İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM MATRİSLİ TİTANYUM KARBÜR TAKVİYELİ KOMPOZİTLERİN MİKRO ARK OKSİDASYON İLE YÜZEY MODİFİKASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burcu ÖZTÜRK

Anabilim Dalı : Metalürji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Malzeme Mühendisliği

OCAK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM MATRİSLİ TİTANYUM KARBÜR TAKVİYELİ KOMPOZİTLERİN MİKRO ARK OKSİDASYON İLE YÜZEY MODİFİKASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burcu ÖZTÜRK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Aralık 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Ocak 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. E. Sabri KAYALI (İTÜ)

Prof. Dr. Mehmet KOZ (MÜ)

OCAK 2011

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana her fırsatta zaman ayıran, fikirleri ve tecrübeleriyle tezime ışık tutan değerli danışman hocam Sn. Prof. Dr. Hüseyin Çimenoğlu'na teşekkürü bir borç bilirim. Tezimle ilgili tüm sorunlarımı çözmede destek olan, deneyimlerini paylaşan değerli hocam Sn. Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerim sırasında yardımlarını esirgemeyen laboratuar arkadaşlarım Dr. Özgür ÇELİK, Yük. Müh. Mert GÜNYÜZ ve tezime büyük katkılarından dolayı Yük. Müh. Onur MEYDANOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında yanımda olan, acı tatlı bir çok anı paylaştığım sevgili dostlarım Müh. Kudret SOLUM, Müh. Gürkan KAZDAL, Yük. Müh. Farid SİYAHJANİ ve Yük. Müh. İsa Metin ÖZKARA'ya tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Tüm lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve teknik açıdan destek aldığım, sabır ve anlayışla yanımda olan kıymetli arkadaşım Kürşat Kemal YAZOĞLU'na teşekkür ederim.

Varoluş sebebim olan ve emeğini, sabrını, şefkatini hiçbir zaman eksik etmeyen canım annem Vijdan MERTCAN'a ve tüm aileme sonsuz teşekkürler.

Şubat 2011 Burcu ÖZTÜRK

Malzeme Bilimi ve Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ... **iii**
İÇİNDEKİLER ... **v**
KISALTMALAR ... **vii**
ÇİZELGE LİSTESİ ... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ... **xi**
ÖZET……. ... **xv**
SUMMARY ... **xvii**
1. GİRİŞ… ... **1**
2. BİYOMALZEMELER ... **3**
2.1. Biyomalzemelerin Temel Özellikleri ... 6
2.1.1 Biyomalzemelerin mekanik özellikleri ... 6
2.1.2 Biyomalzemelerin korozif özellikleri ... 6
2.1.3 Biyo-uyumluluk ... 8
2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması ... 8
2.2.1 Metalik biyomalzemeler ... 8
2.2.1.1 Paslanmaz çelikler ... 9
2.2.1.2 CoCr alaşımları ... 10
2.2.1.3 Titanyum ve alaşımları ... 10
2.2.1.4 TiNi alaşımları ... 13
2.2.2 Seramik biyomalzemeler ... 14
3. KOMPOZİT MALZEMELER ... **17**
3.1. Metal Matrisli Kompozitler ... 19
3.2. Kompozitlerin Üretimi ... 20
3.2.1 Toz metalürjisi yöntemiyle kompozit malzeme üretimi ... 21
3.2.1.1 Başlangıç malzemeleri ... 21
3.2.1.2 Toz metalürjisinde karıştırma ve önemi ... 21
3.2.1.3 Toz metalürjisinde presleme ve önemi ... 22
3.2.1.4 Toz metalürjisinde sinterleme ve önemi ... 22
3.3. Titanyum Matrisli Kompozit Malzemeler ... 24
4. MİKRO ARK OKSİDASYON PROSESİ ... **31**
4.1. Mikro Ark Oksidasyon Mekanizması ve Yapılışı ... 31
4.2. Biyo-uyumluluk Açısından Mikro Ark Oksidasyon Prosesinin Avantaj ve Dezavantajlarının İncelenmesi ... 32
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ... **39**
5.1. Deney Numunelerinin Hazırlanışı ... 39
5.2. Sinterleme İşlemi ... 39
5.3. Mikro Ark Oksidasyon İşlemi ... 40
5.4. Karakterizasyon İşlemleri ... 41
5.4.1 Sertlik ölçümü ... 41
5.4.2 Yoğunluğun belirlenmesi ... 42
5.4.3 Mikroyapı Karakterizasyonu ... 43

5.4.4 Fazların incelenmesi 43
5.4.5 Aşınma testleri 44
5.4.6 Biyoaktiflik testleri 45
6. DENEYSEL SONUÇLAR 47
6.1. XRD Analiz Sonuçları 47
6.2. Mikroyapı İnceleme Sonuçları 49
6.3. Yoğunluk Ölçüm Sonuçları 51
6.4. Sertlik Ölçüm Sonuçları 53
6.5. Aşınma Testi Sonuçları 55
6.6. Biyoaktiflik Testi Sonuçları 56
7. GENEL SONUÇLAR 59
KAYNAKLAR 61
EKLER… 65

KISALTMALAR

CP	**:**	Commercially Pure (Ticari Saflıkta)
EDS	**:**	Energy Dispersive Spectrometry (Enerji Dispersif Spektrometresi)
HA	**:**	Hydroxyapatite (Hidroksiapatit)
MAO	**:**	Micro Arc Oxidation (Mikro Ark Oksidasyonu)
MMK	**:**	Metal Matrisli Kompozit
SBF	**:**	Simulated Body Fluids (Yapay Vücut Sıvısı)
SEM	**:**	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TiC	**:**	Titanium Carbide (Titanyum Karbür)
T/M	**:**	Toz Metalürjisi
XRD	**:**	X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : İmplantlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler 5
Çizelge 2.2 : Metalik biyomalzemelerin implant olarak özelliklerinin karşılaştırılması 9
Çizelge 2.3 : İmplant malzemelerin yoğunluklarının kemik dokuyla kıyaslanması . 11
Çizelge 2.4 : İmplant malzeme olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının kimyasal bileşimleri 11
Çizelge 2.5 : Seramik biyomalzemelerin doku ile etkileşimlerine göre sınıflandırılması 16
Çizelge 5.1 : Saf suya eklenerek yapay vücut sıvısını (SBF) oluşturan bileşikler 45
Çizelge 6.1 : Biyoaktivite testlerinde kullanılan numunelerin kodlarrı ve bulundukları koşullar 56
Çizelge D.1 : Yoğunluk ölçüm sonuçları 81
Çizelge D.2 : Sertlik ölçüm sonuçları 82

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Vücutta bazı organ ve dokuların yerini alan biyomalzemelerden yapılmış implantlar 4
Şekil 2.2 : 316L kalite paslanmaz çelik implantında görülen oyuklanma korozyon hasarı. (a) NaCl, (b) NaCl+albumin, (c) fosfat çözeltisi, (d) fosfat+ albümin..... 7
Şekil 2.3 : (a) Hasarlı kalça eklemi, (b) İmplantasyon 9
Şekil 2.4 : CoCr implantlar. a) kalça, b) kemik sabitleme implantı 10
Şekil 2.5 : Nitinolden yapılan dental implantlar..... 13
Şekil 2.6 : Gözenekli olarak üretilen NiTi numunelerinin makro görüntüleri 13
Şekil 2.7 : (a) Kemiğin, (b) Hidroksiapatit (HA) yapısı..... 15
Şekil 2.8 : (a) Kalsiyum-fosfat seramiklerinden yapılmış bir orta kulak implantı, (b) hidroksiapatit seramiklerden yapılmış olan yapay göz implantları.... 15
Şekil 3.1 : Kompozit malzemelerin sınıflandırılması..... 18
Şekil 3.2 : Sinterlenmiş titanyum mikroyapı fotoğrafı 22
Şekil 3.3 : Boyun bölgesinde gerçekleşen muhtemel sinterleme mekanizmaları: 1) yüzey difüzyonu, 2) buharlaşma ve yoğunlaşma, 3) kütle difüzyonu, 4) tane sınır difüzyonu..... 23
Şekil 3.4 : TiB+TiC takviyeli kompozitin SEM fotoğrafı..... 25
Şekil 3.5 : 873K'de yapılan tavlama işlemi esnasında titanyum/grafit arasında oluşmuş kısmi bağlanma..... 26
Şekil 3.6 : Titanyum ve TiB takviyeli titanyum matrisli kompozitin mekanik özellikler açısından karşılaştırılması..... 27
Şekil 3.7 : TiB takviyeli titanyum matrisli kompozitin mikroyapı görüntüsü..... 27
Şekil 3.8 : a) Çok duvarlı karbon nanotüplerle (ÇDKNT) çevrilmiş titanyum tozu, (b) titanyum tozu yüzeyini saran ÇDKNT'ler 28
Şekil 3.9 : Maksimum 1100 MPa gerilim altında test edilen eş fazlı titanyum matrisli kompozitin termomekanik yorulma nedeniyle hasara uğraması sonrasında kırık yüzeyin optik mikroskop görüntüleri 30
Şekil 3.10 : Maksimum 1700 MPa gerilim altında test edilen dışarı fazlı titanyum matrisli kompozitin termomekanik yorulma nedeniyle hasara uğraması sonrasında kırık yüzeyin SEM görüntüleri..... 30
Şekil 4.1 : Tipik bir mikro ark oksidasyon düzeneği..... 31
Şekil 4.2 : MAO kaplamalarının XRD analizleri (a) a) 400 b) 430 c) 450 d) 480 V. (b) a) 1,5 b) 3 c) 5 d) 10 e) 20 dk 33
Şekil 4.3 : (a) İşlemsiz titanyum, (b), (c), (d), (e) ve (f) gittikçe artan $Ca(OH_2)$ konsantrasyonuna sahip çözeltiyle yüzeyi işlem görmüş titanyum 34
Şekil 4.4 : İlk satırda yüzeyinde az miktarda, orta satırda orta miktarda ve son satırda çok miktarda Ca^{+2} iyonu depolanmış olan titanyumun SBF'de sırasıyla 2, 4, 8 ve 10 gün bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri 35

Şekil 4.5 : Yüzeyinde (a) az (b) orta (c) çok miktarda Ca^{+2} iyonu bulunan titanyumun SBF'de 14 gün kalmasından dolayı oluşan HA'nın kesit SEM görüntüsü 36
Şekil 5.1 : a) Naberthem Atmosfer Kontrollü Fırın, b) Sinterleme sıcaklık prosedürü 40
Şekil 5.2 : Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan cihaz 41
Şekil 5.3 : a) Shimadzu HMV-2, b) CSM Mikro Sertlik cihazı 42
Şekil 5.4 : Yoğunluk ölçümü için kullanılan Precisa™ XB220A Tartı 42
Şekil 5.5 : a) Leica marka stereo optik mikroskobu, b) Hitachi marka masaüstü taramalı optik mikroskobu 43
Şekil 5.6 : X-ışınları kırınımı testlerinde kullanılan GBC MMA 027 XRD cihazı ... 44
Şekil 5.7 : Aşınma testlerinde kullanılan TRIBOtechnic Oscillating TRIBOtester cihazı 44
Şekil 5.8 : Biyoaktivite deney cihazı 46
Şekil 6.1 : Sıcak preslenmiş durumda temin edilen %20 TiC içeren numunenin XRD paterni 47
Şekil 6.2 : Sinterleme sonrasında %20 TiC içeren numunenin XRD analizi 48
Şekil 6.3 : Mikro ark oksidasyon sonrasında %15 TiC içeren numunenin XRD analizi 49
Şekil 6.4 : %15 TiC takviyeli numunelerin sinterleme işlemi öncesi ve sonrası optik mikroskop ve SEM görüntüleri 50
Şekil 6.5 : Mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmış (a) %5 ve (b) %30 TiC içeren kompozitlerin yüzey görünümleri 51
Şekil 6.6 : %15 TiC takviyeli kompozitin yüzeyindeki oksit tabakasının kesit görüntüsü 51
Şekil 6.7 : Titanyum matrisli titanyum karbür takviyeli kompozitlerin göreceli yoğunluk miktarlarının kıyaslanması 52
Şekil 6.8 : Titanyum matrisli titanyum karbür takviyeli kompozitlerin porozite miktarlarının kıyaslanması 53
Şekil 6.9 : Sinterleme işlemi öncesinde 0,2 kg (1,962 N) yük uygulanarak elde edilen Vikers cinsinden sertlik değerleri 54
Şekil 6.10 : Sinterleme işlemi sonrasında 0,2 kg (1,962 N) yük uygulanarak elde edilen Vikers cinsinden sertlik değerleri 54
Şekil 6.11 : Mikro ark oksidasyon işlemi sonrasında 0,01 kg (0,0981 N ≈ 100 mN) yük uygulanarak elde edilen Vikers cinsinden sertlik değerleri 55
Şekil 6.12 : Sinterleme ve mikro ark oksidasyonu sonrasında yapılan aşınma deneylerindeki sonuçlara göre göreceli aşınma dirençlerinin karşılaştırılması 56
Şekil 6.13 : Yapay vücut sıvısı içinde 4 hafta bekletilen, MAO işlemi uygulanmış %30 TiC takviyeli kompozitin XRD analizi 58
Şekil A.1 : Sıcak preslenmiş durumda temin edilen numunelerin XRD analizi 66
Şekil A.2 : Sinterleme sonrasında (a) %5 ve (b) %10 TiC içeren numunelerin XRD paternleri 67
Şekil A.3 : Mikro ark oksidasyonu sonrasında (a) %5 ve (b) %30 TiC içeren numunelerin XRD analizi 68
Şekil B.1 : Sıcak preslenmiş durumda temin edilen numunelerin optik mikroskop görüntüleri 69
Şekil B.2 : Sıcak preslenmiş durumda temin edilen numunelerin SEM görüntüleri . 71
Şekil B.3 : Sinterleme sonrası numunelerin optik mikroskop görüntüleri 73
Şekil B.4 : Sinterleme sonrası numunelerin SEM görüntüleri 75

Şekil B.5 : MAO işlemi sonrası numunelerin 3 farklı büyütmedeki SEM görüntüleri 77
Şekil C.1 : MAO işlemi sonrası numunelerin makro boyuttaki görüntüleri 80
Şekil E.1 : Aşınma izlerinin iki boyutlu profilleri 83
Şekil F.1 : Aşınma testinden sonra kompozit yüzeylerinde oluşan izlerin optik mikroskop görüntüleri 85
Şekil G.1 : Biyoaktivite testine tabi tutulan kompozitlerin SEM görüntüleri 87
Şekil H.1 : Biyoaktivite testine tabi tutulan kompozitlerin EDS analizleri 91

TİTANYUM MATRİSLİ TİTANYUM KARBÜR TAKVİYELİ KOMPOZİTLERİN MİKRO-ARK OKSİDASYON İLE YÜZEY MODİFİKASYONU

ÖZET

Üstün kaliteli ve karmaşık şekilli parçaların düşük maliyetle üretilebilmesine olanak veren toz metalurjisi, çeşitli üretim teknolojileri arasında tercih edilen bir yöntemidir. Bu üretim yöntemini oluşturan en önemli iki temel kademe presleme ve sinterleme kademeleridir. Sinterleme işleminde, presleme ile bir araya getirilen toz parçacıklarının ısıl etki ile birbirine bağlanması hedeflenmektedir.

Titanyum ve alaşımları; düşük yoğunluk, yüksek korozyon direnci ve yüksek sıcaklıklarda yüksek dayanım gibi üstün mekanik özellikleri ve biyo-uyumlulukları nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir. Titanyum ve alaşımlarının implant olarak biyomedikal uygulamalarda kullanılmasını sağlayan en büyük özelliği yüzeyinde oluşan inert oksit olan titanyum dioksit tabakasıdır. Bu biyo-uyumlu titanyum dioksit tabakasının oluşturulması için çok çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerden en çok kullanılanlar; sol-jel kaplama, kimyasal buhar biriktirme, iyon sıçratma, anodik oksidasyon ve plazma püskürtmedir. Mikro ark oksidasyon işlemi, bu işlemler arasında son 40 yıl içerisinde kullanılmaya başlanmıştır. Diğer kaplama yöntemleriyle karşılaştırıldığında; oluşturduğu oksit tabakasının kalınlığı, yüksek yapışma kuvveti, porozite miktarı, düşük maliyeti ve çevreye zararsızlığı ile tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, toz metalurjisi yöntemlerinden sıcak izostatik presleme tekniği ile üretilmiş olan titanyum karbür takviyeli titanyum matrisli kompozitler 1300°C'de 150 dakika sinterlenmiş ve mikro ark oksidasyon (MAO) işlemine tabi tutulmuştur. Uygulanan sinterleme işlemi, sıcak preslenmiş duruma nazaran kompozitlerin yoğunluğunu azaltırken sertliği ve aşınma direncini arttırmıştır. Kompozitlerin MAO işlemi ile 5 mikron kalınlığında poroz, anataz ve rutilden oluşan oksit tabakasıyla kaplanması yüzeylerin biyoaktivitesini arttırmaktadır. Sertlik, aşınma direnci ve biyoaktivite gibi özellikler bir arada düşünüldüğünde, MAO işlemi uygulanmış olan %30 TiC takviyeli titanyum matrisli kompozit optimum özellikleri taşımaktadır.

SURFACE MODIFICATION OF TITANIUM CARBIDE REINFORCED TITANIUM MATRIX COMPOSITES VIA MICRO-ARC OXIDATION

SUMMARY

Powder metallurgy is the prefered production method among the various handling technologies because of the production of high quality, low cost and near net shaped components. This production method consists of two main steps: pressing and sintering. During sintering, particles were binded to each other by applying heat treatment via sintering process.

Titanium and its alloys, which have superior mechanical properties involving good resistance at high temperatures, low density, good corrosion resistance and biocompatibility, can take a large application area. The most important property which makes titanium and its alloys suitable for biomedical applications, is the titanium dioxide layer formed on the surface of the material. There are a lot of process to form titanium dioxide layer on the surfaces of titanium and its alloys. Sol-gel coating, chemical vapour deposition, ion spattering and plasma spreying are the most popular processes. In last 40 years, micro arc oxidation process can take place as an attractive surface modification technique for titanium alloys. According to the other coating methods, this process is prefered because of its advantages including higher layer thickness, higher adhesion strength, porosity structure, low cost and friendship to the environment.

In this study, titanium carbide reinforced titanium matrix composites were produced via hot isostatic press technique. After isostatic hot pressing, composites were sintered at 1300^0C for 150 minutes and were subjected to micro arc oxidation process after sintering. Compared to hot isostatic press, sintering process reduced density of the composites while increasing hardness and wear resistance. Porous oxide layers were generated in the form of anatase and rutile, with 5 μm thickness on the surfaces of composites after the MAO process which makes the composites more bioactive. Depending on the hardness, wear resistance and bio-compatibility, optimum properties were obtained from the micro arc oxidized 30 % titanium carbide reinforced titanium matrix composite.

1. GİRİŞ

Titanyum ve alaşımları, yüksek mukavemet, düşük ağırlık ve korozyon direnci gibi özellikleri bünyesinde bir arada barındıran önemli mühendislik malzemeleridir. Titanyumun, inert özellikte olması, toksit etki yaratmayan yapısı, antimanyetik özelliği, hafif olması, mükemmel mekanik özelliklere sahip oluşu, küçük boyutlu numunelerin kolayca üretilebilmesi, biyouyumluluğunun yüksek olması, korozyona karşı dirençli olması, elastik modülünün kemiğin elastik modülüne yakın olması gibi özellikleri, titanyumun biyomedikal implantlarda ve ortopedik uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır [1].

