

**ULTRA İNCE TANELİ SAF TİTANYUMUN
FARKLI YÜZEY YÖNTEMLERİ İLE OKSİDASYONU**

İlhan ÇELİK

**Yüksek Lisans Tezi
Makina Mühendisliği Anabilim Dalı
Doç.Dr. Akgün ALSARAN
2010
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ULTRA İNCE TANELİ SAF TİTANYUMUN
FARKLI YÜZEY YÖNTEMLERİ İLE OKSİDASYONU**

İlhan ÇELİK

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2010

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Akgün ALSARAN'ın danışmanlığında İlhan ÇELİK tarafından hazırlanan bu çalışma 28/07/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Gençğa PÜRÇEK

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Akgün ALSARAN

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Vefa EZİRMİK

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ULTRA İNCE TANELİ SAF TİTANYUMUN FARKLI YÜZEY YÖNTEMLERİ İLE OKSİDASYONU

İlhan ÇELİK

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Akgün ALSARAN

Bu çalışmada, eş kanallı açısız ekstrüzyon (EKAE) yöntemi ile ultra ince taneli hale getirilen saf titanyuma (Kalite 2) farklı yüzey teknikleri ile oksitleme işlemleri yapılmıştır. Bu oksidasyon yöntemleri; mikro-ark oksidasyon, anodizasyon, termal oksidasyon ve plazma oksidasyondur.

Oksidasyon işlemlerinin ardından saf titanyumun yapısal, mekanik ve aşınma özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, oksidasyon işlemleri sonucu yüzeyde anataz ve rutil fazları içeren titanyum dioksit oluşmuştur. EKAE işlemi sonrası iyileşen mekanik özellikler, termal oksidasyon ve plazma oksidasyon sonrası azalırken, mikro-ark oksidasyon ve anodizasyon sonrası değişmediği görülmüştür. Bu çalışma, hem yüksek mukavemet hem de iyi tribolojik özellikler elde etmek için, EKAE sonrası saf titanyumun anodizasyon ve mikro-ark oksidasyon işlemlerine tabi tutulması gerektiğini önermektedir.

2010, 72 sayfa

Anahtar Kelimeler: Saf titanyum, EKAE, mikro-ark oksidasyon, anodizasyon, plazma oksidasyon, termal oksidasyon, mekanik özellikler, aşınma

ABSTRACT

MS Thesis

THE OXIDATION OF ULTRA-FINE GRAIN PURE TITANIUM BY USING DIFFERENT SURFACE PROCESSES

İlhan ÇELİK

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mecanical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Akgün ALSARAN

In this study, the oxidation processes using different surface methods were applied on pure titanium (Grade 2) that its grain structure was ultra-fined via equal channel angular extrusion method (ECAE). These oxidation methods include micro-arc oxidation, anodizing, thermal oxidation and plasma oxidation.

After oxidation processes, the structural, mechanical and wear properties of pure titanium were investigated. As a result of oxidation processes, TiO₂ which contains anatase and rutile phases formed on the surface. It is found that the mechanical properties improved after ECAE process were deteriorated due to thermal oxidation and plasma oxidation, but there isn't any change in the mechanical properties after micro-arc oxidation and anodizing processes. This study suggests that the anodizing and micro-arc oxidation processes should be applied on pure titanium after ECAE to obtain both high strength and good tribological properties.

2010, 72 pages

Keywords: Pure titanium, ECAE, micro-arc oxidation, anodizing, plasma oxidation, thermal oxidation, mechanical properties, wear

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmasında her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen, bilgisi ve tecrübesi ile beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Akgün ALSARAN'a içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına buldukları katkılardan dolayı Sayın Doç. Dr. Ersin ARSLAN'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Ferhat BÜLBÜL'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatih YILDIZ'a, Sayın Arş. Gör. Özgü BAYRAK'a, Sayın Arş. Gör. Emine DEMİRCİ'ye, Sayın Arş. Gör. İlyas HACISALİHOĞLU'na, Sayın Öğrt. Gör. Çiğdem ALBAYRAK'a;

Ayrıca; EKAE ile proses edilmiş numunelerin temininde yardımcı olan Texas A&M Üniversitesi'nden Sayın Prof. Dr. İbrahim KARAMAN'a, Karadeniz Teknik Üniversitesi'ndeki çalışmalarında bana yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Gençğa PÜRÇEK'e, Sayın Arş. Gör. Onur SARAY'a, Sayın Arş. Gör. Levent KARA'ya ve Sayın Arş. Gör. Fatih ERDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman ve her konuda yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme ve değerli Betül hanıma en içten dileklerle teşekkür ederim.

İlhan ÇELİK

Temmuz 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	12
2.1. Saf Titanyum (Kalite 2)	12
2.1.1. Titanyum ve alaşımlarının özellikleri	13
2.1.1.a. Yapısal ve fiziksel özellikler	13
2.1.1.b. Mekanik özellikler	14
2.1.1.c. Aşınma davranışı.....	15
2.2. Eş-kanallı Açısal Ekstrüzyon (EKAE) İşlemi.....	15
2.3. Titanyumun Oksidasyonu	21
2.4. Anodizasyon İşlemi	25
2.5. Termal Oksidasyon İşlemi	26
2.6. Mikro-ark Oksidasyon İşlemi (MAO)	27
2.7. Plazma Oksidasyon İşlemi.....	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM	30
3.1. Deney Malzemesi.....	30
3.2. Eş-kanallı Açısal Ekstrüzyon (EKAE) Deneyleri.....	31
3.3. Anodizasyon Deneyleri.....	33
3.4. Termal Oksidasyon Deneyi.....	34
3.5. Plazma Oksidasyon Deneyi	35
3.6. Mikro-ark Oksidasyon Deneyi (MAO).....	36
3.7. Aşınma Deneyleri	37
3.8. Çekme Deneyleri	38
3.9. Mikro-sertlik Ölçümleri	39
3.10. XRD Analizi	40
3.11. SEM Analizi.....	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	42
4.1. Yapısal Analiz.....	42
4.1.1. XRD analizleri	42
4.1.2. Yüzey ve kesit görüntüleri	44
4.1.2.a. Yüzey görüntüleri.....	44
4.1.2.b. Kesit görüntüleri.	49
4.2. Mekanik Özellikler	53
4.3. Aşınma Davranışı.....	59
5.SONUÇ.....	64
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	73

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

APD	Aşırı Plastik Deformasyon
Å	Angstrom
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
EKAE	Eş-kanallı Açısal Ekstrüzyon
GPa	Basınç Birimi, GigaPascal
HMK	Hacim Merkezli Kübik Kafes Sistemi
HSP	Hegzogonal Sıkı Paket Kafes Sistemi
MAO	Mikro-ark Oksidasyon
Pa	Basınç Birimi, Pascal
pH	Bir çözeltinin asitlik derecesini gösteren ölçü birimi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
Ti	Titanyum
XRD	X Işını Difraksiyonu
VSD	Vickers Sertlik Değeri
Ψ	EKAE Kalıbının Dış Köşe Açısı
Φ	EKAE Kalıbının İç Köşe Açısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Şematik EKAE düzeneği	17
Şekil 2.2. EKAE Rotaları.....	18
Şekil 2.3. Kalıp iç köşe açısı ile kalıp dış köşe açısını ve kübik elemanın deformasyonunu gösteren şematik resim	19
Şekil 2.4. Anataz ve Rutile fazlarının kristal kafes yapıları.....	21
Şekil 2.5. Titanyum–Oksijen faz diyagramı.....	22
Şekil 2.6. Termal oksidasyon uygulanmış saf titanyumun kesit görüntüsü.....	23
Şekil 2.7. Logaritmik oksidasyonda oksit kalınlığının süreyle değişimi.....	24
Şekil 2.8. Lineer ve Parabolik Oksidasyonda oksit kalınlığının süreyle değişimi....	24
Şekil 2.9. Saf titanyumun yüzeyinde oluşan oksit filmin görüntüsü.....	26
Şekil 3.1. Saf titanyumun gerilme-uzama eğrisi.....	30
Şekil 3.2. EKAE işlemine uygun olarak hazırlanan saf titanyum numune.....	32
Şekil 3.3. Rota E'nin şematik gösterimi	33
Şekil 3.4. Anodik oksidasyon deney sistemi	33
Şekil 3.5. Termal oksidasyon sistemi	35
Şekil 3.6. Deneyde kullanılan plazma oksidasyon ünitesi	36
Şekil 3.7. MAO deney düzeneği	37
Şekil 3.8. Aşınma deneyi düzeneği	38
Şekil 3.9. Çekme cihazı	39
Şekil 3.10. Mikro-sertlik ölçüm cihazı	40
Şekil 3.11. XRD cihazı	40
Şekil 3.12. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	41
Şekil 4.1. Kaba taneli (işlemsiz) ve ultra ince taneli (8E) saf titanyum numunelerin XRD grafikleri.....	42
Şekil 4.2. Aşırı deformasyona uğrayan ultra ince taneli saf titanyumun farklı metotlarla oksitlenmesi sonrası elde edilen XRD grafikleri.....	44

Şekil 4.3. EKAE uygulanmamış (a) ve EKAE uygulanmış (b) saf titanyumun oksidasyon öncesi yüzey görüntüleri.....	45
Şekil 4.4. EKAE uygulanmamış (a) ve EKAE uygulanmış (b) saf titanyumun dağlama sonrası elde edilen yüzey görüntüleri.....	45
Şekil 4.5. EKAE işlemi öncesi ve sonrası saf titanyumun yüzeyinde gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri sonrası elde edilen yüzeylere ait SEM resimleri.....	49
Şekil 4.6. EKAE uygulanmamış (a) ve EKAE uygulanmış (b) saf titanyumun 200V potansiyelde yapılan anodizasyon işlemi sonucunda oluşan oksit filmin görüntüsü.....	50
Şekil 4.7. İşlemsiz ve EKAE uygulanmış saf titanyumun oksidasyon işlemleri sonucu oluşan kesit resimleri.....	52
Şekil 4.8. Saf titanyumun EKAE işlemi öncesi ve sonrası gerilme-uzama diyagramı.....	53
Şekil 4.9. EKAE uygulanmayan saf titanyumun farklı metotlarla uygulanan oksidasyon işlemleri sonucu oluşan gerilme-uzama diyagramı.....	55
Şekil 4.10. EKAE uygulanan saf titanyumun uygulanan farklı oksidasyon metotları sonucunda oluşan erilme-uzama eğrileri.....	55
Şekil 4.11. İşlemsiz, EKAE ile proses edilmiş ve farklı yöntemlerle oksitlenmiş numunelere ait çekme kırıklarının SEM görüntüleri.....	59
Şekil 4.12. İşlemsiz ve EKAE ile proses edilmiş saf titanyuma ait sürtünme katsayısı zaman ilişkisi.....	60
Şekil 4.13. İşlemsiz, EKAE ile proses edilmiş ve oksidasyon işlemleri uygulanmış saf titanyuma ait sürtünme katsayısı-aşınma oranı grafiği.....	62
Şekil 4.14. Oluşan aşınma izlerinin SEM görüntüleri.....	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Alaşımınmamış titanyumun kimyasal kompozisyonları ve tipik uygulamaları.....	13
Çizelge 2.2. Ticari saflıktaki titanyumun ve bazı titanyum alaşımlarının temel mekanik özellikleri (Niinomi 1998)	15
Çizelge 3.1. Saf titanyumun (Kalite 2) (%) kimyasal bileşimleri.....	30
Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan numunelerin kodları.....	31
Çizelge 3.3. Anodizasyon deneyi parametreleri.....	34
Çizelge 3.4. Aşınma deneyi parametreleri.....	38
Çizelge 4.1. EKAE ve oksidasyon işlemleri sonrası saf titanyumun mekanik özellikleri.....	57

1.GİRİŞ

Dünya nüfusunun yaklaşık %10'u trafik ve spor kazaları, çevresel kirlilik, radyoaktivite ve savaş gibi nedenlerden dolayı tıbbi tedaviye maruz kalmaktadırlar. Teknolojik ilerlemelerin çok hızlı yaşandığı günümüzde, insan hayatının ve sağlığının sahip olunan en önemli varlık olduğu düşünülürse, bu teknolojinin en fazla insan sağlığı için kullanılmasının gerekliliği kaçınılmazdır. Bu gelişmelere paralel olarak malzeme biliminde de çok hızlı ilerlemeler kaydedilmiş ve biyolojik sistemlerde kullanılan biyomalzeme terimi ortaya çıkmıştır. Birçok farklı tanımı olmasına karşın en geniş anlamda biyomalzeme, insan vücudundaki organ ya da dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan ve canlı dokularla temas ettiğinde istenmeyen tepkiler ortaya çıkarmayan doğal ya da sentetik ürün olarak tanımlanır (Gümüşderelioğlu 2002).

Günümüz yaşam koşulları ve standartlarının iyileşmesi nedeniyle özellikle gelişmiş ülkelerde yaşam süresi uzamıştır. Biyomalzemelere gereksinim de, özellikle ilerleyen yaşlarda ortaya çıkmaktadır. Çünkü ileri yaşlarda kemik yoğunluğu ve dayanımı azalmakta ve osteoblast denen kemik üreten hücrelerin yeni kemik üretiminde ve kemikte oluşan mikro çatlakların kapanmasındaki üretkenliği düşmektedir. Ayrıca dünyanın değişik bölgelerindeki savaş ve şiddet olayları insanların sakat kalmalarına sebep olmaktadır. Yaşlılık, kaza, savaş ve benzeri durumlarda organların azalan veya kaybolan fonksiyonlarını yerine getirmek ve insanların bu yöndeki ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla biyomalzemelerden implant adı verilen yapay organlar üretilmiştir.

Bilimsel anlamda yeni bir kavram olmasına karşın, uygulamada biyomalzemelerin kullanımı tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Mısır mumyalarında görülen yapay göz, burun ve dişler bunun en güzel kanıtlarıdır. Bronz ve bakır gibi kemik implantların kullanımı milattan önceye kadar gitmektedir. Bakırın zehirleyici etkisine rağmen alternatif bir malzeme bulunamadığından bu malzemenin implant olarak kullanımı devam etmiş, ancak 19. yüzyıldan sonra yabancı malzemelerin vücut içerisinde kullanımına yönelik daha ciddi çalışmalar yapılmıştır. İnsan vücudunda

kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal, vanadyum çeliği olup, bu malzeme kemik kırıklarında plaka ve/veya vida olarak kullanılmıştır. Ancak vanadyum çeliğinden yapılan protezlerin korozif ortamda insan sağlığı açısından çok ciddi tehlikeler ortaya çıkardığı gözlemlenmiştir. Malzeme bilimindeki ilerlemelere bağlı olarak, sırasıyla kobalt-krom alaşımları, paslanmaz çelikler, polimerler ve son yıllarda seramikler biyomalzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır (Pasinli 2004). Başlangıçta implantlar sadece vücudun zarar görmüş organının azalan veya kaybolan fonksiyonunu yeniden kazandırmak için vücuda yerleştirildiğinden, bu implantların canlı dokularla etkileşimi hiç düşünülmemiştir. Daha sonraki çalışmalar neticesinde, çoğu implant malzemesinin, insan vücudunun dengesini bozduğu kullanımından sonra fark edilmiş, ancak önceden bu durum tahmin edilemediğinden ölümlerle sonuçlanan çok ciddi tehlikeler ortaya çıkarmıştır. Dolayısıyla araştırmacılar biyomalzemelerin kullanılacağı canlı organizmalarla da uyumlu olması gerektiğini tespit etmişlerdir. Böylece biyoyumluluk kavramı ortaya çıkmıştır. Biyoyumluluk, implantların kendilerini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmaması ve dokularda iltihaplanma gibi istenmeyen tepkiler oluşturmaması anlamına gelmektedir. Sonuçta, bir biyomalzemedan hem yapısal hem de yüzey uyumluluğu beklemek gerekir. Yapısal uyumluluk, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışlarına gösterdiği uyumdur. Yüzey uyumluluğu ise malzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasıdır.

Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeleri, sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak sınıflandırmak mümkündür. Ortopedik implantlar ve diş protezleri sert doku yerine kullanılan biyomalzemelerdendir. Metalik biyomalzemeler yüksek mekanik özellikleri nedeniyle genellikle sert dokular yerine kullanılırlar. En yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemeler; AISI 316L paslanmaz çelik, saf titanyum ve alaşımlarıdır. Bir yılda yapılan ameliyatların %40'ında metal esaslı biyomalzemeler kullanılması ve bunların piyasa değerinin milyarlarca dolara ulaşması bu konunun önemini açık bir şekilde ortaya koymaktadır (Kohn 1998).

Saf titanyumun biyoyumluluğu yeterli seviyede olmasına rağmen, mukavemeti,

yorulma dayanımı ve aşınma direnci düşüktür. Bu zayıflıklarını gidermek için saf titanyuma, Al ve V elementleri katılarak üretilen ve medikal alanda kullanılan ilk titanyum alaşımı olan Kalite 5 (Ti-6Al-4V) geliştirilmiştir. Esasen bu alaşım ilk başta havacılık ve uzay uygulamaları için geliştirilmiş olup, daha sonraki yıllarda medikal alanda yaygın olarak kullanılır hale gelmiştir (Boyer 1996; Ferrero 2005). Ancak, son yıllarda yapılan araştırmalar söz konusu alaşımın ihtiva ettiği vanadyumun zamanla biyolojik sistemlerle etkileşime girerek toksik etkilere neden olduğunu göstermiştir. Öte yandan, bileşimde bulunan alüminyumun ise vücutta alerjik etkilere neden olduğu ve özellikle nörolojik sistemi etkileyerek Alzheimer hastalığının oluşumunu hızlandırdığı saptanmıştır (Wang 1996). Ayrıca Al ve V gibi iyon salınımları kemik iyileşmesini de engellemektedir (Sun *et al.* 1997; Hallab *et al.* 2002). Bunun üzerine vanadyumun olumsuz etkilerini ortadan kaldırmak için, Nb ve Fe kullanılarak iki farklı $\alpha+\beta$ tipinde Ti alaşımları geliştirilmiştir (Long *et al.* 1998). Geliştirilen bu alaşımların geleneksel Ti-6Al-4V alaşımı ile yaklaşık benzer metalürjik ve mekanik davranışlar sergilemelerine karşın, söz konusu alaşımların hala Al elementi içermeleri önemli bir problem olarak varlığını sürdürmüştür. Son yıllarda $\alpha+\beta$ tipi alaşımların elastik davranışlarının özellikle ortopedik uygulamalar için tam olarak uygun olmadığı da belirlenmiştir (Kikuchi *et al.* 2006). Bu alanda yapılan pek çok çalışma, bu alaşımlardan yapılan implantlar ile kemik arasındaki yük transferinin uyumlu olmadığını ve bu durumun zamanla kemikte çatlama ve kırılma gibi önemli problemler ortaya çıkardığını göstermiştir. Literatürde bu problemin nedeni olarak söz konusu alaşımlar ile kemiğin sahip olduğu elastisite modülleri arasındaki farkın büyük olması gösterilmiştir (Katti 2004). Bu etkiler de dikkate alınarak son 15 yıl içerisinde medikal uygulamalar için β -tipi titanyum alaşımları geliştirilmiştir. Yapısında Nb, Ta ve Zr gibi alaşım elementlerini içeren söz konusu Ti alaşımları uygun ısı işlemler sonrası, nispeten düşük elastisite modülü, üstün korozyon direnci, yeterli mekanik özellikler ve üstün biyouyumluluk sergilemişlerdir (Gunawarman *et al.* 2004). Her ne kadar beklenen özellikleri karşılasalar bile alaşımlı titanyum elde edilmesi hem zahmetli hem de pahalı bir işlemdir. Bu amaçla mevcut implant malzemesi olarak kullanılacak saf titanyumun mukavemet özelliklerinin iyileştirilmesi için yeni yöntem arayışları devam etmektedir.

Mikron altı (tane boyutu 1-1000nm) tane boyutuna sahip malzemelerin daha iyi mekanik özellikler sergilediğinin anlaşılmasıyla, bu tür malzemelerin üretilebileceği yöntemler üzerinde birçok çalışma yapılmıştır (Lowe and Zhu 2003). Çok ince tane boyutuna sahip malzemeler elde edebilmek için uygulanan yöntemlerden en kullanışlı olanları; aşırı plastik deformasyon (APD) ve toz metalürjisi yöntemleridir (Özel vd 2003). Bu yöntemler sayesinde malzemelere, geleneksel yöntemlerle elde edilmesi imkânsız özellikler kazandırılabilir. Özellikle APD yöntemlerinin son yıllarda önemi artmış ve üzerinde yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır (Valiev and Langdon 2006). Şuanda uygulanmakta olan APD yöntemleri; tekrarlı ekstrüzyon ve basma, eş kanallı açılal ekstrüzyon, yüksek basınç altında burma, kapalı kalıpta tekrarlı dövme ve birikimli bağ haddesi olarak sıralanabilir (Azushima *et al.* 2008). APD yöntemlerinden biri olan eş kanallı açılal ekstrüzyon (EKAE) yöntemi ilk kez, 1981 yılında Segal ve arkadaşları tarafından önerilmiştir (Rosochowski 2005). EKAE yöntemi basitçe; katı durumdaki malzemenin L-formundaki eş kesitli iki kanal içeren kalıptan geçirilmesi ve bu geçiş sırasında malzemenin içyapısında basit kayma mekanizması ile aşırı oranda plastik deformasyon oluşturulup tane boyutunun inceltmesi esasına dayanmaktadır (Iwahashi *et al.* 1996; Iwahashi *et al.* 1998).

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, bu yöntemin değişik amaçlar için pek çok mühendislik malzemelerine uygulandığı ve birçok malzeme grubundan da oldukça başarılı sonuçlar alındığı görülmektedir. Titanyum ve alaşımları üzerine EKAE işlemi uygulamaları 2000 yılından sonra başlanmıştır. Titanyumun allotropik bir yapıya sahip olması EKAE işleminin önemini arttırmıştır. Çünkü genellikle EKAE yöntemi aktif kayma sistemi sayısının fazla olduğu kübik yapıya sahip malzemelere uygulanır. Oysa titanyumun oda sıcaklığında hekzagonal kafes yapıya sahip olması EKAE işlemi uygulamaları için büyük bir ilgi ile karşılanmasına sebep olmuştur. Literatürde titanyum ve alaşımlarına uygulanan EKAE işlemleri ya soğuk (Stolyarov *et al.* 2001; Sergueeva *et al.* 2001; Stolyarov *et al.* 2003) ya da sıcak şartlarda (Korshunov *et al.* 2008) farklı rota ve pasalarda gerçekleştirilmiştir. Burada amaç saf titanyumun dislokasyon kayması ve ikizlenme vasıtasıyla ince taneli hale getirip sertleştirilmesidir (Kim *et al.* 2001; Shankar *et al.* 2006; Wang *et al.* 2007; Zhao *et al.* 2008). Süneklikten

ödün vermeden saf titanyumun mukavemetinde elde edilebilecek artış, EKAE sonrası uygulanabilecek soğuk haddeleme ve tavlama gibi proseslerle daha da artırılabilir (Sergueeva *et al.* 2001; Stolyarov *et al.* 2001; Stolyarov *et al.* 2003). Ayrıca sıcaklık, hidrostatik basınç, farklı rota gibi EKAE proses şartlarında optimizasyon yapılarak en uygun parametreler ve seviyeler belirlenerek maksimum süneklikte maksimum mukavemet elde etme çalışmaları da bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Stolyarov *et al.* 2001; Shin *et al.* 2003; Raab *et al.* 2004). EKAE ile mukavemeti artırılan titanyumun yorulma davranışı da yine birçok araştırmacı tarafından incelenmiş olup, yorulma mukavemetinde iki kata kadar bir artış elde edilmiş, fakat aynı zamanda çentik hassasiyetinin de arttığı tespit edilmiştir (Vinogradov *et al.* 2001; Kim *et al.* 2006; Semenova *et al.* 2009). Bu konuda bir çok çalışma yapılmış olup yapılan çalışmalar ile ilgili literatür bilgisi aşağıda verilmiştir.

EKAE işleminin alüminyum, bakır gibi metallerin yanında titanyuma da uygulanabilirliği, çalışmaların titanyum ve alaşımlarına yoğunlaşmasına neden olmuştur (Stolyarov *et al.* 2001). Yapılan çalışmalarda mikroyapısal gelişim üzerinde durulmuş ve analizler SEM, TEM ve optik mikroskop gibi cihazlarla yapılmıştır. Kim *et al.* (2001), EKAE uygulanmış saf titanyumun optik mikroskop ve SEM görüntülerinden içyapının ikizlenme ile kaplandığını tespit etmişlerdir. Nitekim bu da, EKAE’de işlenen titanyumun plastik deformasyonunda ikizlenmenin kritik bir rol oynadığını ortaya koymaktadır. Bu sonucu, 2003 yılında Shin ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada elde edilen TEM görüntüleri de desteklemektedir (Shin *et al.* 2003). EKAE uygulanan saf titanyumun anizotropik karakteristiği, akma dayanımı üzerindeki temel etkidir. Bu etkenin, EKAE işlemi ister oda sıcaklığında yapılsın isterse de yüksek sıcaklıklarda yapılsın, benzer sonuçlar verdiği, numunelerin farklı bölgelerinden alınan mikro-sertlik ölçümleriyle kanıtlanmıştır (Korshunov *et al.* 2008). Ayrıca, oda sıcaklığında yapılan EKAE işlemiyle proses edilen saf titanyumun mikroyapısının, yüksek sıcaklıklarda işlenen numunelerde bulunan kayma bantları ve deformasyon ikizlerini de içerdiği görülmüştür (Zhao *et al.* 2008). Electron Backscatter Diffraction (EBSD) ile yapılan başka bir analizde ise EKAE işlemi uygulanmış saf titanyumun büyük açılı tane sınırları içerisinde küçük açılı tane sınırları oluştuğu gözlenmiştir (Chen *et al.* 2009). Bu

mekanizmalar vasıtasıyla dayanım artışı sağlanan saf titanyum eğer biyomalzeme olarak kullanılacaksa biyouyumluluğunun yüksek olması da arzu edilen bir özelliktir. Park ve arkadaşları, EKAE ile üretilen çok ince taneli saf titanyum parçalarının mikro-pürüzlü yüzeylerinin üstün osteoblast hücre uyumluluğunun, kaba taneli saf titanyum ile Ti-6Al-4V alaşımına nazaran daha üstün bir performans sergilediğini belirtmişlerdir (Park *et al.* 2009).

