

Biyomalzeme Olarak Kullanılan Titanyum Alaşımının Elektrokimyasal Sentezi

Hülya DEMİRÖREN^{1*}, Yeşim YILMAZ²

¹Malzeme Bilimi ve Müh Böl., Mühendislik Fak, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

²Metal Eğt Böl., Teknoloji Fak, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

hulyademiroren@gmail.com, yilmaz.yyesim@gmail.com

(Geliş/Received: 14/11/2019;

Kabul/Accepted: 13/02/2020)

Öz: Biyomalzeme uygulamalarında kullanılan titanyum ve alaşımları, iyi mekanik özelliklere sahip olmasının yanı sıra yüksek korozyon direnci özelliklerinin nedeni ile tercih edilmektedir. Biyomalzeme olarak kullanılan CP-Ti (Grade 2) ve Ti6Al4V (Grade 5) numuneler 1 saat boyunca 750 oC'ye maruz bırakıldıktan sonra havada soğutulur. 0,5 mol H₂SO₄ + 1 mol HCl karışık çözeltide analiz edilmiştir. Bu çalışmada bu alaşımların elektrokimyasal davranışları polarizasyon eğrileri elde edilerek incelenmiştir. Isıl işlem ve alaşımlamanın etkisi elektrokimyasal değerler üzerinde belirlendi. Isıl işlemin ve alaşımlamanın titanyumun korozyon direncini artırdığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Elektrokimyasal Sentez, Titanyum, Isıl işlem, Tafel Extrapolasyonu.

Electrochemical Synthesis of Titanium Alloys Used as Biomaterials

Abstract: Titanium and its alloys used in biomaterial applications are preferred cause of high corrosion resistance properties in addition to having good mechanical properties. CP-Ti (Grade 2), Ti6Al4V (Grade 5) samples used as biomaterials exposed to 750 °C for 1 hour then cooled in air. They analyzed in 0,5 mol H₂SO₄ + 1 mol HCl mixed solution. In this paper electrochemical behavior is investigated by means of polarization curves. The effect of heat treatment and alloying was determined on electrochemical values. It was found that heat treatment and alloying has powerful effect for titanium.

Key words: Electrochemical Synthesis, Titanium, Heat Treatment, Tafel Extrapolation

1. Giriş

Titanyum kendiliğinden pasifleşen bir metaldir. Titanyum ve oksijenin yüksek afiniteye sahip olması, iyi inert oksit tabakası üretilmesine neden olur [1]. Elektrolitik proses bir anodik çözünme olayıdır. Akım sırasında dengeye gelen elektrot potansiyel dalgalanması; elektrot polarizasyonunu tahrik eden, metal elektrottan geçer. Anodik polarizasyon ve anodik akım arasındaki ilişki polarizasyon eğrileri ile gösterilmiştir. Anodik çözünme değerleri malzemenin polarizasyon eğrisinden elde edilir. Titanyumun elektrokimyasal çözünme değerleri, üçlü elektrot sistemi kullanılarak analiz edilir. Liu çalışmasında, titanyum alaşımının pasif filmini ve sıcaklığın etkisini incelemiştir [2]. Başka bir çalışmada NaCl-KCl erimiş tuzuna maruz kalan bazı titanyum alaşımlarını test etmiş ve alaşım elementinin titanyum alaşımının pasivasyonu üzerindeki etkisini bulmuştur [3]. NaCl, NaNO₃ ve her ikisinin karışımı olan çözeltilerde Ti6Al4V malzemesini analiz etmiştir. He, NaCl' de yüksek akım yoğunluğunda çukur korozyonu belirlemiştir [4]. Chen ve diğerleri, hidrojenin elektrokimyasal davranışları ve saf titanyumun deformasyonu üzerindeki etkilerini ayrıntılı olarak incelemiştir [5].

Bu çalışmada ise, ısıl işlemin saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımının mikroyapı ve elektrokimyasal değerleri üzerindeki etkisi araştırılmış ve tartışılmıştır. Ayrıca alaşımlamanın hem tek başına hem de ısıl işlemlerle birlikte nasıl etki yaptığı incelenmiştir.