Titanyum alaşımlarında; kemik ve implant malzemesi arasındaki uyumluluk farkından dolayı, kemiğin içine yerleştirilen implantların, o bölgedeki kemik yoğunluğunu azaltarak, kemiğin mukavemetini düşürmektedir. Bu nedenle paslanmaz çelik ve kobalt alaşımları gibi geleneksel metalik implant malzemelerin rijitlik değerlerine kıyasla büyük oranda düşüktür [2].

Titanyum ve alaşımları düşük aşınma direnci nedeniyle, yüksek değerli yüke maruz kalan ortopedik implantlarda ya da aşınmaya eğilimi olan protezlerde yetersiz kalmaktadır. Ticari saf titanyuma TiC partiküllerinin eklenmesiyle; sertlik, aşınma direnci ve az miktarda da olsa mukavemet gibi biyomalzemeler için esas alınan mekanik özellikler iyileştirilmektedir. Buna rağmen diğer metal matriks kompozitleriyle aynı doğrultuda olan bu Ti-TiC kompozitlerinde, azalan süneklik ve kırılma tokluğu gözlemlenmektedir [2].

Bu çalışmada amaç titanyum matrisli titanyum karbür takviyeli kompozitlerin yüzey özelliklerini geliştirmek, yüzeyde poroz oksit tabakası oluşturarak biyo-uyumluluğu arttırmaktır.

2. BİYOMALZEMELER

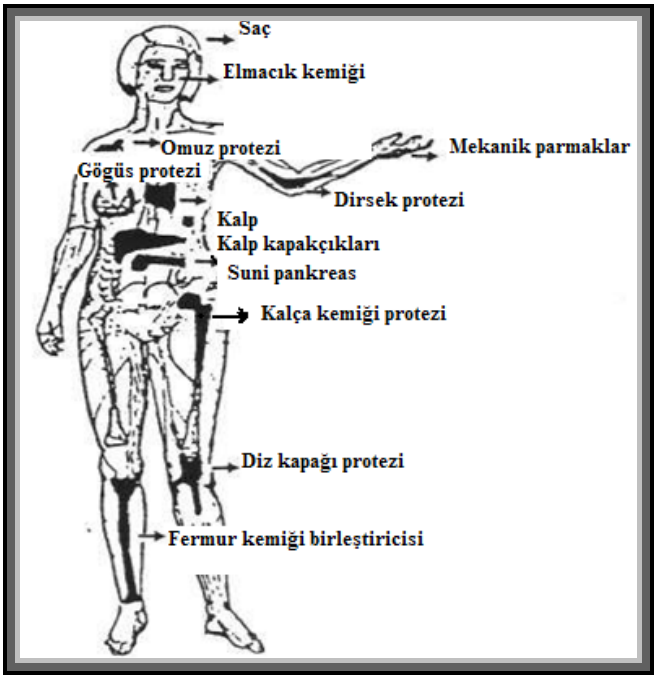
İnsan vücudunda dokuların görevlerini kısmen ya da tümüyle yerine getirememesi durumunda, bu dokuların işlevlerini devam ettirebilmek adına vücuda uyumlu yapay malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemelere biyomalzemeler denir [3].

İlk metal protez 1938 yılında vitalyum (Co-Cr-Mo) alaşımından üretilmiştir. Bu protezlere örnek olarak Şekil 2.1'de verilen implantlar gösterilebilir. 1960'lara kadar kullanılan bu protezler metal implant korozyona uğradığında ciddi sağlık problemleri yaratmıştır. 1972 yılında alümina ve zirkonyadan yapılan implant malzemeleri herhangi bir biyolojik olumsuzluk yaratmaksızın kullanılmaya başlanmıştır, ancak dokuya bağlanma problemi ortaya çıktığı için yeni arayışlar devam etmiştir. Aynı yıllarda Hench adlı bir bilimadamı tarafından geliştirilen biyocam ve hisroksiapatit gibi biyoaktif seramikler ile bu problem çözülmüş bulunmaktadır. İlk başarılı sentetik implantlar, iskeletteki kırıkların tedavisinde kullanılan kemik plakalarıdır. 1950'li yıllarda kan damarlarının değişimi ve yapay kalp vanaları, 1960'larda da kalça protezleri geliştirilmiştir. Kalp ile ilgili cihazlarda esnek yapılı sentetik bir polimer olan poliüretan kullanılırken, kalça protezlerinde ise paslanmaz çelik daha çok tercih edilmiştir. Diş hekimliğinde ilk olarak 1937'de diş akriliği olarak bilinen poli(metil metakrilat) ve yüksek molekül ağırlıklı polietilen de kalça protezi olarak kullanılmaya başlanmıştır. II. Dünya savaşından sonra paraşüt bezi olarak bilinen poliamid damak protezlerinde kullanılmaya başlandı.

Titanyum ve alaşımlarının medikal ve dental uygulamalarda ilk kullanılmaya başlanması ise II. Dünya Savaşı sonrasını bulmaktadır. 1950'lerde yeni malzemeler geliştirme arayışları sürerken, titanyum ve alaşımları düşük yoğunlukları, yüksek mekanik özellikleri, korozyon dirençleri gibi özellikleriyle önem kazanmışlardır [6]. 1960'larda sanayi atılımları ile metallerin geliştirilmesine öncelik verildiği sıralarda ticari saflıkta titanyum (CP-Ti), Ti6Al4V ve Ti6Al4V ELI kalitelerinde titanyum biyomalzemeler ilk defa kullanılmaya başlanmıştır [4]. 1970'lerde ilk sentetik, bozunur yapıdaki ameliyat ipliği poliglikolik asitten üretilmiştir. Son 30 yılda çok

sayıda metal, seramik ve polimer vücudun değişik parçasının onarımı ve yenilenmesi amacıyla kullanılmıştır [5].

Biyomalzemeler vücutta hangi amaçla kullanılırsa kullanılsın, başka dokularla ve vücut sıvısıyla temas halinde bulunacaklarından, yüksek biyo-uyumluluk özelliğine sahip olmak zorundadır. Biyo-uyumluluk en basit tanımıyla, canlıların biyomalzemeleri tolere edebilme kabiliyetidir [7]. Bu yaklaşımlara rağmen biyouyumluluğun çok kesin bir tanımı yoktur. Çünkü kullanılan malzemenin vücudun neresinde ve ne amaçla kullanılacağı bu tanımı belirler. Direkt kanla temas edecek malzemeyle, direkt kemikle temas edecek malzemenin biyouyumluluk tanımları birbirinden çok farklıdır. Biyomalzemeler, yaşayan sistemlerin içerisinde veya onlarla ilişkide olan sistematik ve farmakolojik olarak reaksiyona girmeyen malzemelerdir [8]. Şekil 2.2'de vücutta biyomalzemelerin kullanıldığı dokular ve organların yerleri gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Vücutta bazı organ ve dokuların yerini alan biyomalzemelerden yapılmış implantlar [9].

Biyomalzemeler uzun süreli veya kısa süreli olarak kullanılabilmektedirler. Kısa süreli implantların sağlaması gereken en temel özellik alerjen veya toksit özellik göstermemeleridir. Bu implantlar inert özellikleri sayesinde dokulara zarar vermeden iyileşme sürecini hızlandırırlar [7]. Orta ve uzun süreli implantlar (bunlara ömür boyu kullanılması gerekenler de dahildir) ise sahip oldukları özellikleri uzun süre koruyan biyomalzemelerdir. Uzun ömürlü implantlar başlıca stentler, kalp

kapakçıkları, eklem ve kemik implantlarıdır. Çizelge 2.1'de implantlarda kullanılan malzeme çeşitleri, avantajları, dezavantajları ve kullanım alanları verilmiştir. Bu implantların değişimi çeşitli ve karmaşık operasyonlar gerektirebilir. Yaşı ilerlemiş hastalarda operasyonlar, karşılaşılabilecek komplikasyonların artması sebebiyle hayati riskler taşımaktadır. Bundan dolayı nakledilecek implantların kalıcı olmaları, uzun süreli implantların geliştirilmesi çalışmalarındaki en önemli itici kuvvettir. Bunu sağlamak için de üretilen ve geliştirilen implant malzemelerinin fiziksel, mekanik, korozyon direnci ve biyo-uyum gibi temel özellikleri sağlaması gerekmektedir [7].

Çizelge 2.1: İmplantlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler [9].

Malzemeler	Avantajları	Dezavantajları	Kullanım Alanları
POLİMERLER Silastic kauçuğu, Teflon, Daclon, Nylon	Esnektirler, üretimleri kolaydır, düşük yoğunluğa sahiptirler.	Mekanik özellikleri zayıftır, zamanla bozunup parçalanırlar.	Cerrahi iplikler, arterven damarları, tendonlar, burun, kulak, elmacık kemiği.
METALLER 316, 316L, SS, Vanadyum, CoCr alaşımları (vitalyum), Titanyum alaşımları	Gerilme dirençleri yüksektir, dayanıklılıkları fazladır.	Biyouyumlulukları düşüktür, yoğunlukları yüksektir, canlı ortamda korozyon dirençleri düşüktür.	Ortopedik birleştiriciler (çivi, plaka...vb), diş implantları.
SERAMİKLER Alüminyum oksitler, Kalsiyum alüminatlar, Titanyum oksitler, Karbonlar	İnerttirler yani kullanıldıkları ortamda tepkimeye girmezler, biyouyumlulukları iyidir, korozyon dirençleri yüksektir, sıkıştırılmaya karşı dirençleri oldukça iyidir.	Mekanik özellikler açısından üstün özelliklere sahip değildirler. Elastik özellikleri olmadığından, yüksek elastik modül ve yoğunluğa sahip oldukları için üretilmeleri zordur.	Kalça protezleri, dişler, deri altı sistemleri.
KOMPOZİTLER Seramik kaplı metal, Karbon kaplı metal	İnerttirler, korozyon dayanımları ve gerilme dirençleri oldukça yüksektir. Mekanik özellikler açısından diğer malzemelere göre oldukça üstün özelliklere sahiptirler.	Üretimleri zordur.	Kalp kapakçıkları, diz kapağı implantları

Bu özelliklere ek olarak, kullanılan biyomalzemenin kimyasal açıdan inert ve stabil olması, yoğun bir yaşama uyum gösterebilmesi, uygun ağırlık ve yoğunlukta olması, büyük oranda işlenebilme ve fabrikasyon kabiliyetinin olması ve düşük maliyete sahip olması istenmektedir [9].

2.1 Biyomalzemelerin Temel Özellikleri

Biyomalzemelerden, bulundukları vücut bölümleri ve görevlerine göre birçok farklı özellik beklenebilir fakat vücutta kullanılan bütün biyomalzemelerin sahip olması beklenen temel özellikler aşağıdaki gibidir:

- Mekanik özellikler
- Korozif özellikler
- Biyo-uyumluluk

2.1.1 Biyomalzemelerin mekanik özellikleri

Biyomalzemelerde ön plana çıkan mekanik özellikler elastik modül ve yorulma dayanımıdır. Tüm vücudun yükünü taşımakta olan bacaklarda kullanılan implant malzemelerinin mekanik özellikleri iyi olmak zorundadır. Bunu sağlamak amacıyla mekanik özellikleri iyi olan çok çeşitli alaşımlar geliştirilmiştir. Mekanik özellikleri geliştirirken vücuda uyumluluğa da dikkat edilmektedir. Örneğin kemik dokusuna bir implant uygulanması gerektiğinde bu implantın kemik dokusunun elastik modülüne yakın bir elastik modül değerine sahip olmak zorundadır. Başka şekilde kemik doku ve implant malzemesi uyum sağlayamaz [2].

2.1.2 Biyomalzemelerin korozif özellikleri

Korozyon basitçe, çevrenin kimyasal ve elektrokimyasal etkilerinden dolayı kullanılan malzemede meydana gelen değişim olarak tanımlanabilir [10]. Korozyon; metallerin çevreleriyle istenmeyen kimyasal bir reaksiyona girmeleri sonucunda, oksijen hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozunmasıdır [6].

Biyomalzemeler, vücut sıvısı içerisinde çözünmüş halde bulunan çeşitli anyonlar (Cl^-, HCO_3^-, HPO_4^{2-}), katyonlar (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}), organik bileşikler ve oksijen olduğu için korozif bir ortamda kullanılmaktadırlar. Metallerin korozyonu Denklem 2.1, 2.2, 2.3 ve 2.4 ile gösterilmektedir [6].

Anodik çözünme (asidik/indirgeyici ortam) reaksiyonu Denklem 2.1'de verilmiştir.

$$M \rightarrow M^+ + e^- \qquad \textbf{(2.1)}$$

Katodik indirgeme (diğer anyon ve katyonlar arası tepkimeler) reaksiyonu Denklem 2.2'de verilmiştir.

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad \textbf{(2.2)}$$

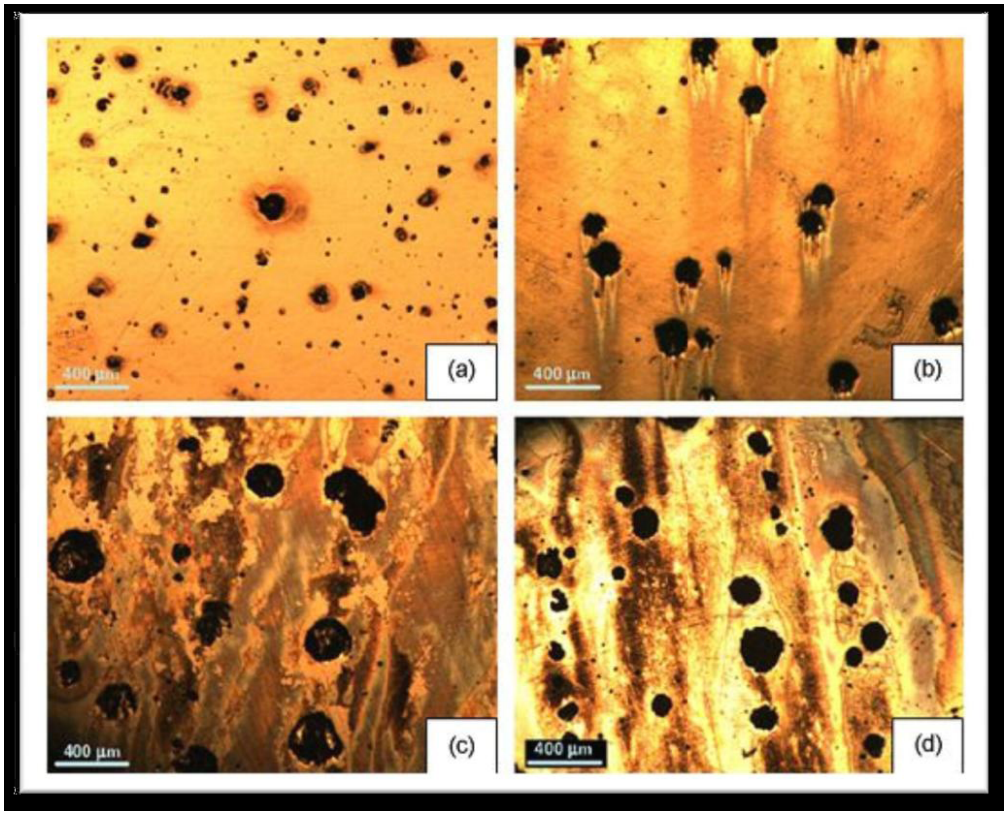
Korozyon ürünü (hidroksilleşme/bazik ortam) reaksiyonu Denklem 2.3'te verilmiştir.

$$M^{+} + OH^{-} \rightarrow MOH \quad \textbf{(2.3)}$$

Oksitlenme reaksiyonu Denklem 2.4'te verilmiştir.

$$M + O_2 \rightarrow MO_2 \quad \textbf{(2.4)}$$

Metal implantlarda gözlemlenen korozyon çeşitleri; gerilmeli korozyon çatlaması, korozyon yorulması ve oyuklanma korozyonudur. Şekil 2.3'de korozyon hasarına uğramış, iş görmez ve sağlık açısından zararlı bir duruma gelmiş bir implant görülmektedir [11].



Şekil 2.3: 316L kalite paslanmaz çelik implantında görülen oyuklanma korozyon hasarı. (a) NaCl, (b) NaCl+albümin, (c) fosfat çözeltisi, (d) fosfat+albümin [11].

Korozyona uğrayan implant malzemeleri zamanla yüzeylerinden iyon salınımı yapmaktadırlar. Korozyonun mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemesinin yanı sıra; vanadyum, nikel, alüminyum, krom gibi implant malzemlerinde bulunan metal iyonları canlı organizmlara için toksit etki göstermektedirler. Seramik ve polimer malzemeler metallere göre üstün korozyon dirençleri ve toksit etki göstermeyen özelliklerinin yanında düşük olan mekanik özellikleri nedeniyle metallerle

birleştirilerek kompozit malzeme olarak implant kullanıcılarına sunulmaktadırlar ve bu konuda çalışmalar devam etmektedir [12].

2.1.3 Biyo-uyumluluk

Biyomalzemelerin biyo-uyumluluğu vücut tarafından tolere edilebilirlikleriyle ilgilidir. İmplant malzemelerinin biyo-uyumlu hale getirebilmesinde implant malzemesinin kimyasal kompozisyonu etkili olsa da, yüzey özelliklerinin geliştirilmesi daha önemli rol oynar. İmplant yüzeyi dokuyla uyumlu hale getirilebilirse implant-doku bağlanması ve implant üzerinde hücre büyümesi kolaylaştırılmış olmaktadır. Yüzey pürüzlülüğü fazla ve poroz morfolojiye sahip yüzeyler dokuyla daha hızlı bağlanma gösterecektir. Ayrıca implantların dokularla temas ettiği bölgelerde alerjik özellik göstermemesi önemlidir [4].

2.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomedikal alanda kullanılan biyomalzemeler dört grupta sınıflanabilir:

- Metalik biyomalzemeler
- Seramik biyomalzemeler
- Polimer biyomalzemeler
- Kompozit biyomalzemeler

2.2.1 Metalik biyomalzemeler

Metaller sahip oldukları güçlü metalik bağlardan ötürü üstün mekanik özellikleri, yüksek termal özellikleri, elektrik iletkenlikleri ve kristal yapıya sahip olmaları; biyomalzemelerin yapımında öncelikli olarak tercih edilmelerinin sebeplerindendir. İmplant olarak diz, bilek gibi hemen hemen bütün eklemlerde, plaka ve çivi olarak kemik sabitlemede, aynı zamanda vida gibi medikal uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadırlar [13].

İmplant olarak ilk kullanılan malzeme kırılan kemikleri sabitlemekte kullanılan vanadyum çeliğidir. Biyomalzemelerin geliştirilmesi süresince demir, krom, kobalt, nikel, titanyum, tantalyum, niyobyum, molibden ve tungsten gibi metallerin çeşitli alaşımları üretilerek yeni implant malzemeleri kullanılmaya başlanmıştır. Ağır metallerin yüksek dozlarda vücuda salınmasının toksik etki gösterdiği bilinmektedir [13]. Ayrıca alerjik reaksiyon, enfeksiyon ve hatta kanser riski doğurmaktadırlar.

Bunun yanı sıra ağırlık, yüksek yoğunluk ve dokulara göre sert bir yapıya sahip olmaları gibi dezavantajlarının bulunması nedeniyle, metallerin biyouyumlulukları düşüktür [8]. Bu metallerin kullanılmasında temel amaç yüzeylerinde pasif bir film oluşturarak metallerin insan dokularına nüfuz etmesini önlemektir [13].