Saf titanyumun oda sıcaklığında yeterli sünekliğe sahip olmaması, prosesi zorlaştırmakta ve işlem sıcaklığının önemli bir etken olduğunu ortaya koymaktadır. EKAE işleminde amacın tane incilmesi olduğu da göz önüne alınırsa işlem sıcaklığının yeniden kristalleşmeye neden olmaması gerekmektedir. Bu nedenle işlem sıcaklığının 400°C'yi geçmemesi gerektiği vurgulanmaktadır (Stolyarov *et al.* 2001). Ancak bazı araştırmacılar farklı sıcaklık parametrelerinde EKAE işlemi de gerçekleştirebilmişlerdir. Örneğin Vinogradov *et al.* (2001) 450°C'de işlemi uygulamışlar ve tanelerin incelendiğini belirtmişlerdir. Raab *et al.* (2004) ise 200-300°C gibi düşük sıcaklıkta EKAE işlemini gerçekleştirmişler, düşük sıcaklığın incelen tanelerin düzenlenmesine yardımcı olduğunu ve rota Bc'de 13 adet paso sonucunda 260nm tane boyutuna sahip saf titanyumun elde edildiğini belirtmişlerdir. 2008 yılında Zhao ve arkadaşları, düşük plangır hızıyla saf titanyum oda sıcaklığında sorunsuz bir şekilde basılabildiğini kanıtlamışlar; daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen mikrosertlik ve akma dayanımına nazaran bir artış olduğunu tespit etmişlerdir.

Stolyarov *et al.* (2003), EKAE işlemi sonucunda saf titanyumda elde edilen dayanımın, Ti-6Al-4V alaşımı gibi genel titanyum alaşımlarınınkinden daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Artış görülen bir diğer özellik ise korozyon direncidir. Hoseini *et al.* (2009), EKAE uygulanmış saf titanyumun yüzeye paralel düzlemlerinde en yüksek korozyon direnci sağlandığını tespit etmişlerdir.

EKAE yöntemiyle ilgili deneysel çalışmaların yanında teorik çalışmalar da yapılmaktadır. Bu çalışmalardan birinde sonlu elemanlar metodu kullanılarak, orta seviyede haddeme sıcaklığında EKAE işlemi simüle edilmiş ve numunenin iç

bölgelerinde homojen bir deformasyon olduğu tespit edilmiştir (Zhang *et al.* 2007). Başka bir çalışmada işlem sıcaklığı üzerinde durulmuş ve sıcaklık dağılımının özellikle ilk pasoda homojen bir şekilde dağılmadığı sonlu elemanlar metodu kullanılarak görülmüştür (Jiang *et al.* 2009).

Bütün bu gelişmelere rağmen EKAE işleminin, saf titanyumun aşınma direncinde herhangi bir artışa neden olamadığı literatürde birkaç çalışmada vurgulanmıştır. Bu bulgu, titanyumdaki abrasif etki ile oksidatif aşınmaya neden olan tribokimyasal etkileşime dayandırılmaktadır (Pürçek *et al.* 2009).

Saf titanyumun EKAE işlemi sonrası medikal alanda kullanımına ait çalışmalar ise son birkaç yıl içerisinde başlamış olup, özellikle EKAE işlemi sonrası saf titanyumun osteoblast ve fibroblast uygunluğunun artması bu konudaki çalışmaların yarış içerisinde hızla gelişeceğini göstermektedir (Estrin *et al.* 2008; Valiev *et al.* 2008; Park *et al.* 2009).

Özellikle implant malzemesi olarak düşünülen aşırı plastik deformasyonla dayanımı artırılan saf titanyumun aşınma direncinde değişim olmaması, çok büyük bir handikap olarak karşımıza çıkmaktadır. Çünkü implant malzemesi olarak kullanılacak olan saf titanyumun, sürekli kemikle temas halinde olacak olması, aşınma direncinin yeterli seviyede olmasını gerektirmektedir. Bunu sağlamak amacıyla da yüzey modifikasyon tekniklerinden faydalanılması bu çalışma kapsamında düşünülmüştür. Bir biyomalzemenin yüzey modifikasyonuna neden ihtiyaç duyulduğu ilgili literatürlerden aşağıdaki gibi özetlenebilir (Rodriguez 1994; Zhao *et al.* 1999; Kirkpatrick *et al.* 1997; Ong and Lucas 1998):

√ Biyomalzeme yüzeyi, vücut içerisinde canlı dokularla doğrudan temastadır ve dokunun implanta cevabı yüzey özelliklerine bağlıdır. İyi mekanik özelliklere sahip bir biyomalzemenin aynı zamanda klinik uygulamalar için uygun yüzey karakteristiklerine de sahip olması çok nadir rastlanan bir durumdur. Düşük kan ve doku uyumu sadece hücrel hasara sebep olmaz aynı zamanda implantın hasara uğramasına da neden olur.

Bu gibi durumlarda sertlik, aşınma ve korozyon direnci yüksek, aynı zamanda biyouyumlu bir malzemenin bu problemleri çözebileceği düşünülmektedir.

√ Biyomalzemelerin mekanik özellikleri, kütleli özellikler tarafından büyük ölçüde karşılanmasına rağmen, doku-implant etkileşimi bir ara yüzey problemidir ve ara yüzey özellikleri tarafından kontrol edilir.

√ Uzun süreli kullanım, biyomalzemeler için bir amaçtır. Ortopedik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan metalik implantlar dayanım ve elastisite gibi üstün mekanik özelliklere sahip olmasına rağmen, nispeten zayıf yüzey özellikleri sergilemektedirler. Bu yüzden kütleli ve yüzey özellikleri arasında bir uyum gereklidir.

Aşınma sadece implant malzemeler için değil diğer alanlarda kullanılan mühendislik malzemeleri için de önemli bir problemdir. Bu problemi tamamen ortadan kaldırmak imkânsızdır. Amaç, bu hasar mekanizmasının hızını yavaşlatmaktır. Bu yüzden, yüzey mühendisliği endüstriyel uygulamalarda, özellikle aşınmanın endüstriyel maliyetini düşürmede önemli rol oynamaktadır. Bu durum, değişik yüzey işlemlerinin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Kimyasal ve fiziksel buhar kaplama, iyon implantasyon, termokimyasal işlemler, lazer, termal püskürtme, elektrokimyasal yöntemler bunlardan bazılarıdır (Sever 2003).

Saf titanyum kolay oksitlenebilir bir malzeme olduğu için genellikle yüzeyde oksit oluşturabilecek kaplama yöntemleri tercih edilir. Bunlardan bazıları; anodizasyon, mikro-ark oksidasyon, termal oksidasyon ve plazma oksidasyondur. İşlem görmemiş saf titanyumun farklı metotlarla yüzey modifikasyonu ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Aşağıda bunlarla ilgili daha önce yapılmış çalışmalara değinilecektir.

Saf titanyuma uygulanan yüzey modifikasyon tekniklerinden yaygın olarak kullanılanlardan bir tanesi termal oksidasyon işlemidir. Fırın içerisine oksijen verilerek gerçekleştirilen bu oksidasyon işleminde, işlem sıcaklığının ya da süresinin artmasıyla numunenin mikro-sertlik değerinin arttığı tespit edilmiştir. Yan ve Wang, yaptıkları

çalışmada bunun nedeninin oksit tabakasının kalınlığı ve oksijen içeren difüzyon bölgesinin genişliği ile ilişkilendirmişlerdir (Yan and Wang 2004). Güçlü *et al.* (2006) yaptıkları çalışmayla bunu destekleyen sonuca ulaşmışlar, ayrıca soğuk deforme edilmiş saf titanyumun yüzey sertliğinde olağanüstü bir artış olurken kütsel sertliğinde ise azalma olduğunu belirtmişlerdir. Krishna ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada ise, termal oksidasyon işleminin ardından numuneler fırın içerisinde yavaş bir şekilde soğutulmuştur. Bunun sonucunda yüzeyde rutil fazından oluşan bir oksit tabakası oluşmuş, böylece saf titanyumun düşük sürtünme ve yüksek aşınma direnci elde ettiği belirtilmiştir (Krishna *et al.* 2007). Termal oksidasyona tabi tutulan saf titanyumun mikro-sertlik değeri artışının yanında korozyon direncinin de arttığını, Kumar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir (Kumar *et al.* 2010a). Kumar ve arkadaşlarının diğer bir çalışmasında ise termal oksidasyon ve anodizasyon işlemleri uygulanan saf titanyumun fretting-korozyon davranışı ele alınmıştır. Her iki işlem sonucunda da saf titanyumun fretting-korozyon davranışında iyileşme görülmüş, ayrıca termal oksidasyon işlemine tabi tutulan numunelerin anodize edilenlere nazaran daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir (Kumar *et al.* 2010b). Dearnley ve arkadaşları da 36 saat boyunca 625°C’de saf titanyuma termal oksidasyon işlemi uygulamışlar; işlem görmemiş saf titanyuma nazaran yüzey sertliğinde ve korozyon direncinde artış olduğunu belirtmişlerdir (Dearnley *et al.* 2004).

Saf titanyuma uygulanan diğer bir yüzey modifikasyon işlemi ise anodizasyon yöntemidir. Anodizasyon işlemini; akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu, elektrolit sıcaklığı, tahrik hızı ve anot türü gibi parametreler etkilemektedir. Anodizasyon ile titanyumun yüzeyinde oluşturulan oksit tabakasının büyüme kararlılığını elektrolitin etkilediği belirtilmiştir. Anodik oluşumun asidik çözeltilerde yüksek voltajlarda, bazik çözeltilerde ise nispeten daha düşük voltajlarda mümkün olduğu tespit edilmiştir. Oksit tabakasının büyüme kinetiğinin, özellikle pH değerinin yüksek olduğu çözeltilerde yavaş olduğu ve bundan dolayı uniform bir oksit tabakası elde etmek için anodizasyon süresinin uzun tutulması gerektiği vurgulanmıştır (Sul *et al.* 2001; Kar *et al.* 2006). Önemli bir husus ta, elektrolitin oluşan oksit tabakasını çözmemesidir veya çözme hızının oluşma hızından yavaş olmasıdır. Bu yüzden en çok

kullanılan çözeltiler sülfürik ve fosforik asit çözeltileridir (Diamanti and Pedferri 2006). Anodizasyon işlemiyle yüzeyde oluşan ve nanotüp diye adlandırılan gözenekler, korozyon direncinin artmasında önemli bir rol oynamaktadır (Song *et al.* 2007). Yorulma davranışına bakıldığında, anodize edilmiş saf titanyumun termal oksidasyon işlemine tabi tutulan saf titanyuma nazaran daha kötü bir performans sergilediği görülmektedir (Leinenbach and Eifler 2009). Anodizasyon ile ilgili çalışmalarda incelenen bir diğer konu da oksit filmi oluşturan fazlardır. Çözeltideki fosforik asit konsantrasyonu arttırıldığında anataz fazının azaldığı fakat film kalınlığının arttığı görülmüştür. Ayrıca anodizasyon esnasında fosfat iyonlarının oksit filmi içine kolayca sızdığı tespit edilmiştir. Oluşan oksit filminin kalınlığının artması, titanyum alaşımının renginin de değişmesine sebep olmaktadır (Lee *et al.* 2006, Albayrak 2008).

Bir başka yüzey modifikasyon tekniği ise plazma oksidasyonudur. Biyomedikal titanyum alaşımlarına plazma oksidasyon yöntemi ile Ti-O/Ti-N iki katlı kaplama yapılan bir çalışmada (Leng *et al.* 2001), Ti-O'nun amacı kan uyumunu sağlamak, Ti-N'nin amacı ise mekanik özellikleri arttırmaktır. Oluşan oksit tabakasının sağladığı aşınma direncinin, Ti-6Al-4V alaşımının aşınma direncinden daha iyi olduğu görülmüştür.

İlgili literatür incelendiğinde, EKAE ile üretilmiş saf titanyuma yüzey modifikasyonu uygulanmış sadece bir tane çalışmaya rastlanmıştır. 2010 yılında Yao ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada, eş kanallı açısız ekstrüzyon ile proses edilen çok ince taneli saf titanyuma mikro-ark oksidasyonu (MAO) yöntemiyle hidroksiapatit içeren poroz titanyum dioksit kaplanmıştır. Herhangi bir zararlı alaşım elementi oluşmaksızın mükemmel mekanik özellikler elde edilmiştir. MAO ile kaplanan numuneler, 2 gün vücut sıvısında bekletildikten sonra kaplama yüzeyinde kemiğimsi apatit oluşumu sağlanmış ve bu sayede biyouyumluluğu da arttırılmıştır. Buna karşın kaplanmış çok ince taneli titanyumun, kaplanmamış çok ince taneli titanyuma göre mikro-sertlik değerinde %8 azalma olduğu tespit edilmiştir (Yao *et al.* 2010).

Mevcut literatür bilgileri incelendiğinde, EKAE işlemi sonrası gerçekleştirilmiş yüzey işlemleri ile alakalı çalışmaların yok denecek kadar az olduğu görülmektedir. Önerilen yöntem, saf titanyumun implant malzeme olarak kullanılabilirliğini genişletecek mahiyette olup, bu konuda yapılabilecek çalışmaların ilk bölümünü oluşturmaktadır. Bu çalışmada işlemsiz ve EKAE ile proses edilmiş saf titanyum üzerine anodizasyon, mikro-ark oksidasyon, termal oksidasyon ve plazma oksidasyon işlemlerinin etkileri incelenmiştir. Çalışma esnasında yapısal, mekanik ve aşınma özelliklerinin tespiti için XRD, SEM, optik mikroskop, çekme test cihazı ve pim disk aşınma cihazı kullanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. SAF Titanyum (Kalite 2)

Titanyum, yalnız başına oda sıcaklığında diğer metallere daha iyi dayanım/ağırlık oranına sahiptir (Ribeiro *et al.* 2003; Erdem ve Akmandor 2004; Ezugwu 2005). Dört farklı tipte titanyum alaşımı mevcuttur; saf (%99-100 Ti), alfa alaşımlar (%90-95 Ti), alfa-beta alaşımlar (%80-90 Ti) ve beta alaşımlar (%80<Ti). Titanyumla birlikte alaşım elementi olarak alüminyum, vanadyum, zirkonyum ve diğer elementler kullanılmaktadır. Titanyum alaşımlarının yüksek dayanıma sahip olması nedeniyle uçak motor ve gövdelerinde kullanılan birçok parçanın imalatında kullanılmaktadır. Aynı zamanda, korozyon ve yorulma dayanımları oldukça yüksektir (Motorcu 2009). Titanyum alaşımlarının mükemmel olan dayanım/ağırlık oranı ve ayrıca yüksek sıcaklık özelliklerinden dolayı havacılık sektöründe kullanılan malzemeler içerisinde önemli bir yere sahiptir (Smith 1993). Çizelge 2.1’de ticari Safliktaki titanyumun kompozisyon ve uygulama alanları verilmiştir. Titanyumun mükemmel korozyon direnci, bu metali kimya ve gıda endüstrisinde kullanışlı hale getirmektedir. Titanyumun biyouyumluluğa sahip olduğunun anlaşılmasıyla medikal anlamda da kullanılmaya başlanmıştır. Paslanmaz çelik gibi biyomalzemelerle karşılaştırıldığında saf titanyum çok daha iyi korozyon direncine ve iyi biyouyumluluğa sahiptir. Fakat mukavemet değerlerinin düşük olması ve aşınma direncinin de zayıf olması nedeniyle biyomalzeme olarak kullanımı sınırlı kalmıştır.

Çizelge 2.1. Alaşımlanmamış Titanyumun Kimyasal Kompozisyonları (%) ve Tipik Uygulamaları (ASM Databook 1978).

Ti	Kalite	ASTM No	C	Fe	N	O	H	Tipik Uygulamalar
99.5	1	B265	0.08	0.20	0.03	0.18	0.015	Uçak İskeletleri, Kimyasallar, Deniz Suyu Arıtma ve Marine Parçaları, Plaka Tip Isı Değiştiriciler, Soğuk Bükme veya Preslenmiş Parçalar, Platine Edilmiş Anotlar; Yüksek Şekillendirilebilirlik.
99.2	2	B265	0.08	0.25	0.03	0.20	0.015	Uçak İskeletleri, Marine Kimyasal Parçaları, Isı Değiştiriciler, Kondansatör ve Buhar Boruları; Şekillendirilebilirlik.
99.1	3	B265	0.08	0.25	0.05	0.30	0.015	Kimyasal Marine, Uçak İskeleti ve Şekillendirilebilirlik, Dayanım, Kaynaklanabilirlik.
99.0	4	B265	0.08	0.50	0.05	0.40	0.015	Kimyasal, Marine, Uçak iskeleti ve Uçak Motor Parçaları, Cerrahi Parçalar, Yüksek Hız Fanları; Gaz Kompresörleri; İyi Şekillendirilebilirlik ve Korozyon Direnci, Yüksek Dayanım.

2.1.1. Titanyum ve alaşımlarının özellikleri

2.1.1.a. Yapısal ve fiziksel özellikler

Titanyum $4,54\text{gr/cm}^3$ yoğunluğa sahip hafif bir metaldir. Bu yoğunluk, $2,71\text{gr/cm}^3$ yoğunluğa sahip alüminyum ile $7,87\text{gr/cm}^3$ yoğunluğa sahip demir arasında bir

değerdir. Titanyum 1668°C ergime sıcaklığı ile demirden (1536°C) daha yüksek ergime noktasına sahip olduğundan yüksek sıcaklık uygulamalarında daha avantajlıdır.

Titanyum iki allotropik kristal yapıda bulunur. Bunlar hegzogonal sıkı paket (HSP) yapıya sahip α ve hacim merkezli kübik (HMK) yapıya sahip β 'dir. Saf titanyumda α fazı 883°C'ye kadar kararlıdır. Bu yapı söz konusu sıcaklığın üzerinde β fazına dönüşmektedir. Ayrıca alüminyum ve oksijen gibi elementler α fazını kararlı hale getirerek bu fazın β fazına dönüşüm sıcaklığını yükseltirler. Bunun yanında vanadyum ve molibden gibi elementler de β fazını kararlı hale getirerek bu fazın kararlı olduğu sıcaklığı düşürmektedir.

2.1.1.b. Mekanik özellikler

Ticari Saflıktaki titanyumun ve bazı titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir (Niiomi 1998). Saf titanyuma katılan alaşım elementlerinin katı çözümleri sertleşmesi veya ikinci faz sertleşmesi esaslarına göre saf titanyumun mukavemetinin artmasına neden olduğu, söz konusu tabloda anlaşılabilir. β tipi titanyum alaşımları, α ve $\alpha+\beta$ tipi alaşımlara nazaran daha düşük elastisite modülüne sahiptir. Ayrıca biyomedikal alanında kullanılan Co-Cr alaşımları ve paslanmaz çelikle karşılaştırıldığında nispeten daha düşük elastisite modülüne sahip olan titanyum alaşımlarının kemikle uyumu, söz konusu biyomedikal malzemelerden daha iyidir (Brunski 2004). Diğer tip titanyum alaşımlarına nazaran β tip titanyum alaşımlarının süneklik özellikleri daha iyidir. Bunun nedeni, söz konusu alaşımların HMK kafes yapısında daha fazla kayma sistemi sayısına sahip olmasıdır (Leyens and Peters 2003).

Çizelge 2.2. Ticari Safliktaki titanyumun ve bazı titanyum alaşımlarının temel mekanik özellikleri (Niinomi 1998).

Malzeme	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastisite Modülü (GPa)
Ticari Saf Titanyum (1. Sınıf)	240	170	24	102,7
Ticari Saf Titanyum (2. Sınıf)	345	275	20	102,7
Ticari Saf Titanyum (3. Sınıf)	450	380	18	103,4
Ticari Saf Titanyum (4. Sınıf)	550	485	15	104,1
Ti-6Al-4V ($\alpha+\beta$ tipi)	895-930	825-869	6-10	110-114
Ti-15Mo (β tipi)	874	544	21	78

2.1.1.c. Aşınma davranışı

Titanyum üzerinde yapılan araştırmalar, titanyum ve titanyum alaşımlarında etkin aşınma mekanizmasının oksidatif aşınma olduğunu göstermiştir (Budunski 1991). Titanyum ve alaşımlarında oksidatif aşınma, önce titanyum yüzeyinde oksit tabakası oluşumu ve sonrasında yüzey etkileşimleriyle bu tabakanın bozularak yüzeyden kopması şeklinde oluşmaktadır. Yüzeyden kopan parçanın ardından kalan yüzey, tekrar hızlı bir şekilde oksitlenmektedir. Ayrıca yüzeyden kopan sert titanyum parçaları, temas eden yüzeyler arasına girerek abrasif aşınmaya neden olmakta ve bu da sonradan oluşan oksit film tabakasının parçalanmasını kolaylaştırmakta ve aşınma hızının artmasını sağlamaktadır. Bu nedenle biyomalzeme olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının aşınma davranışı, birçok uygulama için yetersiz kalmaktadır.

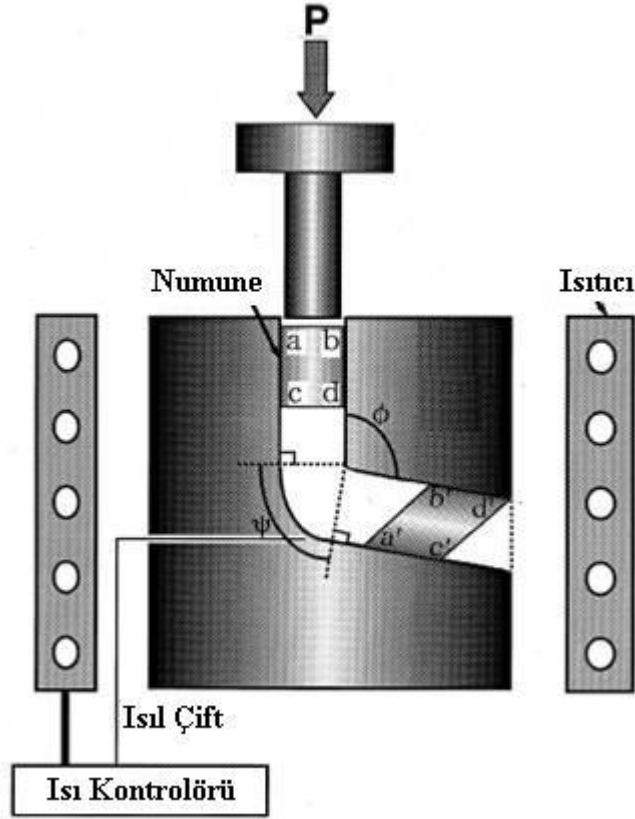
Saf titanyuma uygulanan EKAE işlemleri, titanyumun oksidasyonu ve bu çalışmada uygulanan yüzey modifikasyon teknikleriyle ilgili geniş bilgi aşağıda verilmiştir.

2.2. Eş Kanallı Açıl Ekstrüzyon (EKAE) İşlemi

Eş kanallı açıl ekstrüzyon işlemi basit kayma mekanizmasından ibarettir. EKAE işlemi ile geleneksel yöntemlerin aksine malzemeye aşırı oranda plastik deformasyon uygulanmaktadır. EKAE yöntemini geleneksel yöntemlerden ayıran en önemli özellik, işlem boyunca malzemenin kesit alanında değişimin olmamasıdır. Böylece numunenin kesit alanında hiçbir değişim olmaksızın numune, defalarca EKAE işlemine tabi

tutulabilmektedir.

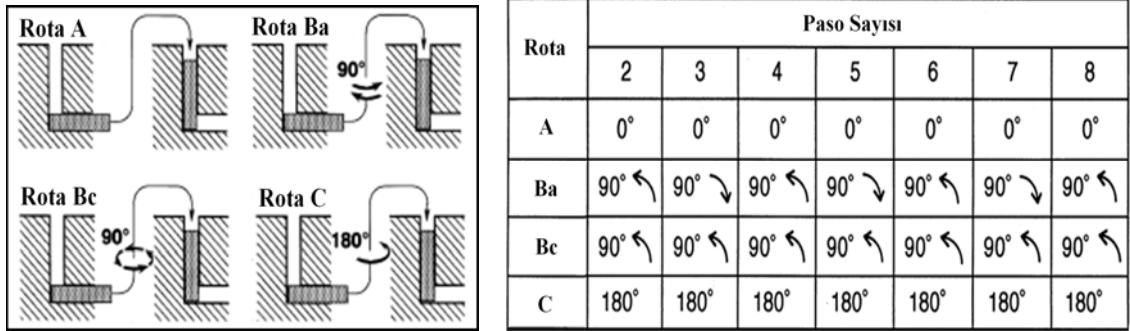
EKAE yöntemi; itme kuvvetini sağlayacak bir pres, eş kesit geometriye sahip kanallı bir kalıp ve gerektiğinde kalıbın ısıtılmasını sağlayan ısıtıcı ünitesinden oluşmaktadır. Şekil 2.1'de EKAE işleminin prensibi ve bu işlemde kullanılan kalıbın şematik resmi bulunmaktadır. Bu resimde de görüldüğü gibi numune, eş kesit geometrisine sahip doğrusal iki kanalın içine yerleştirilmektedir. Bu işlemden önce numunenin, sürtünme etkisinden mümkün mertebe korunması için yağlanması gerekmektedir. Kalıp içerisindeki numune, bir itici vasıtası ile kalıbın çıkış kanalına doğru hareket ettirilir. Bu ilerleyiş esnasında numune, belirli bir değerdeki kalıp dış köşe açısından (Ψ) geçerek çıkış kanalına doğru hareket eder. Numune kalıbın açılı bölgesinden geçerken yüksek miktarda kayma gerinmesine maruz kalır. Böylece, Şekil 2.1'den de görüldüğü üzere deformasyon düzlemine paralel bir şekilde numune yönlendirilir. Deformasyon türü olarak kayma; diğer klasik yöntemlerden (çekme, basma, haddeleme vs.) farklı olarak niteliği gereği küçük taneli bir yapı oluşumuna neden olmaktadır. Aynı numunenin kalıptan tekrarlı bir şekilde defalarca geçirilmesiyle gerinme artmakta ve tane boyutu mikron altı seviyelere kadar inebilmektedir (Pithan *et al.* 2000). EKAE işleminde kanal yüzeylerinde meydana gelen sürtünme etkilerinin göz ardı edilmesi durumunda, malzemede homojen bir deformasyon meydana geldiği sonucu ortaya çıkmaktadır. Ancak gerçekte sürtünme etkisi, ihmal edilemeyecek kadar etkindir. Bunun sonucunda, malzemenin kalıp yüzeyine yakın olan kısımlarında farklı yapısal değişimler oluşmaktadır. Buna bağlı olarak mekanik özellik anizotropisi durumu ortaya çıkmaktadır. Sürtünmenin bu denli olumsuz etkilerinden korunmak için kanal yüzeylerinin ve malzemenin her bir EKAE işleminden önce yağlanması gerekmektedir. Yağlayıcı olarak genellikle molibden ve grafit esaslı katı yağlayıcılar kullanılmaktadır. Ayrıca, sürtünme etkilerinin en aza indirilmesi ve sürtünmeden kaynaklanan malzeme yamulmalarının da azaltılması amacıyla son yıllarda hareketli kalıp tasarımına önem verilmektedir (Shan *et al.* 2002).