2. Deneysel Çalışma

Kullanılan örnekler CP-Ti (Grade 2) ve Ti6Al4V (Grade 5) tip titanyum alaşımlarıdır. Numuneler Tablo 1'de listelenen ASTM standartlarında elde edilmiştir.

* Sorumlu yazar: hulyademiroren@gmail.com. Yazarların ORCID Numarası: ¹0000-0001-52136151, ² 0000-0003-2583-2551

Tablo1. Numunelerin kimliği

Numuneler	ASTM standartı	Numune kodu	Isıl İşlem	Bekleme Süresi	Su verme
CP-Ti (Grade 2)	ASTM F67	A1	Yok	-	-
		A2	750°C	1 saat	Havada
Ti6Al4V (Grade 5)	ASTM F1472	B1	Yok	-	-
		B2	750°C	1 saat	Havada

Her numune stabilizasyon amacıyla ısıl işleme tabi tutulmuştur. Numuneler ısıl işlem ve su verme ile ilgili iki gruba ayrılmıştır. Tablo 2.1 grupları göstermektedir. Örnekler 1200 meshlik SiC kağıtta parlatılmıştır. Parlatılmış örnekler, alkol ile yıkandıktan sonra kurutulmuş ve sonra Kroll'ün çözeltilerinde bekletilmiştir. Dağlanan numuneler, damıtılmış suyla ve ardından etanol ile yıkanarak kurutulmuştur.

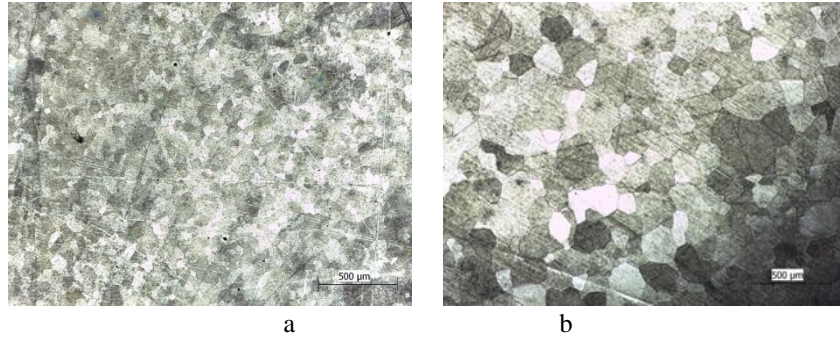
Korozyon hücresi, geleneksel korozyon hücresi olarak tasarlanmıştır. Üçlü elektrotun çalıştığı korozyon hücresindeki korozyon numunesinin yüzeyinden azot gazı geçirilmiştir. Korozyon hücresinde, referans elektrot olarak doymuş kalomel (Hg/Hg₂Cl₂) kullanılmış ve yardımcı elektrot olarak grafit kullanılmıştır. Korozyon testi, 0.5 mol H₂SO₄ + 1 mol HCl çözeltilisinde yapılmıştır.

Korozyon testleri başlangıçta 10 dakika boyunca 20 mV/dak tarama hızında 500 mV ila 2 V akım uygulayarak Açık Devre Potansiyel Yöntemi (OCP) yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Daha sonra numunelerin korozyon hızı Tafel Ekstrapolasyon metodu ile belirlenmiştir. Korozyon testinin süresi, her numune için 2 saat 10 dakikadır. Bu çalışmada, korozyon testlerinde BioLogic SP-150 model potansiyostat /galvanostat cihazı kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