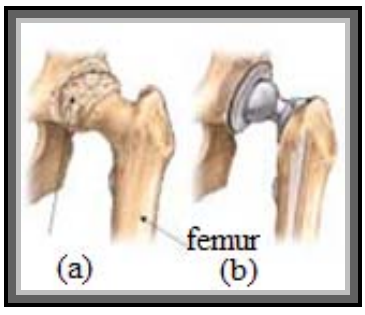
En çok kullanılan metallik biyomalzemeler, paslanmaz çelik, krom-kobalt alaşımları ve titanyum ve alaşımlarıdır [11]. Çizelge 2.2'de metalik biyomalzemelerin bazı mekanik özelliklerinin birbirleri içinde kıyaslaması yapılmıştır.

Çizelge 2.2: Metalik biyomalzemelerin implant olarak özelliklerinin karşılaştırılması [14].

Özellikler	Paslanmaz Çelik	Kobalt-Krom	Titanyum
Sertlik	Yüksek	Orta	Düşük
Dayanım	Orta	Orta	Yüksek
Korozyon Direnci	Düşük	Orta	Yüksek
Biyouyumluluk	Düşük	Orta	Yüksek

2.2.1.1 Paslanmaz çelikler

%10,5 krom ilavesi ile paslanmaz çelik özelliği kazanan çelikler, implant yapımında uzun zamandır kullanılan metalik alaşımlardır [11]. Bileşimlerinde ez az % 10,5 krom bulunan paslanmaz çelikler, yüzeylerine kuvvetle bağlanan yoğun, tok ve çok ince bir kromoksit tabakası nedeniyle pasifleşerek korozyona dayanıklı hale gelirler [6]. Şekil 2.4'te femur kemiğindeki hasarı gidermek amacıyla kullanılan paslanmaz çelik yapılmış bir implant malzemesi görülmektedir.



Şekil 2.4: (a) Hasarlı kalça eklemi, (b) İmplantasyon [15].

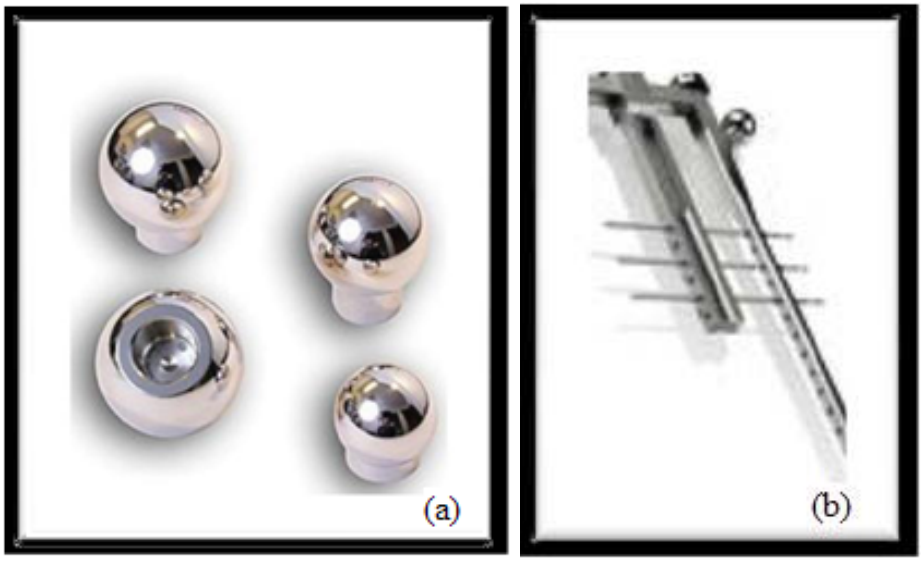
316 ve 316L östenitik paslanmaz çelikler günümüzde implant yapımında en çok kullanılan paslanmaz çeliklerdir. Amerikan Malzeme Testi Enstitüsü (ASTM) implant yapımında 316 paslanmaz çelik yerine 316L paslanmaz çeliklerin kullanımını önermektedir. 316L paslanmaz çeliklerin tek farkı karbon miktarlarının 0,08 % den 0,03 % seviyesine azaltılmış olmasıdır. Böylece azalan karbon miktarına

bağlı olarak in vivo korozyona dayanıklılık artmakta ve malzemenin toksit etkisi azalmaktadır [13].

2.2.1.2 CoCr alaşımları

Günümüzde kullanılan önemli 4 tip CoCr alaşımı bulunmaktadır. Bunlar CoCrMo, CoNiCrMo, CoCrWNi ve CoNiCrMoWFe alaşımlarıdır. CoCrMo alaşımını uzun zamandır dişçilikte ve özellikle yeni geliştirilen yapay eklem implantların üretiminde kullanılmaktadır. Yakın zamanlarda geliştirilen CoNiCrMo alaşımı CoCrMo alaşımlarına nazaran daha ağır yükler taşıyan, kalça ve diz eklemlerinde protez sapı malzemesi olarak kullanılmaktadır [6, 13]. Şekil 2.5'te bu implantlara örnerkler verilmektedir.

CoCr alaşımlarında alaşımın çözeltilere karşı olan korozyonunu %65 kobalt engellemektedir. CoCr alaşımlarında molibden ilavesi daha ince taneli mikroyapı oluşturarak mekanik özellikleri geliştirmektedir. Krom miktarının artırılması alaşımın katı çözeltilere karşı olan korozyon dayanımını daha da arttırmaktadır. Nikel ilavesi ise yorulma dayanımını artırarak implantın ömrünü arttırmaktadır. Ayrıca nikel ilavesi Cl^- iyonları bulunduran vücut sıvısına karşı olan korozyon dayanımı oldukça yükseltmektedir [6, 13].



Şekil 2.5: CoCr implantlar. a) kalça, b) kemik sabitleme implantı [16].

2.2.1.3 Titanyum ve alaşımları

Titanyumun implant malzemesi olarak kullanımı 1930'lara kadar dayanmaktadır. Günümüzde titanyum ve alaşımlarının implant malzemesi olarak paslanmaz çelik ve

CoCr alaşımlarının yerini almasını sağlayacak birçok üstün özelliği bulunmaktadır. Titanyum, paslanmaz çelik ve vitalyuma (CoCrMo alaşımı) göre daha düşük yoğunluğa (4,5 g/cm^3) sahip olduğu için daha hafiftir ve düşük yoğunluğundan dolayı diğer metal alaşımlarla kıyaslandığında kemik dokuyla benzerlik göstermektedir [6]. Çizelge 2.3'te kemik doku ve implant malzemesi olarak kullanılan bazı metallerin yoğunlukları verilmektedir.

Çizelge 2.3: İmplant malzemelerin yoğunluklarının kemik dokuyla kıyaslanması [17].

İmplant Olarak Kullanılan Malzemeler	Yoğunluk (gr/cm^3)
Sıkı Kemik	1,9-2,1
316L Paslanmaz Çelik	8,0
CoCrMo	8,5
CoNiCrMo	9,2
CP-Titanyum	4,5
Ti6Al4V	4,4
NiTi	6,7

Titanyum ve alaşımlarının, paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlara göre bir avantajı da manyetik olmamasıdır. Manyetik rezonans görüntüleme (NMR) ve tomografi (CT) gibi manyetik alan oluşturan tanı cihazlarında çelik, krom gibi biyomalzemeler önemli sorunlar yaratmaktadır [4].

Titanyum ve alaşımlarının sahip olduğu üstün mekanik özellikleri, tokluk, biyo-uyumluluk, osseointegrasyon, işlenebilirlik ve yüksek korozyon direnci gibi özellikler titanyumun biyomalzemeler arasında öne çıkmasını sağlamaktadır [11, 13, 19]. Şekil 2.4'te implant malzemesi olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının kimyasal bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 2.4: İmplant malzeme olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının kimyasal bileşimleri [6, 18].

İMPLANT / ELEMENT	1. Kalite	2. Kalite	3. Kalite	4. Kalite	Ti6Al4V
Nitrojen	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05
Karbon	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08
Hidrojen	0,015	0,015	0,015	0,015	0,0125
Demir	0,20	0,30	0,30	0,50	0,25
Oksijen	0,18	0,25	0,35	0,40	0,13
Titanyum	SABİT				

Osseointegrasyon biyomalzemelerin çevrelerindeki dokulara kararlı bir şekilde yapısal ve kimyasal olarak bağlanma durumudur. Metalik implantların en büyük

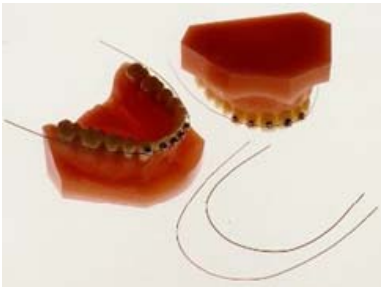
sorunlarından biri çevrelerindeki dokulara tamamen uyum sağlamakta güçlük çekmeleridir [4]. İmplant-kemik entegrasyonun gerçekleşmesi için implant yüzeyinin pürüzlü ve poroz bir yapıya sahip olması istenmektedir. Titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerinin geliştirilmesiyle kemik dokularla istenilen birleşme sağlanabilmektedir. Oksit tabakasında oluşturulan (Ti-OH) aktif bölgeleri kemik dokusuna benzer yapıların oluşmasını teşvik etmektedir [21]. CP-Titanyum ve Ti6Al4V alaşımlarının, osseointegrasyon özelliğini yüksek hidroksiapatit ile kaplaması kemik-doku bağlanmasını önemli miktarda arttırmaktadır [4].

Titanyum ve alaşımları, yüzeylerinde hızlı bir şekilde oluşturdukları biyo-uyumlu pasif oksit film sayesinde implantların dokularla uyumunu kolaylaştırmaktadırlar [4]. Biyomalzemelerin bulundukları ortamlar aşırı korozif ortamlar oldukları için; salya, kan sıvısı, Na, K, Ca, PO_4, CO_2 gibi iyonlar, pH 2 civarında olması gibi durumlar implant yüzeylerinde korozyona sebep olmaktadır. Titanyum ve alaşımlarının sahip oldukları korozyon direnci yoğun ve sıkı TiO_2 tabakasıyla ilgilidir. Bu tabaka çok hızlı bir şekilde oluşmaktadır [3]. Oksit filmin sıkı bir şekilde altlık alaşıma bağlı olması, yüzey özelliklerinin kolay bozulmamasını sağlamaktadır [20]. Ayrıca oksit filmin yüzeyinin pürüzlü ve yüksek poroziteye sahip olması dokuların implant üzerinde büyümesini teşvik etmektedir ve bu oksit katmanı porselene kaynaşma, polimere yapışma ve implantlarda plazma püskürtme veya çekirdek apatit ile kaplama yöntemlerine katkıda bulunmaktadır [21]. Bunun yanında yüzeyde biriktirilen Ca ve P bileşikleri, kemik yapısına benzerlikleriyle implant-doku uyumunu arttırmakta, titanyum ve alaşımlarının yüzeylerini biyo-aktif hale getirmektedir [4].

Ayrıca titanyumun inert özellikte olması, nontoksik yapısı, küçük boyutlu numunelerin kolayca üretilebilmesi ve elastik modülünün kemiğinkine yakın olması gibi özellikleri, titanyumun ortopedik uygulamalarda biyomalzeme olarak kulanılmasını sağlamaktadır. Kimyasallardan ve asitlerde etkilenmemeleri, dokuda alerjik reaksiyon oluşturmaması, renk değiştirmemesi, tuzlu sudan etkikenmemesi, yüksek mukavemet ve düşük tokluk gibi özelliklere sahip olması sebebiyle, her ne kadar işleme teknolojisi pahalı olsa da, kalça ve diz implantları, kalp valfi ve diş dolgu maddesi vb. implantlarda kullanılmaktadırlar [6].

2.2.1.4 TiNi alaşımları

Titanyum-nikel alaşımlarının en önemli özelliği sıcaklıkla beraber deformasyon göstermeleridir. Bu tür alaşımlar şekil hafızalı alaşım olarak isimlendirilir. Oda sıcaklığında verilen şekil verildikten sonra, artan sıcaklıkla beraber deforme olmaktadır. Nikel ve titanyumdan (%49/51 Ni) oluşan deformasyon sonrası sıcaklığa bağlı olarak şekil hafıza özelliği gösteren alaşıma ***Nitinol*** denir [6]. Şekil 2.6'da nitinolden yapılmış dental implantlara örnek verilmiştir. Ayrıca TiNi alaşımlarının yüksek elastiklik özellikleri bulunmaktadır. Bu sayede diş köprüleri gibi yük uygulanan yerlerde elastik kabiliyetleriyle sahip oldukları şekli korumaktadırlar [14]. Şekil hafıza etkisi, biyomalzeme uygulamalarında; kafatası içerisindeki damar bağlantılarında, yapay kalp için kaslarda ve ortopedik protezlerde kullanılmaktadır. TiNi alaşımları insan vücudunda yapay olarak, sert dokuların cerrahi aşılamalarında kullanılmaktadır [6].



Şekil 2.6: Nitinolden yapılan dental implantlar [6].

Gözenekli NiTi şekil hafızalı alaşımlar mekanik özellikler açısından kemik yapı ile diğer implant malzemelere göre daha iyi uyum sağlamaktadır. Şekil 2.7'de gözenekli NiTi alaşımlarına örnek verilmiştir. Alaşımların sert doku implantı olarak kullanılması için gözenekli malzeme olarak farklı toz metalurjisi metotları ile üretilmesine rağmen aşınma davranışları üzerine çalışmalara henüz rastlanılmamıştır. Ni iyonları vücut dokusu ile implant arasında aşınma sonucu serbest kalırsa vücutta alerjik sonuçlara neden olmaktadır [22].



Şekil 2.7: Gözenekli olarak üretilen NiTi numunelerinin makro görüntüleri [22].

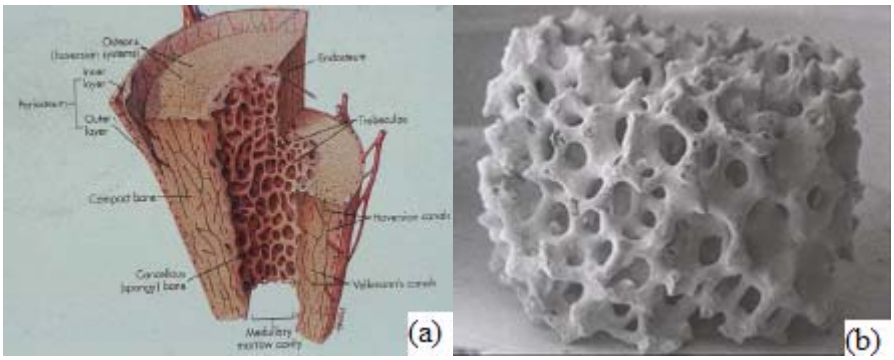
2.2.2 Seramik biyomalzemeler

Seramik malzemeler kırılganlıkları, gözenekli yapıları, düşük çekme mukavemetleri ve düşük darbe dayanımları nedeniyle uzun yıllar medikal malzemeler olarak kullanılamamıştırlar. Ancak yakın zamanlarda gelişen yeni yöntemlerle seramik malzemeler hemen hemen bütün alanlarda kullanılmaya başlandılar. Böylece seramikleri ve kompozitleri vücut içinde kemik yerine geçebilen biyomalzemeler olarak kullanılmaya başlandılar [14].

Seramik malzemeler vücut sıvılarına inert olması ve yüksek basma dayanımları avantajlarından ötürü medikal uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Bazı karbon bazlı seramikler kan sıvısıyla etkileşime girmediklerinden kalp kapakçığı olarak kullanılmaktadır [13].

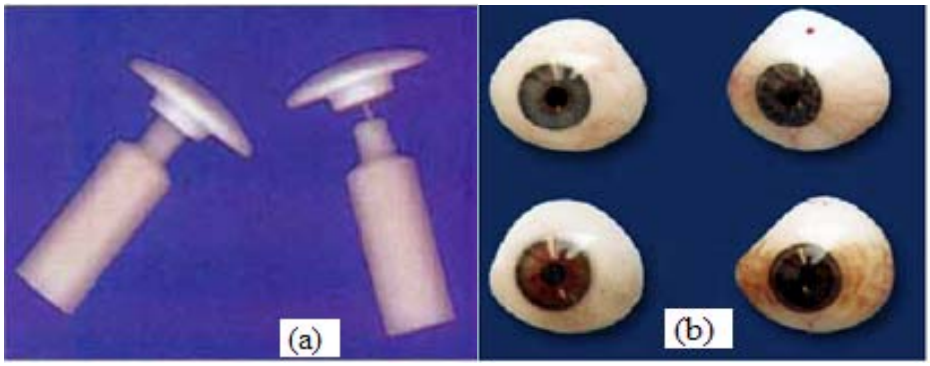
Biyoseramiklerin sahip olmaları gereken özellikler, bütün biyomalzemelerde beklenen toksik olmama, biyouyumlu olma ve alerjik özellik göstermeme gibi genel biyouyumluluk kurallarıdır [6].

Biyoseramikler kimyasal ve morfolojik yapılarına göre biyo-inert (zirkonya, alümina), biyo-aktif (hidroksiapatit, biyo-aktif cam, cam seramikler) ve çözünebilir (kalsiyum fosfat) olarak adlandırılır. Bunlar içinde hidroksiapatit (HA) kemik yapısıyla benzer kimyasal ve fiziksel özellikler gösterdiğinden üzerinde birçok çalışma yapılmaktadır. Bir kalsiyum fosfat bileşiği olan HA kemik ve dişlerdeki mineral yapılarla aynı kompozisyondadır. Şekil 2.8'de kemik ve HA'nın yapısı karşılaştırılmaktadır. HA'nın kimyasal formülü $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$' dir. %100 saf, kristalin hidroksiapatitin diğer kalsiyum fosfatlı bileşiklere göre en az çözünürlüğe sahip, en fazla kararlı olan ve en yüksek dayanıma sahip olduğu belirlenmiştir. Bu malzeme seramik olduğu ve dayanımı düşük olduğu için yük taşıyan implant/protez uygulamalarında metal implantların üzerine kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca fazla dayanım gerektirmeyen kemik dolgu malzemesi uygulamalarında da oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadırlar [6]. Şekil 2.9'da kalsiyum fosfat ve HA seramiklerinden yapılmış implantlara örnekler verilmiştir.



Şekil 2.8: (a) Kemiğin, (b) Hidroksiapatit (HA) yapısı [6].

Özellikle ağır yüklere maruz kalan metalik implantların kaplanmasında kullanılmaktadır. Hidroksiapatit ile kaplanan implantlar, metalik implantların mekanik özelliklerini hem de seramik implantların biyo-uyumluluk özelliklerini göstermektedirler [11].



Şekil 2.9: (a) Kalsiyum-fosfat seramiklerinden yapılmış bir orta kulak implantı, (b) hidroksiapatit seramiklerinden yapılmış olan yapay göz implantları [21].

Alümina; çok sert, kimyasal ve termal olarak kararlı, tek kristal yani kristalin hali birçok seramiğe kıyasla dayanımı mükemmel fakat kırılgan özelliğe sahip bir biyomalzemedir. Alümina parçalar organik bağlayıcılar ile karıştırıldıktan sonra preslenip sinterlenerek üretilmektedir. Dayanımı, aşınma direnci, kimyasal kararlılığı alüminanın dişçilik ve kemik implant/protez uygulamalarında kullanılması için uygundur [6].