Şekil 2.1. Şematik EKAE düzeneği (Matsuki *et al.* 2000).

EKAE yönteminde kullanılan geometrik ve işlem parametreleri, işlem sonrasında numunede elde edilen yapısal ve mekanik özellikleri büyük ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle, EKAE işlemi uygulanırken malzemenin mekanik özelliklerine göre bu parametreler ayarlanmalı ve arzu edilen en iyi sonuçlar elde edilmelidir. Söz konusu etkin parametreler; EKAE rotaları, paso sayısı, kalıp açıları, ekstrüzyon sıcaklığı, ekstrüzyon hızı ve nadiren de olsa uygulanan ters basınç etkisi olarak sayılabilir.

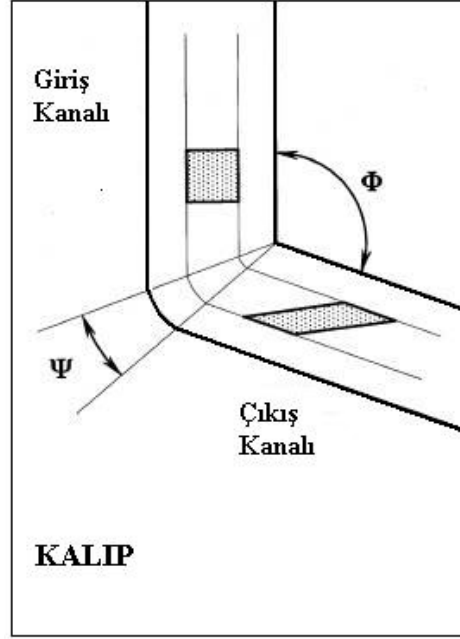
EKAE yönteminde rota olarak en sık kullanılan dört yöntem Şekil 2.2’de verilmiştir. Rota A’da numune, tekrar basılacağı zaman kalıp boşluğuna aynı yönde bırakılır ve proses edilir. Diğerlerinde ise malzeme, uzun eksenini boyunca belirli açılarla döndürülerek kalıp boşluğuna bırakılır.



Şekil 2.2. EKA Rotaları (Nakashima *et al.* 2000; Furukawa *et al.* 1998).

Bu dört temel rotanın uygulamasını tekrar gözden geçirecek olursak; rota A'da numune, pasolar arasında döndürülmeden tekrar kalıp kanalına yerleştirilmektedir. Rota B_A'da numune, her paso arasında önceki konuma ters yönde 90° döndürülerek kalıba yerleştirilmektedir. Rota B_c'de numune, her paso arasında hep aynı yönde 90° döndürülerek kalıba yerleştirilmektedir. Rota C'de ise numune, her paso arasında hep aynı yönde 180° döndürülerek kalıba yerleştirilmektedir. Bu dört temel rotanın yanında bu rotaların kombinasyonundan oluşan rota tipleri de mevcuttur.

EKAE işleminin en etkin geometrik parametreleri, EKA kalıbına ait iç köşe açısı (Φ) ve kalıp dış köşe açısı (Ψ) Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Kalıp iç köşe açısı ile dış köşe açısını ve kübik elemanın deformasyonunu gösteren şematik resim (Saray 2007).

Bir pasoda en yüksek deformasyon miktarının elde edilebilmesi için kalıp iç köşe açısının (Φ) mümkün olduğunca küçük tutulması tercih edilmektedir (Segal 2004). Ancak, kalıp iç köşe açısının 90° 'den küçük olması durumunda, iki kanalın kesiştiği bölgenin dış köşesinde “ölü metal bölgesi” olarak adlandırılan ve deformasyon sırasında metal tarafından doldurulamayan bir bölge oluşur. Bu nedenle, homojen ve etkin bir deformasyonun elde edilebilmesi için kalıp iç köşe açısının yaklaşık 90° seçilmesinin en ideal durum olduğu belirlenmiştir. Nitekim yapılan bir araştırmada, etkin tane inceltmede en iyi sonucun kalıp iç köşe açısının ($\Phi=90^\circ$) olduğu durumda meydana geldiği belirtilmiştir (Nakashima *et al.* 1998).

EKAE işleminde önemli olan bir diğer parametre de işlem sıcaklığıdır. EKAE işlemi, oda sıcaklığında yapılabildiği gibi daha yüksek sıcaklıklarda da yapılabilmektedir. Oda sıcaklığında sünek bir yapıya sahip olan malzemeler, EKAE yöntemi ile plastik deformasyona uğratılabilir ve malzemelerde herhangi bir çatlama ve kırılma da meydana gelmez. Ancak oda sıcaklığında yeterli süneklığe sahip olmayan malzemeler, bu sıcaklıkta EKAE yöntemiyle deforme edilemezler. Mühendislik uygulamalarında

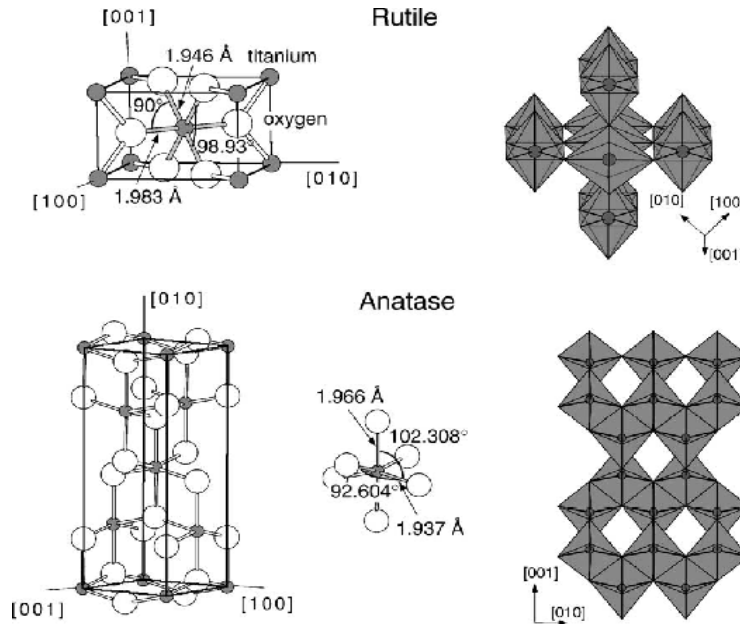
kullanılan malzemelerin çoğu da oda sıcaklığında EKAE işlemine yetecek seviyede süneklik özelliği sergileyemedikleri için EKAE işlemi daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Böylece malzemelerin süneklik özellikleri yeterince iyileşmekte ve oda sıcaklığında mümkün olmayan deformasyon bu sıcaklıklarda yapılabilmektedir (Yamashita *et al.* 2001).

Paso sayısı ise elde edilecek mekanik özellikler açısından en önemli parametre olarak görülebilir. Yapılan araştırmalar çok pasolu EKAE işleminin malzemede çatlak oluşturabileceğini göstermiştir. Ancak malzemede oluşan iyileşmenin büyük oranda ilk pasodan sonra oluşması bir avantaj olarak kabul edilmektedir. Chung ve arkadaşları (2002) yapmış oldukları araştırmada, paso sayısı ve bağlı olarak oluşan tane büyüklüğünün mekanik özelliklere etkisini incelemişlerdir. Akma dayanımında ilk pasodan sonra önemli bir iyileşme gözlenmiş, sonraki pasolarda ise etkinin daha az olduğu tespit edilmiştir. Chung ve arkadaşlarına benzer gözlem yapan araştırmacılar da mevcuttur. Yapılan bir araştırmada EKAE işlemi uygulanmış alüminyumun sertliğinin ilk pasoda 80VSD'den 120VSD'ye çıktığı ve takip eden pasolarda sertlik değerinin daha az artış (4. pasoda 150VSD) gösterdiği tespit edilmiştir (Kim *et al.* 2001). Ayrıca Lapovok ve arkadaşlarının (2008) Ti-6Al-4V alaşımına uyguladıkları tek pasoluk EKAE işlemi ile titanyum alaşımının vickers sertlik değeri 360'dan 420'ye yükselmiştir.

EKAE işleminde ekstrüzyon hızının önemli bir etkiye sahip olmadığı düşünülmektedir. EKAE işleminde ekstrüzyon hızının etkisinin araştırıldığı çok fazla çalışma bulunmamakla beraber, mevcut çalışmalar ekstrüzyon hızının, malzemenin yapısal ve mekanik özellikleri üzerinde çok fazla etkin olmadığını göstermektedir (Berbon *et al.* 1999). Al-Mg alaşımı üzerinde yapılan bir çalışmada, ekstrüzyon hızının malzemenin akma dayanımı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Buna karşın ekstrüzyon hızının düşük olmasıyla işlem süresi artmakta böylece toparlanma mekanizmasının gerçekleşmesi için yeterli süre ortaya çıkmaktadır (Yamaguchi *et al.* 1999).

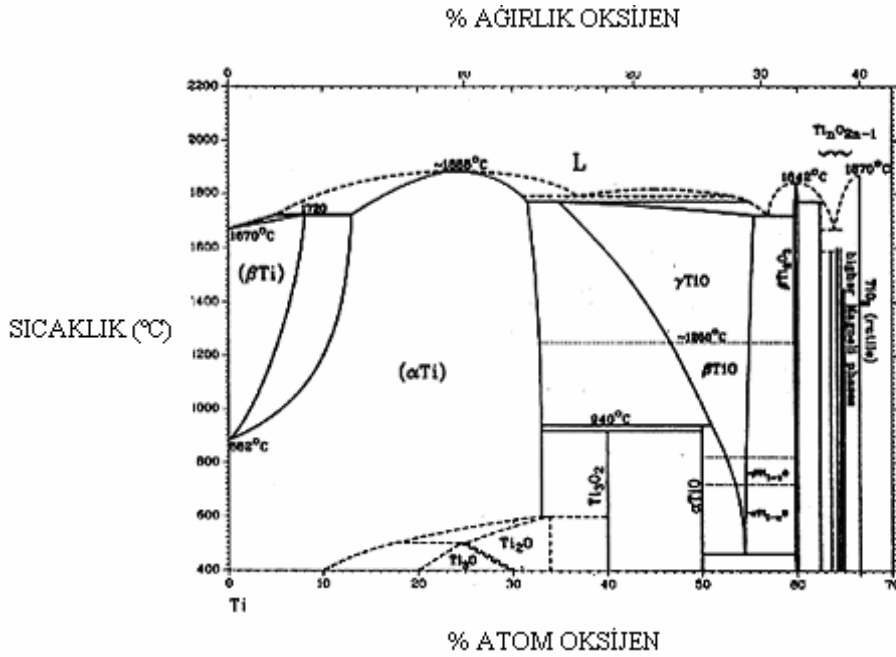
2.3. Titanyumun Oksidasyonu

Titanyumun çok reaktif bir metal olması ve aynı zamanda oksijene olan afinitesinin de çok yüksek olması nedeniyle oda sıcaklığında bile yüzeyinde oksit tabakası oluşmaktadır. Birkaç nanometre kalınlığında olan bu ince oksit film tabakası, titanyum esaslı malzemelerin üstün korozyon direncinin kaynağını oluşturmaktadır (Komotori *et al.* 2001). Titanyumun TiO_2 , TiO_3 , Ti_3O_2 , TiO ve Ti_2O_3 gibi oksitleri vardır. Bu oksitler arasında en kararlı olanı TiO_2 'dir. TiO_2 'nin 3 farklı kristalografik yapısı bulunmaktadır. En sert ve termodinamik açıdan en kararlı yapı tetragonal kafese sahip rutildir. Diğer iki fazdan biri, tetragonal yapıdaki anataz; diğeri ise ortorombik yapıdaki brokittir (Mergel and Jerman 2007). Rutil ve anatazın ara yüzey açıları bir ilişki olmamasına karşın her iki yapının da kristalde simetri açıları aynıdır (Şekil 2.4). Endüstriyel uygulamalarda tercih edilen anataz fazı yaklaşık $350^\circ C$ sıcaklıklarda elde edilmektedir. $400^\circ C$ ve $800^\circ C$ arasındaki sıcaklıklarda ise rutil fazı oluşmaya başlar ve daha yüksek sıcaklıklarda sadece rutil fazı bulunur. Diğer bir faz olan brokit fazı ise bazı çalışmalarda belirtildiği gibi çok daha yüksek sıcaklık ve basınçlarda ortaya çıkmaktadır (Arslan vd. 2009).



Şekil 2.4. Anataz ve Rutil fazlarının kristal kafes yapıları (Ulrike 2003).

Ti–O faz diyagramına göre oksijenin α fazındaki çözünürlüğü β fazına göre daha fazladır. β fazında oksijenin çözünmesi, α fazını dengeler ve $\alpha+\beta$ geçiş sıcaklığı yükselir (İçdem 2007). Ti–O faz diyagramı Şekil 2.5’te görülmektedir.

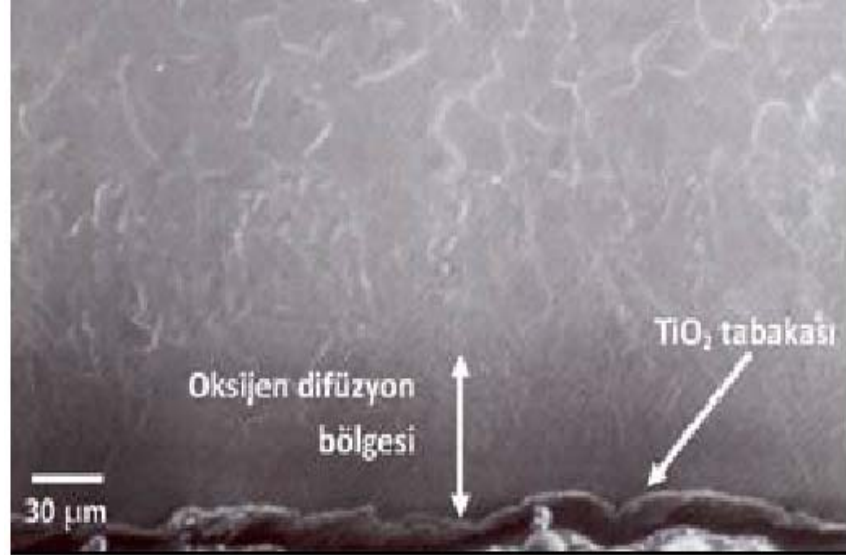


Şekil 2.5. Titanyum–Oksijen faz diyagramı (Pişken 2007).

Weismann ve Shrier (1968) 825°C’de gerçekleştirdikleri oksidasyon işlemi sonrasında yüksek Saflıktaki titanyum üzerinde X Ray tekniği ile elastik şekil değişimi analizi yapmışlardır. Bu analizler sonucunda, “c” ve “a” kafes parametrelerindeki simetrik olmayan elastik şekil değişimine, titanyum kafesindeki oktahedral boşlukları dolduran oksijen atomlarının sebep olduğunu belirtmişlerdir. Oksidasyon sırasında çözünen oksijen, c/a oranının artmasına, prizmatik ve primidal kaymanın zorlaşmasına ve bunun sonucunda titanyumun sertleşmesine neden olmaktadır (Pişken 2007).

Titanyuma yüksek sıcaklıklarda oksidasyon uygulandığında yüzeydeki oksit tabakasının kalınlığı gitgide artmaktadır. Bununla birlikte amorf yapıdaki oksit tabakası, kristalin bir yapıya dönüşür. Yüksek sıcaklıklarla birlikte yüzeydeki oksit tabakasının kalınlığı giderek artarken aynı zamanda oksijen difüzyon bölgesi de genişlemektedir. Şekil

2.6’da oksidasyon işlemine tabi tutulmuş saf titanyumun kesit görüntüsü bulunmaktadır.



Şekil 2.6. Termal oksidasyon uygulanmış saf titanyumun kesit görüntüsü (Arslan vd. 2009).

Hem sıcaklığa hem de zamana bağlı olarak titanyum alaşımlarının oksidasyon mekanizması farklı olduğundan, titanyumun oksidasyon kinetiği farklı denklemlerle incelenmektedir. Bunlar; logaritmik oksidasyon, parabolik oksidasyon ve lineer oksidasyondur.

1. Logaritmik Oksidasyon: 400°C’nin altındaki sıcaklıklarda oksidasyon başlangıçta hızla gelişirken zamanla önemsiz bir seviyeye düşer (Şekil 2.7).

$$X^2 = k \cdot \log(t + t_0) + C$$

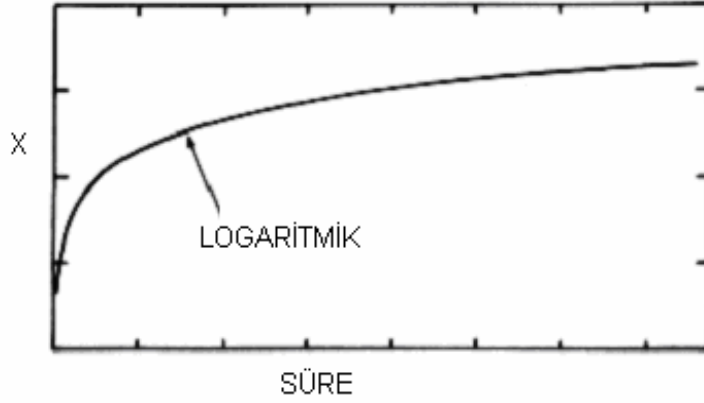
2. Parabolik Oksidasyon: 600–700°C’nin üstündeki sıcaklıklarda zamanla oksidasyon hızı azalmaya başlar (Şekil 2.8).

$$X^2 = k \cdot t + C$$

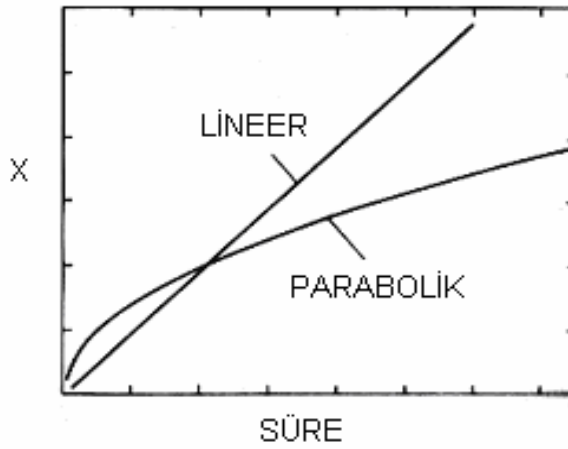
3. Lineer Oksidasyon: 900–1000°C'nin üstündeki sıcaklıklarda zamanla oksidasyon hızı zamana göre sabit olacak şekilde gelişir (Şekil 2.8).

$$X = k \cdot t + C$$

Denklemlerde X oksidasyon sonucunda ölçülen miktar, k oksidasyon sabiti, C integrasyon sabiti ve t ise oksidasyon süresidir. Logaritmik X 'in değişimi Şekil 2.7'de, parabolik ve lineer X 'in değişimi ise Şekil 2.8'de görülmektedir.



Şekil 2.7. Logaritmik oksidasyonda oksit kalınlığının süreyle değişimi (Kofstad 1988).



Şekil 2.8. Lineer ve Parabolik Oksidasyona göre oksit kalınlığının süreyle değişimi (Kofstad 1988).

2.4. Anodizasyon İşlemi

Titanyum, oda sıcaklığında bile yüzeyinde oksit tabakası oluşabilen bir malzemedir. Bununla birlikte titanyum, optimum özelliklere sahip bir elektrolit içerisinde anot olarak kullanılırsa yüzeyinde daha kararlı oksit filmi oluşabilmektedir. Uygun bir elektrolitte metal yüzeyinde katı bir oksit tabakası oluşturma işlemine anodik oksidasyon denir (Berkem 1993). Anodizasyon işlemi; sabit bir akım yoğunluğunda, yüzeyi kaplanacak malzeme ile uygun bir katot malzemesi arasında belirli bir süre içerisinde gerçekleştirilir. İstenilen kaplamanın karakteristik ve kalınlığına göre anodizasyon süresi belirlenmektedir. Metal ile elektrolit arasındaki etkileşim sonucunda hidrojen gazının salınımı olurken aynı zamanda katot yüzeyinde de kation azalması meydana gelebilmektedir (Yerokhin *et al.* 1999). Anodizasyon işlemi sırasında oksijen anot yüzeyini kaplar ve akabinde titanyum yüzeyi ile oksijen arasında tepkime meydana gelir ve TiO_2 oluşur. Kaplama oluştuğunda titanyum yüzeyinde yalıtkan bir perde vazifesi görür. Ara yüzeyde oluşan bu ilk film tabakası, daha yoğun ve yalıtıcı doğası nedeni ile Bariyer Film olarak adlandırılır ve oldukça ince bir yapıya sahiptir (Albayrak 2008).

Titanyumun anodizasyonun yapılmasının esas teknolojik amacı özellikle uzay ve uçak endüstrisinde çok iyi yapışma özelliği gösteren bir yüzey geliştirmektir. Ayrıca bu yöntem korozyon dayanımını arttırmak için oksit tabakalarının oluşturulmasında, renklendirmede ve gözenekli kaplamaların üretiminde de kullanılabilir. Titanyumun anodik oksidasyonu için genellikle H_2SO_4 , H_3PO_4 , asetik asit ve benzeri seyreltik asitler kullanılmaktadır (Pişken 2007).

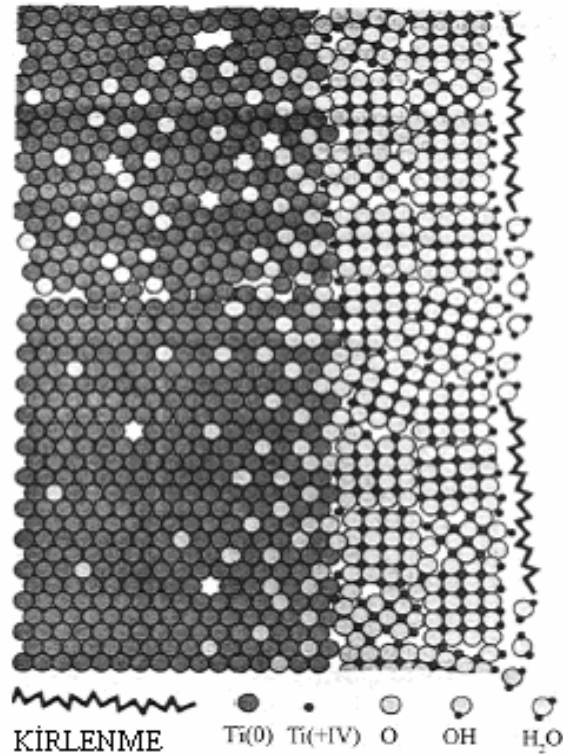
Anodizasyon işlemi esnasında oksit filmi ile elektrolit arasında düşük konsantrasyonlu iç tabakanın oluşumu ve daha yüksek konsantrasyonlu dış tabakanın oluşumu kaçınılmazdır. Eğer elektrolit konsantrasyonu artırılır ve böylelikle iç tabakanın düşük konsantrasyonu yükselirse, ara yüzeydeki elektrokimyasal reaksiyonlar hızlanır ve sonra elektriksel direnç düşmüş olur. Sonuç olarak anodik oluşum voltajı elektrolitin konsantrasyonunun artırılmasıyla düşürülmüş olur. Ayrıca anodizasyon işlemlerinde önemli rol oynayan oksijen çıkışının mekanizması tam olarak açıklanamamış değildir.

Fakat, Berkem (1993) yaptığı bir çalışmada oksijenin metalden değil de direkt olarak oksit tabakasından çıktığını savunmuştur.

Anodize edilmiş Titanyum alaşımının yorulma dayanımı azalırken; korozyon, aşınma ve fretting yorulma dayanımı artmaktadır. Anodizasyon işlemi; kimyasal buhar biriktirme (CVD), iyon demeti sıçratma ve sol-jel teknikleri gibi metotlara nazaran daha düşük maliyetli ve kurulumu nispeten kolay bir yöntemdir. Bu yöntemin bir diğer avantajı ise oluşan kaplamada elde edilen rengin zamanla bozulması gibi bir durumun söz konusu olmamasıdır (Lee *et al.* 2006).