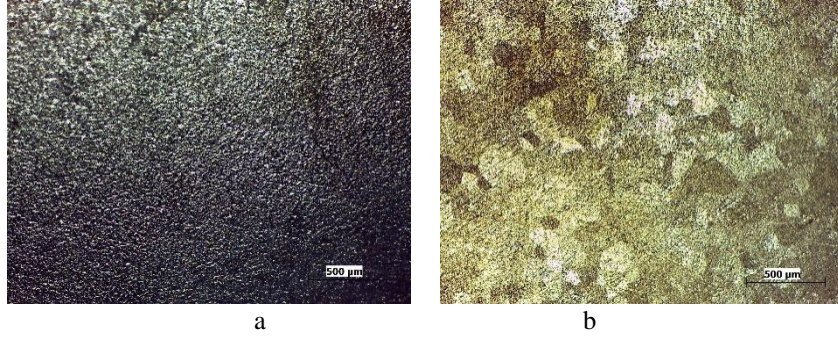
3.1. Mikroyapı

Grade 2 ve Grade 5 numunelerinin korozyonundan önce ve sonra mikroyapı, Şekil 1 ve Şekil 2' de gösterilmiştir. Hegzagonal yapı (α -faz), ısıl işlemsiz numune Şekil 1a' da gösterildiği gibidir. Şekil 1b' de görüldüğü gibi, 750°C' de ısıl işlem yapılmış numunelerin tane yapısı ısıl işlem görmemiş numuneye göre genişlemiştir. Tane dağılımı ısıl işlemle homojenleşmeye başlamıştır.



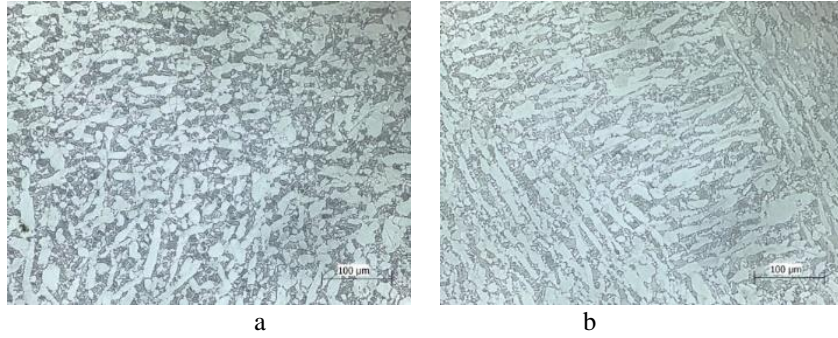
Şekil 1. Grade 2 numunesinin optik fotoğrafları a) ısıl işlemsiz b) ısıl işlemlili korozyondan önce

Korozyondan sonra yüzey bozulmuştur ve Şekil 2' de görüldüğü gibi gözenekli yapıya dönüşmüştür.



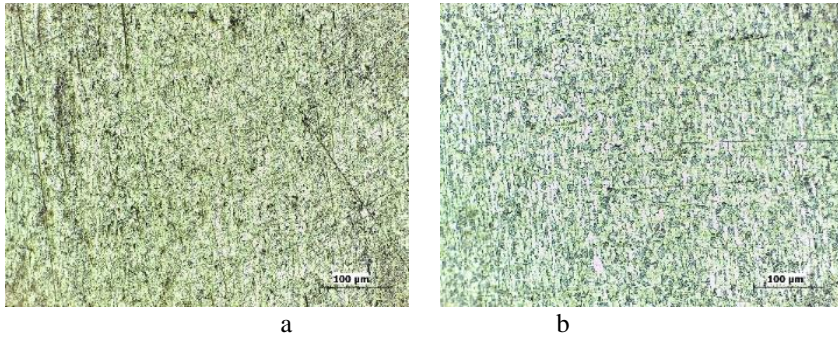
Şekil 2. Grade 2 numunesinin optik fotoğrafları a) ısılsız b) ısılsız korozyondan sonra

Isıl işlem uygulanmayan B1 numunesinin iki modlu $\alpha + \beta$ faz yapısı; 750°C'de yapılan ısıl işlem yapılan B2 numunesinde β fazının lamelar olarak büyümesine neden olmuştur. Bu görüntüler, ısıl işlem ve korozyona maruz bırakılan B numunesinin mikro yapısını değiştirdiğini göstermektedir.



