşınarak taban malzeme seviyesine inildiği veya çok yaklaştığı sonucuna varılabilir. Diğer taraftan bu işlemden görülen düşük aşınma oranı ve sürtünme katsayıları tabaka altındaki difüzyon bölgesinin varlığı neticesinde elde edilmiştir.

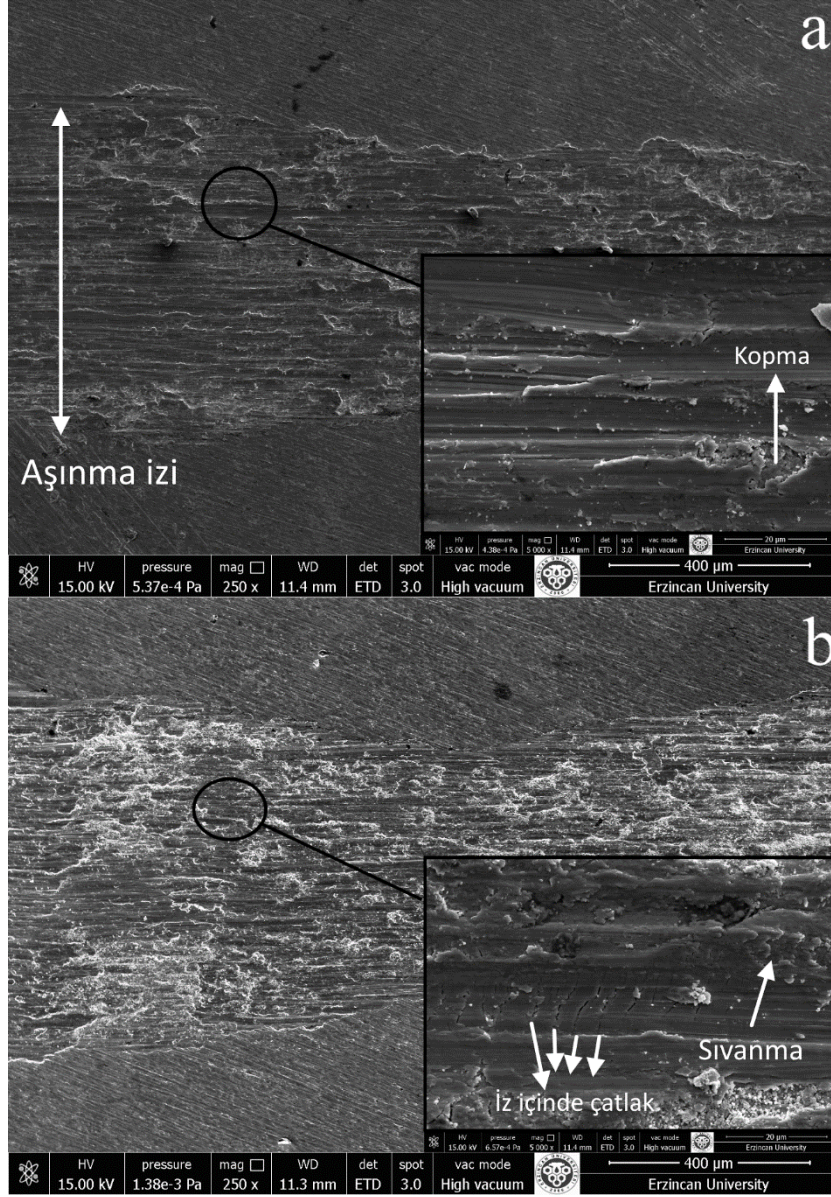
Şekil 11e ve f'de ise işlemsiz numuneye ait 1 N ve 2 N'luk normal yük altındaki aşınma izleri görülebilir. Elementel analiz sonuçları işlemsiz numune yüzeyinde bulunan doğal oksit tabakasına dair ipuçları sunmaktadır. Aşınma testi neticesinde bu tabaka da bozunmuştur ve aşınma izi içerisinde oksijen miktarının düşük ve Ti miktarının yüksek olduğu görülmektedir.