2.5. Termal Oksidasyon İşlemi

Demir dışı metallere olan titanyumun oksijene karşı olan afinitesinin yüksek olması nedeniyle normal atmosferik koşullarda bile oda sıcaklığında yüzeyinde ince bir oksit filmi oluşmaktadır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Saf titanyumun yüzeyinde oluşan oksit filmin görüntüsü (Xuanyong *et al.* 2004). Termal oksidasyon; titanyum, alüminyum, magnezyum ve alaşımları gibi hafif

metallerin yüzeyinde oksijence zengin katı eriyik bölgesi ve kalın oksit tabakası oluşturan yüksek sıcaklık oksidasyon işlemidir. Yöntemin kolaylığı ve maliyetinin düşük olması nedeniyle hafif metallerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmakta olan bir yöntemdir (Arslan vd. 2009).

Termal oksidasyon işleminin ardından titanyum yüzeyinde titanyumun farklı bileşiklerde oksitleri (TiO, TiO₂, Ti₂O₃, Ti₃O, Ti₃O₅) meydana gelebilmektedir. İşlem sıcaklığı arttıkça yüzeydeki oksit tabakasının kalınlığı gitgide artmakta ve oksit tabakası amorf yapıdan kristalin yapıya dönüşmektedir. Termal oksidasyon işlemi yüksek sıcaklıklarda uygulandığında yüzeyde kalın bir oksit film tabakası oluşmaktadır. Oluşan bu kalın oksit tabakası ile taban malzeme arasındaki bölgede oksijen çözünmesi meydana gelir ve bu bölgeye oksijen difüzyon bölgesi denir (Gobel *et al.* 2001).

2.6. Mikro-ark Oksidasyon İşlemi (MAO)

Mikro-ark oksidasyon (MAO) işlemi, titanyum gibi hafif metal ve alaşımlarının üzerine uygulanması son derece kolay olan yeni bir kaplama tekniğidir. MAO işlemi, taban malzemelerin yüzeyine oksit kaplamanın biriktirilmesi esasına dayanır. Bu işlem, çözülmüş tuzlar içeren elektrolit bir banyo içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal olay ile yüksek voltaj ve akım davranışını birleştiren yeni bir teknik olmasından dolayı her geçen gün hızla gelişmektedir (Arslan vd. 2009).

MAO işlemi ile elde edilen kaplamanın oldukça sert bir yapıda olması, hem aşınma hem de korozyon direnci bakımından üstün avantajlar sağlamaktadır. Aynı zamanda oluşan kaplamanın taban malzemeye olan adezyonunun yüksek olması araştırmacıların dikkatini çekmiş ve çalışmaların MAO üzerinde yoğunlaşmasına zemin hazırlamıştır. İşlem hızının yüksekliği ve çalışma koşullarının çevreye zarar vermemesi bu yöntemin en önemli avantajları arasındadır. Ayrıca yüksek aşınma direnci ve elde edilen kaplamanın sertliği de öne çıkan avantajlardandır (Tang *et al.* 2004; Huang *et al.* 2004).

MAO işlemi sırasında malzeme yüzeyindeki sıcaklık, çok yüksek değerlere

çıkılmaktadır. Bunun sonucunda işleminde kullanılan çözeltinin özelliğini kaybetme riski ortaya çıkmaktadır. Bu olumsuz etkiyi en aza indirmek için soğutma sistemi kullanılmaktadır. İşlemin gerçekleşmesi için gerekli olan enerji sarfiyatının yüksek olması bu yöntemin dezavantajlarından biridir. Bunun yanında bu yöntemle oksit kaplama yapılması durumunda, aşınma direnci zayıf olan pürüzlü ve kırılabilir bir yapı ortaya çıkmaktadır (Arslan vd. 2009).

MAO işlemine tabi tutulacak olan malzeme, güç kaynağına anot olarak bağlanır. Genellikle paslanmaz çelikten imal edilen ve içerisinde elektrolitik çözeltiyi barındıran tank, devreyi tamamlamak amacıyla katot olarak da kullanılır. Elektrolit olarak kullanılan çözeltinin homojenliğini sağlamak amacıyla karıştırıcı kullanılabilir. Soğutma sistemi ise numune yüzeyinde plazmanın oluşumu nedeniyle elektrolitin sıcaklığını düşürmek için kullanılır ve sistemin optimum sıcaklıkta çalışmasına yardımcı olur.

2.7. Plazma Oksidasyon İşlemi

Plazma oksidasyon işlemi, atmosferik havanın ortamdan uzaklaştırılıp içeriye oksijen zengin gaz ya da gaz karışımı gönderilmesiyle gerçekleştirilmektedir. İşlem sonrası yüzeyde oluşan oksit filminin yüzeye tutunması oksidasyon sıcaklığına bağlıdır. Oksidasyon sıcaklığı, oluşan oksit filminin morfolojisi üzerinde baskın bir etkiye sahiptir. Yoğun ve yapışkan bir oksit filmi üretmek için oksidasyon işlem sıcaklığı kritik bir seviyenin altında olmalıdır. Oksidasyon sıcaklığının artışıyla oksit filmi gözenekli bir hal almaya başlar. Yoğun ve bağlanması iyi olan bir oksit filmi nispeten düşük sıcaklıklarda oluşturulabilir. Taban malzemedeki alaşım elementleri, morfoloji ve oksit filminin kalınlığında önemli bir etkiye sahiptir. Malzemedeki alaşım elementi miktarının artmasıyla oksit filminin büyüme oranı azalmaktadır. Oluşturulan oksit filminin tribolojik özellikler üzerine yararlı etkileri olduğu gözlemlenmiştir (Bell *et al.* 2000).

İşlem sıcaklığının 450°C'nin üzerine çıkması ve aynı zamanda işlem süresinin de artması, oluşan oksit tabakasının artmasına ve kolay bir şekilde parçalanmasına neden olmaktadır. Sıcaklığın 400°C olduğu, fakat işlem süresinin 2 saati aştığı durumlarda da oluşan oksit tabakasının parçalandığı ve korozyon direncinin olumsuz yönde etkilendiği görülmüştür. En iyi sonuç 400°C'de, 30-60 dakika işlem süresinde elde edilmiştir (Lee 2004).

Plazma oksidasyon işlemine etki eden önemli parametrelerden biri de işlem süresidir. Yapılan çalışmalarda belirli bir işlem zamanına kadar oksit tabakası kalınlığının arttığı, 1 saati aşan uzun işlem zamanlarında ise plazma bombardımanının etkisiyle bu tabakanın incelendiği görülmüştür (Alsaran *et al.* 2004).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deney Malzemesi

Bu çalışmada, kimyasal kompozisyonu Çizelge 3.1’de verilen saf titanyum (Kalite 2) kullanılmıştır. Yüzey işlemleri öncesi boyutları 10x10x2mm olan saf titanyum numuneler 600, 800, 1000 ve 1200 mesh SiC zımparalar ile kaba parlatmaya tabi tutulmuş ve daha sonra (%30NH₃+%3HF) çözeltisinde 1 dakika dağlanmış ve alkolle kurutulmuştur. Kullanılan saf titanyumun akma mukavemeti minimum 315-470MPa, çekme mukavemeti minimum 345MPa ve uzama %25-30 olup, sertliği 140-150 HV_{0.1}’dir. Saf titanyumun gerilme-uzama diyagramı Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Saf titanyumun Gerilme-Uzama diyagramı.

Çizelge 3.1. Saf titanyum (Kalite 2) (%) kimyasal bileşimleri.

Deney Malzemesi	Kimyasal Bileşimi (%)					
	O	H	N	Fe	C	Ti
Saf Titanyum (Kalite 2)	0,25	0,015	0,03	0,3	0,1	Geri Kalan

Deneylerde kullanılan numunelerin sembolleri ve hangi işlemin uygulandığı Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan numunelerin kodları.

Kod	Açıklama
İşlemsiz	EKAE ve kaplama uygulanmamış saf titanyum
8E	Yalnızca EKAE uygulanmış saf titanyum (Rota E ve 8 Paso)
A/100/İ	100V potansiyelde +3°C'de anodize edilen EKAE uygulanmamış saf titanyum
A/150/İ	150V potansiyelde +3°C'de anodize edilen EKAE uygulanmamış saf titanyum
A/200/İ	200V potansiyelde +3°C'de anodize edilen EKAE uygulanmamış saf titanyum
A/100/8E	100V potansiyelde +3°C'de anodize edilen EKAE uygulanmış saf titanyum
A/150/8E	150V potansiyelde +3°C'de anodize edilen EKAE uygulanmış saf titanyum
A/200/8E	200V potansiyelde +3°C'de anodize edilen EKAE uygulanmış saf titanyum
T/800/İ	800°C'de termal oksidasyon işlemi yapılan EKAE uygulanmamış saf titanyum
T/800/8E	800°C'de termal oksidasyon işlemi yapılan EKAE uygulanmış saf titanyum
P/750/İ	750°C'de plazma oksidasyon işlemi yapılan EKAE uygulanmamış saf titanyum
P/750/8E	750°C'de plazma oksidasyon işlemi yapılan EKAE uygulanmış saf titanyum
M/400/İ	400V potansiyelde mikro-ark oksidasyon yapılan EKAE uygulanmamış saf titanyum
M/400/8E	400V potansiyelde mikro-ark oksidasyon yapılan EKAE uygulanmış saf titanyum

3.2. Eş kanallı Açısal Ekstrüzyon (EKAE) Deneyleri

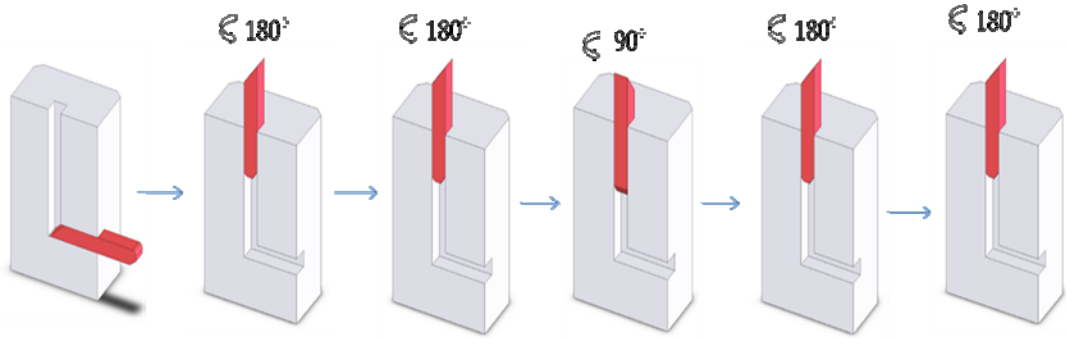
EKAE işleminde kullanılan saf titanyum numuneler Şekil 3.2'deki gibi kare kesitli malzemelerdir. Bu malzemelerin EKAE işleminin yapılabilmesi için en uygun sıcaklık 300°C olarak seçilmiştir. Böylece işlem sırasında numunelerde yeniden kristalleşme oluşmayacağından deformasyon nedeniyle elde edilen özelliklerin EKAE işlemi sonrasında da muhafaza edilmesi sağlanmıştır. Her bir deney sırasında numuneler, kalıp ile numune arasında denge sıcaklığının sağlanması için 15 dakika bekletilmiştir. Numune ile kalıp arasındaki sıcaklığın dengelenmesinin ardından EKAE işlemi uygulanmıştır. İşlem sırasında numune yüzeyi ile kalıp kanalının yüzeyi arasındaki

sürtünmeyi en aza indirmek ve numunenin deforme edilmesi için harcanan itici kuvveti azaltmak için numune yüzeyleri ve kanal yüzeyleri grafit esaslı katı yağlayıcı ile yağlanmıştır.



Şekil 3.2. EKAE işlemine uygun olarak hazırlanan saf titanyum numune.

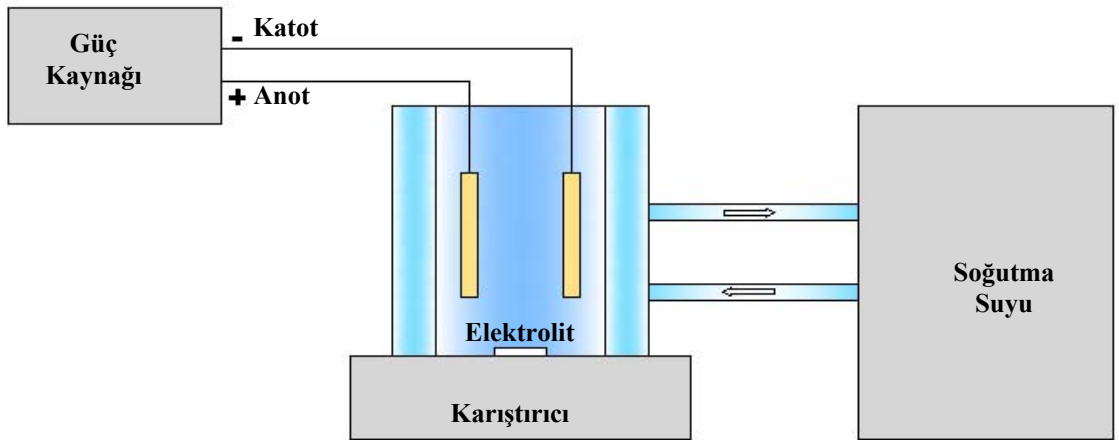
Saf titanyum numuneler, rota E denilen geleneksel olmayan alternatif bir rota çeşidinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.3'te şematik olarak uygulanışı verilen rota E; numunelerin önce pasolar arasında 2 kere 180° döndürülmesi (2C), takip eden pasoda 1 kere 90° (Bc) döndürülmesi ve ardından da tekrar 2 kere daha 180° (2C) döndürülmesiyle gerçekleştirildi. Böylece bu işlemlerin ardından 1 pasoluk çevrimli rota E yapılmış oldu. Deneyde numuneler, 8 adet pasoluk rota E'ye tabi tutulmuştur. İşlem hızı 1,27mm/sn'dir. EKAE yöntemi ile proses edilmiş numunelerin bir kısmı Texas A&M Üniversitesi'nde Prof. Dr. İbrahim Karaman tarafından, bir kısmı da Doç. Dr. Gençğa Pürçek'in katkılarıyla K.T.Ü. imkanları kullanılarak üretilmiştir.



Şekil 3.3. Rota E'nin şematik gösterimi (Kul 2009).

3.3. Anodizasyon Deneyleri

Anodizasyon işlemi Şekil 3.4'te şematik olarak gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Anodizasyon ünitesi; soğutma sistemi ve soğutma sistemine plastik borularla bağlanmış, içinde soğutma suyunun dolaştığı 150x220x110mm boyutunda üstü kapalı dikdörtgen prizma şeklinde plastikten yapılmış kap, bu kabın tabanına oturtulmuş 600ml'lik beher ve manyetik karıştırıcıdan meydana gelmektedir. Good Will Instrument Co. tarafından üretilmiş GPR-30H10D serisi 550Watt 50~60Hz doğru akım güç kaynağı ile anodize işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. Anodik oksidasyon deney sistemi (Albayrak 2008).

Çizelge 3.3. Anodizasyon deneyi parametreleri.

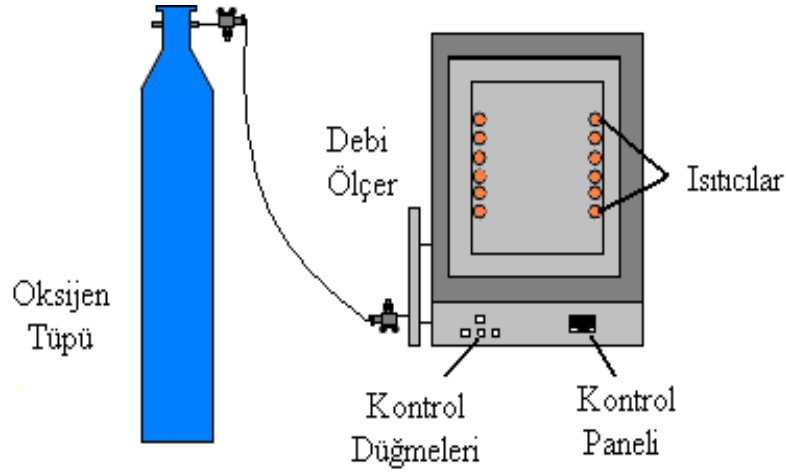
Numune İsmi	Ön İşlem	Anodizasyon Parametreleri			
		Sıcaklık (°C)	Potansiyel (V)	Süre (sn)	Çözelti
A/100/İ	Yok	+3	100	900	1,5M H ₂ SO ₄ /0,3M H ₃ PO ₄
A/150/İ	Yok	+3	150	900	
A/200/İ	Yok	+3	200	900	
A/100/8E	EKAE	+3	100	900	
A/150/8E	EKAE	+3	150	900	
A/200/8E	EKAE	+3	200	900	

Anodizasyon hücresinde anot olarak saf titanyum ile EKAE işlemine tabi tutulmuş titanyum numuneler kullanılmış, katot olarak ise paslanmaz çelik kullanılmıştır. Deneyler sabit potansiyel altında gerçekleştirilmiştir.

3.4. Termal Oksidasyon Deneyi

Termal oksidasyon işlemi Protherm marka fırın vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numuneler, yüksek sıcaklık fırınına yerleştirilmiş ve oksidasyon işlemi Şekil 3.5'teki fırında uygulanmıştır.

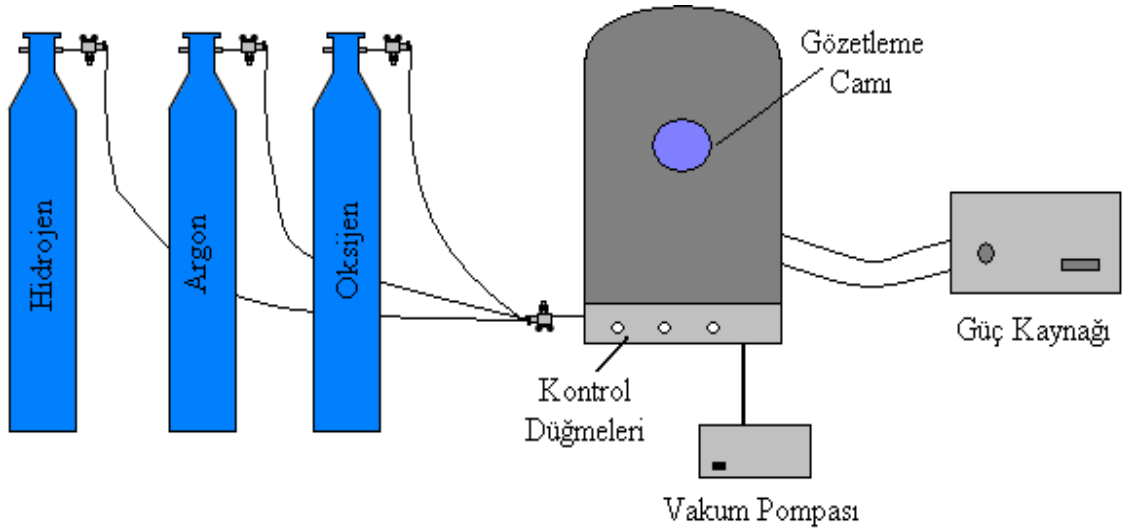
Deney, 800°C sıcaklıkta ve 6 saat işlem süresinde yapılmıştır. EKAE uygulanmamış (T/800/İ) ve EKAE uygulanmış (T/800/8E) numunelerin termal oksidasyonu sırasında fırın içerisine sabit debide ortalama 100lt/saat oranında oksijen verilmiştir. Fırın içerisinde bulunan vantilatör yardımıyla içerideki oksijenin homojen bir şekilde dağılımı sağlanmıştır. 6 saatlik sürenin ardından deney sonlandırılmış ve numuneler fırında soğutulmak üzere fırın içerisine yaklaşık 12 saat bekletilmiştir. Bu süre zarfında fırın içerisine oksijen vermeye devam edilmiştir.



Şekil 3.5. Termal oksidasyon sistemi.

3.5. Plazma Oksidasyon Deneyi

Plazma oksidasyon işlemi, 750°C sıcaklıkta 4 saat işlem süresinde gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan gaz karışımı, %75 oksijen ve %25 argon'dur. Çalışma basıncı ise 500Pa'dır. Numunelerin yüzeyleri sırasıyla 80, 220, 400, 800 ve 1200 mesh SiC zımparalar ile temizlenmiş ve deneye hazır hale getirilmiştir. Deney, Şekil 3.6'da resimde görülen düzende gerçekleştirilmiştir. Numuneler deney düzeneğine yerleştirildikten sonra sisteme güç kaynağından elektrik akımı verilip, sistemde temassızlık olup olmadığı kontrol edilmiştir. Gerekli kontrollerden sonra sistem yaklaşık 2Pa basınca kadar vakuma alınmıştır. Ardından sisteme hidrojen gazı verilmiş ve 500Pa çalışma basıncında sistemin kararlı hale gelmesi beklenilmiştir. Sistem kararlı hale geldikten sonra, hidrojen gazı ile dolu sisteme akım verilmiş ve plazma oluşturulmuştur. Yaklaşık 15 dakika kadar bu işleme devam edilmiştir, böylece numunelerin yüzeyleri, mevcut olan nem vs. istenmeyen maddelerden arındırılmıştır. Bu işlemin ardından akım kesilmiş ve hidrojen gazının valfi kapatılmıştır.

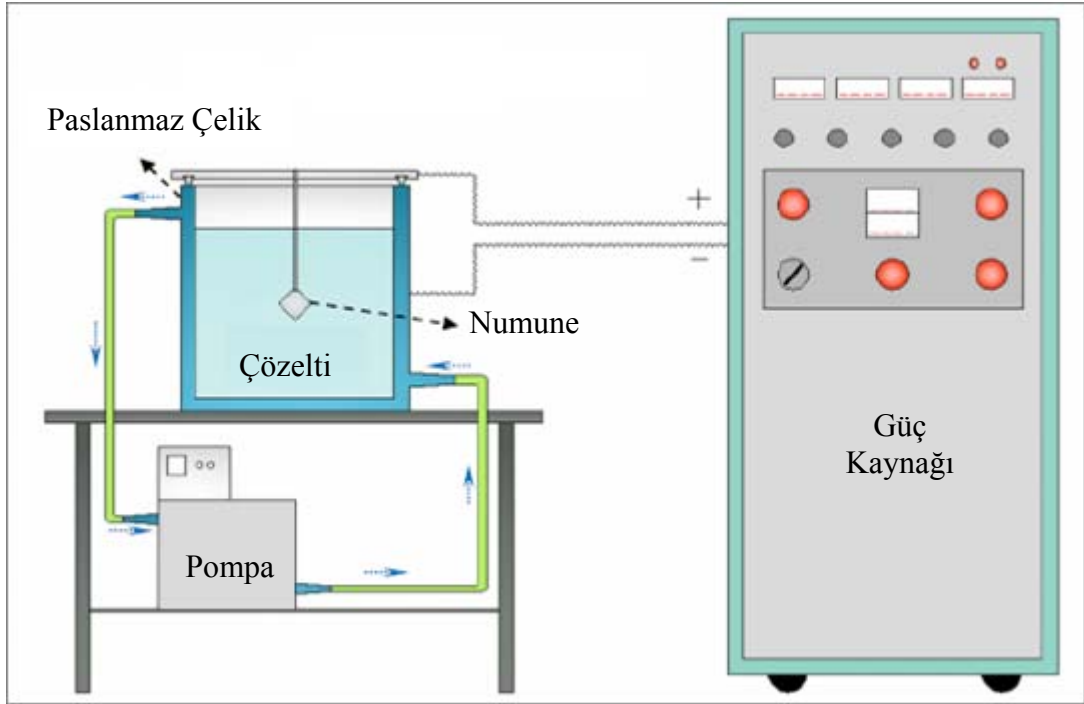


Şekil 3.6. Deneyde kullanılan plazma oksidasyon ünitesi.

Sistem tekrar 2Pa basınç seviyelerine kadar vakuma alınmış ve daha sonra argon gazı sisteme verilmiştir. Çizelgeden %25 argon gazının hangi basınca tekabül ettiğine bakılmış ve yeterli basınç değerine ulaşıldığında oksijen tüpünün valfi açılmıştır. Sistem basıncı 500Pa basınca gelinceye kadar oksijen gazı gönderilmiştir. Sistem 500Pa basınçta kararlı hale gelince akım verilmiştir. Kademeli olarak çalışma sıcaklığı olan 750°C'ye çıkılmış ve bu sıcaklıkta plazma oksidasyon işlemi, 4 saat boyunca uygulanmıştır.

3.6. Mikro-ark Oksidasyon (MAO) Deneyi

İşlemsiz saf titanyum numuneler ile EKAE işlemi ile aşırı oranda plastik deformasyona maruz kalan numuneler, Şekil 3.7'de görülen MAO sisteminde oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.7. MAO deney düzeneği (Arslan vd. 2009).

Deneylerde anot olarak numuneler, katot olarak ise paslanmaz çelikten imal edilen banyo duvarı kullanılmıştır. Deney boyunca oksidasyon işleminin gerçekleştirildiği elektrolit karıştırılmış ve çözelti sıcaklığının oda sıcaklığında kalabilmesi için banyo duvarlarının içerisinden soğutma suyu geçirilerek soğutma işlemi yapılmıştır. Oksidasyon işlemi, 400V'lik gerilim altında gerçekleştirilmiştir. İşlem bittiğinde, çözelti içerisinden çıkarılan numuneler alkol ile temizlendikten sonra kurutulmuştur.

3.7. Aşınma Deneyleri

İşlemsiz saf titanyum, EKAE işlemine tabi tutulmuş saf titanyum ve her iki tip numunelerin termal oksidasyon, anodizasyon, plazma oksidasyon ve mikro-ark oksidasyona tabi tutulanları, tribolojik özelliklerini incelemek amacıyla Şekil 3.8'deki pim disk aşınma cihazıyla aşınma deneyine tabi tutulmuşlardır. Aşınma deneyi parametreleri ise Çizelge 3.4'te verilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü, Mitutoyo marka yüzey profilometre cihazı vasıtasıyla belirlenmiştir.

Aşınma profillerinin iz boyunca aynı kesitte olduğu varsayılarak aşınma hacmi hesaplanmıştır ve daha sonra aşınma oranı için Archard eşitliği kullanılmıştır.