Zirkonya (zirkonyum oksit, ZrO_2); kimyasal ve boyutsal kararlılığı, yüksek dayanımı, elastikliği, mekanik özellikleri açısından paslanmaz çeliğe yakın bir konumda iken sertlik ve aşınma dayanımı açısından daha iyi bir performansa sahiptir. Zirkonya da, alümina gibi bulunduğu fiziksel ortamda inert etki gösterir.Yüksek çatlama ve burulma direncine sahip olduğu için uyluk kemiği protezlerinde kullanılmaktadır. Zirkonyanın biyomalzemeler olarak kullanılmasında

karşılaşılan problemler; fizyolojik sıvılarla teması nedeniyle korozyona uğrar ve zamanla gerilme direncinde azalmalar görülür, kaplama özelliği zayıftır ve potansiyel radyoaktif malzemeler içerir [6]. Çizelge 2.5'te seramik biyomalzeme tipleri, doku ile etkileşimleri ve bu malzemelerle ilgili örnekler verilmektedir.

Çizelge 2.5: Seramik biyomalzemelerin doku ile etkileşimlerine göre ayrılması [6].

Biyomalzeme Tipi	Doku ile etkileşimi	Biyomalzeme Örnekleri
Biyoinert	Mekanik bağ	Al, Zr, Ti oksitler
Biyoaktif	Kimyasal bağ	HA, biyoaktif cam, cam seramikler
Biyobozunur	Yer değiştirir	TCP (Trikalsiyum fosfat)

3. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozit malzeme; belirli bir amaca yönelik olarak, en az iki farklı malzemenin biraraya getirilmesiyle, amaçlanan doğrultuda bileşenlerinden daha üstün özelliklere sahip bir malzemenin üretilmesi sonucu meydana gelen malzeme grubudur [23]. Kompozit malzemeler, matris ve takviye olmak üzere iki ana bileşenden meydana gelmektedir [24].

Kompozit malzeme üretiminde aşağıda verilen özelliklerden biri veya birkaçının geliştirilmesi hedeflenmektedir;

- Mekanik dayanım, çekme, eğilme, basınç, çarpma dayanımı
- Kırılma tokluğu
- Korozyon direnci
- Yorulma dayanımı, aşınma direnci
- Rijitlik
- Yüksek sıcaklığa dayanım
- Isıl iletkenlik/direnç
- Elektrik iletkenliği/direnci
- Ses tutuculuk/yutuculuk
- Ağırlık
- Görünüm [24].

Bütün bu özellikler aynı zamanda elde edilemez ve herhangi bir uygulama için böyle bir gereksinime de ihtiyaç da yoktur. Belirtilen bu özellikler için gerekli şartlar, uygun matris ve takviye eleman çifti, üretim tekniği, optimizasyonu, bileşenlerin mukavemet özellikleri ve diğer faktörler göz önüne alınarak üretim yapılırsa istenilen özelliği elde etmek mümkündür [25].

Matris, oluşturulan kompozit malzemede yapıya önemli katkıda bulunur. Örnek olarak, matris yapıya takviye edilmiş olan malzemeyi çevreler ve onun belirli bir pozisyonda kalmasına yardımcı olur. Ayrıca yapıya bir yük uygulandığında matris malzemesi bu yükün takviye edilen malzemeye iletilmesini sağlar. Eğer

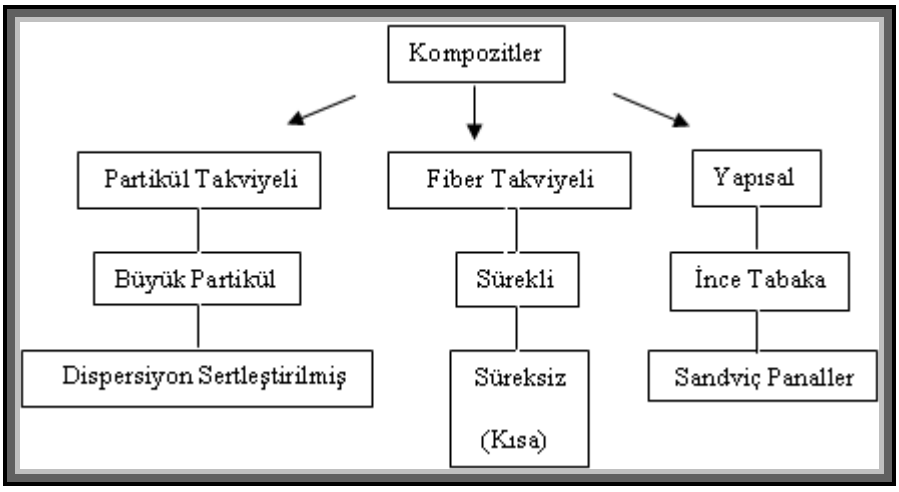
matris malzemesi sünek özelliklere sahipse, kompozit malzeme matris yapısının sünek olmasından dolayı yüksek tokluk değerlerine sahip olur ve malzemede oluşabilecek herhangi bir çatlağın tokluk özelliğinden dolayı ilerlemesi engellenmiş olur [26].

Takviye malzemeleri, oluşturulan kompozit malzemeye eklendiklerinde matris yapısının özelliklerini kendi üstün mekaniksel ve fiziksel özellikleriyle geliştirirler. Uygun malzeme seçimiyle, başka bir deyişle uyumlu matris – takviye yapısı elde edilirse, matris ve takviye malzemelerinin tek başlarına sağladıkları özelliklerinden çok daha üstün bir yapı elde edilir [26].

Bu kadar üstün niteliklere sahip olmalarına rağmen kompozit malzemelerin de dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar;

- Hammadde ve üretim maliyetlerinin yüksek olması
- Takviye malzemesinin konumuna göre bazı yönlerde elde edilen kötü özellikler
- Üretilen kompozit malzemenin geri dönüşümünün olmaması
- Kompozit üretiminde matriks ve takviye malzemesinin bir araya getirilmesinde yaşanılan zorluklar olarak söylenebilir [27].

Kompozit malzemeler Şekil 3.1'de gösterildiği üzere takviye elemanlarına bağlı olarak üçe ayrılmaktadırlar.



Şekil 3.1 : Kompozit malzemelerin sınıflandırılması [28].

Bu takviye elemanları; plastik, seramik veya metal matris ile birleştirilerek kompozit malzeme meydana getirirler [23].

3.1 Metal Matrisli Kompozitler

Metal matrisli kompozitler (MMK), bireysel olarak kullanılan malzemelerin yüksek sıcaklık koşullarına dayanamadıkları durumlar için tasarlanmış ileri bir malzeme gurubudur [29]. Metallerin ve metal alaşımlarının birçoğu yüksek sıcaklıkta bazı özellikleri sağlamalarına rağmen kırılgan olmaktadırlar. Fakat metalik fiberler ile takviye edilmiş metal matrisli kompozitler her iki fazın uyumlu çalışması ile yüksek sıcaklıkta da yüksek mukavemet özelliklerini vermektedir [24].

Kompozitler değişik fazların ana özelliklerinin birleşimleri oldukları için artık gelişen teknolojiyle birlikte bir elementin istenilen özelliklerini alıp başka bir elementin iyi olan özellikleriyle harmanlamak, istenmeyen özellikleri ise saf dışı bırakmak mümkün olmaktadır [30]. Matris olarak sünek bir metal kullanılırken, takviye olarak intermetalik bileşikler, oksit, karbür ve nitrürler gibi özgül rijitliği ve dayanımı, aşınma direnci, sürünme dayanımı ve boyutsal kararlılığı gibi özellikleri geliştirecek malzemeler kullanılır [31]. MMK, metallerle kıyaslandığında bir çok üstün mekanik özelliğe sahiptir. Bunlar;

- Yüksek mukavemet
- Yüksek elastik modül
- Elektriksel ve termal iletkenlik
- Korozyon direnci
- Yüksek sıcaklıklarda kararlılık
- Düşük yoğunluk
- Termal şok ve sıcaklık değişimlerinde hassaslık olarak sıralanabilir [30, 32].

MMK'nın dezavantajları ise;

- Düşük yorulma direnci
- Karmaşık üretim teknikleri
- Yüksek üretim maliyetleri olarak sıralanabilir [33].

MMK' lerin uygulama alanları sadece uzay sanayi değildir, otomotiv sanayinde de oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Makine tasarımı, spor malzemeleri ve diğer malzemeler yanında rijitlik ve hafiflik ile birlikte iyi yorulma direnci sağlaması için otomobil buji kolları, aluminyum oksit takviyeli alüminyum kompozitlerden basınçlı döküm tekniği ile yapılmış ve yüksek sıcaklık özelliklerinin çok iyi olduğu tespit edildiğinden otomotiv sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Uçak kanatları panelleri içinde fiber SiC takviyeli alüminyum kompozitten üretilmiş ve %20–40 arasında hafiflik sağlanmaktadır. MMK ile de uçak iskeletleri ve gövdenin yapımında benzer ağırlık azalmaları elde edilmektedir [25].

Fiberlerin malzemeyi kuvvetlendirme derecesi, yüzeysel boşlukların olmayışına bağlıdır. Böylece teorik duruma yaklaşılabilir. Fiberlerin çaplarına ve matrisle olan adezyon kuvvetinin niteliğine bağlı olarak belli bir kritik uzunluktan daha kısa olmalıdır. Bu kompozitlerde metal matris içine gömülen ikinci faz, sürekli lifler şeklinde olabildiği gibi gelişi güzel olarak dağıtılmış küçük parçalar halinde de olabilmektedir [24].

3.2 Kompozitlerin Üretimi

3.2.1 Toz metalürjisi yöntemiyle kompozit malzeme üretimi

MMK üretimi için çoğunlukla kullanılan yöntem toz metalurjisi (T/M) dir [30, 34]. Bu yöntemin temel amacı; ön alaşımlanmış veya karıştırılmış tozların pres yapılacak olan kalıba doldurularak, istenilen şekilde sıkıştırılmasıyla bu sıkıştırılan kütlesel malzemelerin atmosfer kontrolü altında çalışan bir fırında, toz partiküllerini bağlayan mekanik bağların metalürjik bağlara dönüştürülmesi için yapılan sinterleme işlemidir [32, 34].

Toz metalürjisi yönteminin başlıca avantajları şunlardır:

- Ergime ve döküm işlemleri olmadığı için maliyet diğer yöntemlere oranla daha düşüktür.
- Özellikle MMK üretiminde toz metalürjisinideki karıştırma tekniği, döküm yöntemine göre daha kolaydır.
- TM yöntemiyle üretilen yatak, filtre vb. gözenekli ürünlerden elde edilen performans özellikleri daha iyidir.

- Karmaşık şekilli ürünler son işlem prosesi olmadan da kolayca üretilebilmektedir.
- Kritik uygulamalarda kullanılan (örneğin uzay uygulamaları) malzemeler, TM yöntemiyle üretilen mükemmel özelliklere sahip tam yoğunluk ürünleridir [27].

3.2.1.1 Başlangıç malzemeleri

TM'de başlangıç malzemesinin iyi seçilmesi, prosesin başarılı olması açısından ilk adım sayılabilir. Tozların kimyasal yapısı ve saflığının yanında; partiküllerin boyutları, boyut dağılımları ve partiküllerin şekilleri TM proses başlangıcı olarak önemli olan kriterlerdir [32, 35]. MMK göz önüne alındığında mekanik davranış, kimyasal kararlılık, termal uyumsuzluk ve maliyet nihai ürünün başarısında belirgin rol oynayan diğer faktörlerdir [36].

3.2.1.2 Toz metalürjisinde karıştırma ve önemi

Uygun malzeme seçimi yapıldıktan sonra yapılacak olan işlem seçilen malzemeleri karıştırmaktır. Prosesin bu adımı da büyük önem taşımaktadır çünkü TM nihai ürünlerinin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkiler, takviye edilen malzemenin nihai partikül dağılımını ve bir sonraki aşama olan preslemede sıkıştırılan numunenin gözenekliliğini kontrol eder. Fakat günümüzde kullanılan karıştırma ve harmanlama tekniklerinden dolayı nihai üründe oluşan segregasyon ve kümelenme gibi bazı proses problemleri meydana gelmektedir. Bu problemlerin sebepleri; metal ve kullanılan takviye malzemesi arasında farklı akış karakteristiklerinin olması ve takviye malzemesi olarak kullanılan partiküllerin topaklanmaya eğilimli olmasıdır. Farklı boyutlardaki patiküllerin segregasyon davranışları incelendiğinde, karıştırma işlemi sırasında büyük partiküllerin karışımın üstüne doğru hareket ettikleri gözlemlenmiştir; çünkü küçük partiküller aralarındaki boşlukları doldurmaya çalışırken büyük partiküller küçük partiküllerin birleşmesiyle birlikte toz karışımı içerisinde yukarıya doğru itilirler. Ayrıca aynı boyuttaki takviye malzemesinin partikülleri ve metal tozları arasındaki yoğunluk farkının etkisi de oldukça önemlidir; çünkü ağır olan partiküller karışımda aşağıya çökerken hafif olan partiküller karışımın yüzeyine doğru itilirler. Ayrılma ve kümelenme gibi dezavantajların üstesinden "Mekanik Alaşımlama" tekniğiyle gelinebilmektedir [36].

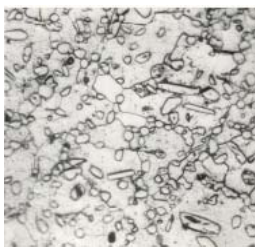
3.2.1.3 Toz metalürjisinde presleme ve önemi

Partikülleri karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, toz karışımının sıkıştırılmış bir ürün haline gelmesi için bu karışım preslenmektedir [36]. Presleme işleminin temel prensipleri; tozları istenilen şekilde preslemek, sinterleme işleminden dolayı oluşacak boyutsal değişimleri göz önünde bulundurarak nihai üründe istenilen boyutları sağlayabilmek ve istenilen porozite miktarını yakalayabilmektir [37]. Presleme işleminde tozun yoğunluğu ve yoğunluğun tüm üründe homojen bir şekilde dağılması hedeflendiği için; presleme işlemi, üretim aşamasının en önemli basamağıdır. Bunun sebebi; nihai özelliklerin yoğunlukla değişmesi ve bundan dolayı homojen yoğunluğun elde edilmesiyle homojen özelliklerin beraberinde gelmesidir [38].

Geleneksel presleme yönteminde çoğunlukla mekanik ve hidrolik preslerin yanı sıra kalıp olarak rijit kalıplar kullanılmaktadır. Bu yöntem sırasında tek yönlü basınç uygulandığı için düzensiz bir dağılım ve bu düzensiz dağılım sonucunda da düzensiz bir yapı ve homojen olmayan bir yoğunluk elde edilir. Neticede kötü mekanik özelliklere sahip olan nihai ürünler üretilmiş olur. Bu nedenle homojen yapıya sahip bir nihai ürün üreterek ürün kalitesinin kontrol etmek adına; soğuk, ılık ve sıcak olmak üzere üç çeşit izostatik presleme yöntemi geliştirilmiştir [39].

3.2.1.4 Toz metalürjisinde sinterleme ve önemi

Sinterleme işlemi; presleme işlemiyle numuneler uygun şekilde sıkıştırıldıktan sonra, hazırlanan numunelere termal enerji uygulanarak metal ve seramik tozlarından yoğunluk esas kriter alınarak yani yoğunluk-kontrollü malzemeler ve bileşenler elde edilmesidir [40]. Şekil 3.2'de sinterlenmiş titanyum alaşımının örnek bir mikroyapı fotoğrafı verilmiştir [41]. Sinterleme işleminde kılcal kuvvetlerin etkisindeki atomik difüzyon sayesinde, taneli malzemedeki partiküller arası gözenekler yok sayılırlar [42].

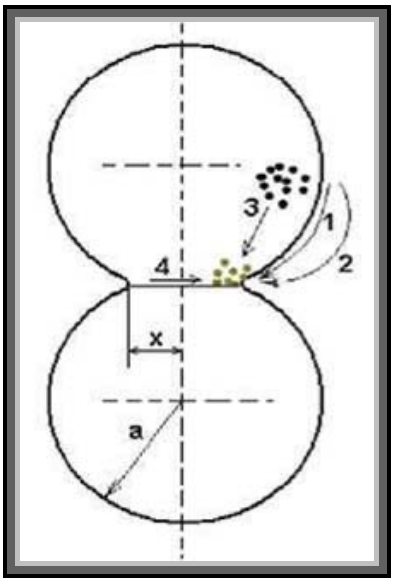


Şekil 3.2: Sinterlenmiş Ti-Cr-C kompozisyonundan oluşan malzemenin mikroyapı fotoğrafı [42].

Sinterleme işlemi temelde katı hal ve sıvı faz sinterlemesi olmak üzere iki kolda incelenebilir. Sıvı faz sinterlemesinde, sinterleme esnasında sıkıştırılmış olan tozun içerisinde sıvı faz bulunmasıyla meydana gelen sinterleme işlemidir. Katı hal sinterlemesinde ise, sinterleme sıcaklığında sıkıştırılmış olan tozun tamamen katı halde yoğunlaşmasıyla meydana gelen sinterleme işlemidir [37].

Katı hal sinterleme işlemi, kullanılan ana metalin ergime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta ve atmosfer kontrolü olan bir ortamda yani fırında gerçekleşmektedir. Bu sinterleme işlemi yüzey alanında azalmaya, sıkıştırılmış olan malzemenin mekanik özelliklerinde özellikle dayanımında artışa ve genellikle sıkıştırılmış olan malzemede büzülmeye neden olur. Yüksek sıcaklıklarda yapılan uzun süreli sinterleme işlemi, malzemedeki gözenek sayısının azalmasına yol açarken, aynı zamanda gözeneklerin şekillerinin düzelmesini de sağlamaktadır. Bu sinterleme işleminde, malzemedeki gözenek sayısının azalmasına bağlı olarak tane birleşmeleri ve bu nedenle tane büyümeleri meydana gelmektedir [42].

Sinterleme işleminin temelinde, yüksek sıcalık etkisiyle meydana gelen hareketler yatar. Başlangıç deformasyonları, yüzey alanı ve preslenmiş numunenin eğriliği sinterleme işleminden sorumlu atomların hareketlerini tetiklemektedirler. Şekil 3.3'de farklı atomik hareket örnekleri görülmektedir [43].



Şekil 3.3: Boyun Bölgesinde Gerçekleşen Muhtemel Sinterleme Mekanizmaları: 1)Yüzey Difüzyonu, 2) Buharlaşma ve Yoğunlaşma, 3) Kütle Difüzyonu, 4) Tane Sınır Difüzyonu [43].