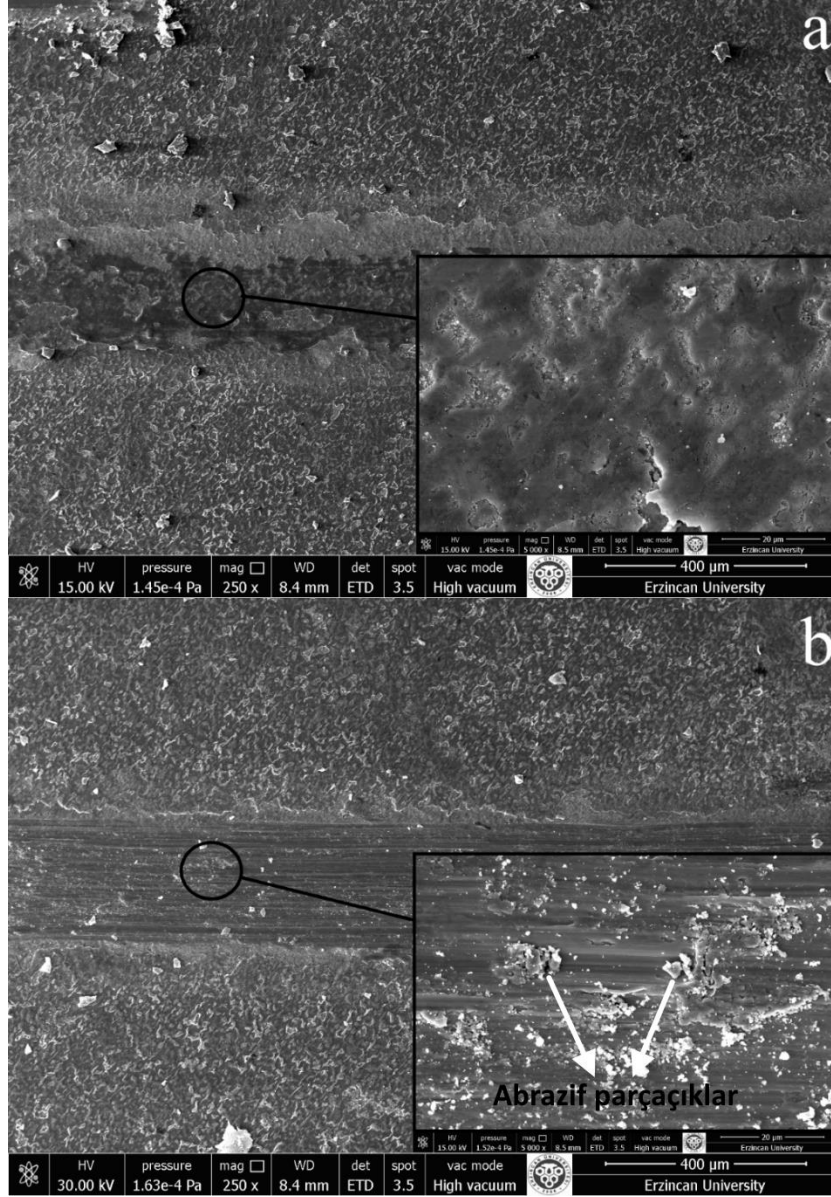
**Şekil 11.** Aşınma izi ve çevresinin çizgisel EDS analiz sonuçları: Anodizasyon 1N (a), Anodizasyon 2N (b), Plazma oksitleme 1N (c), Plazma oksitleme 2N (d), İşlemsiz 1N (e), İşlemsiz 2N (f)

Şekil 12a ve b’de sırasıyla işlemsiz numunenin 1 N ve 2N’luk normal yük altında gerçekleştirilen aşınma deneyi neticesinde elde edilen aşınma izleri verilmiştir. 1 N’luk normal yükte aşınma izi genişliği 500-600  $\mu\text{m}$  aralığındadır. Aşınma izi içerisinde yüzey pürüzlerinin plastik deformasyonu neticesinde yüzeye sıvandıği klasik adeziv aşınma yapısı görülebilmektedir. Bu sıvanan tabakada yer yer kırılmalar da dikkat çekmektedir. Yüzeyden ayrılan bu parçalar malzeme ile pim arasında bir transfer filmi oluşturur ve bir süre aynı metalin (Ti) sürtünmesi söz konusu olur ancak pimden ayrılınca sürtünme katsayısında görülen salınımlara neden olurlar. 2 N’luk normal yük altında yapılmış deneyden alınan aşınma izi görüntüsüne bakıldığında aşınma izi genişliğinin benzer olduğu görülmektedir. Bununla birlikte iz içerisinde yüzeye sıvanan tabakalar ve bu tabakaların pim hareket yönüne göre arkasında meydana gelen yüksek çekme gerilmeleri nedeniyle çatlaması daha belirgin olarak görülebilmektedir. Ayrıca pime sıvanan ve sonrasında ayrılan aşınma parçacıklarının sürtünmenin ortaya çıkardığı sıcaklık nedeniyle oksitlenerek sert partiküller oluşturduğu ve aşınmada üçüncü cisim olarak davranmaya başladığı dikkat çekicidir. Bu nedenle aşınma davranışının abrazyona dönüşmeye başladığı söylenebilir.