Şekil 3.8. Aşınma deney düzeneği.

Çizelge 3.4. Aşınma deneyi parametreleri.

Parametreler	Değerler
Uygulanan Yük (N)	2
Aşınma Hızı (mm/sn)	53
İz Çapı (mm)	5
Sıcaklık (°C)	22
Nem (%RH)	45
Bilye Çapı (mm)	6
Aşınma MeSafesi (m)	84,5

3.8. Çekme Deneyleri

İşlemsiz saf titanyum, EKAE işlemine tabi tutulmuş saf titanyum ve her iki tip numunelerin termal oksidasyon, anodizasyon, plazma oksidasyon ve mikro-ark oksidasyona tabi tutulan çekme numuneleri, Şekil 3.9'daki Shmatzu marka çekme test

cihazında 0,5mm/dak. çekme hızında çekilmiştir. Numunelerin uzama miktarları video kamera yardımıyla tespit edilmiştir.



Şekil 3.9. Çekme Cihazı.

3.9. Mikro-sertlik Ölçümleri

Oksidasyon işlemleri ve EKAE işlemi uygulanmamış saf titanyum ve EKAE işlemi uygulanmış saf titanyum ile bunların farklı metotlarla oksidasyona uğramış olanlarının yüzey sertlikleri, Şekil 3.10'da görülen Buehler Micromet 2001 mikro-sertlik cihazında ölçülmüştür. Batıcı uç olarak 136° tepe açısına sahip Vickers uç kullanılmıştır. Ölçümler, 100gr'lık yükte ve 15 sn boyunca gerçekleştirilmiştir.



Şekil.3.10. Mikro-sertlik ölçüm cihazı.

3.10. XRD Analizi

Farklı oksidasyon işlemleri uygulanan numuneler ile oksidasyon uygulanmayan numunelerin XRD ölçümleri; $\lambda=1.5405\text{\AA}$ dalga boyunda, $\text{CuK}\alpha$ radyasyon kaynaklı Rigaku-2200D/Max marka geniş aralıklı difraktometre cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.11). XRD ölçümleri, $2\theta=20-80^\circ$ tarama açısında ve 2 derece/dak. Tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11. XRD cihazı.

3.11. SEM Analizi

Çalışmalarımızda kullandığımız numunelerin kesit görüntüleri, yüzey topoğrafyaları, aşınma izlerinin resimleri ve çekme numunelerinin kırılma yüzeyleri Şekil 3.12’de görülen Zeiss Evo LS10 marka taramalı elektron mikroskobu ile K.T.Ü.’de görüntülenmiştir.



Şekil 3.12. Taramalı Elektron Mikroskobu.

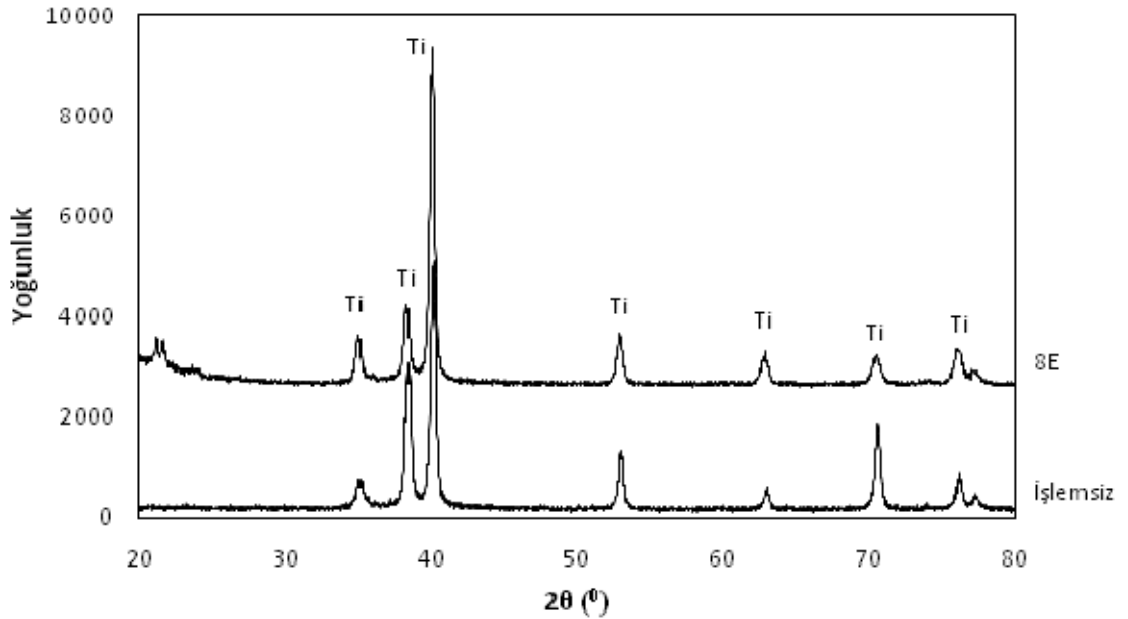
Kesit görüntüsü alınacak olan kaplanmış numuneler öncelikle bakalite alınmıştır. Daha sonra 400, 800 ve 1200 mesh SiC zımparalar ile zımparalanmış ve ardından alümina ile parlatılmıştır. Bu işlemlerin ardından numuneler dağlanmış ve SEM görüntüleri bu şekilde çekilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Yapısal Analiz

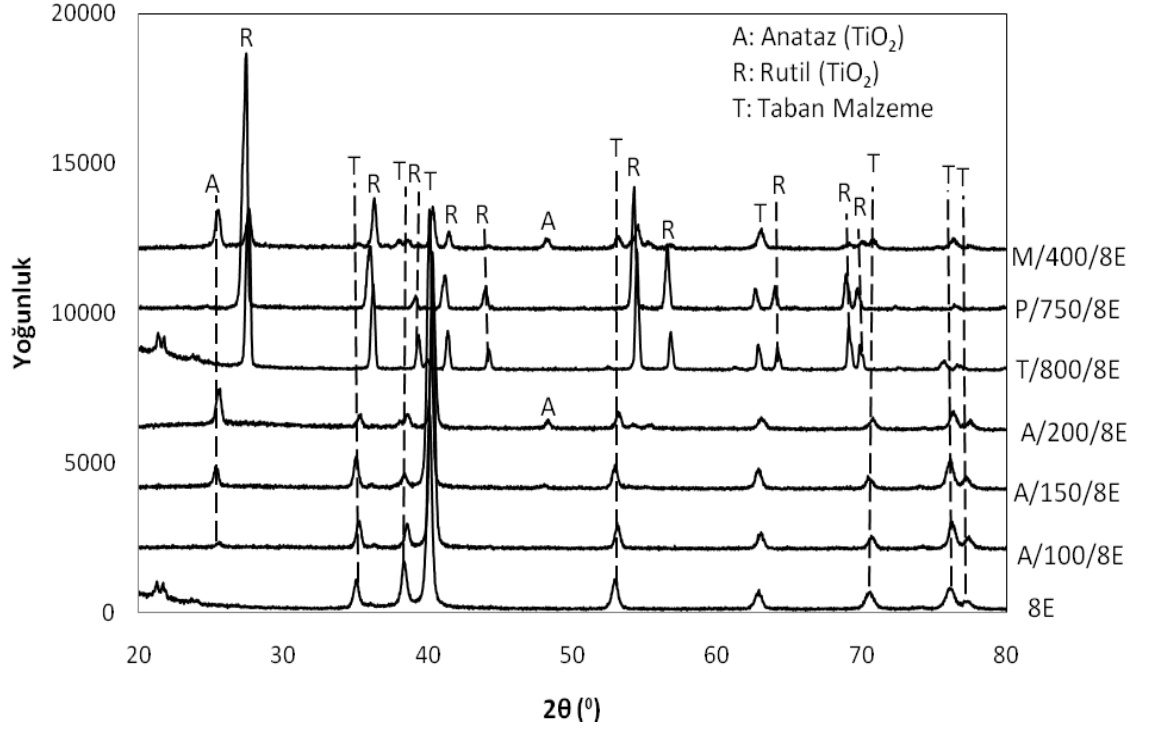
4.1.1. XRD analizleri

Şekil 4.1.'de saf titanyum (Kalite 2) ve EKAE işlemi uygulanmış saf titanyuma ait XRD sonuçları verilmiştir. Her iki numune de tamamıyla α -Ti fazlarından oluşmuş olup, EKAE işlemi sonrası yansıma açılarında sapma gözlemlenmemiştir. Özellikle 70° ve 76° 'lerde aşırı deforme edilmiş titanyumun piklerinde bir miktar genişleme tespit edilmiştir. Yansıma piklerindeki genişleme tane boyutunun azaldığı belirtisi göstermektedir (Cohen 1978). EKAE işlemi sonrası tane boyutunun küçüldüğü, farklı analiz yöntemleriyle de kanıtlanmıştır. Örneğin Kul (2009) yaptığı çalışmada rota E'de 8 paso EKAE işlemine tabi tutulan 2. derece Saflıktaki titanyumun ortalama tane boyutunun $110\mu\text{m}$ 'den yaklaşık $0,3\mu\text{m}$ 'ye (300nm) düştüğünü TEM görüntüleri vasıtasıyla tespit etmiştir.



Şekil 4.1. Kaba taneli (işlemsiz) ve ultra ince taneli (8E) saf titanyum numunelerin XRD grafikleri.

Şekil 4.2’de ise EKAE işlemi sonrası farklı oksidasyon yöntemleri ile oksitlenmiş numunelere ait XRD grafikleri verilmiştir. Bütün oksidasyon işlemleri sonucu yüzeyde TiO_2 ’nin farklı fazları oluşmuştur. Uygulanan oksidasyon işlemlerinin etkilerini tek tek incelersek; anodizasyon işlemi sonrası yüzeyde sadece anataz fazı oluşmuştur. Kaplama gerilimi arttıkça anataz yoğunluğu artmış ve taban malzemedeki gelen yansılarda azalma görülmüştür. Anodizasyon işleminde yansımaların sağa doğru çok hafif bir kayma yaptığı tespit edilmiştir. Bu durum, anodizasyon işlemi esnasında artık gerilmelerin oluştuğunun göstergesidir. Anodizasyon işlemi, asidik bir çözelti içerisinde ve belirli bir potansiyel uygulanarak gerçekleştirilir ve metallerin anodizasyonu esnasında oksijen, metal ve oksit ara yüzeyinde oluşur. Diğer bir deyişle oksit yüzeyi/elektrolit ara yüzeyi asidik elektrolitte çözülür. Sabit voltaj veya akım, anot ve katot arasına uygulandığı zaman, metal ve elektrolit ara yüzeyinde oksidasyon veya indirgenme reaksiyonları anoda bağlı metal üzerinde bir oksit tabakası oluşmasına neden olur. Kullandığımız taban malzeme, titanyum esaslı olduğu için yüzeyde TiO_2 oluşmuştur. MAO sonrası ise yüzeyde hem anataz hem de rutil fazlarından oluşan bir yapı elde edilmiştir. Yapıda rutil fazının oluşması titania tabakasının kararlı hale geldiğini göstermektedir (Mergel and Jerman 2007). Mikro-ark oksidasyon işlemi sonrası taban malzemeyi temsil eden yansımaların neredeyse tamamı kaybolmuştur. Anataz yoğunluğu düşük olup, yapı rutil esaslıdır. Plazma oksidasyon ve termal oksidasyon sonrası XRD grafikleri incelendiğinde ise yapıların benzer karakterli oldukları tespit edilmiştir. Her iki oksidasyon halinde de taban malzemedeki gelen yansıma yoğunluklarının azaldığı ve bazı noktalarda piklerin tamamen yok olduğu görülmüştür. Bu sonuç, oluşan kaplamanın X ışınının taban malzemeye inemeyecek kadar kalın olduğunu göstermektedir. Her iki durum için de yapı tamamen rutil olup, yansıma açıları 27° , 43° , 56° , 62° , 68° ve 69° ’dir. Termal oksidasyon için sonuçlar Arslan *et al.* (2009) çalışmaları ile paralellik göstermektedir. Termal oksidasyon ve plazma oksidasyon işlemleri, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için yüzeyde oksijence zengin katı bir eriyik bölgesi ve kalın bir oksit tabakasının oluşması sağlanır. Bu iki işlemin sonunda yüzeyde oluşan oksit filminin rutilden oluşması, kararlı bir yapı elde edildiğini göstermektedir (Dong and Bell 2000).

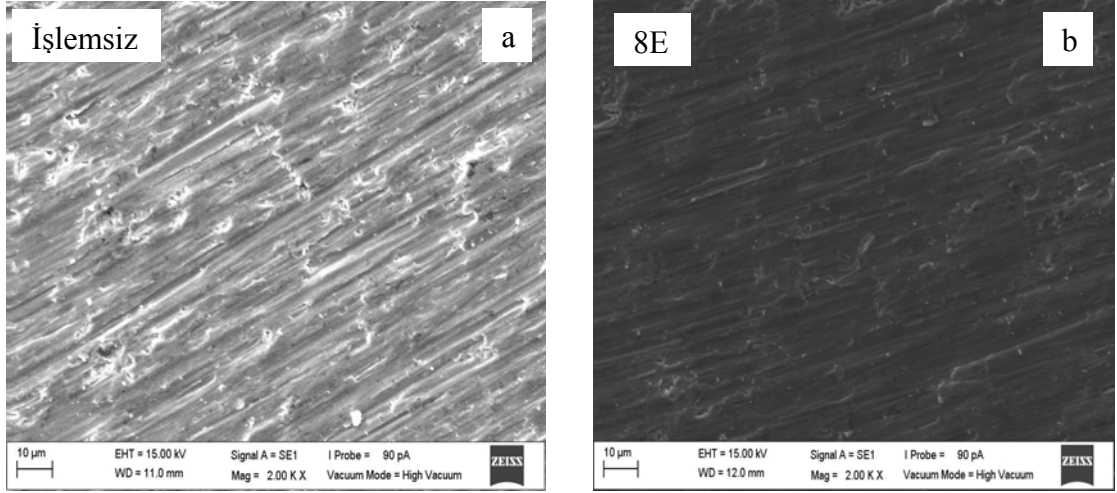


Şekil 4.2. Aşırı deformasyona uğrayan ultra ince taneli saf titanyumun farklı metotlarla oksitlenmesi sonrası elde edilen XRD grafikleri.

4.1.2. Yüzey ve kesit görüntüleri

4.1.2.a. Yüzey görüntüleri

Oksidasyon işlemi öncesi, EKAE işlemi uygulanmış ve uygulanmamış numunelerin yüzey görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Her iki yüzey görüntüsü de benzer özellikte olup, proses sonrası yüzey morfolojisinde önemli bir değişikliğin olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.3. EKA uygulanmamış (a) ve EKA uygulanmış (b) saf titanyumun oksidasyon öncesi yüzey görüntüleri.

EKA işlemi sonucunda tanelerin ne denli incelmesini görebilmek için, EKA uygulanmış ve EKA uygulanmamış numunelere dağlama işlemi uygulanmıştır. Dağlama sonucu elde edilen yüzey, optik mikroskop vasıtasıyla görüntülenmiştir (Şekil 4.4). Şekil 4.4'ten de anlaşılacağı üzere, saf titanyumun tane boyutunda çok büyük oranda incelmeye meydana gelmiştir. İşlemsiz saf titanyumun taneleri rahat bir şekilde görülebiliyorken, EKA işlemi uygulanmış saf titanyumun çok ince taneli yapısı dikkati çekmektedir.



Şekil 4.4. EKA uygulanmamış (a) ve EKA uygulanmış (b) saf titanyumun dağlama sonrası elde edilen yüzey görüntüleri.

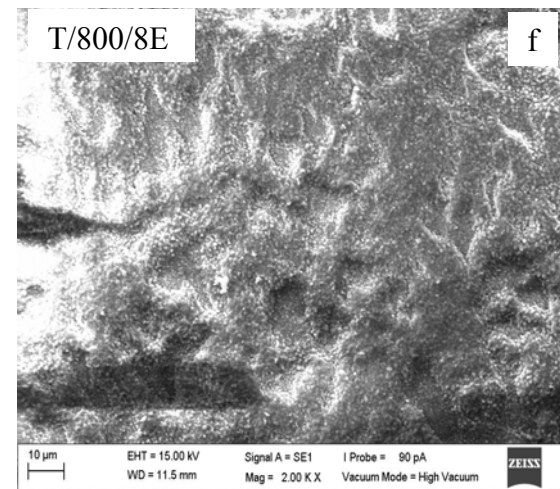
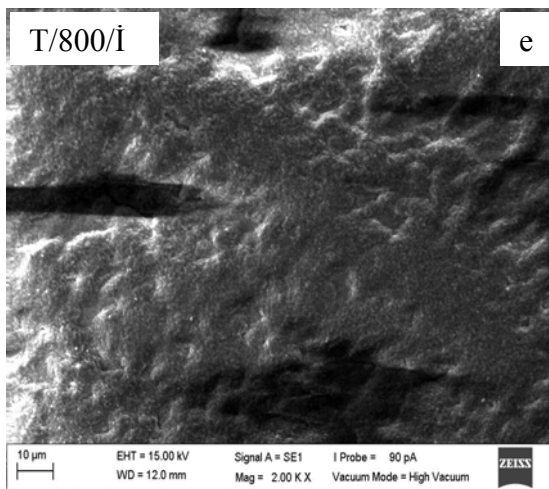
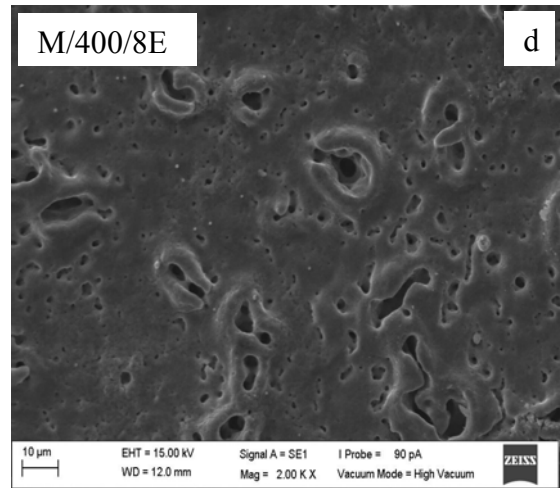
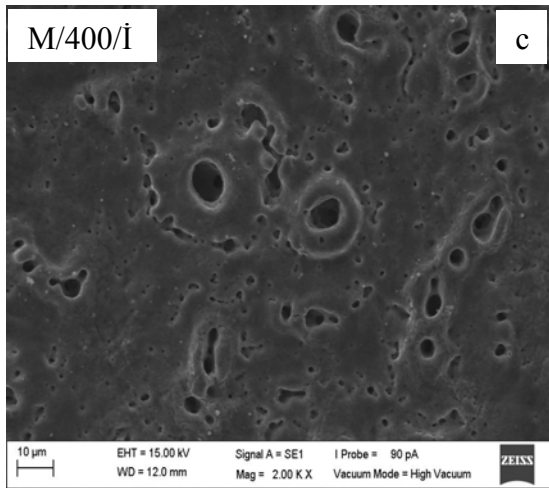
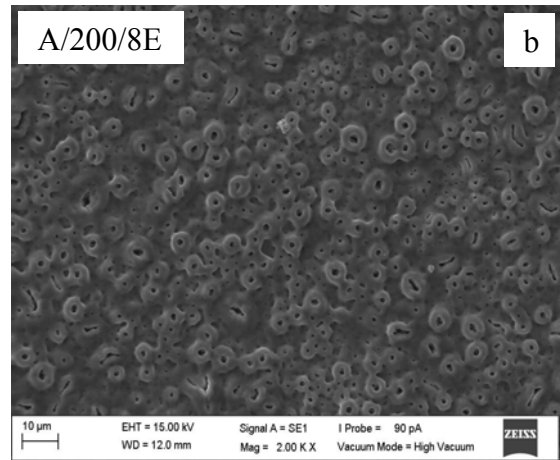
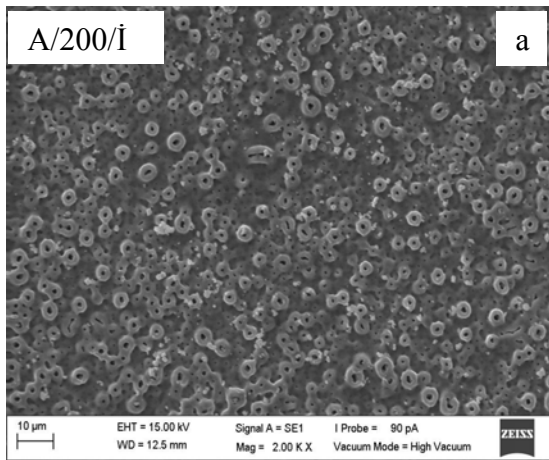
Şekil 4.5'te ise farklı yöntemlerle oksitlenmiş kaba taneli ve ultra ince taneli saf titanyuma ait yüzey resimleri verilmiştir. Yüzey özellikleri EKAE işlemi sonrası önemli bir değişiklik göstermediği için oksitleme işlemleri sonrası yüzey topografyalarında da değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 4.5a-b). Anodizasyon işlemi, indirgenme reaksiyonları ile anoda bağlı metal üzerinde bir oksit tabakası oluşmasına neden olur. TiO_2 , elektrolit ve taban malzemededen daha düşük iletkenliğe sahip olduğu için uygulanan gerilim, oksit film üzerine düşer. Elektrik alan oksit içerisinde ne kadar güçlü iyon iletimine sahipse, oksit film o kadar büyümeye devam eder. Böylece uygulanan gerilimle beraber oksit film kalınlığı da artar. Oksit film bu şekilde büyürken belirli geometrik şekiller oluşturur. Bu yüzey morfolojisinin ve pürüzlülüğünün değişmesi anlamına gelir. Nitekim Şekil 4.5 a-b'den görüldüğü gibi, tamamen poroz bir yapı oluşmuştur. Poroz yapı volkanik bir formda oluşmuş ve tepesi dairesel bir şekil almıştır. Volkanimsı hücre yapı tamamıyla yüzeyi kaplamıştır. Oluşan bu poroz yapının nasıl meydana geldiği şuana kadar tam olarak açıklanamamıştır. Bu yapının metal yüzeyinde bariyer görevi gören tabakanın kırılma gerilimi değerinin aşılması sonucu oluştuğu tahmin edilmektedir. Poroz yapı oluşumu esnasında bariyer görevi gören tabaka bozulmaz. Bu nedenle taban malzemenin yüzeyine kadar bu poroz yapı devam etmez. Yüzeydeki değişim çukur bölgelerde elektrolitin tutunmasını sağlar ve nano-tüp yapıya benzer volkanimsı bir görüntü oluşur. Çukur bölgelerde yüksek şekil değiştirme enerji yoğunluğu, daha düşük enerjili tepe bölgelere kütle akışına sebep olur. Ti katyonları çözünmesiyle oluşan katyon boşluklar komşu porların duvarlarının her iki yanından radyal olarak taşınır. Bu şekilde porlar ayrılır (Albayrak 2008).

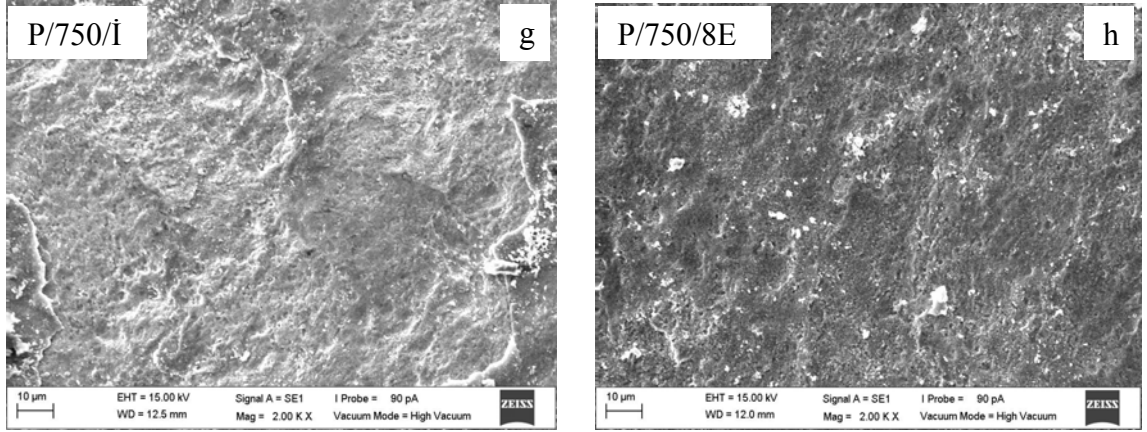
Mikro-ark oksidasyon sonrası elde edilen yüzey resimleri Şekil 4.5.c ve d'de verilmiştir. Prosesin doğasından kaynaklanan gözenekli, volkan tepecikleri şeklinde bir yüzey morfolojisi elde edilmiştir. Bu yapının oluşumu aşağıda belirtilen adımlarda gerçekleşmektedir. MAO sürecinin başlangıcında elektrolit içerisine daldırılan metalin üzerindeki koruyucu oksit tabakası, geleneksel anotlama sürecinde olduğu gibi devreden akım geçirilmeye başlandıktan sonra gözenekli ve amorf yapıya sahip olarak büyür. Sabit akım yoğunluğunda oksit tabakası ilerlemeye devam ettikçe voltaj artar. Voltajın artmasıyla birlikte dielektrik oksit tabakasının içerisindeki elektrik alan şiddeti artar. Bu

artışla beraber elektrolit içindeki numune yüzeyinde mikro-kabarcıklar oluşur. Mikro-kabarcıkların oluşum sebebi elektriksel alan şiddetinin yüksek olduğu bölgelerde oluşan yüksek sıcaklığın elektroliti buharlaştırmasıdır. Elektriksel alan mukavemeti 10^5V/m 'ye varınca dielektrik kırılma oluşur. İlgili teoriye göre dielektrik kırılma, elektrolit/oksit ara yüzeyindeki aşırı elektron akışından kaynaklanmaktadır (Liang *et al.* 2005). Bu aşamadan sonra deşarj kanalları açılarak oksijen iyonları titanyum iyonlarıyla reaksiyona girerler ve diğer anyonik oksit bileşikleri de oksit tabakası bünyesine katılırlar. Aşırı derecedeki sıcaklık ($6-7 \times 10^3 \text{K}$) deşarj kanalındaki oksitleri eritir (Gupta *et al.* 2007). Bu aşırı sıcaklık artışının nedeni yüzeyde oluşan plazma deşarjının $\sim 10^{-6}$ s gibi çok kısa bir zaman aralığında gerçekleşiyor olmasıdır. Ergimiş oksit aşırı basınçtan dolayı volkan püskürmesi şeklinde yüzeye doğru hareket eder ve elektrolitin su verme etkisiyle aniden katılaşıp yüzeyde birikirler. Oksit film yüzeyini örten buhar-gaz fazı içerisinde de deşarjlar oluşmaktadır (Klapgiv 1995). Böylelikle yüzeyde, tüm yüzey üzerinde dağılan spotlar, koyu dairesel biçimlerde şekillenen boşalma kanalları ve volkan tepelerine benzer gözenekli yapıyı meydana getirirler.