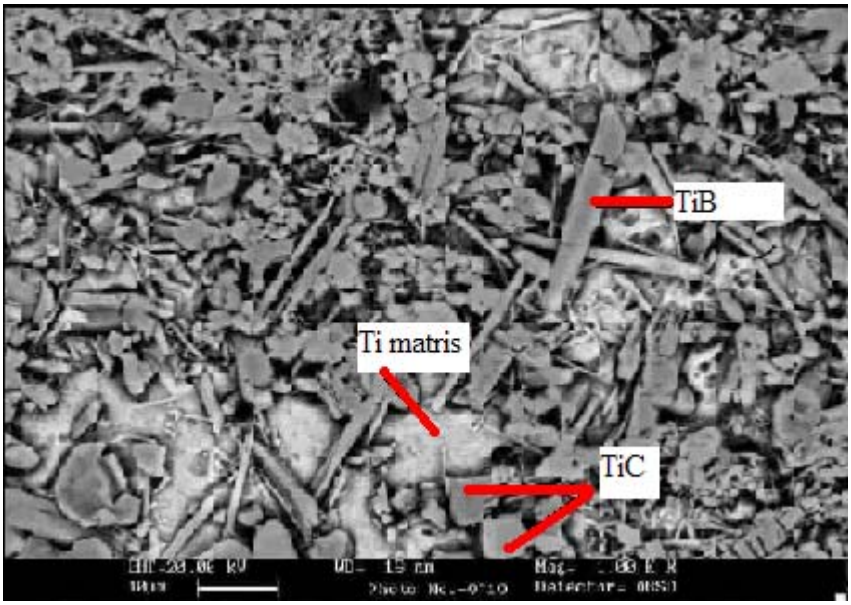
Sinterleme işleminin kineği; presleme işleminde elde edilen yoğunluk, malzemenin türü, malzemenin partikül boyutu, sinterleme işleminde kullunılan ortamın atmoferi ve sıcaklığı gibi parametrelerle değiştirilebilmektedir. Malzemenin başarılı bir şekilde yoğunlaştırılabilmesi için, doğru izotermal sinterleme sıcaklığı seçilmelidir. Yüksek sıcaklılara çıkıldıkça malzemenin yoğunlaşması daha kolay ve hızlı olmaktadır, fakat bunun yanında sıcaklığın artmasıyla birlikte tane kabalaşma hızının da arttığı gözlemlenmektedir. Artan bu kabalaşma hızı nedeniyle, büyük taneler arasında kalmış olan gözeneklerle birlikte malzemenin taneleri anormal boyutlara ulaşmaktadır. Tane büyümesiyle birlikte mekank özelliklerde bir düşüş gözlemleneceği için, yoğunlaşma işlemi hızlı ilerlemeine rağmen, tercih edilen noktada nihai yoğunluk sınırlanabilmektedir [37].

Sinterlenebilirlik ve mikroyapısal özellikleri etkileyen parametreler, malzeme ve proses parametreleri olmak üzere iki ana başlık altında toplanabilirler. Hammaddelere bağlı olan toz malzemenin şekli, boyutu, boyut dağılımı ve topaklanması, meydana gelen malzemenin kimyasına bağlı olarak kompozisyon, safsızlık, homojenlik vb. özellikler ile sinterleme işlemindeki koşullara bağlı olan proses değişkenleri olarak kabul edilen interleme sıcaklığı, süresi, ortamın basıncı, ortamdaki atmosfer, sinterleme işlemi altındaki malzemeyi ısıtma ve soğutma hızları; malzeme ve proses parametreleri olarak sayılabilirler. Tüm bu nedenler değerlendirildiğinde, sinterleme işlemi farklı değişkenleri olan karmaşık bir prosestir ve eğer bir sinterleme prosesi tasarlanacaksa bütün bu parametreler göz önüne alınmalıdır [42].

3.3 Titanyum Matrisli Kompozit Malzemeler

Wang ve diğerleri, (TiB+TiC)/Ti matrisine sahip hacimce %1-2 TiB ve TiC veya TiC ile takviye edilmiş kompozitleri yanma sentezlenmesi yöntemiyle üretmişlerdir. Bu çalışmanın amacı, oda sıcalığında takviye edilen malzemelerin hacim oranının etkilerinin araştırmaktır. Bu çalışmada matrise hacimce %2 oranında eklenen TiC takviye malzemesinin diğer takviye edilen malzemelerle karşılaştırıldığında, oda sıcaklığında en yüksek çekme mukavemeti (1212.40 MPa) ve akma mukavemetine (1126,07 MPa) sahip olduğu görülmüştür [44].

Radhakrishna Bhat ve diğerleri, bu çalışmada Ti-TiB_2 ve Ti-B_4C tozlarından sırasıyla titanyum matrisli Ti-TiB ve Ti-TiB-TiC kompozitlerini sıcak presleme tekniğiyle üretmişlerdir. Sistem, %70 hacim oranına sahip takviye malzemesinden, geriye kalan kısmı ise titanyum matristen oluşmaktadır. Sonuç olarak yapılan XRD, SEM, sertlik ve 3 nokta eğme testlerine bakıldığında TiB+TiC takviyeli kompozitin, yalnızca TiB takviye edilmiş olan kompozite nazaran, daha yüksek eğme mukavemet ve daha düşük sertlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Sadece TiB takviyesi içeren kompozitte, TiB partiküllerinin sahip oldukları iğnesel morfoloji nedeniyle bu kompozitin mukavemeti düşük ve sertlik değeri yüksektir. TiB partiküllerinin iğnesel yapısından dolayı, TiB takviyeli kompozitte bu iğnesel yapılar çatlak gibi davranmakta ve kırılma tokluğunu düşürmektedirler. Şekil 3.4'te SEM görüntüsü verilen TiB+TiC takviyeli kompozitte ise, TiB partiküllerinin iğnesel yapıları, küresel şekilde oluşan TiC partikülleriyle desteklenmekte ve oluşacak herhangi bir çatlak etkisinde TiC partikülleri bu çatlakları engellemekte ve böylece kompozitin kırılma tokluğu artmaktadır [45].

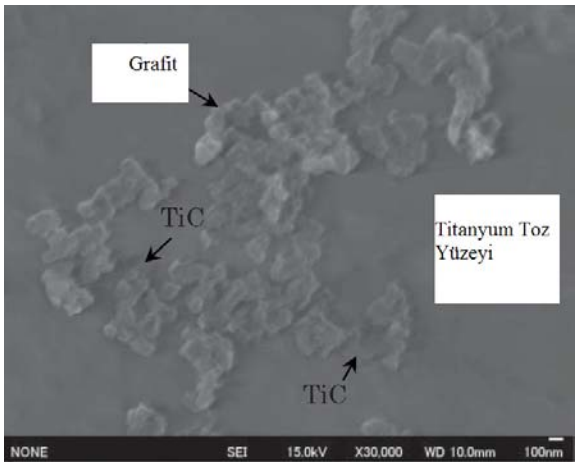


Şekil 3.4: TiB+TiC takviyeli kompozitin SEM fotoğrafı [45].

Wang ve diğerleri, bu çalışmada (TiB+TiC)/Ti matrisli kompozitin süperelastik davranışı incelemişlerdir. TiB ve TiC'ün mol oranları 1:1 olan, hacim oranı olarak %1 takviye içeren titanyum matrisli kompozit vakum ark ergitme yöntemiyle üretilmiştir. Bu çalışma sonucunda; test esnasında sıcaklık 980˚C'ye ulaştığında uzama %429 olarak ölçülmüştür ve daha sonra sıcaklık artışıyla

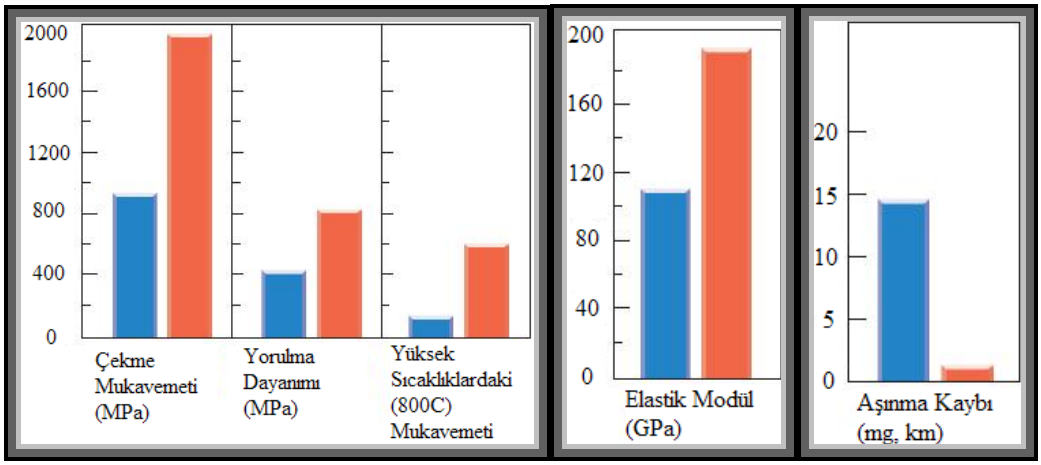
birlikte uzamada düşüş gözlemlenmiştir. Bu durumda deney boyunca maksimum uzama değeri %429 olarak elde edilmiştir. Test sıcaklığında deforme edilen bu numunenin kalınlığı, %429 deformasyona uğramasına rağmen numunenin başlangıçta sahip olduğu şekle benzer bir şekli korumaktadır ve bu durum kompozitin homojen bir şekilde deforme olduğunun göstergesidir. Bu çalışmada maksimum uzama 920˚C ile 1080˚C arasındaki sıcaklıkta elde edilmiştir. Deformasyon davranışı 1020˚C-1080˚C arasında tane sınırı difüzyonuyla kontrol edilmektedir. Bunun yanında 920˚C-1020˚C arasında tane sınırı hareketi, dislokasyon hareketi ve dinamik yeniden kristalleşme deformasyonun gerçekleşmesinde ağır basan faktörlerdir [46].

Thotsaphon ve diğerleri, bu çalışmada 744 MPa civarında yüksek bir akma mukavemeti değeri ve 878 MPa gibi çekme mukavemeti yanı sıra yaklaşık %29,3 bir uzama değerine sahip ticari saflıktaki saf titanyumu; ıslak süreç, kıvılcım plazma sinterlenmesi ve sıcak ekstrüzyon yöntemlerinin birarada uygulanmasıyla elde etmektedirler. Aynı düşünceyle, Ti-TiC kompozitini ıslak yöntemle (wet process) üretmişlerdir. Bu yöntemde kullanılan hem pozitif hem de negatif iyonlar içeren çözeltinin, titanyum tozlarının yüzeyinde düzgün dağılmamış olan grafit tozlarının düzenli şekilde dağılmasında etkili olduğunu kanıtlamıştırlar. Ayrıca matriste oluşan TiC partiküllerinin, ticari saflıktaki titanyum tozlarının akma mukavemetinde, çekme mukavemetinde ve sertliğinde artış sağladığı, fakat sünekliğinin tam tersi bir şekilde etkilendiği tespit edilmiştir [47]. Şekil 3.5'te titanyum matris içinde düzgün dağılmış olan titanyum karbürler görülmektedir.



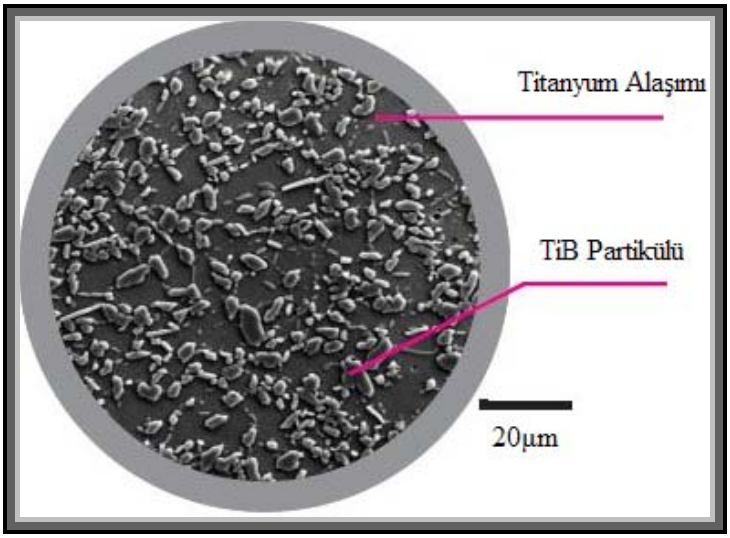
Şekil 3.5: 873K'de yapılan tavlama işlemi esnasında titanyum/grafit arasında oluşmuş kısmi bağlanma [47].

Toyota laboratuarlarında yapılan çalışmalarda, geleneksel titanyum alaşımlarına kıyasla benzersiz mukavemet, ısı dayanımı, rijitlik ve aşınma direnci gösteren yeni bir malzeme üretilmiştir. Şekil 3.6'da titanyum ve TiB takviyeli titanyum matrisli kompozitin mekaniksel açıdan karşılaştırılması verilmektedir [48]. Maviyle gösterilen kolonlar titanyumu, turuncuyla gösterilen kolonlar ise TiB takviyeli titanyum matrisli kompoziti temsil etmektedir.



Şekil 3.6: Titanyum ve TiB takviyeli titanyum matrisli kompozitin mekanik özellikler açısından karşılaştırılması [48].

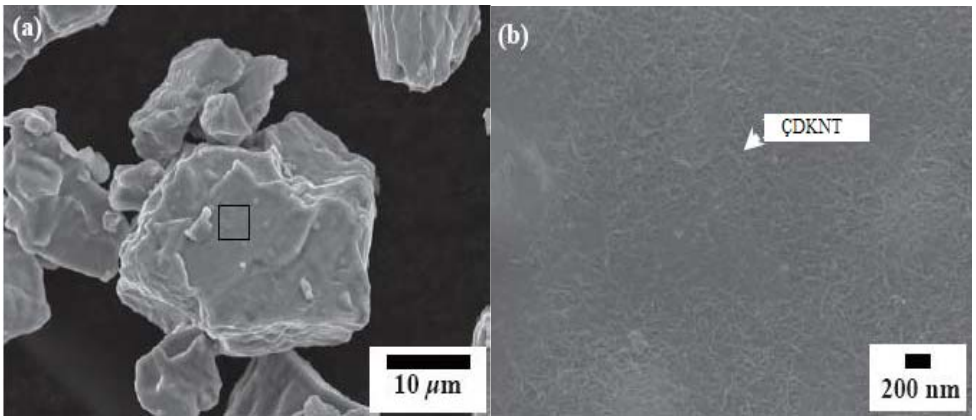
Toz metalürjisi yöntemi kullanılarak titanyum alaşımlarında üstün özellik gösteren ve termodinamik açıdan en fazla kararlılığa sahip düzgün dağılmış TiB partikülleri, geleneksel malzemelerle kıyaslandığında benzersiz olan yüksek performanslı, uygun maliyetli titanyum metalini geliştirmede fazla oranda kullanılmaktadırlar [54]. Şekil 3.7'de TiB takviyeli titanyum matrisli kompozitin mikroyapısı verilmektedir.



Şekil 3.7: TiB takviyeli titanyum matrisli kompozitin mikroyapı görüntüsü [48].

Wang ve diğerleri bu çalışmada, 900˚Cile 1150˚C sıcaklık aralığında ve 10^{-3}-10 s^{-1} gerinme hız aralığında TiC partiküllleriyle takviye edilmiş titanyum matrisli kompozitin sıcak deformasyon karakteristiğini araştırmışlardır. Proses için izlenecek yollar dinamik malzeme modeline göre hesaplanmış ve analiz edilmiştir. 900-960˚C sıcaklık ve 0,001-0,03 s^{-1} gerinme hız aralığında düşük deformasyon hızının hakim olmasından dolayı meydana gelen durumda, süperplastiklik ve dinamik yeniden kristalleşme gözlemlenmiştir. 980-1120^{0}C sıcaklık ve 0,1-10 s^{-1} gerinme hız aralığında yüksek gerinme hızının hakim olmasından dolayı meydana gelen durumda, β fazı dinamik yeniden kristalleşmeye maruz kalmaktadır. Ayrıca 900-930˚C sıcaklık ve 0,1-10 s^{-1} deformasyon hız aralığında malzeme akma mukavemeti sınırları dahilindedir [49].

Kondoh ve diğerleri, titanyum tozlarını ağırlıkça %3 oranına sahip çok duvarlı karbon nanotüperi içeren hem negatif hem de pozitif iyonlara sahip yüzey aktif maddeli çözeltinin içine kompozit hazırlamak için daldırılmıştır. Bu karıştırılmış tozları birleştirmek için kıvılcım plazma sinterlemesi ve sıcak presleme uygulanmıştır. Şekil 3.8'de titanyum tozları ve onları çevreleyen çok duvarlı karbon nanotüpleri görülmektedir. Bu çalışmadaki amaç, hava ortamında yapılacak olan aşınma testlerinde, karbon nanotüplerle takviye edilmiş olan titanyum matrisli kompozitin sürtünme ve aşınma davranışlarını incelemektir. Karbon nanotüplerle takviye edilen titanyum tozları, üretim sırasında karbon nanotüpler tarafından kaplanmaktadır. Karbon nanotüplerin bir kısmı ise bu oluşan kompoziti dışarıdan çevrelemekte ve korumaktadır [50].



Şekil 3.8: a) Çok duvarlı karbon nanotüplerle (ÇDKNT) çevrilmiş titanyum tozu, b) titanyum tozu yüzeyini saran ÇDKNTler [50].

Sonuç olarak titanyum matris içerisinde çok duvarlı karbon nanotüplerinin ve TiC bileşiklerinin homojen dağılımından dolayı kompozitin sertliğinde kayda değer bir artış sağlanmıştır. Dışarıdan kompoziti çevreleyen çok duvarlı karbon nanotüplerin aşınma testi sırasında sürtünme katsayısı değerini düşürmelerinden dolayı, otomatik yağlamalı özelliğe sahip oldukları tespit edilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp takviyeli saf titanyumun aşınma davranışını düşük yük uygulandığında adhesiv aşınma olayının kontrol ettiği belirlenmiştir. Yüksek yükler uygulandığında ise aşınma prosesini abrasif aşınma kontrol etmektedir [50].

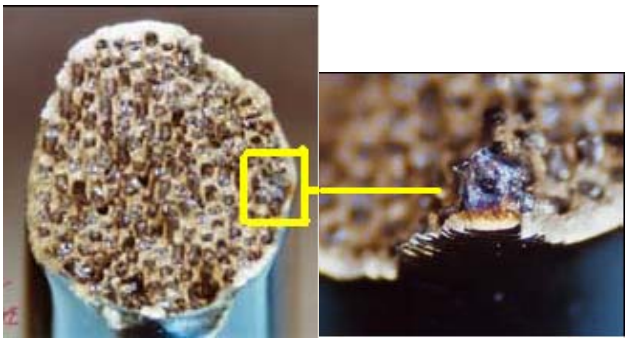
SiC fiberleri, yüksek sıcaklıklara kadar çok yüksek çekme mukavemeti ve yorulma direnci sağlamaktadır. Devamlı SiC fiberleri ile takviye edilmiş yüksek sıcaklık titanyum alaşımlı matristen oluşan kompozitlerin jet motorlarında hatırı sayılır oranda ağırlıktan tasarruf sağlamaları beklenmektedir [51].

Alman hava uzay merkezinin yaptığı bu çalışmada, yüksek sıcaklık alaşımı olan Ti-6242, SCS-6 tipli SiC fiberleri ile takviye edilmiştir. Maksimum sıcaklık olarak 550˚C altında, Ti-6242/SCS-6 titanyum matrisli kompoziti izotermal ve termomekaniksel olarak yorulma testlerine tabi tutulmuştur. Akustik emisyon analizi ve bilgisayarlı tomografi kullanılarak test sırasında bazı numunelerde malzemenin içinde meydana gelen hasarlar tespit edilmiştir [51].