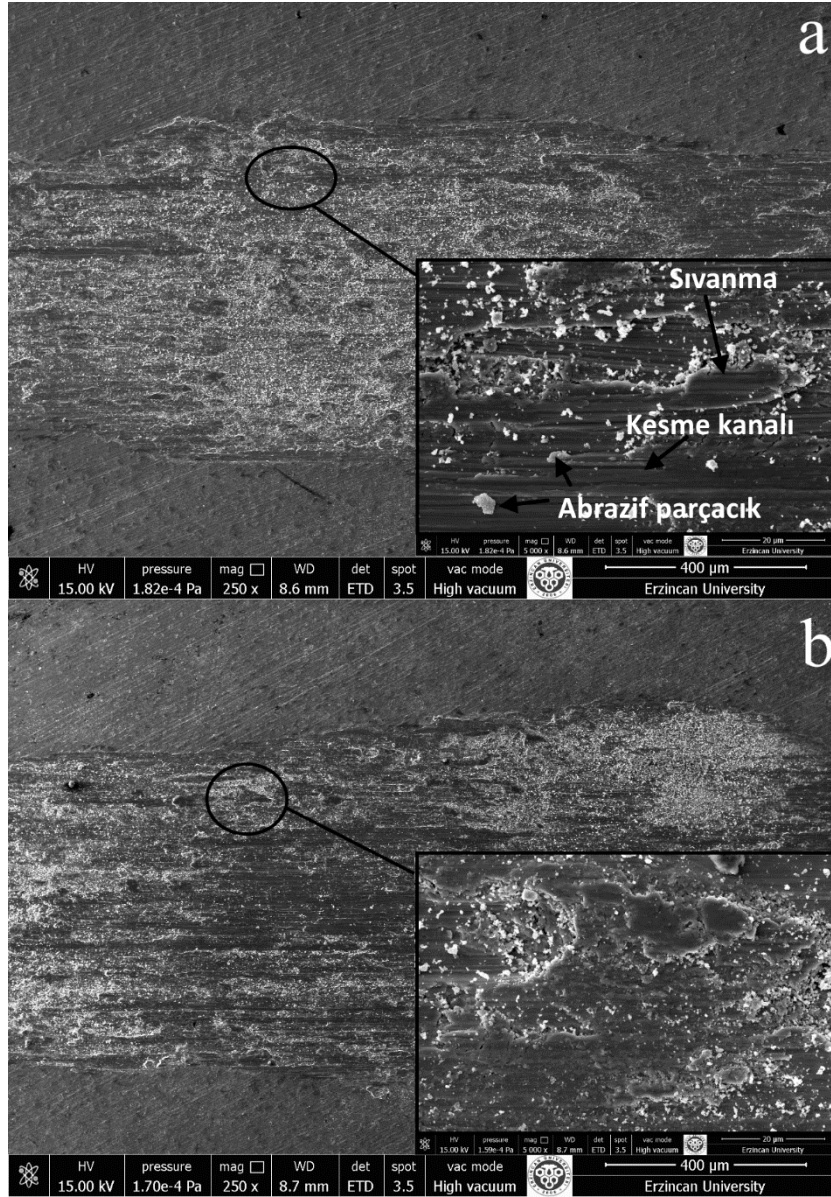
Şekil 12. İşlemsiz numuneye ait 1 N (a) ve 2 N (b) normal yük altında aşınma izleri.