Termal oksidasyon işlemiyle EKAE öncesi ve sonrası elde edilen yüzey özellikleri birbirinin aynıdır (Şekil 4.5.e-f). Bacci ve arkadaşlarının da belirttiği gibi termal oksidasyon işleminin yüksek sıcaklıklarda yapılmış olması hem topografyanın değişmesine hem de yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olmuştur (Bacci 2000). Bu değişimin sebebi, termal oksidasyon işleminde 200°C 'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça yüzeyde bulunan oksit tabakasının kalınlığının birkaç nanometreden onlarca nanometreye kadar çıkması ve oksit filmin amorf yapıdan kristalin yapıya dönüşmesidir.

Plazma oksidasyon sonrası elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 4.5.g ve h'de verilmiştir. İşlem sonrası yüzeyde taban malzemedan kolayca ayrışabilen bir tufal tabakasının oluştuğu görülmektedir. Bu tabakanın yüzeyden uzaklaştırılması sonucu yine yüzeyde pürüzlü bir yapının oluştuğu tespit edilmiştir. Yüzey özellikleri termal oksidasyon işlemine benzer karakterdedir.



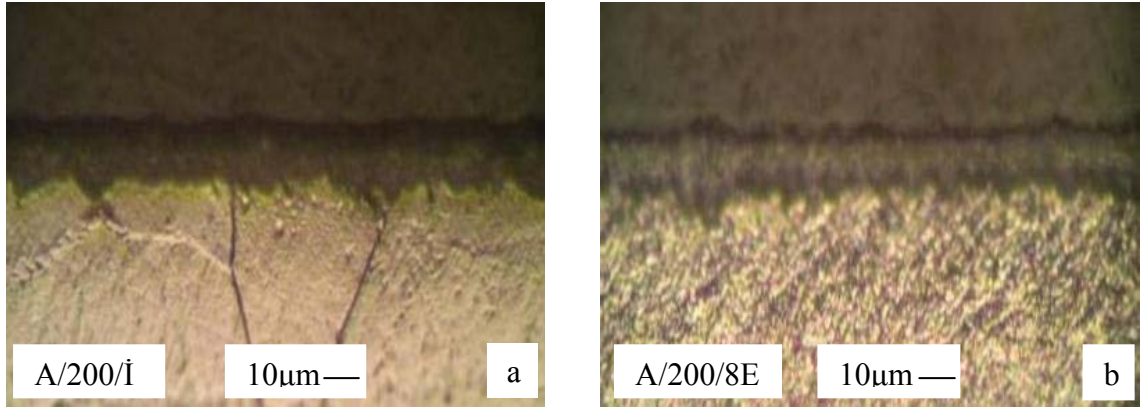


Şekil 4.5. EKAET işlemi öncesi ve sonrası saf titanyumun yüzeyinde gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri sonrası elde edilen yüzeylere ait SEM resimleri:

*(a)-(b): Anodizasyon işlemi, (c)-(d): MAO işlemi, (e)-(f): Termal oksidasyon işlemi, (g)-(h): Plazma oksidasyon işlemi.

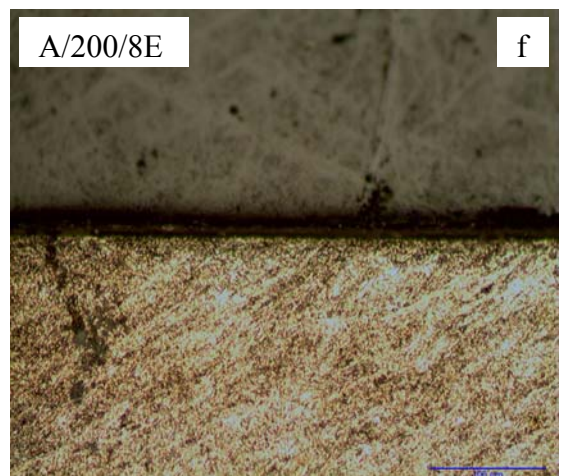
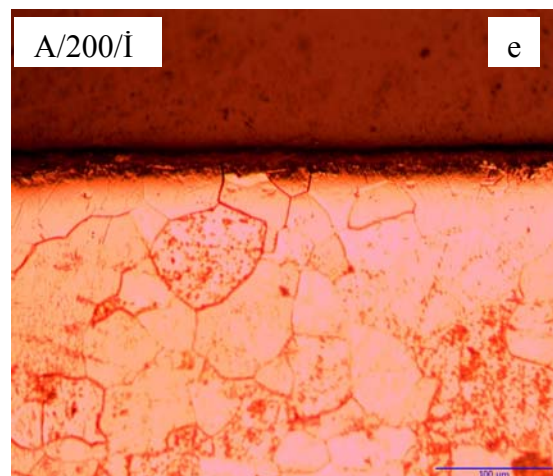
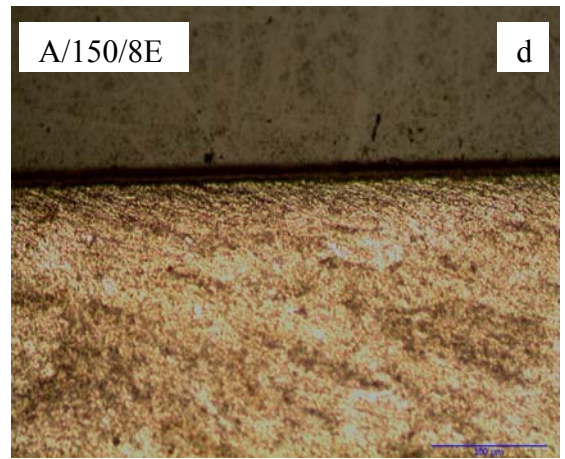
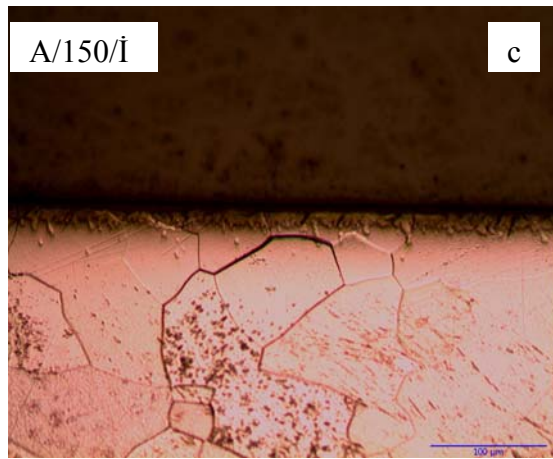
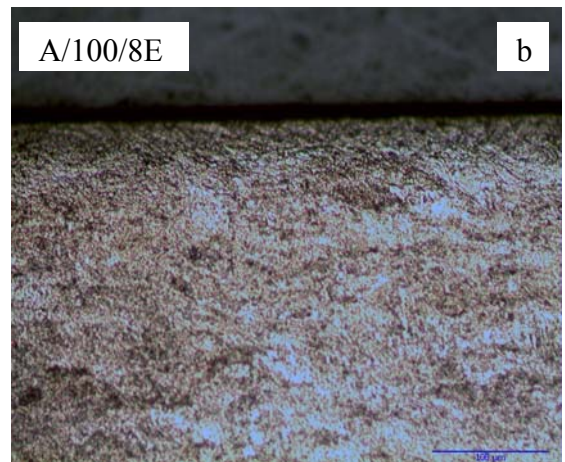
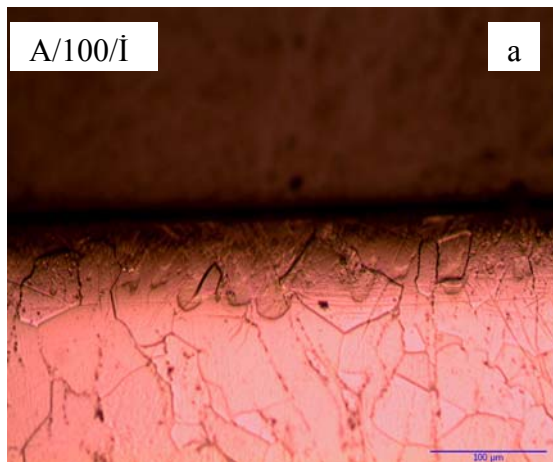
4.1.2.b. Kesit görüntüleri

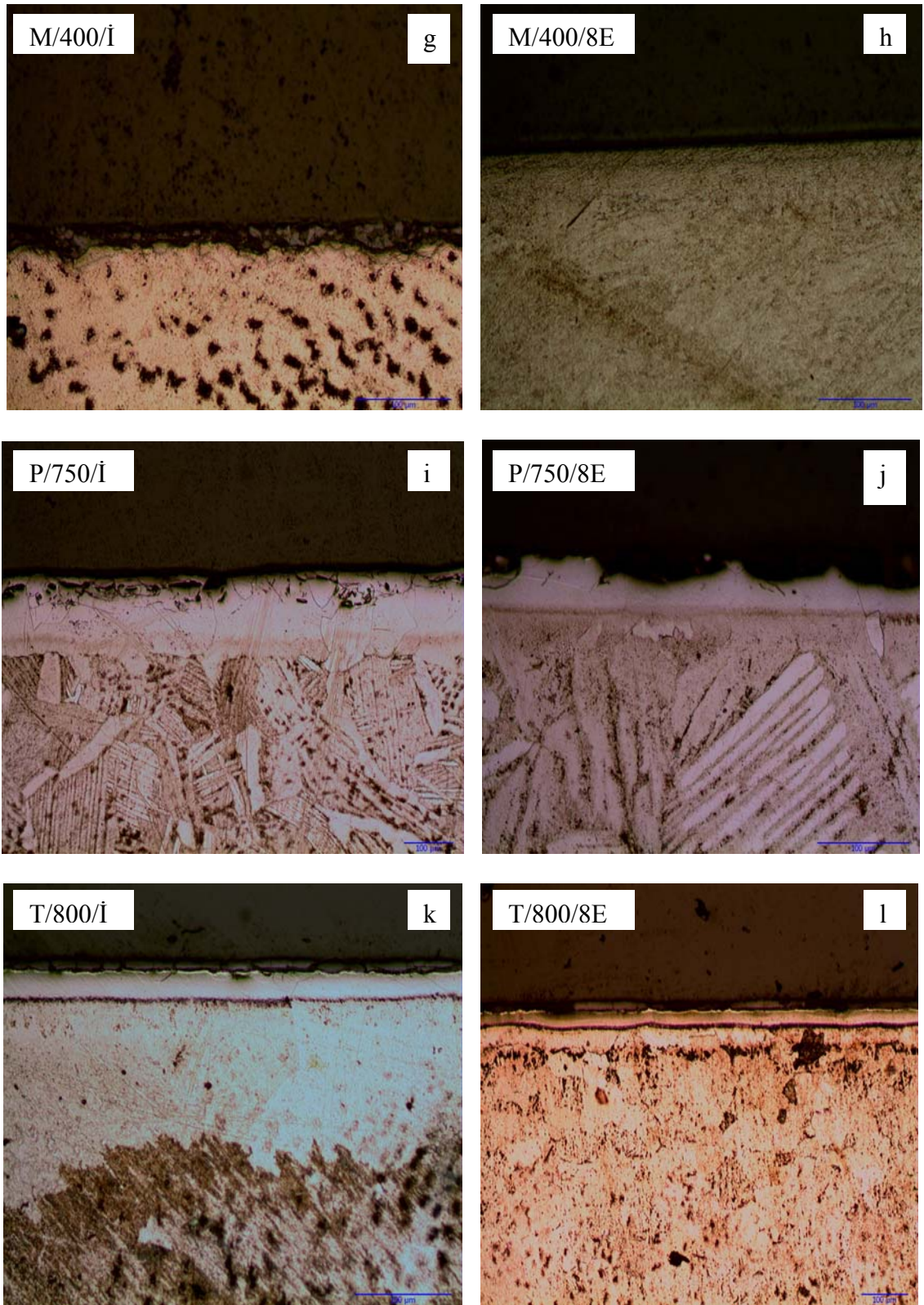
İşlemsiz ve EKAET ile proses edilmiş titanyum numuneler üzerine gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri sonrası kaplama kalınlıklarında önemli bir değişim olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.6). Anodizasyon ve mikro-ark oksidasyon işlemleri sonucu yüzeyde oksit tabakası meydana gelmiş ve anodizasyon işlemi sonrası oksit tabakası üniform bir yapıda ve 8-10 μ m kalınlığında oluşmuştur (Şekil 4.6). Anodizasyon işlemiyle elde edilen oksit tabakasıyla taban malzeme arasında girintili-çukuntulu bir bağlantı meydana gelmiştir ve uygulanan voltaj arttıkça oluşan oksit tabakasının kalınlığının da arttığı görülmüştür (Şekil 4.7a-b-c-d-e-f). Mikro-ark oksidasyon işleminde ise üniform bir yapıya sahip oksit tabakası oluşmuştur. Yüzeyde oluşan oksit tabakası 11-13 μ m kalınlığında meydana gelmiştir. Oluşan oksit tabakasının çatlak barındıran bir yapıya sahip olması dikkat çekici bir özellik taşımaktadır (Şekil 4.7g-h).



Şekil 4.6. EKAE uygulanmamış (a) ve EKAE uygulanmış (b) saf titanyumun 200V potansiyelde yapılan anodizasyon işlemi sonucunda oluşan oksit filmin kesit görüntüsü.

Termal ve plazma oksidasyon işlemi sonrası yüzeyde oksit tabakasının yanı sıra, hemen altında oksijen difüzyon bölgesi meydana gelmiştir. Oksidasyon işlemi ile oksijenin yapı içerisine difüze olarak çözünmesi ve bir difüzyon bölgesinin oluşması literatürden bilinmektedir (Yetim *et al.* 2009; Güteryüz and Çimenoglu 2004; Dearnley *et al.* 2004; Dong and Li 2000; Güçlü *et al.* 2006; Zhang *et al.* 2007). Şekil 4.7i-j'den de görüldüğü gibi plazma oksidasyon sonucu oluşan oksit tabakasının çatlaklı bir yapısı vardır. Yüzey, oksit tabakasına nazaran daha küçük kalınlıkta bir oksijen difüzyon bölgesi içermekte ve oluşan oksit tabakasının kalınlığı 50µm civarındadır. Diğer yöntemlere göre bu denli büyük bir kaplama kalınlığının oluşmasının nedeni, plazma oksidasyonun vakum ve aynı zamanda plazma ortamında gerçekleşmesinden dolayı, yüksek sıcaklığın da etkisiyle difüzyon hızının ve kabiliyetinin daha yüksek olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Termal oksidasyon işleminde ise daha belirgin bir oksijen difüzyon bölgesi bulunmaktadır. Oluşan oksit filmin kalınlığı 25µm iken oksijen difüzyon bölgesinin kalınlığı 5-6µm aralığındadır. Termal oksidasyon işlemi sonucu oluşan oksit tabakasının kalınlığı, EKAE uygulanmış numunelerde daha büyük iken, oksijen difüzyon bölgesi EKAE uygulanmamış numunelere nazaran daha küçüktür (Şekil 4.7k-l).





Şekil 4.7. İşlemsiz ve EKAЕ uygulanmış saf titanyumun oksidasyon işlemleri sonucu oluşan kesit resimleri:

*(a-b-c-d-e-f) Anodizasyon, (g-h) Mikro-ark oksidasyon, (i-j) Plazma oksidasyon, (k-l) Termal oksidasyon.

4.2. Mekanik Özellikler

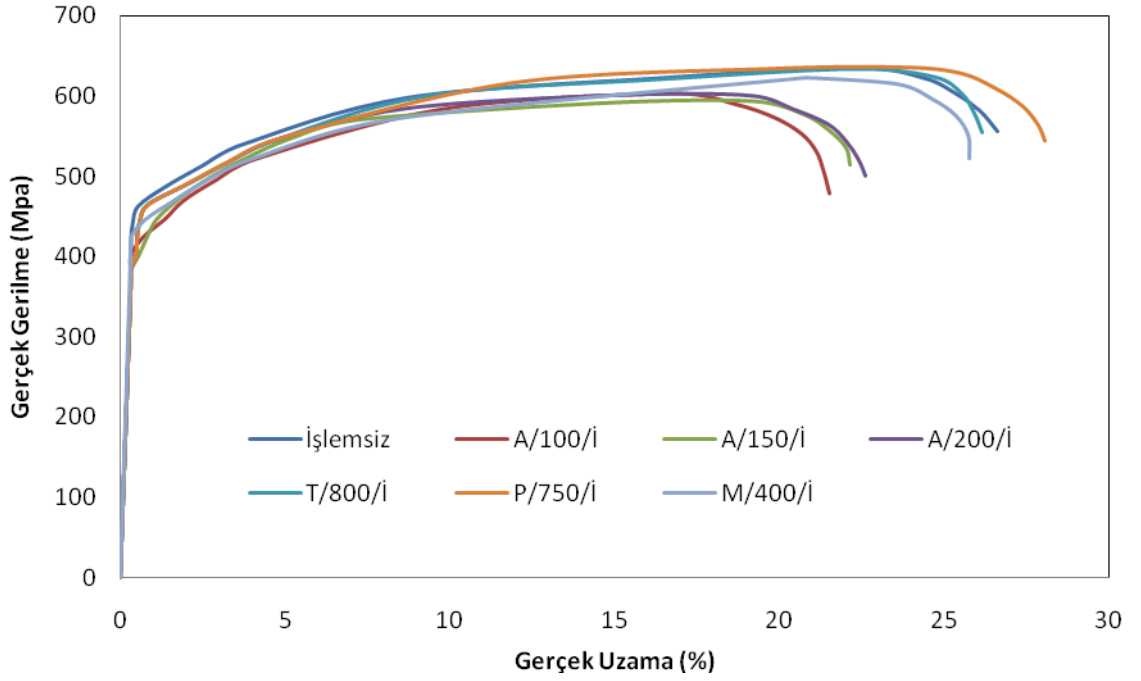
Saf titanyumun (Kalite 2) EKAE işlemi öncesi ve sonrası elde edilen gerilme-uzama diyagramı Şekil 4.8’de verilmiştir. EKAE işlemi sonrası akma ve çekme mukavemetlerinde büyük oranda artış olmuştur. İşlemsiz saf titanyumun (Kalite 2) geniş bir homojen deformasyon bölgesi içeren ve gerilme değeri maksimuma ulaşınca kadar büyük oranda deformasyon sertleşmesi gösteren bir davranış sergilediği anlaşılmaktadır. Maksimum gerilme noktasından sonra ise çok az homojen olmayan deformasyon bölgesinin oluştuğu ve akabinde kopmanın meydana geldiği dikkati çekmektedir. Rota E’de 8 pasoluk EKAE işlemi uygulandıktan sonra saf titanyumun gerilme-uzama eğrilerinde ise önemli bir değişiklik olduğu görülmektedir. Akma ve çekme dayanımı artarken, kopma uzamasındaki düşüş, şaşırtıcı bir şekilde beklenenden daha azdır. Bu da, artan dayanımın yeterli süneklik davranışıyla desteklendiğini göstermektedir. EKAE işlemi uygulanmış saf titanyumun gerilme-uzama eğrileri incelendiğinde, akma dayanımı ile çekme dayanımı değerlerinin birbirine yaklaştığı ve akma noktası sonrası homojen deformasyon bölgesinin oldukça daraldığı gözlenmektedir. EKAE işlemi sonrası homojen olmayan deformasyon bölgesi genişlemekte ve boyun verme olayı çok daha etkili bir şekilde oluşmaktadır.



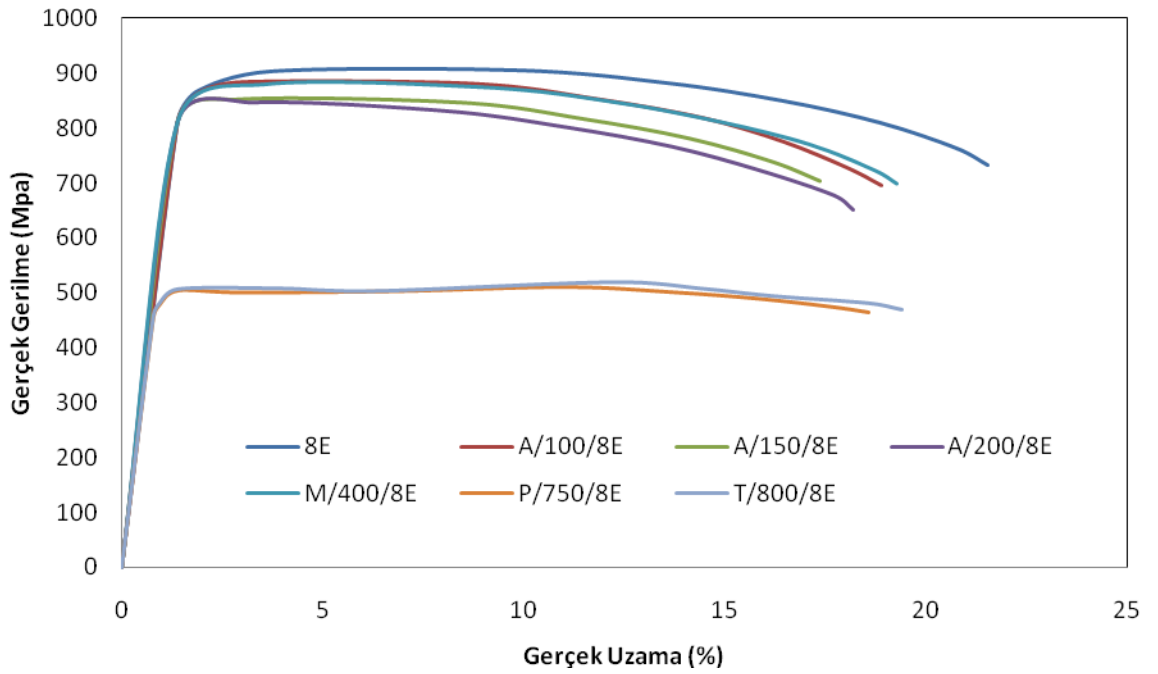
Şekil 4.8. Saf titanyumun EKAE işlemi öncesi ve sonrası gerilme-uzama diyagramı.

Şekil 4.9’da EKAE uygulanmamış saf titanyum üzerine farklı yöntemlerle gerçekleştirilen oksidasyon işlemi sonrası gerilme-şekil değiştirme eğrileri verilmiştir. Bütün oksidasyon işlemlerinin çekme, akma ve şekil değişimi üzerine etkileri yok denecek kadar azdır.

EKAE işlemi uygulanan numunelerin gerilme-uzama eğrileri ise Şekil 4.10’da verilmiştir. Diyagram incelendiğinde anodize edilmiş ve mikro-ark oksidasyona tabi tutulmuş numunelerin akma ve çekme dayanımında çok fazla bir değişikliğin olmadığı görülmektedir. Fakat termal oksidasyon ve plazma oksidasyon işlemleri sonucunda akma ve çekme dayanımında aşırı derecede bir düşüş gözlenmiştir. Termal oksidasyon işlemi 800°C’de 6 saat boyunca, plazma oksidasyon işlemi ise 750°C’de 4 saat boyunca uygulanmıştır. Uygulanan oksidasyon işlem sıcaklığı yeniden kristalleşme sıcaklığının üzerinde olduğu için boyutları mikron altı seviyelerde olan tanelerin büyümesine neden olmuştur (Masoudpanah and Mahmudi 2010). Böylece EKAE işlemi ile kazandırılan mükemmel dayanım özelliği kaybedilmiştir. Uygulanan oksidasyon işlemleri sonucunda yüzey sertliğinde artış meydana gelmiştir. Ayrıca mukavemet değerleri de Çizelge 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.9. EKAE uygulanmayan saf titanyumun farklı metotlarla uygulanan oksidasyon işlemleri sonucu oluşan gerilme-uzama diyagramı.



Şekil 4.10. EKAE uygulanan saf titanyumun uygulanan farklı oksidasyon metotları sonucunda oluşan gerilme-uzama eğrileri.