Şekil 3. Grade 5 numunesinin optik fotoğrafları a) ısılsız b) ısılsız korozyondan önce

Korozyondan sonra, yüzey bozulmuştur ve Şekil 4' te görüldüğü gibi gözenekli bir yapıya dönüşmüştür. Titanyum oksitinin amorf yapısı uygulanan potansiyel alan gradyenti yüzünden katyon çıkış mekanizması ile ilgilidir. Bu yüzden kristal oksit oluşturmak için epitaksiyel baskı vardır. Yani alt tabaka üzerinde nano seviyede olmak üzere bir oksit tabaka oluşturmaya zorlar. Ancak titanyum oksitler ısıl işlemler esnasında amorf yapıdan a) anates (tetragonal) b) rutil (teragonal) ve c) brokit (ortorombik) şeklindeki faz dönüşümüne maruz kalırlar [7]



Şekil 4. Grade 5 numunesinin optik fotoğrafları a) ısılsız b) ısılsız korozyondan sonra

3.2. Elektrokimyasal tetkikler

Titanyum alaşımının yüksek aktifliğe sahip oluşu ve yüksek oksijen afinitesi oksit tabakanın yüzeyse hemen oluşmasına sebep olur. Bu özellik sayesinde hasara uğramış oksit film oksijenin var olduğu şartlarda ani bir şekilde kendini yenileyebilir. Ancak oksijen yokluğunda titanyum korozyona uğrayabilir. Yani koruyucu tabaka

bozulmuşsa tekrar oluşamayabilir. Çoğu sulu ortamlarda oksit tipik olarak TiO_2 ' dir ve yüzeye yüksek adhezyon kuvvetiyle yapışık olan bu tabaka metalik titanyumun aktif çözünme hızını azaltır. Titanyum oksit tabakasının oluşumu esnasında, anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;

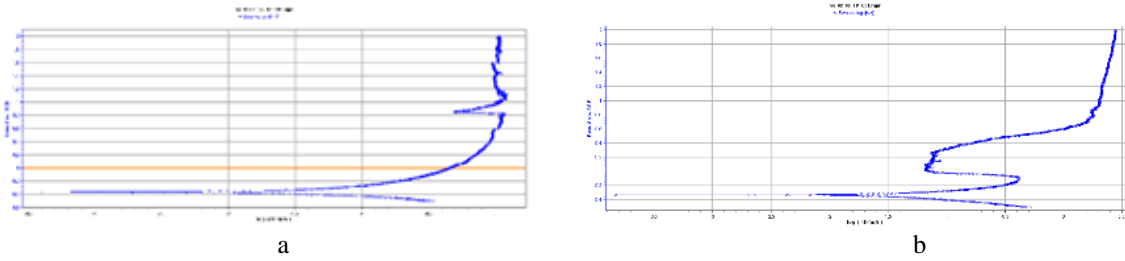


Ti6Al4V alaşımını toplam reaksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanabilir:



TiO_2 , çözelti içinde titanyum katyonları ve hidroksit iyonlarının varlığında meydana gelir [6].

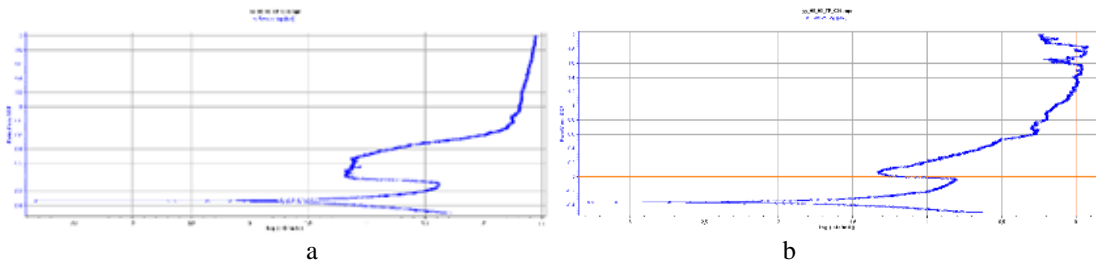
Şekil 5 ve Şekil 6, Grade 2' nin anodik polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Korozyon potansiyelleri polarizasyon eğrilerinden belirlenmiştir. Korozyon akımı yoğunluğu β_a , β_c ile hesaplanmıştır. Bu değerler sırasıyla anodik ve katodik kollarin ekstrapole edilmesi ile belirlenir. Elde edilen elektrokimyasal değerler Tablo 2'de listelenmiştir.