Plazma oksitlenmiş numunelerin 1 N ve 2N'luk normal yük altında yapılan aşınma deneyi aşınma izleri sırasıyla Şekil 13a ve Şekil 13b'de verilmiştir. 1 N'luk yük altında aşınma izi genişliği yaklaşık 250 µm civarındadır ve ağırlıklı olarak yüzey pürüzlerinin plastik deformasyonu ile adezif aşınma söz konusudur. Tabakanın yer yer kırıldığı ancak abradif aşınmaya neden olacak kadar partikül açığa çıkmadığı, ayrıca transfer filmi oluşmadığı görülmektedir. 2 N'luk normal yük altında ise aşınma izi genişliği yaklaşık 300 µm olmuştur. İz içerisinde, yüzey tabakasının kırıldığı ve abradif aşınmaya neden olabilecek üçüncü cisimler oluşturduğu görülmektedir. Bu parçacıkların önünde sıkışan malzemenin yığılmalar oluşturduğu da tespit edilmiştir. Diğer bir ifade ile yükün artması ile aşınma karakteristiği değişim göstermeye başlamıştır.



**Şekil 13.** Plazma oksitlenmiş numuneye ait 1 N (a) ve 2 N (b) normal yük altında aşınma izleri.

Şekil 14a ve Şekil 14b’de 1 N ve 2N’luk normal yük altında yapılan aşınma deneyi aşınma izleri anodik oksitleme işlemi yapılmış numuneler için verilmiş olup, aşınma izi genişliği her iki yük için de yaklaşık 600 µm civarındadır. 1N’luk normal yükte tabakanın kırılarak üçüncü cisimler teşkil ettiği yani aşınmanın abrazif nitelikte olduğu söylenebilir. Bu parçacıkların pimin hareketi ile yüzeyde hareket yönünde kesme kanalları oluşturduğu da görülebilmektedir. 2 N’luk yük altında ise aşınma yine klasik abrazif özelliktedir. İz içinde yer yer çatlak ve ayrılmalar görülmekte olup, yüzey tabakasının neredeyse tamamen aşınmış olduğu söylenebilir.



Şekil 14. Anodik oksitlenmiş numuneye ait 1 N (a) ve 2 N (b) normal yük altında aşınma izleri.

#### 4. Sonuçlar

Çalışmada, Ti6Al4V alaşımı, 650°C sıcaklıkta %100 O<sub>2</sub> atmosferinde 1 saat süre ile plazma oksitleme ve 1,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 100V gerilim altında 25°C sıcaklıkta 10 dakika süre ile anodik oksitleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen yüzey oksit tabakaları plazma oksitleme işleminde yoğun ve homojen rutil-TiO<sub>2</sub> fazı ağırlıklı iken, anodizasyon işleminde yüksek poroziteli anataz-TiO<sub>2</sub> fazı ağırlıklıdır. Her iki oksitleme işlemi de yüzey sertliğini arttırmış olmakla birlikte sertlikteki artış plazma oksitleme işleminde tabaka altında meydana gelen difüzyon bölgesinin etkisi ile çok daha yüksek olmuştur. Plazma oksitleme işlemi, işlem esnasında plazma ortamında gerçekleşen etkileşimler neticesinde yüzey pürüzlülüğünü arttırmış, anodizasyon işlemi ise işlemsiz yüzeyde bulunan pürüzlerin arasını doldurmak sureti ile pürüzlülüğü azaltıcı yönde etki göstermiştir. Her iki yüzey oksit tabakasının da daha hidrofobik yapıda olduğu ancak anodizasyon ile elde edilen tabakada bu etkinin bir miktar daha fazla olduğu görülmektedir. Yüzey işlemleri neticesinde alaşımın sürtünme katsayısı ve aşınma oranını içeren tribolojik performansında iyileşme kaydedilmiştir. Bu iyileşmenin ise sertliği daha yüksek olan plazma oksitleme işlemi ile edilen yüzeyde daha belirgin olduğu anlaşılmıştır. Sonuç olarak Ti6Al4V alaşımından üretilen implantlarda görülebilen aşınma probleminin anodizasyon ve plazma oksitleme yüzey işlemleri ile daha sert ve kimyasal olarak kararlı yüzeyler elde edilmek sureti ile oldukça düşük seviyeye indirilmesi mümkündür. Bu yüzeylerin biyolojik cevaplarının ise ayrıca incelenmesi gerekmektedir.