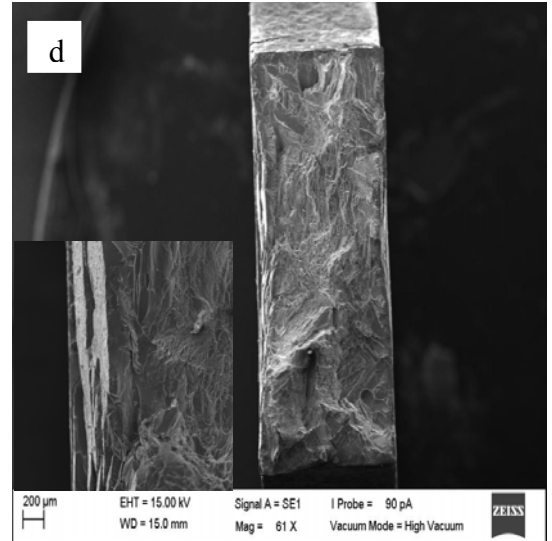
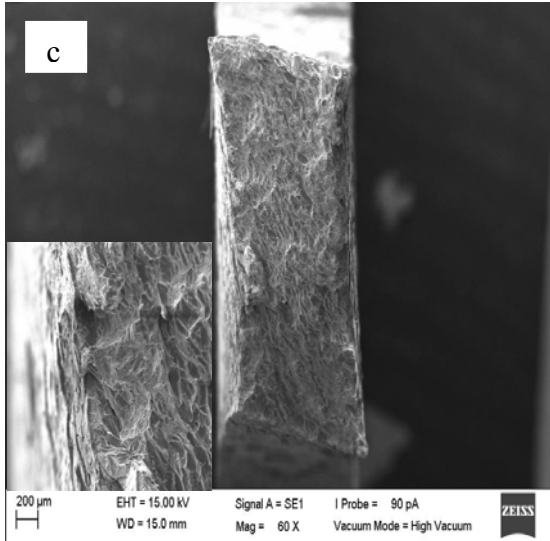
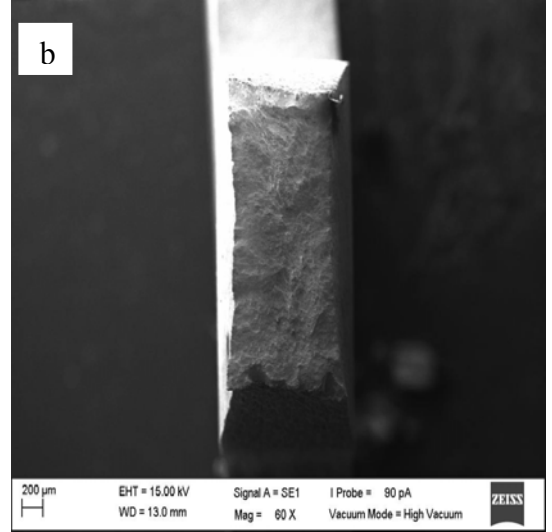
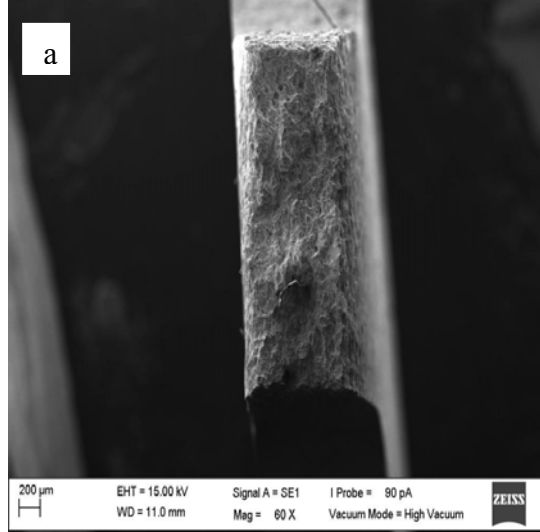
EKAE ve oksidasyon işlemleri sonrası elde edilen mukavemet, mikro-sertlik ve yüzey pürüzlüğü değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. EKAE ve oksidasyon işlemleri sonrası en yüksek akma ve çekme mukavemeti 200V’de anodize edilmiş ve mikro-ark oksidasyon yöntemi ile oksitlenmiş numunelerde elde edilmiştir. Bütün oksitlenmiş numuneler için yüzey pürüzlülüğü ve yüzey sertliği artmıştır. En yüksek yüzey sertliği plazma ve termal oksitlenmiş numunelerde elde edilmiştir. Bu artışın nedeni XRD sonuçlarında da tespit edildiği gibi rutil fazıdır. Rutil fazı sert karakterli ve kararlı bir yapıya sahiptir. Anodizasyon ve mikro-ark oksidasyon sonucu yüzey sertlikleri %10 ile %20 arasında artış göstermiştir. EKAE işlemi ile saf titanyuma aşırı oranda plastik deformasyon uygulanarak yaklaşık 100µm olan tane boyutu, işlem sonrası 0,3µm seviyelerine kadar indirilebilmektedir. Bu durum, tanelerin incelmeye ve bu sayede yapıdaki tane sınırı oranının artmasına neden olmaktadır. Tane sınırlarının sert bir morfolojiye sahip olması nedeniyle, yapıdaki oranının artması malzemenin sertliğinin de artmasını sağlamaktadır.

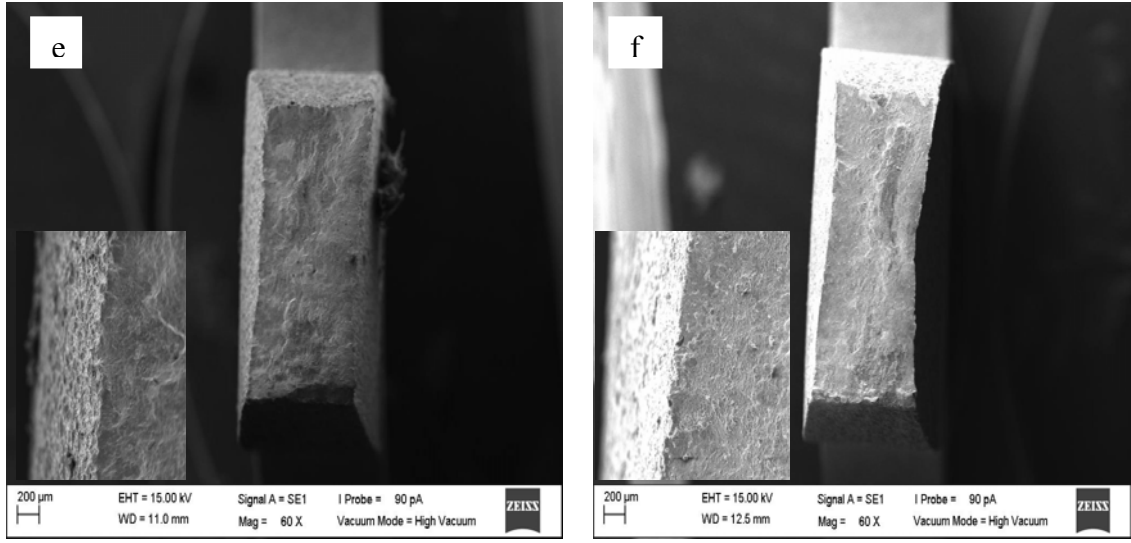
Çizelge 4.1. EKAE ve oksidasyon işlemleri sonrası saf titanyumun mekanik özellikleri.

Numune İsmi	Akma Dayanımı (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Yüzey Pürüzlülüğü (µm)	MikroSertlik Değeri (HV _{0,1})
İşlemsiz	465±11	637±17	26,6±1	0,18±7	145±7
8E	825±5	905±9	21,6±3	0,26±5	279±9
A/100/İ	467±13	603±7	18±1	0,20±9	185±9
A/150/İ	437±15	594±19	22,13±4	0,33±3	227±17
A/200/İ	463±8	601±7	22,6±2	0,51±2	245±9
A/100/8E	795±9	884±11	18,9±2	0,22±8	302±12
A/150/8E	785±21	852±17	17,37±3	0,28±4	305±8
A/200/8E	783±15	847±13	18,2±1	0,47±7	337±14
T/800/İ	469±9	634±11	26,14±1	0,46±4	732±11
T/800/8E	455±10	520±13	19,39±2	0,46±5	792±15
P/750/İ	467±11	635±9	28,05±3	0,63±3	895±13
P/750/8E	455±7	509±9	18,56±2	0,50±2	953±21
M/400/İ	441±13	622±13	25,75±3	0,94±2	275±8
M/400/8E	817±15	880±17	19,29±2	1,07±3	331±3

Şekil 4.11'de çekme testi sonrası elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. Bütün numunelerde plastik deformasyon izleri belirgin olup, kırılma olayı sünek kırılma olarak meydana gelmiştir. Termal ve plazma ile oksitlenmiş numuneler hariç bütün numunelerde kırılma kesitlerinde oyuklar oluşmuş ve süngerimsi bir kırılma yüzeyi elde edilmiştir. İşlemsiz numunede sünek oyuklar belirginken (Şekil 4.11a), EKAE ile proses edilmiş numunede yüzey kısımlarında mat bir yüzey oluşmuş, numunenin orta kısmında ise yine oyuklanmalar görülmüştür (Şekil 4.11b). Termal ve plazma ile oksitlenmiş numunelerde kırılma gevrek karaktere yakın olup yüzeyde bulunan kaplamanın tabakalar halinde parçalandığı tespit edilmiştir (Şekil 4.11c ve d). Burada kaplama kalınlığının büyük olması yanında kaplamanın altında sertliği yüksek difüzyon

tabakasının da etkin rol oynadığı düşünülmektedir. Özellikle plazma ile oksitlenmiş numunelerde, plastik deformasyon izi az olup gevrek kırılma hatları belirgindir. Anodizasyon ve mikro-ark yöntemiyle oksitlenmiş numunelerde ise yüzeyler mat görümlü olup, kesitte plastik deformasyon izleri belirgindir (Şekil 4.11e ve f).



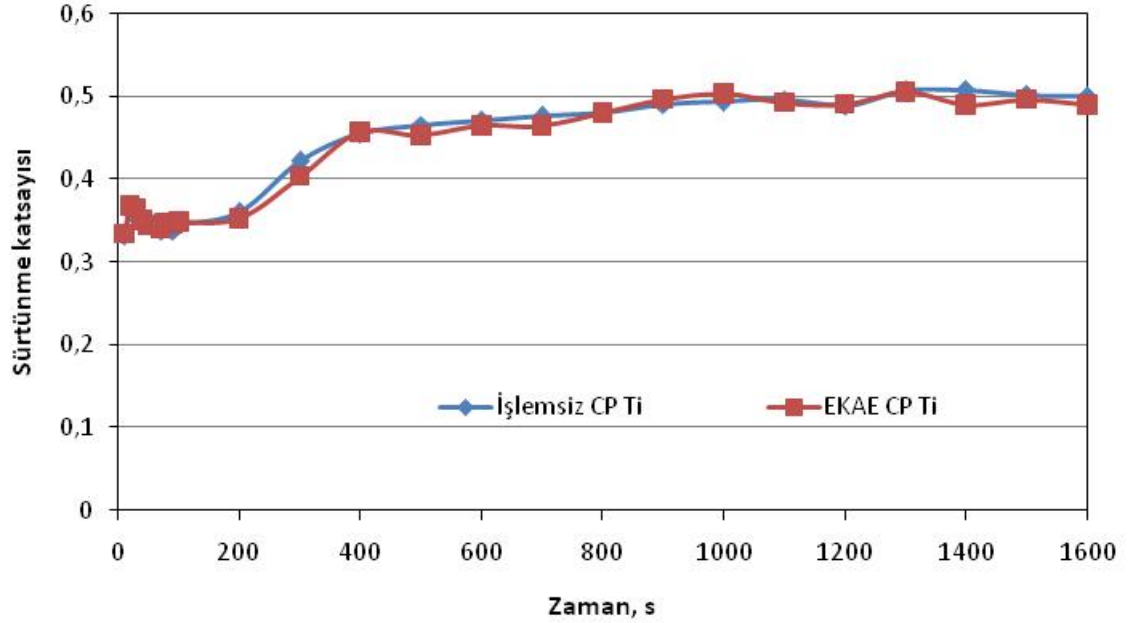


Şekil 4.11. İşlemsiz, EKAE ile proses edilmiş ve farklı yöntemlerle oksitlenmiş numunelere ait çekme kırıklarının SEM görüntüleri:

*(a) İşlemsiz, (b) 8E, (c) Termal oksidasyon, (d) Plazma oksidasyon, (e) Mikro-ark oksidasyon, (f) Anodizasyon.

4.3. Aşınma Davranışı

İşlemsiz, EKAE ile proses edilmiş ve farklı yöntemlerle oksitlenmiş saf titanyumun aşınma özellikleri pim-disk aşınma cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Test süresince sürtünme katsayısı değerleri yük hücresi vasıtasıyla doğrudan tespit edilmiştir. Sürtünme katsayısı-zaman grafikleri çizilirken yüzeydeki oksit tabakasının davranışını tam olarak görebilmek için veri azaltma tekniği uygulanmamıştır. Şekil 4.12’de işlemsiz ve EKAE ile proses edilmiş saf titanyumun sürtünme katsayısı-zaman grafiği verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi sürtünme katsayısının hem değerlerinde hem de formunda bir değişiklik görülmemiştir. Bu sonuç, EKAE işlemi sonrası saf titanyumun aşınma davranışını değiştirmedeği ve oksidatif bir aşınma sergilemeye devam ettiğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar Pürçek ve arkadaşları ile paralellik göstermektedir (Pürçek *et al.* 2009). Grafikten de anlaşılacağı üzere hem işlemsiz saf titanyumun hem de EKAE uygulanmış saf titanyumun sürtünme katsayıları yaklaşık olarak 0,5 seviyesindedir.



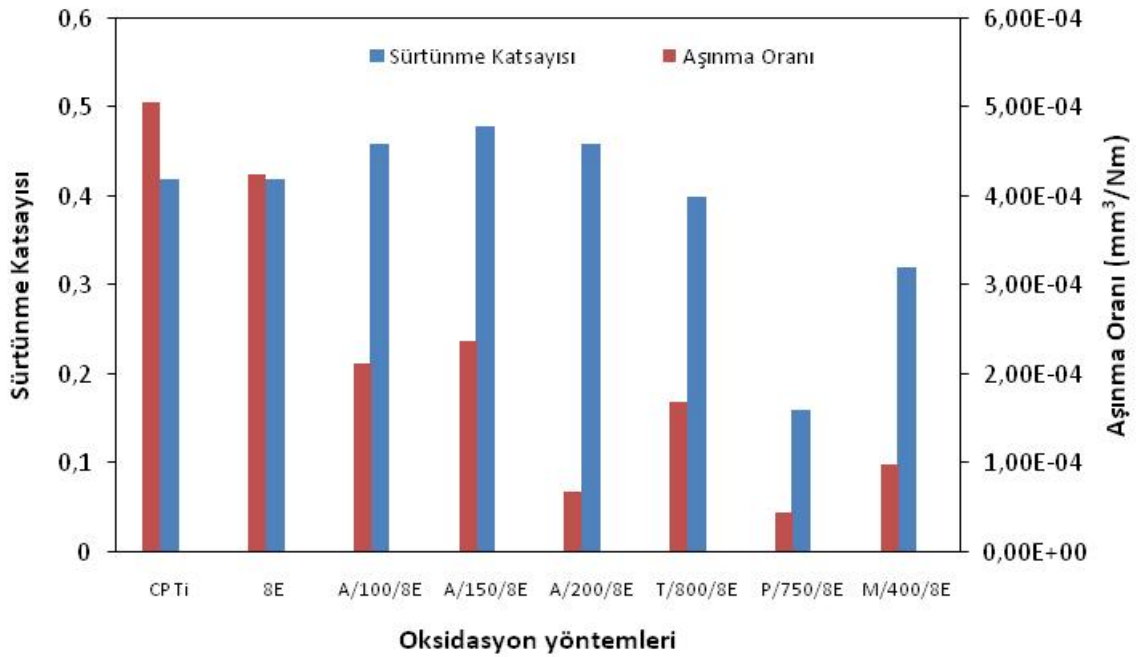
Şekil 4.12. İşlemsiz ve EKAE ile proses edilmiş saf titanyuma ait sürtünme katsayısı zaman ilişkisi.

Şekil 4.13'te EKAE ile proses edilmiş ve farklı yöntemlerle oksitlenmiş saf titanyuma ait sürtünme katsayısı ve aşınma oranları verilmiştir. Sürtünme katsayısı, plazma ve mikro-ark yöntemleri ile oksitlenmiş numuneler hariç ya hiç değişmemiş ya da bir miktar artış göstermiştir. Genellikle bütün oksidasyon yöntemlerinde yüzey pürüzlülüğün fazla olması, aşınma esnasında oksit tabakasının kırılmasına ve dolayısıyla sürtünme katsayısının da kararlı olmamasına sebep olmaktadır. Burada en ilginç sonuç yüzey sertliği yüksek olmasına rağmen termal oksitlenmiş numunelerde sürtünme katsayısının yüksek çıkmasıdır. Bunun sebebi olarak yüzeydeki oksit tabakasının iyi bir adezyonla taban malzemeye bağlanmaması ve abrazyon etkisi yapması gösterilebilir. En düşük sürtünme katsayısı plazma ile oksitlenmiş numunelerde elde edilmiştir. Aşınma oranları hem EKAE hem de oksidasyon işlemleri sonrası işlemsiz saf titanyuma göre iyileşmiştir. EKAE işlemi sonrası her ne kadar sürtünme katsayısı değişse de yüzey sertliğinin artmış olması aşındırıcı uca karşı direnci artırmış ve aşınma direncinin artmasına sebep olmuştur. Her iki şartta da aşınma esnasında büyük bir plastik deformasyon meydana gelmiştir (Şekil 4.14a ve b). Bilindiği gibi titanyum ve alaşımları için aşınma mekanizması öncelikle oksidasyon ve daha sonra adeziv ve abrazyon aşınma mekanizmaları ile gerçekleşir. Titanyum oksijene karşı affinitesi yüksek

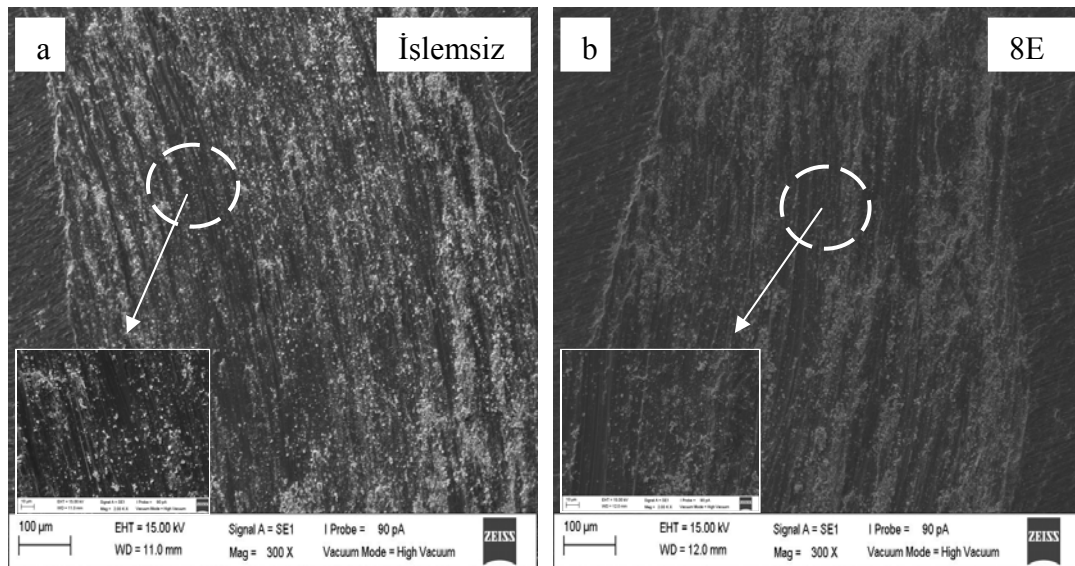
olduğu için aşınma esnasında yüzeyde pasif bir oksit tabakası oluşturur. Aşınma esnasında bu tabaka kırılarak pasif bir tabaka oluşturur. Bu pasif tabaka eğer kararlı ise aşınma direnci artar. Eğer kararsız ise kırılarak abrazyon etkisi ile aşınma direncinin azalmasına neden olur. SEM görüntülerinde birçok küçük parçacığın olması abrazyon etkisinin ortaya çıktığını ve çok ciddi bir aşınmanın meydana geldiğini gösterir. Oksidasyon işlemleri sonrası ise aşınma direnci işlemsiz ve EKA ile proses edilmiş saf titanyuma göre artmıştır.

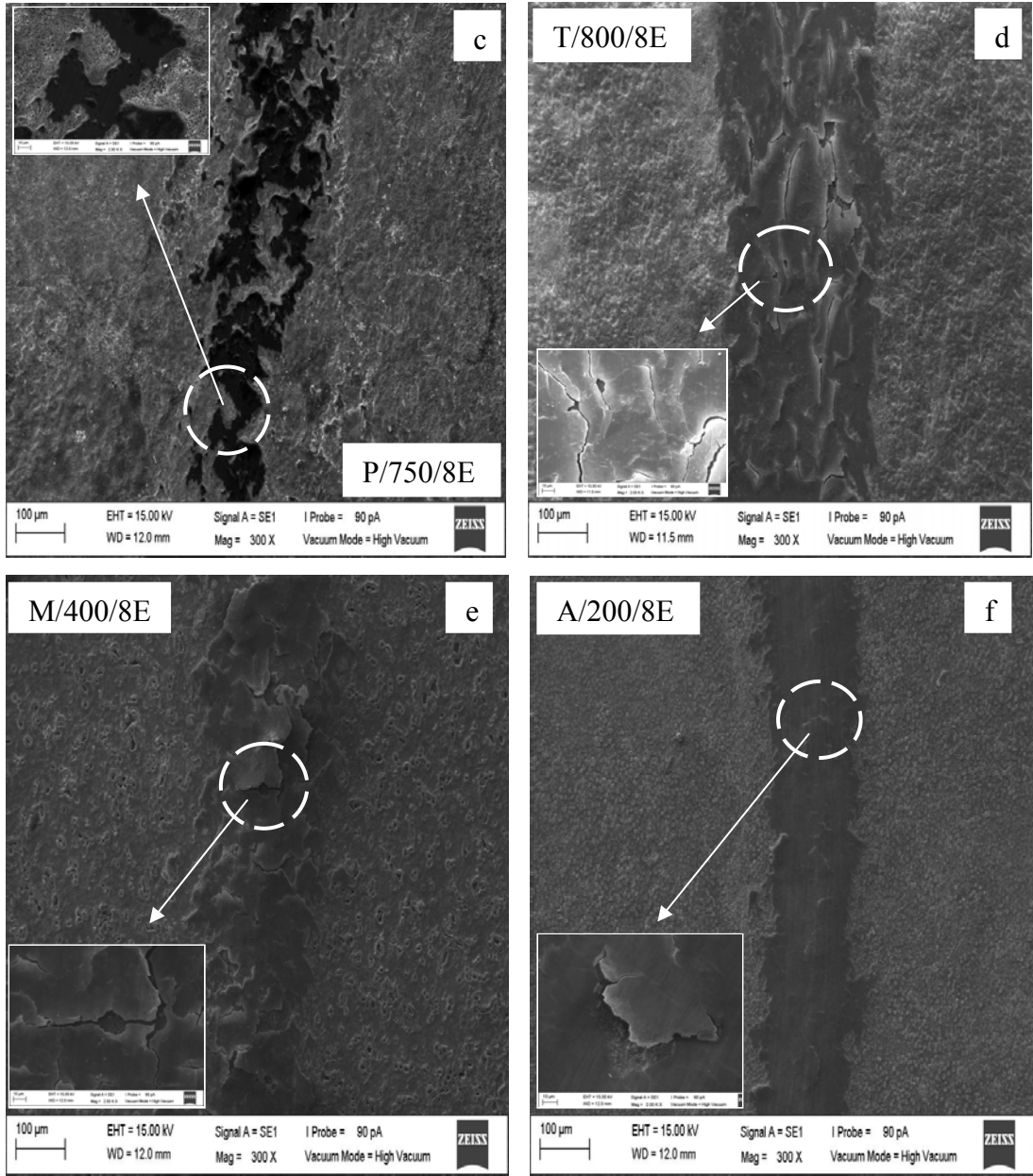
Oksidasyon yöntemleri içerisinde en düşük aşınma direnci termal oksidasyon işleminde görülmüştür. Plazma oksidasyon sonrası aşınma direncinin artmasının nedeni ise titania tabakasındaki rutil fazıdır. Ayrıca oksit tabakası altında oluşan difüzyon tabakası, yük taşıma kapasitesini artırarak aşınmaya karşı destekleyici bir rol oynamaktadır. Şekil 4.14c'de görülen plazma oksidasyon işlemi uygulanan numunenin aşınma izi, oksit tabakasının aşınmaya karşı büyük bir direnç sergilediğini göstermektedir. Batıcı uç yeterli plastik deformasyon oluşturamadığı için oluşan aşınma izi genişliği her yerde aynı değildir. Eğer oksit tabakası taban malzemeye iyi bir adezyonla bağlanmamışsa aşınma esnasında kırılarak abrazyon etkisi ile aşınma direncinin azalmasına neden olabilir. Bu durum termal oksidasyon işleminde açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.14d). Oksit tabakası rutil fazından oluşmasına rağmen aşınma esnasında tabakalar halinde kırılarak abrazyon etkisiyle sebep olmuş ve aşınma direncinin azalmasını sağlamıştır. Mikro-ark oksidasyon işleminde ise yüzeyde hem rutil hem de anataz fazlarını içeren bir tabaka oluşmuştur. Bilindiği gibi mikro-ark oksidasyon yönteminin en büyük avantajlarından birisi taban malzemeye tutumunun iyi olmasıdır. Bu nedenle mikro-ark oksidasyon sonrası abrazyon etkisi termal oksidasyona nispeten daha az meydana gelmiştir. Aşınma izi genişliği termal oksidasyondan daha az olup, izin iç kısmında pullanma şeklinde kalkmalar oluşmuştur (Şekil 4.14e). Anodizasyon işlemi sonrası ise aşınmaya karşı direnç hem oksit tabakası kalınlığına hem de taban malzemeye tutunumuna bağlıdır. Bu nedenle plazma oksidasyon işleminden sonra en iyi aşınma direnci 200V'da anodize edilmiş numunede elde edilmiştir. Aşınma izi incelendiğinde ise transfer filminin oluştuğu görülmektedir. İzin iç kısmında yeni yeni tabakalar kalkmaya başladığı görülürken, iz kenarlarındaki aşınma izleri belirgin bir haldedir (Şekil 4.14f).