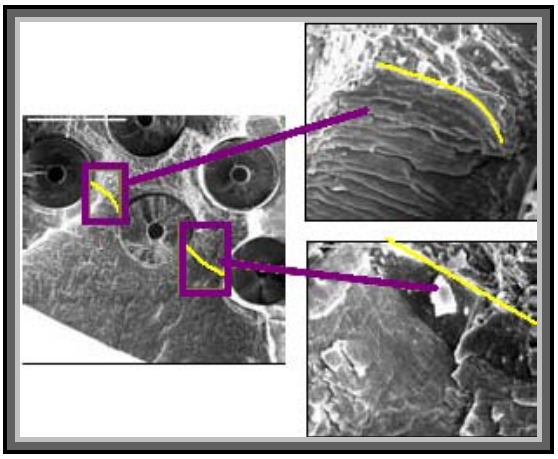
Sonuç olarak hasar biçimi çoğunlukla yorulma biçimine bağlıdır. Bu çalışmada izotermal yorulmada düşük gerilim değerlerinde, oda sıcaklığı ve yükseltilmiş olan sıcaklığın her ikisinde de fiber bütünlüğü korunmuştur. Çatlak başlangıcı numunelerin yüzeyinde ya da yüzeylerine yakın bölgelerde yer almaktadır. Bu durum göstermektedir ki, yorulma sonucunda meydana gelen hasar fiber kaynaklı değildir; matrisin mekaniksel özelliklerinin uygulanan yük ve sıcaklıklarda yeterli olmaması kaynaklıdır [51].

Eş fazlı malzemeler yani fiber-matris uyumu yakalanmış, birbirine tutunmuş, koherent olan malzemeler için, uygulanan gerilme şiddetinden dolayı meydana gelen termomekanik yorulmanın, malzemenin yorulma ömrüne bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Oysaki dışarı fazlı yani fiber-matris uyumu sağlanamamış, inkoherent olan malzemeler için, yorulma ömrünün değişimi termomekanik yorulma için çok daha az önem taşımaktadır. Eş fazlı olan durumda, numuneler

sürünme-yorulma mekanizması nedeniyle hasara uğramaktadırlar. Şekil 3.9'da eş fazlı titanyum matrisli kompozitin hasarlı bölgesinin görüntüleri verilmiştir. Oysaki dışarı fazlı olan durumdaki temel hasar mekanizması, çatlak ilerlemesini destekleyen oksidasyonun varolmasıdır. Şekil 3.10'da dışarı fazlı titanyum matrisli kompozitin hasarlı bölgesinin görüntüleri verilmiştir [51].



Şekil 3.9: Maksimum 1100 MPa gerilim altında test edilen eş fazlı titanyum matrisli kompozitin termomekanik yorulma nedeniyle hasara uğraması sonrasında kırık yüzeyin optik mikroskop görüntüleri [51].

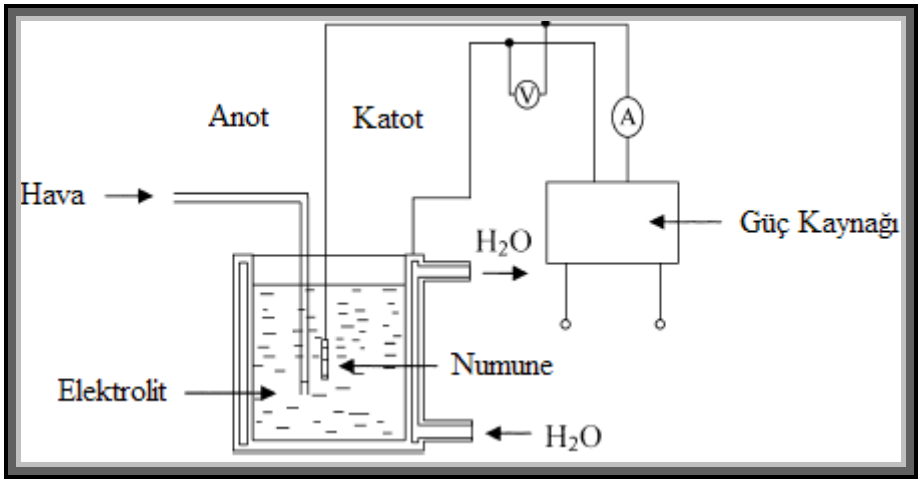


Şekil 3.10: Maksimum 1700 MPa gerilim altında test edilen dışarı fazlı titanyum matrisli kompozitin termomekanik yorulma nedeniyle hasara uğraması sonrasında kırık yüzeyin SEM görüntüleri [51].

4. MİKRO ARK OKSİDASYON PROSESİ

4.1 Mikro Ark Oksidasyon Mekanizması ve Yapılışı

Mikro ark oksidasyon işlemi en basit haliyle bir elektrik güç kaynağı, bir elektrolit havuzu, anot, katot ve soğutma sisteminden meydana gelmektedir. Tipik bir mikro ark oksidasyon işlemi düzeneği Şekil 4.1'de görülmektedir. Mikro ark oksidasyon işlemi elektrolit çözelti içerisine daldırılmış anot numuneye negatif voltaj, katoda ise pozitif voltaj verilmesi ile anot üzerinde ark oluşturulması ve numunenin yüzeyinin oksit kaplanması olarak tanımlanabilir [52].



Şekil 4.1: Tipik Bir Mikro Ark Oksidasyon Düzeneği [53].

Elektrolitler genel olarak karboksilik asit, permanganat, polimer, vanadat ve dispersant vb. katkılar içeren alüminat, borat, hidroksit, metafosfat ve silikat içerirler. Sayaç, elektrot gibi dönme olayının gerçekleştiği tankın üretiminde paslanmaz çelik kullanılmaktadır. Elektrodun sıcaklığı genellikle 10 - 60^{o}C arasında kontrol edilmektedir. Bu işlem genellikle yüksek soğutma kapasitesi gerektiren bir prosestir, çünkü mikro ark oksidasyon proseslerinde kullanılan elektrik gücü büyük miktarda ısı oluşturduğu için istenilen sıcaklık aralığını korumak zordur.

Anot numune üzerine negatif voltaj verilmesi ile malzeme yüzeyinde oksit filmi oluşumu başlamaktadır. Uygulanan voltaj belli bir kritik değere geldiğinde malzeme yüzeyinde mikro boyutlarda arklar oluşmaya başlar. Malzeme yüzeyinde bu mikro

boyuttaki arkların oluştuğu voltaj değerine “dielectric breakdown” denilmektedir. Bu kritik değere gelindiğinde malzeme yüzeyinde metal iyonları ile hidroksit iyonları zıt yönlere hareket ederek oksit oluşumunu tekrar başlatırlar [52].

Malzeme yüzeyinde ark oluşumu için kritik potansiyel esasen elektrotun kutupsallığına, elektrodun malzemesi ve içerisinde bulunduğu elektrolitin içeriğine bağlıdır; fakat sıcaklık, elektrolit konsantrasyonu ve yüzey geriliminden etkilenmez. Bu teknoloji alüminyum, çinko, titanyum alaşımları, bunun yanında magnezyum alaşımları gibi toprak alkali metalleri ile valf metalleri üzerine seramik kaplamalar üretmeyi mümkün kılmaktadır [54].

4.2 Biyo-uyumluluk Açısından Mikro Ark Oksidasyonu Prosesinin Avantaj ve Dezavantajlarının İncelenmesi

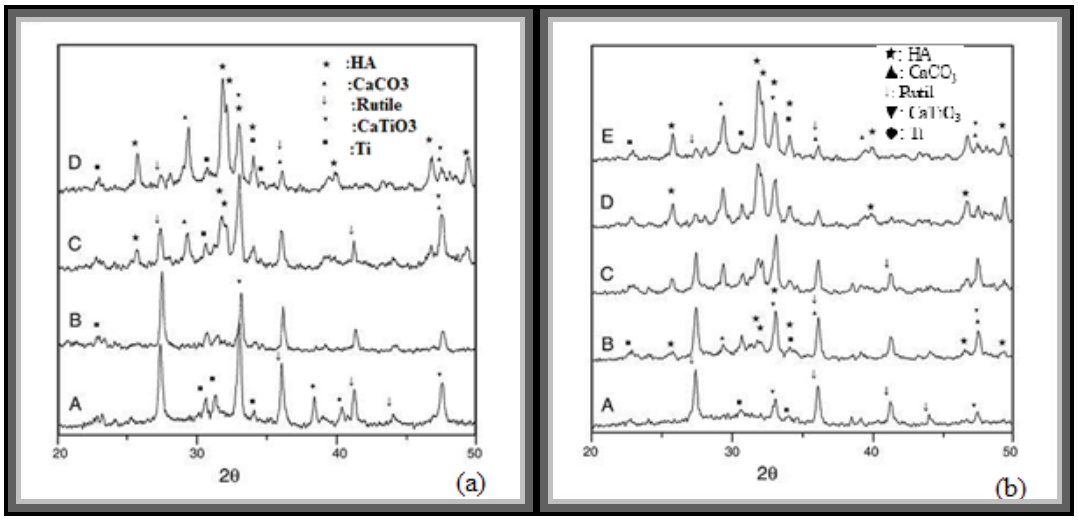
Mikro ark oksidasyon teknolojisi henüz gelişmekte olan bir teknoloji olduğu için, malzeme yüzeyinde çekirdeklenen seramik filmin oluşum ve gelişim mekanizması ve özelliklerinin tam olarak anlaşılabilmesi için pek çok çalışmanın yapılması gerekmektedir. Fakat bugüne kadar yapılan çalışmalar temel alındığında mikro ark oksidasyon teknolojisinin pek çok avantajı olduğu yalnız bunun yanında bazı dezavantajları da beraberinde getirdiği gözlenmiştir [55].

Mikro ark oksidasyon teknolojisinde, işlem öncesi numune hazırlama işlemi diğer teknolojilere göre daha az önem taşır. Bu durum üretim sürecinin daha hızlı işlemesini ve işlem öncesi numune hazırlamada kullanılacak çözeltilerin çevresel etkilerinin en aza indirilmesini sağlar. Mikro ark oksidasyon teknolojisinin diğer bir avantajı ise alüminyum, magnezyum, titanyum, niyobyum, zirkonyum gibi geniş bir malzeme grubuna uygulanabilmesi ve geleneksel anodizasyon yöntemi ile kaplanması zor olan yüksek bakır içeren alüminyum alaşımlarının, yüksek silisyum içeren döküm malzemelerinin bu yöntem ile kaplanabilmesidir [55].

Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan çözelti çevreye zarar vermeyen, korozif olmayan, hazırlanması kolay ve ucuz bir karışımdır. Diğer geleneksel anodik oksidasyon işlemlerinde görülen yanma olayı mikro ark oksidasyonda görülmez. Ayrıca mikro ark oksidasyon işlemi sonrası malzemede diğer geleneksel anodik oksidasyon işlemlerinde görülen kırılma dayanımındaki düşüş görülmez. Bu avantajları mikro ark oksidasyonun diğer geleneksel anodik oksidasyon yöntemlerine göre tercih edilir olmasını sağlamaktadır [55].

Mikro ark oksidasyon (MAO) prosesiyle üretilen kaplamalar, yüksek mikrosertlik (>1300 kg/mm^2), aşınma ve korozyon direnci ile mekanik dayanıma sahip olmanın yanı sıra, kaplandıkları metalin yalıtkanlığını da arttırmaktadır [56]. MAO tekniğiyle sert ve aşınmaya dirençli yüzey tabakaları oluşturulmaktadır ve bu tabakaların altındaki metale yapışma mukavemeti çok yüksek, tabakanın sürtünme katsayısı ise düşmektedir. Ayrıca, kaplamanın termal iletkenliğinin altlık metalinkinden çok daha düşük olması, kaplanmış parçalarda homojen bir sıcaklık dağılımı sağlamanın yanında, termal şoklara karşı da daha dirençli hale getirmektedir. MAO ile oluşturulan tabakaların kalitesi, elektrolit bileşimi, elektrolit sıcaklığı, alaşım bileşimi, voltaj ve akım yoğunluğu gibi işlem parametreleri doğru seçildiğinde, oldukça yüksek olmaktadır. Ayrıca yüksek voltaj sonucu oluşturulan ark, elektroliti oluşturan kimyasalların ayrışmasını ve oluşan oksit tabakasının modifiye edilmesini de sağlamaktadır.

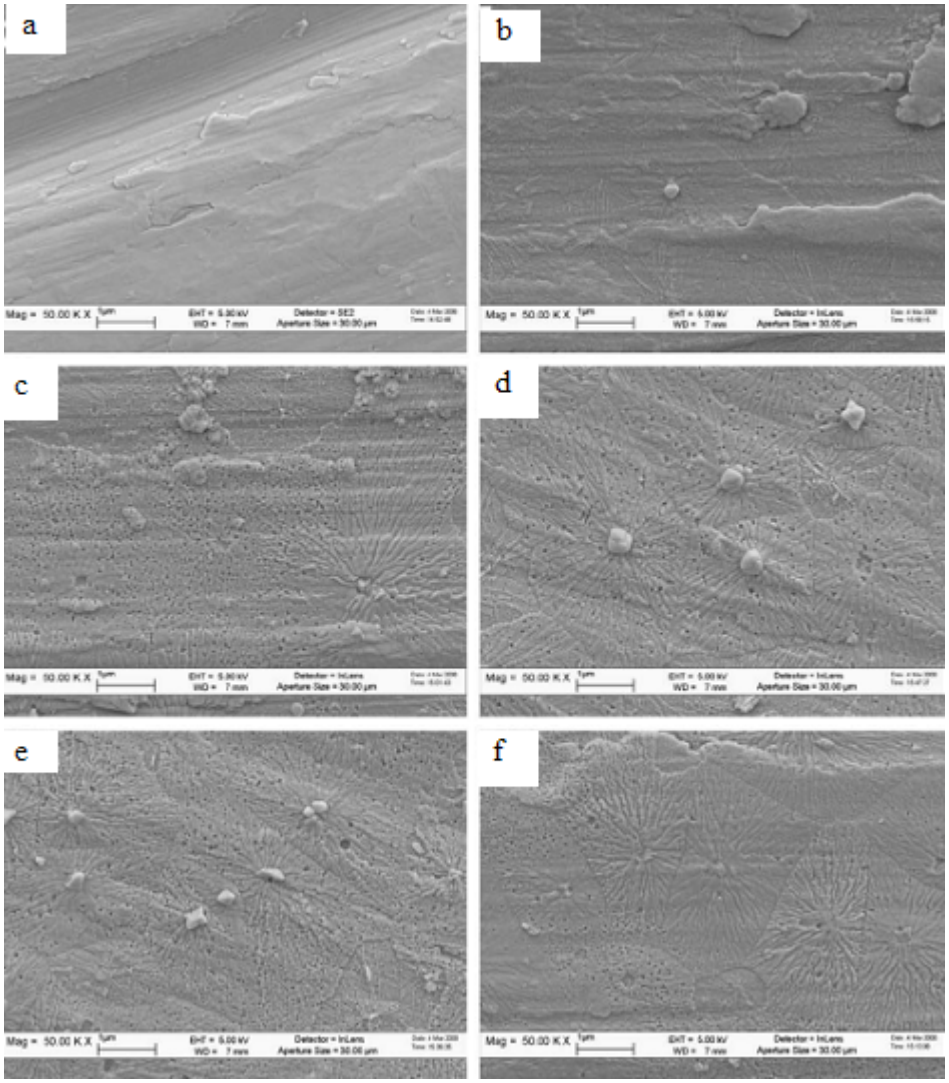
MAO koşullarında oluşan oksit yapısının (anataz/rutil) ve morfolojisinin apatit oluşumunu teşvik ettiği fakat düşük voltajda oluşan oksit (anataz) üzerinde apatit birikmediği belirlenmiştir [57]. Şekil 4.2a'da MAO kaplamalarının XRD analizlerinde, artan voltajla birlikte rutil yapısının azaldığı, arkların büyüklüğü arttığı için hidroksiapatit oluşumunun arttığı gözlemlenmektedir. Aynı şekilde Şekil 4.2b'de MAO kaplamalarının XRD analizlerinde, artan işlem süresiyle birlikte hidroksiapatit ve $CaCO_3$ oluşumunun arttığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.2: MAO kaplamalarının XRD analizleri (a) a) 400 b) 430 c) 450 d) 480 V. (b) a) 1,5 b) 3 c) 5 d) 10 e) 20 dk. [58].

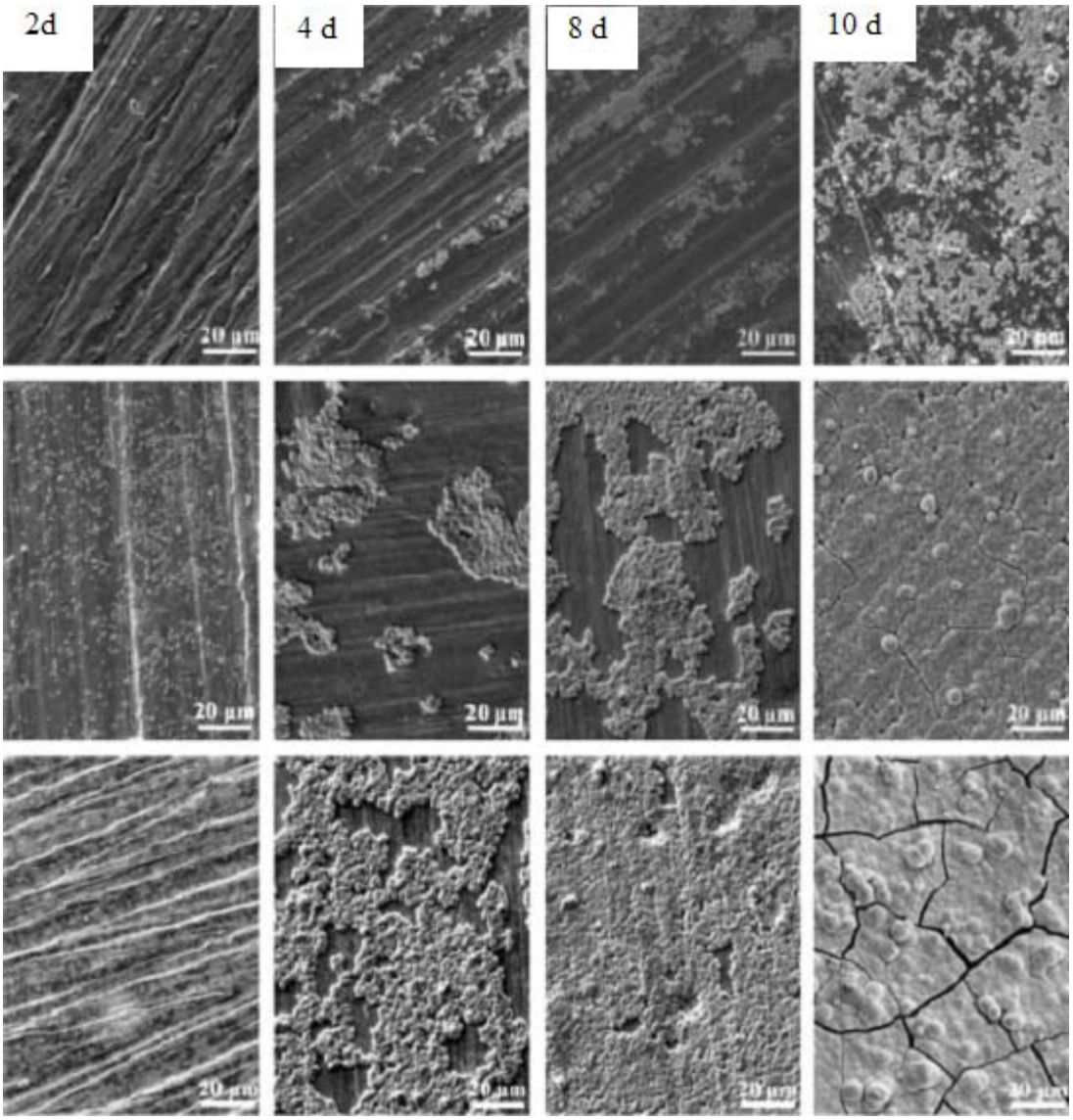
Titanyum implant yüzeylerinde Ca ve P iyonlarının bulunması biyoaktiviteyi artırmakta ve implant yüzeyinde kemik dokusu hücrelerinin büyümesini teşvik

etmektedir. Şekil 4.3'te ve Şekil 4.4'te görüldüğü üzere, çözelti ve malzeme yüzeyinde artan Ca^{2+} miktarına bağlı olarak yüzeyde biriken HA miktarı artmaktadır.