Şekil 5. Grade 2' nin anodik polarizasyon eğrileri a) ısı işlemsiz b) ısı işlemlili

Tablo 2. Grade 2' nin polarizasyon değerleri

Numune	E _{corr} (mV)	I _{corr} (µA)	β _a (mV)	β _c (mV)	$\frac{\Delta E}{\Delta I}$
A1	-357,58	49,22	272,9	174,3	0,93
A2	-375,57	73,08	305,3	152,5	0,60



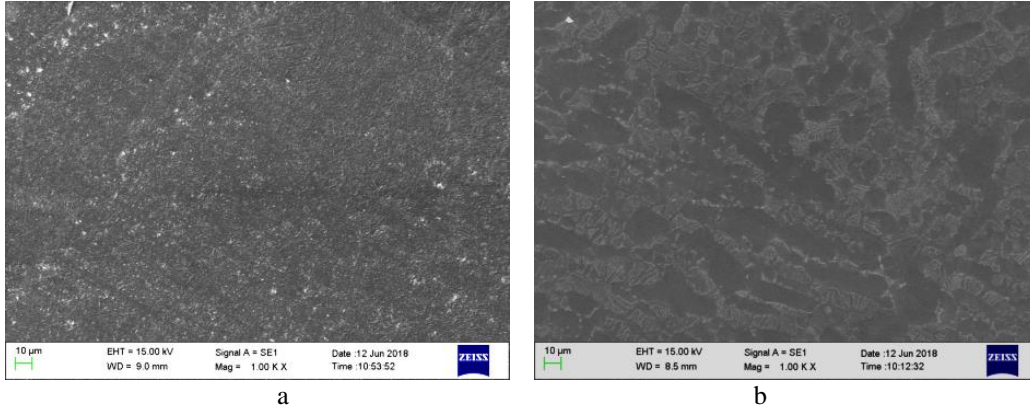
Şekil 6. Grade 5' in anodik polarizasyon eğrileri a) ısı işlemsiz b) ısı işlemlili

En yüksek korozyon hızı A2 numunesinde, en düşük korozyon hızı ise 750°C'de ısı işlem görmüş örnekler arasında B2 numunesinde gözlenmiştir (Tablo 3). A2 numunesinde oksit tabakanın oluşmaya zaman bulamadığı veya ısı etkisiyle yüzeyden hızlı bir şekilde ayrıldığı değerlendirilebilir [8].

Tablo 3. Grade 5' in polarizasyon değerleri

Numune	E _{corr} (mV)	I _{corr} (µA)	β _a (mV)	β _c (mV)	$\frac{\Delta E}{\Delta I}$
B1	-400,29	32,71	400,9	125,0	1,26
B2	-371,70	25,86	288,0	151,3	1,66

En düşük korozyon hızına sahip B2 numunesinin yüzeyi TiO₂ tabakası ile kaplanmıştır. Titanyum oksitin doğası minör alaşımlama elementlerinin varlığında değişmeden kalır. Bu yüzden alaşım küçük alaşım ilaveleri (%2-3) normal pasif çevrelerde titanyumun temel korozyon direnci üzerinde küçük bir etkiye sahiptir. Örneğin arayer elementleri (oksijen ve azot) ve demir küçük farklar oluşturmasına rağmen titanyum neredeyse aynı direnci gösterir [9]. Bu yüzden minör alaşımlamalar ancak titanyumun sınırda direnç gösterdiği ortamlarda önemlidir. Bu yüzden alaşımlamanın küçük değerlerin üzerine çıkması fark oluşturmak için gereklidir. Kullanılan numunelerdeki alaşımlama oranı ile oksit tabakanın homojen olduğu ve bu nedenle korozyon direncine büyük ölçüde katkıda bulunduğu değerlendirilebilir.

**Şekil 8.** Korozyon sonrasında SEM görüntüleri a) A2 numunesinin ve b) B2 numunesinin

Şekil 8' de her iki numunede de yer yer oyuklara (pitting) rastlanmıştır. Bu korozyonun mekanizması Ti/TiO₂ ara yüzeyine Ti/Ti-X/TiO₂ oluşturmak üzere gerçekleşen anyon göçüdür. Burada X, agresif anyon türleridir. Ti-X oluşumu süresince oluşan iç gerilmelerin pasif tabakanın çatlamasına yol açtığı düşünülebilir. Bu da özellikle Cl⁻ ve Br⁻ iyonları varlığında çok mümkündür.