Anodize edilmiş numunelerde aşınma, oksit tabakası içerisinde gerçekleşmiş ve pasifleşme oluşmuştur. Aşınma esnasında oksit tabakası yapraklar şeklinde kırılmaya başlamış ve aşınma izlerinin kenarlarında yer yer yırtılma şeklinde kopmalar oluşmuştur.



Şekil 4.13. İşlemsiz, EKAE ile proses edilmiş ve oksidasyon işlemleri uygulanmış saf titanyuma ait sürtünme katsayısı-aşınma oranı grafiği.





Şekil 4.14. Oluşan aşınma izlerinin SEM görüntüleri:

*(a) İşlemsiz, (b) EKAE uygulanmış, (c) Plazma oksidasyon uygulanmış, (d) Termal oksidasyon uygulanmış, (e) Mikro-ark oksidasyon uygulanmış, (f) Anodize edilmiş saf titanyum.

5. SONUÇ

EKAE işlemi ile aşırı oranda plastik deformasyona tabi tutulan saf titanyuma farklı metotlarla oksidasyon işlemleri uygulanmış ve çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar genel hatlarıyla aşağıda verilmiştir.

- EKAE işlemi sonucunda oluşan ultra ince taneli saf titanyumun akma dayanımında %77 ve çekme dayanımında da %42 oranında artış sağlanmıştır. Şekil verme özelliğinde ise bu denli mukavemet artışına karşın çok fazla bir düşüş gerçekleşmemiştir.
- Oksidasyon işlemleri sonrası yüzeyde anataz ve rutil fazlarından oluşan titanyum dioksit tabakası oluşmuştur. Termal ve plazma oksidasyon sonrası titania yapısı rutil, mikro-ark oksidasyon sonrası anataz ve rutil, anodizasyon sonrası ise anataz esaslı olduğu görülmüştür.
- Anodizasyon ve mikro-ark oksidasyon işlemlerinin EKAE işlemi sonrası elde edilen mukavemet özellikleri üzerine etkin olmadığı görülürken, termal ve plazma oksidasyon işlemleri sonrası saf titanyumun yeniden kristalleşme sıcaklığı aşıldığı için mukavemet özelliklerinin de azaldığı tespit edilmiştir.
- EKAE işleminin sürtünme katsayısı ve aşınma direnci üzerine etkin olmadığı tespit edilmiş, etkin aşınma mekanizmasının oksidatif aşınma olduğu görülmüştür.
- EKAE işlemi sonrası uygulanan oksidasyon işlemlerinin işlemsiz ve proses edilmiş saf titanyuma göre aşınma direncini iyileştirdiği görülmüştür. En iyi aşınma direnci plazma ile oksitlenmiş numunelerde tespit edilmiştir.

Yapılan çalışma sonucunda eğer EKAE işlemi ile ultra ince taneli hale getirilmiş bir malzemeye kaplama işlemi uygulanacaksa yeniden kristalleşme sıcaklığına dikkat edilmesi gerektiği görülmüştür. Ayrıca, eğer saf titanyum implant malzemesi olarak kullanılacaksa ve hem mukavemet hem de aşınma özelliklerinin iyi olması isteniyorsa EKAE işlemi sonrası ya anodizasyon ya da mikro-ark oksidasyon yöntemlerinin uygulanması önerilmektedir.

Gerçekleştirilen bu çalışma, saf titanyumun implant malzemesi olarak kullanım alanının arttırılmasına yönelik ilk adım olup, uygulanan proseslerin yorulma davranışları, in vivo ve in vitro testleri bir sonraki çalışma konuları olabilir.

KAYNAKLAR

- Albayrak, Ç., 2008. SAF Titanyumun Anodizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Alsaran, A., Altun, H., Karakan, M., Çelik, A., 2004. Effect of post-oxidizing on tribological and corrosion behaviour of plasma nitrided AISI 5140 steel. *Surface and Coatings Technology*, Volume 176, Issue 3, Pages 344-348.
- Arslan, E., Totik, A., Alsaran, A., Demirci, E.E., 2009. Plazma Elektrolitik Oksidasyon Yöntemi ile Alüminyum, Magnezyum ve Titanyum Alaşımlarının Yüzey Modifikasyonu: Aşınma ve Korozyon Özelliklerinin Araştırılması. Proje No: 107M313.
- After ASM Databook, 1978. Published in *Met.*, Mid. June. Vol. 114, No 1.
- Azushima, A., Kopp, R., Korhonen, A., Yang, D.Y., Micari, F., Lahoti, G.D., Groche, P., Yanagimoto, J., Tsuji, N., Rosochowski, A., Yanagida, A., 2008. Severe plastic deformation (SPD) processes for metals. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, Volume 57, Issue 2, Pages 716-735.
- Azushima, A., Kopp, R., Korhonen, A., Yang, D.Y., Micari, F., Lahoti, G.D., Groche, P., Yanagimoto, J., Tsuji, N., Rosochowski, A., Yanagida, A., 2008. Severe plastic deformation (SPD) processes for metals. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, Volume 57, Issue 2, Pages 716-735.
- Bacci, T., Borgioli, F., Galvanetto, E., Galliano, F., Tesi, B., 2000. Wear Resistance of Ti-6Al-4V Alloy Treated by Means of Glow-Discharge and Furnace Treatments, *Wear*, 240, 199-06.
- Barlett, L., 2006. An unusual phenomenon observed when anodising SAF titanium to produce coloured surfaces for jewellery and other decorative uses. *Optics and Laser Technology*, 38, 440-444.
- Bell, T., Sun, Y., Suhadi, A., 2000. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. *Vacuum*, Volume 59, Issue 1, Pages 14-23.
- Berbon, P.B., Furukawa, M., Horita, Z., Nemoto, M., Langdon, T.G., 1999. Influence of Pressing Speed on Microstructural Development in Equal-Channel Angular Pressing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1989-1997.
- Berkem, A.R., 1993. Anod Olayları. *Elektrokimya*, İstanbul Üniversitesi Yay., 499-527, İstanbul.
- Brunski, J.B., 2004, *Biomaterials Science: An introduction to materials in medicine*. Academic press, second edition, Newyork.
- Boyer, R.R., 1996. An Overview on the use of titanium in the aerospace industry. *Materials Science and Engineering A*, 213, 103-109.
- Budunski K.G., 1991, Tribological properties of titanium alloys. *Wear* 203-217.
- Chen, Y.J., Li, Y.J., Walmsley, J., Dumoulin, S., Skaret, P., Roven, H.J., 2009. Microstructure evolution of commercial pure titanium during equal channel angular pressing. *Materials Science and Engineering A*, S0921-5093(09)0102-3.
- Chung, C.S., Kim, J.K., Kim, H.K., Kim, W.J., 2002. Improvement of high-cycle fatigue life in a 6061 Al alloy produced by equal channel angular pressing. *Materials Science and Engineering A337*, 39-44.
- Cohen, M., 1978. *X Ray Diffraction*. Addison-Wesley Company. USA.

- Dearnley, P.A., Dahm, K.L., Çimenoğlu, H., 2004. The corrosion–wear behaviour of thermally oxidised SAF-Ti and Ti–6Al–4V. *Wear*, Volume 256, Issue 5, Pages 469-479.
- Diamanti, M.V., and Pedferri, M.F., 2006, Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxide formation. *Corrosion Science*.
- Dong H., Li, X.Y., 2000. Oxygen Boost Diffusion for The Deep-Case Hardening of Titanium Alloys. *Materials Science and Engineering A*, 280-2, 303-10.
- Erdem, M.S. ve Akmandor, İ.S., 2004. Uçak Motoru ve Elektrojen Gruplarındaki Gaz Türbini Teknolojisindeki İlerlemeler. *Malzeme, Yüzey Teknolojileri ve İmalat Süreçlerindeki Gelişmeler (Bölüm 1)*. *Mühendis ve Makine*, 528, 1-6.
- Estrin, Y., Kasper, C., Diederichs, S., Lapovok, R., 2008. Accelerated growth of preosteoblastic cells on ultrafine grained titanium. *J. Biomed Mater Res. A*, 90A, 4, 1239-1242.
- Ezugwu, E.O., 2005, Key Improvements in the Machining of Difficult-to-Cut Aerospace Superalloys. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 45, 1353-1367.
- Ferrero, J.G., 2005. Candidate Materials for high-strength fastener applications in both the aerospace and automotive industries. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 14, 691-697.
- Fratzl, P., Misof, K., Zizak, I., 1997. Fibrillar structure and mechanical properties of collagen. *J. Struct. Bio.* 122, 119.
- Furukawa, M., Iwahashi, Y., Horita, Z., Nemoto, M., Langdon, T.G., 1998. The shearing characteristics associated with equal-channel angular pressing. *Materials Science and Engineering A257*, 328–332.
- Gobel, M., Haannappel, V. A. C. and Stroosnijder, M. F., 2001. On the determination of diffusion coefficient of oxygen in one-phase Ti (α -Ti) and two-phase (α - and β -Ti) by micro-hardness measurement. *Oxidation of Metals*. 55. 137–151.
- Gross, S., Abel, E.W., 2001. A finite element analysis of hollow stemmed hip prostheses as a means of reducing stress shielding of the femur. *Journal of Biomechanics* 34, 995–1003.
- Gunawarman, B., Niinomi, M., Akahori, T., Souma, T., Ikeda, M., Toda, H., 2005. Mechanical Properties and Microstructures of Low Cost β Titanium Alloys for Healthcare Applications. *Materials Science and Engineering C*, 25, s 304.
- Gupta, P., Tenhundfeld, G., Daigle, E.O., Ryabkov, D., 2007. *Surface & Coatings Technology*, 201, 8746–8760.
- Güçlü, F.M., Cimenoglu, H., Kayalı, E.S., 2006. The Recrystallization and Thermal Oxidation Behavior of SAF-Titanium. *Materials Science and Engineering C*, 26, 1367–72.
- Güleryüz, H., Çimenoğlu, H., 2004. Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion-wear behaviour of a Ti-6Al-4V alloy. *Biomaterials* 25, 3325–3333.
- Gümüşderelioğlu, M., 2002. *Biyomalzemeler*. *Bilim ve Teknik Dergisi*.
- Hallab, N.J., Vermes, C., Messina, C., Roebuck, K.A., Glant T.T., Jacobs, J.J., 2002. Concentration- and composition-dependent effects of metal ions on human MG-63 osteoblasts. *J. Biomed Mater Res* 60, 420-433.
- Hoseini, M., Shahryari, A., Omanovic, S., Szpunar, J.A., 2009. Comparative effect of grain size and texture on the corrosion behaviour of commercially pure titanium processed by equal channel angular pressing. *Corrosion Science*.

- Huang, P., Zhang, Y., Xu, K., Han, Y., 2004. Surface modification of titanium implant by microarc oxidation and hydrothermal treatment. *Journal of Biomedical Materials Research Bölüm B: Applied Biomaterials*, Cilt 70B, No 2, 187-190.
- İçdem, C., 2007. Saf Titanyumun ve Ti-6Al-4V, Ti-6Al-17Nb Alaşımlarının Akışkan Yatak Ortamında Termal Oksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Iwahashi, Y., Wang, J., Horita, Z., Nemoto, M. and Langdon, T.G., 1996. Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials. *Scripta Materialia* Volume 35, Issue 2, Pages 143-146.
- Iwahashi, Y., Horita, Z., Nemoto M., and Langdon, T.G., 1998. The process of grain refinement in equal-channel angular pressing. *Acta Materialia*, 46, 9, 3317-3331.
- Jiang, H., Fan, Z., Xie, C., 2009. Finite element analysis of temperature rise in SAF-Ti during equal channel angular extrusion. *Materials Science and Engineering A* 513-514 (2009) 109-114.
- Kar, A., Raja, K.S., Misra, M., 2006. Electrodeposition of hydroxyapatite onto nanotubular TiO₂ for implant applications. *Surface and Coatings Technology*, 201, 3723-3731.
- Katti, K.S., 2004. Biomaterials in total joint replacement. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 39, 133-137.
- Kikuchi, M., Takahashi, M., Okuno, O., 2006. Elastic Moduli of cast Ti-Au, Ti-Ag, and Ti-Cu alloys. *Dental Materials*, 22, 641-646.
- Kim, I., Jeong, W., Kim, J., Park, K., Shin, D.H., 2001. Deformation structures of pure Ti produced by equal channel angular pressing. *Scripta Materialia*, 45, 5, 575-580.
- Kim, H.S., Seo, M.H., Hong, S.I., 2001. Plastic deformation analysis of metals during equal channel angular pressing. *Journal of Materials Processing Technology* Volume 113, Issues 1-3, Pages 622-626.
- Kim, W.J., Hyun, C.Y., Kim, H., 2006. Fatigue strength of ultrafine-grained pure Ti after severe plastic deformation. *Scripta Materialia*, 54, 10, 1745-1750.
- Kirkpatrick, M., Wangner, H., Koehler, F., Bittenger, M., Otto, Klein, C.L., 1997. The cell and molecular biological approach to biomaterial research: A perspective. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 8, 3, 131-141.
- Klapkiv, M.D., 1995. *Materials Science*, Vol 31 No 4.
- Kofstad, P., 1988. *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science, Essex.
- Kohn, H.D., 1998. Metals in medical applications. *Metals and Alloys*, 309-316.
- Komotori, J., Lee, B.J., H. and Dearnley, P.A., 2001. Corrosion response of surface engineered titanium alloys damaged by prior abrasion. *Wear*, 88-98, 1-11.
- Korshunov, A., Kravchenko, T., Polyakov, L., Smolyakov, A., Vedernikova, I., Morozov, A., 2008. Effects of the number of equal-channel angular pressing passes on the anisotropy of ultra-fine titanium. *Materials Science and Engineering: A*, 493, 1-2, 160-163.
- Krishna, D.S., Brama, Y.L., Sun, Y., 2007. Thick rutile layer on titanium for tribological applications. *Tribology International*, Volume 40, Issue 2, Pages 329-334.
- Kul, O., 2009. Aşırı plastik deformasyonun Saf titanyum ve Al-12Si alaşımının yapısal, mekanik ve aşınma özelliklerine etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

- Kumar, S., Narayanan, S., Raman, G.S., Seshadri, S.K., 2010a. Thermal oxidation of SAF Ti-An electrochemical and structural characterization. *Materials Characterization* 61, 589–597.
- Kumar, S., Narayanan, S., Raman, S.G., Seshadri, S.K., 2010b. Surface modification of SAF-Ti to improve the fretting-corrosion resistance: Thermal oxidation vs. anodizing. *Materials Science and Engineering C* 30, 921–927.
- Lapovok, R., Tomus, D., Muddle, B.C., 2008. Low-temperature compaction of Ti–6Al–4V powder using equal channel angular extrusion with back pressure. *Materials Science and Engineering A* 490, 171–180.
- Lee Insup, 2004. Post-oxidizing treatments of the compound layer on the AISI 4135 steel produced by plasma nitrocarburizing. *Surface and Coatings Technology*, Volumes 188-189, Pages 669-674.
- Lee, J.-H., Kim S.-E., Kim Y.-S., Chi C. S., Oh H.-J., 2006. Effect of Microstructure of anodic titania on the formation of bioactive compounds. *materials chemistry and physics*, (98), 39-43.
- Leyens, C. and Peters, M., 2003. *Titanium and titanium alloys: Fundamentals and applications*. Germany.
- Liang, J., Guo, B., Tian, J., Liu, H., Zhou, J., Liu, W., Xu, T., 2005. *Surface & Coatings Technology*, 199, 121 – 126.
- Long, M., Rack, H.J., 1998. Titanium Alloys in Total Joint Replacement – A Materials Science Perspective. *Biomaterials*, 19, 1621-1639.
- Lowe, T.C. and Zhu, Y.T., 2003. Commercialization of Nanostructured Metals Produced by Severe Plastic Deformation Processing. *Advanced Engineering Materials* 5, 373 – 378.
- Masoudpanah, S.M. and Mahmudi, R., 2010. Effects of rare earth elements and Ca additions on high temperature mechanical properties of AZ31 magnesium alloy processed by ECAP. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 527, Issues 16-17, Pages 3685-3689.
- Matsuki, K., Aida, T., Takeuchi, T., Kusui, J., Yokoe, K., 2000. Microstructural characteristics and superplastic-like behavior in aluminum powder alloy consolidated by equal-channel angular pressing. *Acta materialia* 48, 2625±2632.
- Mergel, D., Jerman, M., 2007. Structural investigation of thin TiO₂ films prepared by evaporation and post-heating. *Thin Solid Films* 515 6904–6908.
- Motorcu, A.R., 2009. Nikel esaslı süperalaşımların ve titanyum alaşımlarının işlenebilirliği. *Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü dergisi*, 302-330.
- Nakashima, K., Horita, Z., Nemoto, M., Langdon, T.G., 1998. Influence of channel angle on the development of ultrafine grains in equal-channel angular pressing. *Acta materialia* Vol. 46, No. 5, pp. 1589±1599.
- Nakashima, K., Horita, Z., Nemoto, M., Langdon, T.G., 2000. Development of a multi-pass facility for equal-channel angular pressing to high total strains. *Materials Science and Engineering A* 281, 82–87.
- Niinomi, N., 1998. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering*, A243, 231–236.
- Ong, J.L. and Lucas, L.C., 1998. Auger electron spectroscopy and its use for the characterization of titanium and hydroxyapatite surfaces. *Biomaterials*, 455-464.
- Özel, K., Akata, H.E., Çan, Y., 2006. Eşit kanal açılmalık basma işlemi ile ilgili deneysel bir araştırma, *Denizli Malzeme Sempozyumu (Teknolojik Araştırmalar)*.

- Park, J.W., Kim, Y.J., Park, C.H., Lee, D.H., Ko, Y.G., Jang, J.H., Lee, C.S., 2009. Enhanced osteoblast response to an equal channel angular pressing-processed pure titanium substrate with microrough surface topography. *Acta Biomaterialia* 5, 3272–3280.
- Pasinli, A., 2004. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler. *Teknolojik Araştırmalar*, 4, 25-34.
- Pişken, B., 2007. Titanyum ve alaşımlarının Termal oksidasyon özelliklerine TiN kaplamanın etkilerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Pithan, C., Hashimoto, T., Kawazoe, M., Nagahora, J., Higashi, K., 2000. Microstructure and texture evolution in ECAE processed A5056. *Materials Science and Engineering A* 280, 62–68.
- Purcek, G., Saray, O., Kul, O., Karaman, I., Yapıcı, G.G., Haouaoui, M., Maier, H.J., 2009. Mechanical and wear properties of ultrafine-grained pure Ti produced by multi-pass equal-channel angular extrusion. *Materials Science and Engineering A* 517, 97–104.
- Raab, G.I., Soshnikova, E.P., Valiev, R.Z., 2004. Influence of temperature and hydrostatic pressure during equal-channel angular pressing on the microstructure of commercial-purity Ti. *Materials Science and Engineering A*, 387-389, 1674-677.
- Ribeiro, M.V., Moreira M.R.V., Ferreira, J.R., 2003. Optimization of titanium alloy (6Al–4V) machining. *Journal of Materials Processing Technology* 143–144, 458–463.
- Rodriguez, R. J., 1994. The sprint database of ion implantation centers. 2nd edition, 1994.
- Rosochowski, A., 2005. Processing metals by severe plastic deformation. *Solid State Phenomena*, 101-102, 13-22.
- Saray, O., 2007. Eş kanallı açılal ekstrüzyon yönteminin Zn-60Al ve Zn-60Al-2Cu alaşımlarının yapısal, mekanik ve aşınma özelliklerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Segal, V.M., 2004. Engineering and commercialization of equal channel angular extrusion (ECAE). *Materials Science and Engineering A* 386, 269–276.
- Semenova, I.P., Salimgareeva, G.Kh., Latysh, V.V., Lowe, T.C., Valiev, R.Z., 2009. Enhanced fatigue strength of commercially pure Ti processed by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering A* 503, 92–95.
- Sergueeva, A.V., Stolyarov, V.V., Valiev, R.Z., Mukherjee, A.K., 2001. Advanced mechanical properties of pure titanium with ultrafine grained structure. *Scripta Materialia*, 45, 7, 747-752.
- Sever, K., 2003. Demir dışı metal ve alaşımlarda iyonitürasyon ile sertleştirme ve sertleştirme sonucu oluşan malzeme özelliklerinin tespiti. Yüksek Lisans Tezi, D.E.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Shan, A., Moon, I., Park, J.W., 2002. Estimation of friction during equal channel angular (ECA) pressing of aluminum alloys. *Journal of Materials Processing Technology* 122, 255-259.
- Shankar, M.R., Rao, B.C., Lee, S., Chandrasekar, S., King, A.H., Dale Compton, W., 2006. Severe plastic deformation (SPD) of titanium at near-ambient temperature. *Acta Materialia*, 54, 14, 3691-3700.
- Shin, D.H., Kim, I., Kim, J. Kim, Y.S., Semiatin, S.L. 2003. Microstructure development during equal-channel angular pressing of titanium. *Acta Materialia*, 51, 4, 983-996.

- Smith, W.F., 1993. Structure and Properties of Engineering Alloys 445-455.
- Song, H.J., Kim, M.K., Jung, G.C., Vang, M.S., Park, Y.J., 2007. The effects of spark anodizing treatment of pure titanium metals and titanium alloys on corrosion characteristics. *Surface & Coatings Technology* 201, 8738–8745.
- Stolyarov, V.V., Zhu, Y.T., Lowe, T.C., Valiev, R.Z., 2001. Microstructure and properties of pure Ti processed by ECAP and cold extrusion. *Materials Science and Engineering A*, Volume 303, Issues 1-2, Pages 82-89.
- Stolyarov, V.V., Theodore, Z.Y., Alexandrov, I.V., Lowe, T.C., Valiev, R.Z., 2003. Grain refinement and properties of pure Ti processed by warm ECAP and cold Rolling. *Materials Science and Engineering A*, 343, 1-2, 43-50.
- Sul, Y.T., Albrektsson, T., 2001. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Medical engineering* (23), 329-346.
- Sun, Z.L., Wataha, J.C., Hanks, C.T., 1997. Effects of metal ions on osteoblast-like cell metabolism and differentiation. *J. Biomed Mater Res* 34, 29-37.
- Tang, G., Zhang, R., Yan, Y., Zhu, Z., 2004. Preparation of porous anatase titania film. *Materials Letters* 58, no 12-13, 1857-1860.
- Ulrike Diebold, 2003. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, 48, 53-229.
- Xuanyong, L.P., Chu, K., Chuanxian, D., 2004. Surface modification of titanium, titanium alloys and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering*, R47, 49-121.
- Wang, K., 1996. The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering A*, 213, s. 134.
- Wang, Y.M., Huang, J.Y., Jiao, T., Zhu, Y.T., Hamza, A.V., 2007. Abnormal strain hardening in nanostructured titanium at high strain rates and large strains. *J. Mater. Sci.* 42, 1751-1756.
- Wei, D., Zhou, Y., Wang, Y., Meng, Q., Jia, D., 2008. Structure and apatite formation of microarc oxidized TiO₂-based films before and after alkali treatment by various alkali concentrations. (202), 20, 5012-5019.
- Valiev, R.Z., Langdon, T.G., 2006. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Progress in Material Science* 51, 881-981.
- Valiev, R.Z., Semenova, I.P., Latysh, V.V., Rack, H., Lowe, T.C., Petruzelka, J., 2008. Nanostructured titanium for biomedical applications. *Adv Eng Mater*, B15–B18.
- Vinogradov, A.Y., Stolyarov, V.V., Hashimoto, S., Valiev, R.Z., 2001. Cyclic behavior of ultrafine-grain titanium produced by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering A*, Volume 318, Issues 1-2, Pages 163-173.
- Yamashita, A., Horita, Z., Langdon, T.G., 2001. Improving the mechanical properties of magnesium and a magnesium alloy through severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering A300*, 142-147.
- Yan, W., Wang, X.X., 2004. Surface hardening of titanium by thermal oxidation Zhejiang University, Hangzhou 310027, People's Republic of China.
- Yao, Z.Q., Ivanisenko, Y., Diemant, T., Caron, A., Chuvilin, A., Jiang, J.Z., Valiev, R.Z., Qi, M., Fecht, H.J., 2010. Synthesis and properties of hydroxyapatite-containing porous titania coating on ultrafine-grained titanium by micro-arc oxidation. *Acta Biomaterialia* 6, 2816–2825.
- Yerokhin, A. L., Nie, X., Leyland A., Dowe S. J., 1999. Plasma electrolysis of surface engineering. *Surface and Coating Technology*, (122), 73-93.

- Yerokhin, A.L., Pilkington, A., Leyland, A., Matthews, A., 2003. Study of Composite Ceramic Surface Materials Produced by Dublex PAPVD and PEO, Euromat, Lausanne.
- Yetim, A.F., Yıldız, F., Vangölü, Y., Alsaran, A., Çelik, A., 2009. Several plasma diffusion processes for improving wear properties of Ti6Al4V alloy. *Wear*, Volume 267, Issue 12. Pages 2179-2185.
- Zhang, Z.J., Son, I.H., Im, Y.T., Park, J.K., 2007. Finite element analysis of plastic deformation of SAF-Ti by multi-pass equal channel angular extrusion at medium hot-working temperature. *Materials Science and Engineering A* 447, 134–141.
- Zhao, Q., Zhai, G.J., D.H.L., Zhang, X.Z., Chen, Z.Q., 1999. Surface modification of Al₂O₃ bioceramic by NH₄⁺ ion implantation. *Biomaterials*, 20, 595-599.
- Zhao, X., Fu, W., Yang, X., Terence, Langdon, G., 2008. Microstructure and properties of pure titanium processed by equal-channel angular pressing at room temperature. *Scripta Materialia*, 59, 5, 542-545.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Karabük'te doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Karabük'te tamamladı. 2004 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü'nden 2007 yılında mezun oldu. 2007 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Ocak 2009 tarihinde Gümüşhane Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Şubat 2010 tarihinden bu yana Atatürk Üniversitesi bünyesinde görevine devam etmektedir.