#### Teşekkürler

Bu çalışma kısmi olarak Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: FBA-2018-547

## Referanslar

- Balazic, M., Kopac, J., Jackson, M. J., & Ahmed, W. (2007). Review : titanium and titanium alloy applications in medicine. *International Journal of Nano and Biomaterials*, 1(1), 3–34.
- Bayrak, Ö. (2013). *Plazma Oksitleme İşleminin Ti6Al7Nb ve Ti45Nb Alaşımlarının Tribolojik, Elektrokimyasal ve Biyouyumluluk Özelliklerine Etkisi*. Atatürk Üniversitesi.
- Dong, H., & Bell, T. (2000). Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment. *Wear*, 238(2), 131–137. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00359-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00359-2)
- Fu, Y., & Batchelor, A. W. (1998). Laser nitriding of pure titanium with Ni, Cr for improved wear performance. *Wear*, 214(1), 83–90. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(97\)00204-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(97)00204-4)
- Januszewicz, B., & Siniarski, D. (2006). The glow discharge plasma influence on the oxide layer and diffusion zone formation during process of thermal oxidation of titanium and its alloys. *Vacuum*, 81(3), 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.03.008>
- Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., & Yashiro, T. (1998). Design and mechanical properties of new  $\beta$  type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering: A*, 243(1–2), 244–249. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00808-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00808-3)
- Li, B., Li, J., Liang, C., Li, H., Guo, L., Liu, S., & Wang, H. (2016). Surface Roughness and Hydrophilicity of Titanium after Anodic Oxidation. *Rare Metal Materials and Engineering*, 45(4), 858–862. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(16\)30088-1](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(16)30088-1)
- Li, Y., Wong, C., Xiong, J., Hodgson, P., & Wen, C. (2010). Cytotoxicity of Titanium and Titanium Alloying Elements. *Journal of Dental Research*, 89(5), 493–497. <https://doi.org/10.1177/0022034510363675>
- Lu, J., Zhang, Y., Huo, W., Zhang, W., Zhao, Y., & Zhang, Y. (2018). Electrochemical corrosion characteristics and biocompatibility of nanostructured titanium for implants. *Applied Surface Science*, 434, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.168>
- Meichsner, J., Schmidt, M., Schneider, R., & Wagner, H. E. (2012). *Nonthermal Plasma Chemistry and Physics*. Retrieved from <https://books.google.com.tr/books?id=ckZ3V6Ss32sC>
- Park, J., & Lakes, R. S. (2007). *Biomaterials*. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-37880-0>
- Runa, M. J., Mathew, M. T., & Rocha, L. A. (2013). Tribocorrosion response of the Ti6Al4V alloys commonly used in femoral stems. *Tribology International*, 68, 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.09.022>
- Stratton, P., & Graf, M. (2010). Wear of diffusion hardened Ti–6Al–4V sliding against tool steel. *Wear*, 268(3–4), 612–616. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.10.009>
- Strobel, M., Lyons, C. S., & Mittal, K. L. (1994). *Plasma Surface Modification of Polymers: Relevance to Adhesion*. Retrieved from <https://books.google.com.tr/books?id=P9er1ebJqhAC>
- Welsch, G., Boyer, R., & Collings, E. W. (1993). *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. In *Materials Properties Handbook*. Retrieved from <https://books.google.com.tr/books?id=x3rToHWocD8C>
- Wierzchoń, T., Czarnowska, E., Grzonka, J., Sowińska, A., Tarnowski, M., Kamiński, J., ... Kurzydłowski, K. J. (2015). Glow discharge assisted oxynitriding process of titanium for medical application. *Applied Surface Science*, 334, 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.071>
- Yetim, A. F., Yildiz, F., Vangolu, Y., Alsarar, A., & Celik, A. (2009). Several plasma diffusion processes for improving wear properties of Ti6Al4V alloy. *Wear*, 267(12), 2179–2185. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.04.005>
- Zieliński, A., Sobieszczyk, S., Seramak, T., Serbiński, W., Świczko-Żurek, B., & Ossowska, A. (2010). Biocompatibility and Bioactivity of Load-Bearing Metallic Implants. *Advances in Materials Sciences*, 10(4), 21–30. <https://doi.org/10.2478/v10077-010-0013-1>