4. Sonuç

Isıl işlem etkisinin, biyomalzeme olarak kullanılan CP-Ti (Grade2) ve Ti6Al4V'nin (Grade 5) elektrokimyasal davranışı üzerindeki etkisini inceleyen bu yazıda. Çalışma sonucunda, mikroyapı etkisinin korozyon hızı üzerindeki etkisinin en iyi olduğu faz yapısının lamel faz olduğu görülmektedir. Ayrıca oksijenle birleşerek güçlü oksit tabakaları oluşturarak pasivasyonun etkinliğini artıran alaşım ilaveleri pasif filmlerin kimyasal çözünmeye karşı direncini artırmaktadır. Pasif akım hızlarını azaltarak titanyumun elektrokimyasal çözünmesini engellerler. Bu çalışmadan elde edilen net sonuçlara göre; 750°C ısıtma işlemi, korozyon direncini artırır. alaşımlı titanyum, saf titanyumdan daha iyi elektrokimyasal değerlere sahiptir.

İmplant sektöründe kullanılan Ti6Al4V (Grade 5) alaşımının korozyon oranını daha fazla azaltmak için, 750°C'deki ısıtma uygulamaları ve alaşım methodları detaylı olarak incelenebilir.

Ayrıca bu çalışma ile titanyum alaşımları için korozyonla bazı kritik konular olduğu kanaatine varılmıştır: a) Havalandırılmamış ortamlar b) mekanik etkilerle anot ve katot alanlarının kısmen veya tamamen ayrılması c) lokal pasifleşmeler

Kaynaklar

- [1] Dai YT “Study on mechanism and application of the fine electrochemical machining of aviation difficult the machine materials”. Master Thesis, Shenyang University of Aeronautics and Astronautics. 2011. China
- [2] Liu TQ, Zhai J, Gu J, “Composition structure and properties of passive film on titanium alloy” Journal of Yangzhou Normal University (Natural Science Edition) 1997;17 (1): 35-39
- [3] Lu WC, Xu YL, Liu PG, “Study on anodic dissolution process of titanium alloy” Rare Metals, 1984; (1): 1-5
- [4] He Y, Xiao H, Gan W, Yu Q, Yin FÉ “The electrochemical solution behavior research of Titanium alloy under Different Electrolyte” Procedia CIRP 2018; 751-756.
- [5] Liu S, Zhang S, Xiao S, Chen Y, “Effect of hydrogenation on microstructure evolution, mechanical and electrochemical properties of pure titanium”, Journal of Alloys and Compounds 2019; 1139-1149
- [6] Lee K, Choe T, Kim BH, Ko YM, “The biocompatibility of HA thin films deposition on anodized titanium alloys “Surface Coating Technology 2010; (25): 267-270
- [7] Shibata T, Zhu Y, The Effect of Film Formation Conditions of the Structure and Composition of Anodic Oxide Films on Titanium, Corros. Sci., 1995; 37 (2): 253–270
- [8] Wanying, L, Yuanhua, L, Yuhai, C, Taihe S, Singh, A, Effect of Different Heat Treatments on Microstructure and Mechanical Properties of Ti6Al4V Titanium Alloy, Rare Metal Materials and Engineering, 2017; 46-3: 634-639
- [9] Schuttz, RW, Corrosion of Titanium and Titanium Alloys, ASM Handbook, Corrosion: Materials S.D. Cramer, BS, Covino, Jr, editors, 252-299
- [10] Poore JH, Lin L, Eschbach R, Bauer T, Automated statistical testing for embedded systems. In: Zander J, Schieferdecker I, Mosterman PJ, editors. Model-Based Testing for Embedded Systems. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2012. 111-146.
- [11] Li RTH, Chung SH, Digital boundary controller for single-phase grid-connected CSI. In: IEEE 2008 Power Electronics Specialists Conference; 15-19 June 2008; Rhodes, Greece. New York, NY, USA: IEEE. 4562-4568.
- [12] Boynukalin Z, Emotion analysis of Turkish texts by using machine learning methods. MSc, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 2012.