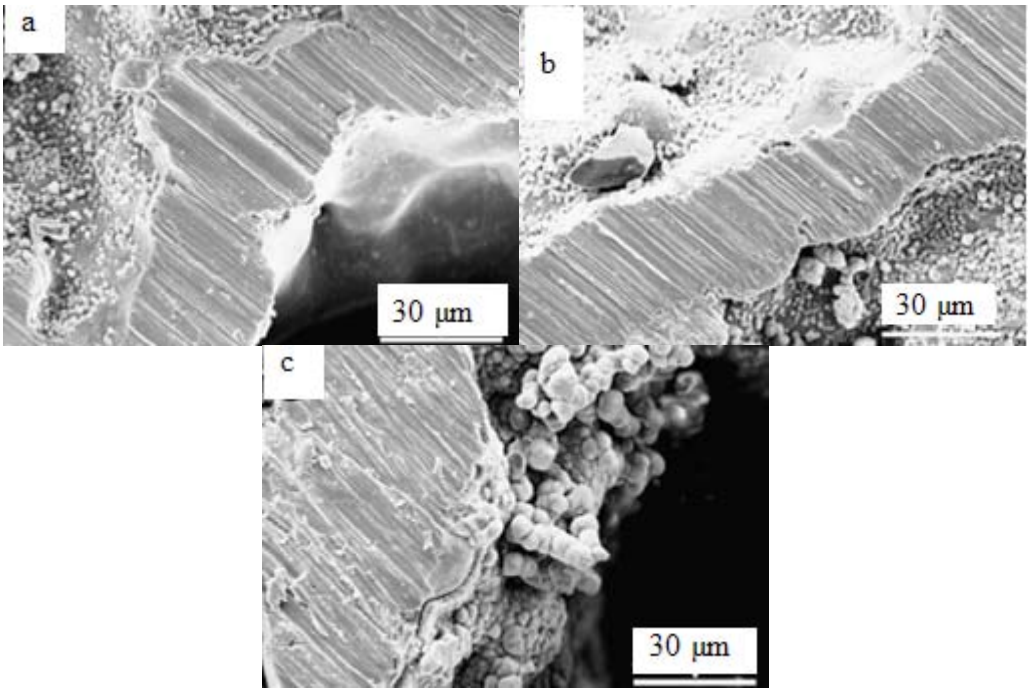
Şekil 4.3: (a) İşlemsiz titanyum, (b), (c), (d), (e) ve (f) gittikçe artan $Ca(OH)_2$ konsantrasyonuna sahip çözetiyle yüzeyi işlem görmüş titanyum. [2].

.



Şekil 4.4: İlk satırda yüzeyinde az miktarda, orta satırda orta miktarda ve son satırda çok miktarda Ca^{2+} iyonu depolamış olan titanyumun SBF'de sırasıyla 2, 4, 8 ve 10 gün bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri [2].

Kalsiyum asetat ve beta gliserofosfat içeren elektrolitik çözeltilerde yapılan anodik oksidasyon ile Ca ve P iyonlarınca zengin bir oksit yapısı elde edilmektedir [59]. Şekil 4.5'te görüldüğü üzere, numune kesitlerinin yüzeylerinden alınmış görüntülerde, yüzeyde artan Ca^{2+} iyonu miktarıyla doğru orantılı olarak HA miktarı da artmaktadır.



Şekil 4.5: Yüzeyinde (a) az (b) orta (c) çok miktarda Ca^{2+} iyonu bulunan titanyumun SBF'de 14 gün kalmasından dolayı oluşan HA'nın kesit SEM görüntüsü [2].

Nanokristalin ve gözenekli yapıda olan tabakaların biyoaktivitesi oldukça iyidir ve MAO sonrasında gerçekleştirilen hidrotermal işlemlerle hidroksiapatit oluşumu sağlanmaktadır. Uygulanan MAO işleminde artan voltaja bağlı olarak gözenek boyutu artmakta ve oluşan titanyum oksit yapısı anatazdan rutile dönmektedir [60]. Li ve diğerleri [61], mikro ark oksidasyon tekniğiyle, ticari saf titanyum üzerinde oksit tabakası oluşturmuşlar ve bu yöntemle implantın biyouyumluluğunun artarak, saf titanyuma göre kemikle daha yüksek oranda bir bağlanma gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Sonuç olarak, MAO titanyum ve alaşımlarının biyouyumluluğunu ve biyoakaktivitesini artırmak için uygulanabilecek temel ve etkin bir yöntem olup, bu yöntemle üretilen yüzey, implant uygulamalarını başarılı kılacak çok önemli özellikler sunarken, bu özellikler işlem parametrelerine bağlı olarak geniş bir aralıkta değiştirilebilmektedir.

Mikro ark oksidasyonun pek çok avantajının yanında bazı dezavantajlarının olması, bu teknolojinin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Örneğin mikro ark oksidasyon işlemi seçilen parametrelere bağlı olarak 1000 V değerine kadar (ve yaklaşık kapasite olarak 1 MW) enerji sağlayabilecek bir güç kaynağına ihtiyaç duymaktadır. Bu yüksek enerji, parça türü ve boyutuna bağlı olarak tehlikeli bir üretim süreci oluşturur. Kullanılan enerji miktarı göz önüne alındığında ise, mikro ark oksidasyon

işleminde üretim maliyetinin geleneksel anodik oksidasyon yöntemlerine kıyasla daha fazla olduğu göze çarpar. Ayrıca malzeme yüzeyinde oluşan yüksek sıcaklık nedeni ile işlemde kullanılan çözeltinin soğutulması için yüksek kapasiteli bir soğutucuya ihtiyaç duyulmaktadır [55].

İşlem sonucu oluşan numune yüzeyinde oluşan seramik kaplama pürüzlü ve oldukça kırılgandır; bu nedenle kaplamanın en dış yüzeyinde aşınma direnci oldukça düşüktür. Seramik kaplamanın iç katmanları ise tam tersi bir özellik gösterirler. Bu katmanlar oldukça sert ve aşınma dayanımı yüksek bölgelerdir. Fakat malzeme yüzeyinde oluşan bu seramik kaplamanın üst katmanının kaldırılması hem maliyet açısından hem de üretim açısından uygun değildir [55].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Deney numunelerinin hazırlanışı

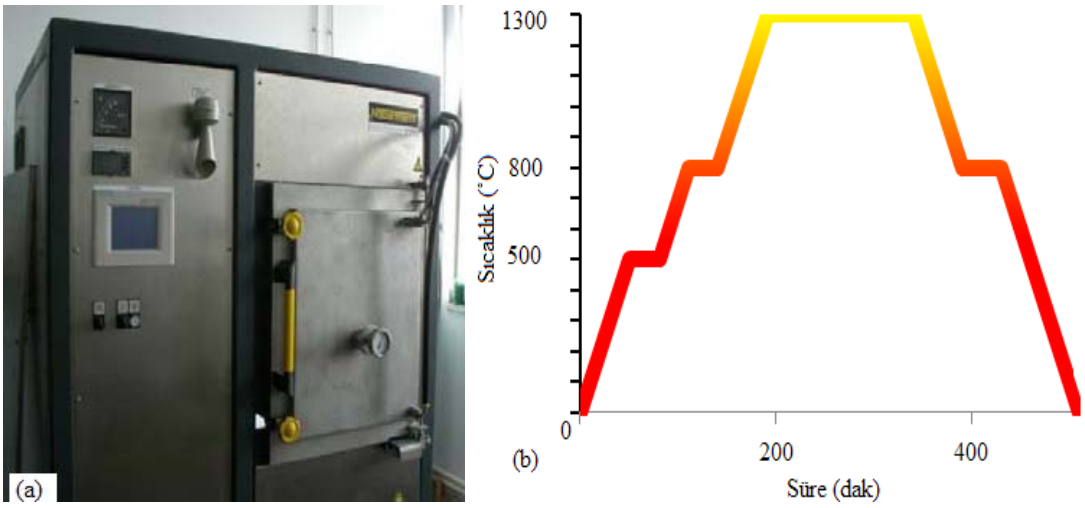
Titanyum ve grafit tozlarının kuru karıştırma yöntemiyle karıştırılıp preslenmesiyle elde edilen numuneler [62], bu çalışma kapsamında sinterlenmiş ve mikro-ark işlemine tabi tutulmuştur.

Sıcak preslenmiş deney numuneleri 5 cm x 5 cm x 2cm boyutlarında plakalar olup, %5, %10, %15, %20, %25 ve %30 titanyum karbür içerecek şekilde hazırlanmışlardır [62]. Deney numunelerinin hazırlanmasında ortalama boyutu 40 μm titanyum tozları ve ortalama boyutu 15 μm olan grafit tozları kullanılmıştır. Kuru karıştırma yöntemi ile farklı oranlarda hazırlanmış olan titanyum ve grafit tozlarından 5x5 cm boyutlarındaki kare numuneler 6 tonluk bir kuvvet sıcak izostatik pres yöntemiyle üretilmişlerdir.

5.2 Sinterleme İşlemi

Bu çalışmada 5 cm x 5 cm boyutlarındaki plakalardan 5 mm x 10 mm boyutlarında kesilen parçalar sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.Yüksek sıcaklıklarda titanyum ve grafit, oksijenle ve hidrojenle ilişkisi yüksek olan elementlerdir. Bu sebepten dolayı, yüksek sıcaklık uygulamalarında inert bir atmosfere ya da vakum ortamına gerek duyulmaktadır. Bu nedenle titanyum matrisli titanyum karbür üretimi için uygun sinterleme koşullarının seçilmesi önemlidir.

Bu çalışmada, sinterleme işlemi için fırın öncelikle argon gazıyla temizlenme işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan numuneler; 10^{-1} bar basınç altında ve 1300˚C'de 150 dakika süre ile sinterlenmiştir. Fırının ısıtma ve soğutma işlemleri 10˚C/dak hızla yapılmıştır. Numunelerde çatlak oluşumunu ve distorsiyonu engellemek amacıyla, numuneler ısıtma sırasında 500˚C ve 800˚C'de ve soğutma sırasında 800˚C'de 30 dakika süre ile bekletilmiştir. Sinterleme işlemi için Şekil 5.1a'daki Nabertherm atmosfer kontrollü fırın kullanılmıştır ve sinterleme işlemi Şekil 5.1b'deki prosedüre göre gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1: a) Nabertherm Atmosfer Kontrollü Fırın, b) Sinterleme sıcaklık prosedürü.

5.3 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi

1300˚C'de 150 dakika sinterlenerek 5 mm x 10mm boyutlarındaki parçalar mikro-ark oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Mikro ark oksidasyon işlemlerini gerçekleştirmek üzere Şekil 5.3'te görülen cihaz kullanılmıştır. Mikro ark oksidasyon cihazı 30 KW gücüne sahiptir ve alternatif akımla çalışmaktadır. Mikro ark oksidasyon cihazının maksimum pozitif voltaj değeri 700 volt, maksimum negatif voltaj değeri 300 volt, maksimum pozitif ve negatif akım değeri ise 50 amperdir. Mikro ark oksidasyon cihazının işlem parametreleri olarak negatif ve pozitif voltaj, negatif ve pozitif akım, işlem süresi, çözelti sıcaklığı, pozitif vuruş süresi, negatif vuruş süresi, iki vuruş arası bekleme süresi ve pozitif ile negatif vuruş tekrar sayıları değiştirilebilmektedir.

5x10 mm boyutlarındaki numuneler, 240 – 1200 mesh arasındaki SiC zımparalarla zımparalanıp işleme hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan numuneler mikro ark oksidasyon işlemi görmeden önce saf su ile temizlenmişlerdir.

Mikro ark oksidasyon işlemi, 350V pozitif ve 55V negatif voltaj değerlerinde, 5 dakika süre çerçevesinde ve 10 lt saf su içinde 150 gr kalsiyum asetat ($(CH_3COO)_2Ca.H_2O$) ve 90 gr sodyum fosfat (Na_3PO_4) bileşiklerini içeren elektrolitik çözeltide gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.2: Mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan cihaz.

5.4 Karakterizasyon Çalışmaları

Titanyum ve grafit tozlarının karıştırılması sonrasında sinterlenmesi ile hazırlanan numunelerin karakterizasyonuna yönelik yapılan çalışmalar; fazların analizi için XRD (X-Işınları Kırınımı), yoğunluk ölçümü ve poroziteyi hesaplamak için Archimed yoğunluk testi, porların dağılımı ve görünümü için optik mikroskop ve SEM analizleri ve mekanik özelliklerin incelenmesi için sertlik ve aşınma testidir.

Mikro ark oksidasyon işlemleri sonrasında numune yüzeylerinin karakterizasyonu; makro ve mikro yüzey incelemeleri, kesit incelemeleri, X-ışınları kırınımı analizi, yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, sertlik ölçümleri ve aşınma testleri ile yapılmıştır.

Biyo-uyumluluk testinin karakterizasyonu için X-ışınları kırınımı analizi, SEM analizleri ve EDS yapılmıştır.

5.4.1 Sertlik ölçümü

Üretilen kompozitlerin sertliklerinin tespit edilmesi için, numunelerin yüzeyleri standart metalografi prosedürüne uygun olarak zımparalanıp parlatıldıktan sonra, sertlik testinin yapılması için uygun numune yüzeyleri elde edilmiştir. Sertlik ölçümleri, Şekil 5.4a'da verilen Shimadzu marka HMV-2 model mikro sertlik cihazında 2 kg yük altında Vikers birimi cinsinde yapılmıştır. Mikro ark oksidasyonu

sonrasında yapılan sertlik ölçümleri ise, Şekil 5.4b'de verilen CSM Mikro Sertlik cihazında 10 gr yük altında Vikers birimi cinsinde yapılmıştır.



Şekil 5.3: a) Shimadzu HMV-2 b) CSM Mikro Sertlik cihazı.

5.4.2 Yoğunluğun belirlenmesi

Arşimet prensibine göre, yoğunluğu bilinen bir sıvı kullanılarak katı bir cismin yoğunluğu hesaplanabilmektedir. Yoğunluk hesabı, ölçüm sırasında, su, alkol vb. kullanılan sıvının kaldırma kuvvetinden faydalanılarak bulunur.

Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümleri basit bir yöntem olan hacim–kütle arasındaki ilişkiye dayanarak hesaplanır. Bu yöntemle yoğunluk ölçümü, sıvının yer değiştirmesi ile Arşimet prensibine dayanmaktadır. Numune ilk olarak havada, sonra sıvı içerisinde tartılmıştır. Daha sonra havadaki kütle, iki sonucun farkına bölünmüş ve sıvının yoğunluğu ile çarpılmıştır. Bu çalışmada numunelerin çabuk oksitlenmesi yüzünden ölçüm yapılan sıvı olarak etil alkol tercih edilmiştir. Şekil 5.5'te, yoğunluk ölçümünde kullanılan tartı görülmektedir.



Şekil 5.4: Yoğunluk ölçümü için kullanılan Precisa™ XB220A Tartı.

Arşimet prensibine göre, $F = V_{cisim} \times d_{sıvı}$ denkleminden kaldırma kuvveti hesaplanmaktadır. Yapılan testlerde etil alkol kullanılmıştır ve etil alkolün

yoğunluğu 0.79 gr/cm^3'tür. Bu bilgilerle birlikte 5.1, 5.2 ve 5.3 denklemlerinden yararlanılarak numunenin yoğunluğu hesaplanmaktadır.

$$F = V \times d_1 \quad \textbf{(5.1)}$$

$$F = Gh \quad Gs \quad \textbf{(5.2)}$$

$$d_2 = \frac{m}{V} = \frac{Gh}{(Gh - Gs)} \times d_1 \quad \textbf{(5.3)}$$

Bu denlemlerde kullanılan;

F : Kaldırma Kuvveti

V : Hacim

d_1 : Kullanılan sıvının yoğunluğu

d_2 : Numunenin yoğunluğu

G_h : Cismin havadaki ağırlığı

G_s : Cismin sıvıdaki ağırlığı terimleri temsil etmektedir.

5.4.3 Mikroyapı karakterizasyonu

Üretilen kompozitlerin mikroyapı karakterizasyonu için öncelikle numunelerin yüzeyleri standart metalografi prosedürüne uygun olarak zımparalanıp parlatıldıktan sonra, etil alkol kullanılarak temizlenmiştir. Numunelerin yüzey incelemeleri Leica 6000 markalı optik mikroskop (Şekil 5.6a) ve Hitachi 1000 markalı masaüstü taramalı optik mikroskobu (Şekil 5.6b) yardımıyla yapılmıştır.



Şekil 5.5: a) Leica marka stereo optik mikroskobu b) Hitachi marka masaüstü taramalı optik mikroskobu.

5.4.4 Fazların incelenmesi

X-ışınları kırınımı yöntemi yardımıyla numunelerin mikro yapısal gelişimleri incelenmiştir. X-ışınları kırınımı analizleri kütlesel olan numunelere GBC markalı

MMA 027 model XRD (Şekil 5.7) cihazında yapılmıştır. XRD analizleri CuKα (35kV, 28.8mA) ışımasında, 2˚/dakika hızla, 20-80˚ veya 20-100˚ aralıklarında gerçekleştirilmiştir.

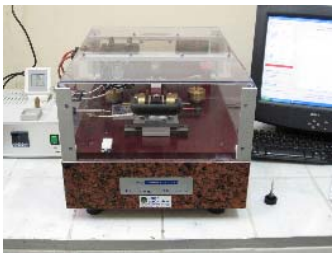


Şekil 5.6: X-ışınları kırınımı testlerinde kullanılan GBC MMA 027 XRD cihazı.

5.4.5 Aşınma testleri

Aşınma testleri Şekil 5.8'de gösterilen TRIBOtechnic markalı Oscillating TRIBOtester modelli aşınma cihazında gerçekleştirilmiştir. Aşınma testlerinin tümünde parametreler aynı tutulmuştur. Yapılan aşınma testlerinin tümünde 1500 Vikers gibi çok yüksek bir sertlik değerine sahip olan alümina aşındırıcı top kullanılmıştır. Test aşamasında, alümina aşındırıcı top numunenin yüzeyinde ileri geri hareket etmek suretiyle bir iz oluşturmaktadır.

Deneyde tüm numunelere 3 N'luk dikey bir yük kullanılmıştır ve süre olarak da 4000 saniye seçilmiştir. Aşındırıcı topun numune üzerindeki hareket mesafesi 2 mm olup, deney süresince kat ettiği toplam mesafe 20000 mm dir Ayrıca test tapılırken ortamın nem ve sıcaklık değerleri de kontrol edilmiş ve sıcaklık 20±5˚C ve nem %50±5 aralığında sabit tutulmaya çalışılmıştır. Ortam atmosferi olarak hava kullanılmış, başka bir deyişle hava ortamında testler yapılmıştır. Bunlara ek olarak teste başlamadan önce numunelerin yüzeyleri ve alümina aşındırıcı topun yüzeyi temizleyici olarak seçilen aseton yardımıyla temizlenmiştir.



Şekil 5.7: Aşınma testlerinde kullanılan TRIBOtechnic Oscillating TRIBOtester cihazı.

Aşınma testlerinden sonra Veeco markalı profilometre cihazı yardımıyla oluşan aşınma izlerinin genişlik (W) ve derinlik (D) ölçülmüştür ve bu değerler yardımıyla iz alanı (A) hesaplanmıştır.

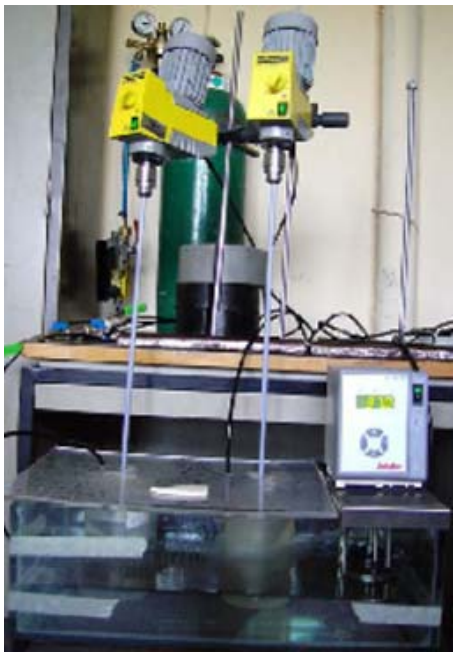
5.4.6 Biyoaktiflik testleri

Biyoaktiflik testleri adından da anlaşılacağı üzere, kullanılan implant malzemesinin canlı organizmaya uyum sağlayıp sağlamadığının tespit edilmesi için yapılan testlerdir. Bu nedenle bu çalışmada vücut içi doku atmosferini yansıtması amacıyla pH değeri 7.4 olan ve Çizelge 5.1'de bileşimi verilen yapay vücut sıvısında deney gerçekleştirilmiştir. Yapay vücut sıvısı hazırlanırken; ilk adım olarak 1 litrelik polietilen beher içine 600 ml saf su konulduktan sonra üzeri kapatılmıştır. Sonraki adımda vücut sıvısını oluşturacak olan bileşikler sırayla tartılıp manyetik karıştırıcı yardımıyla bu bileşiklerin saf su içinde homojen olarak dağılması sağlanmıştır. Çözelti miktarını 1000 ml'ye tamamlamak için üzerine saf su eklenmiştir. Vücut sıvısını hazırlamadaki son basamak ise, çözelti pH değerini ayarlamak için karıştırma işlemi devam ederken çözeltiye 1 N HCl solüsyonundan damla damla eklemektir.

Çizelge 5.1: Saf suya eklenerek yapay vücut sıvısını (SBF) oluşturan bileşikler [63].

Bileşik	Saflık	Kullanılan Miktar
$CaCl_2$	%99,6	0,278 g
$H_2NC(CH_2OH)_3$	Biyolojik çalışma için	6,057 g
KCl	Biyolojik çalışma için	0,224 g
$K_2HPO_4.3H_2O$	%99	0,228 g
$MgCl_6.6H_2O$	%99,7	0,305 g
NaCl	Biyolojik çalışma için	7,996 g
$NaHCO_3$	Biyolojik çalışma için	0,350 g
Na_2SO_4	Biyolojik çalışma için	0,071 g
1N-HCl		

Yapay vücut sıvısı hazırlama işleminden sonra, numunelerin bu sıvı içerisinde bir ay süreyle bekletilmesiyle biyoaktivite testi gerçekleştirilmiştir. Numunelerin konulduğu yapay vücut sıvısı dolu beherler, Şekil 5.9'da görülen su dolu biyoaktivite deney düzeneğinin içine yerleştirilmiştir. Canlı organizmalardaki yaşam koşullarını yani vücut sıcaklığı ve kan akış hızıyla aynı değerleri elde etmek amacıyla, beherin sıcaklığı 37˚C'ye ayarlanmıştır ve numuneler sanki kanla temas ediyormuş gibi kanın akış hızıyla benzer hıza sahip 80 dev/dak hızla dönen karıştırıcılar düzeneğin içerisindeki suyla temas edecek şekilde yerleştirilmiştir.



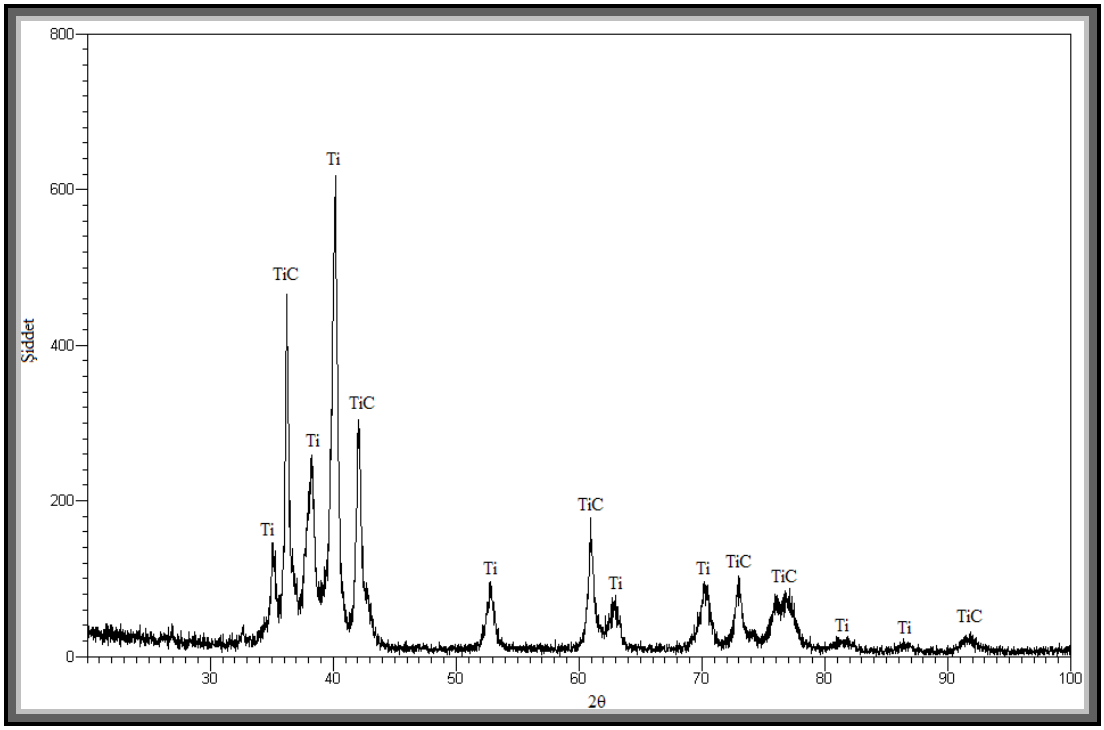
Şekil 5.8: Biyoaktivite deney cihazı.

Biyoaktivite deneyine tabi tutulan numunelerin karakterizasyonu amacıyla EDS donanımına sahip olan taramalı elektron mikroskobu ve XRD ile analiz edilmişlerdir.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

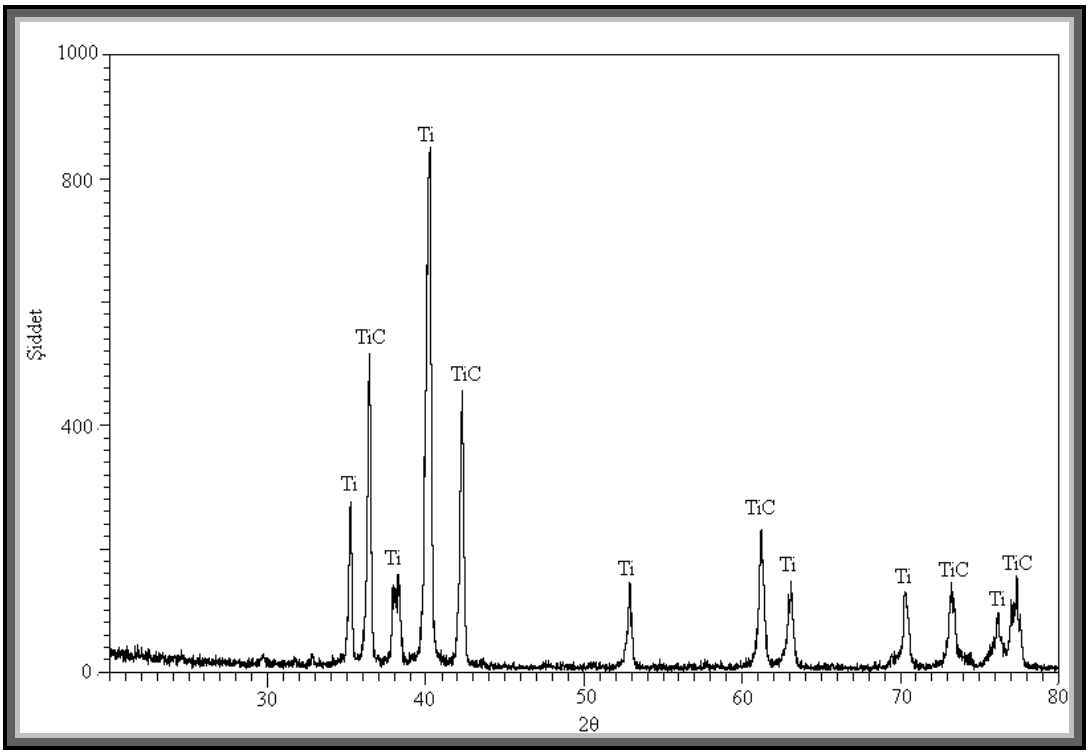
6.1 XRD Analiz Sonuçları

Sıcak preslenmiş durumda temin edilen numunelerin yapısında hangi fazların oluştuğunun belirlenmesi adına sinterleme işlemi öncesinde numuneler XRD cihazında incelenmiştir (EK A.1). Şekil 6.1'de örnek olarak verilen % 20 titanyum karbür takviyeli titanyum matrisli kompozitin XRD paternine göre, sıcak preslenmiş olarak temin edilen kompozitlerin mikro yapısında titanum ve titanyum karbür fazları mevcuttur.



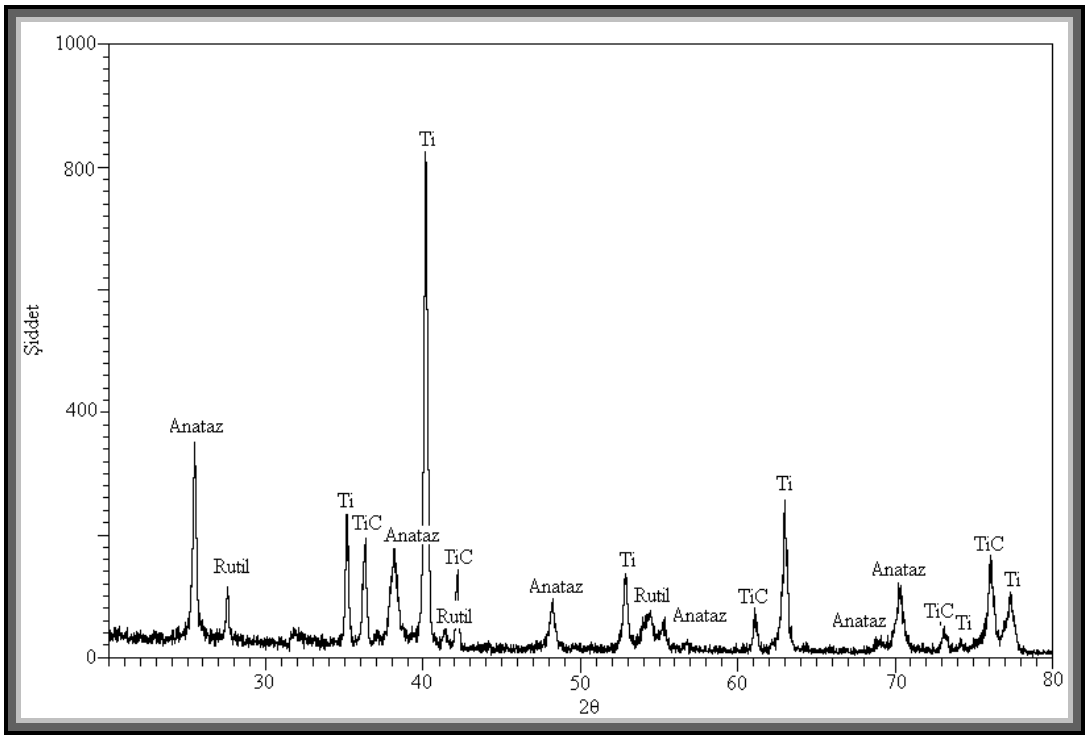
Şekil 6.1: Sıcak preslenmiş durumda temin edilen %20 TiC içeren numunenin XRD paterni.

Sıcak preslenmiş kompozitler 1300°C'de 150 dakika sinterlendikten sonra da XRD incelemelerine tabi tutulmuştur (EK A.2). Şekil 6.2'te örnek olarak verilen % 20 titanyum karbür takviyeli titanyum matrisli kompozitin XRD paternine göre, sıcak presleme sonrası yapılan sinterleme ile TiC piklerinin şiddetinin artığı ve mikroyapının Ti ve TiC fazlarından oluştuğu anlaşılmıştır.



Şekil 6.2: Sinterleme sonrasında %20 TiC içeren numunenin XRD analizi.

Yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla kompozitler sinterleme sonrasında mikro ark oksidasyon (MAO) işlemine tabi tutulmuştur. MAO işlemi uygulanan kompozitlerin XRD paternleri EK A.3'de verilmiştir. Şekil 6.3'de MAO işlemi uygulanmış olan %15 titanyum karbür takviyeli titanyum matrisli kompozitin XRD paterni örnek olarak verilmiştir. Bu göre, MAO işlemi sonucu kompozitin yüzeyinde TiO_2'nin modifikasyonları olan anataz ve rutil fazları oluşmuştur. Gerek EK A.3 ve gerekse Şekil 6.3'teki XRD paternlerinde Ti ve TiC fazlarının mevcudiyeti X-ışınlarının TiO_2 tabakasından daha derinlere nüfuz etmesi ile ilgilidir.



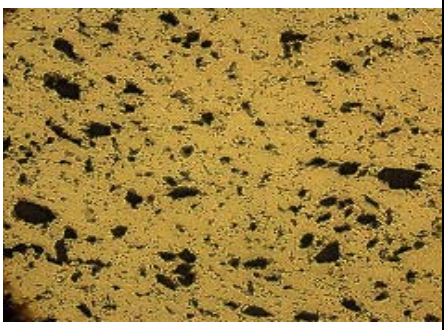
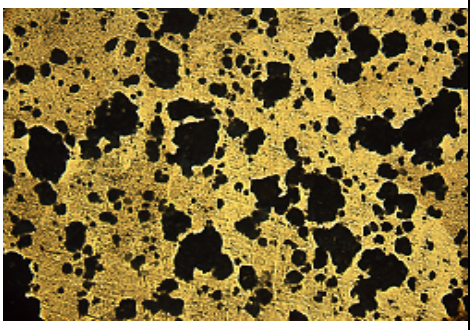
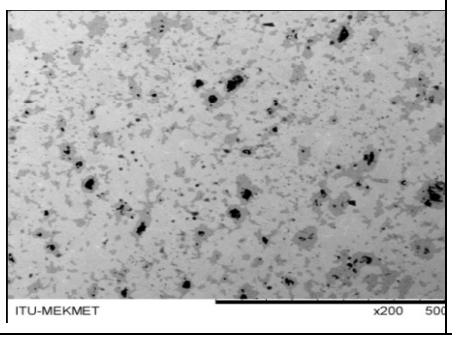
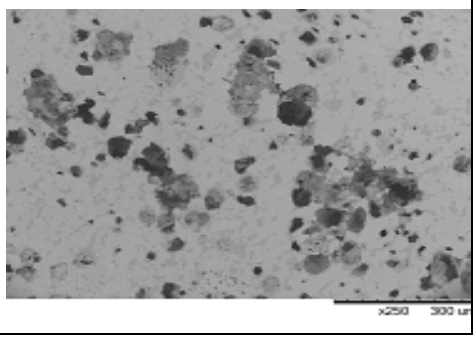
Şekil 6.3: Mikro ark oksidasyonu işlemi sonrasında %15 TiC içeren numunenin XRD analizi.

6.2 Mikroyapı İnceleme Sonuçları

Sıcak preslenmiş ve sinterlenmiş kompozitlerde mikroyapıda titanyum karbür oluşumunu ve dağılımını inceleyebilmek adına, numunelerin yüzeyleri standart metalografi prosedürüne uygun olarak zımparalanıp parlatıldıktan sonra optik mikroskop ve SEM altında incelenmiştir. Örnek olarak % 15 TiC içeren kompozitin sıcak preslenmiş ve sıcak preslendikten sonra sinterlenmiş durumlardaki mikroyapı fotoğrafları Şekil 6.4'te verilmiştir. Diğer numunelerin farklı büyütmelerdeki optik mikroskop ve SEM görüntüleri EK B.1 – B.4'te verilmiştir.

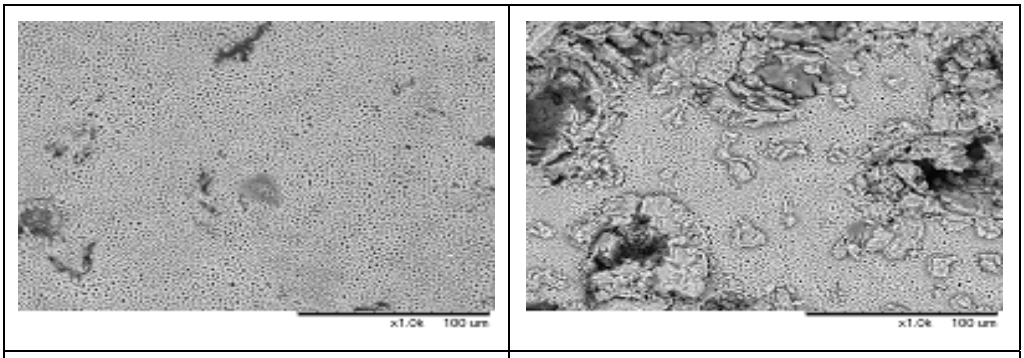
Şekil 6.4'deki SEM fotoğrafına göre mikroyapıda açık, koyu ve gri renkli bölgeler mevcuttur. Bölüm 6.1'deki XRD çalışmalarının sonuçları da göz önüne alınacak olursa, beyaz bölgelerin titanyum matris, gri bölgelerin ise TiC olduğu belirlenmiştir. Koyu renkli bölgeler ise porozite olarak değerlendirilmiştir. Genel olarak poroziteler kaba TiC fazı etrafına yerleşmiştir. Titanyum matris içerisinde de daha ince taneler şeklinde ve daha açık renkli TiC partiküllerinin mevcudiyeti dikkat çekmektedir. Şekil 6.4'te görüldüğü üzere, sıcak preslenmiş kompozitlerin sinterlenmesi ile TiC partikülleri daha da belirginleşmiş ve porozite miktarı artmıştır.

Mikroyapı fotoğraflarından da anlaşılacağı üzere (EK B.1 – B.4), kompozitlerin üretimi sırasında eklenen grafit miktarının artmasına bağlı olarak titanyum karbür miktarı da artmaktadır. Buna ek olarak artan titanyum karbür miktarına bağlı olarak boşluk miktarı da artmaktadır. Titanyum karbürün oluşum esnasında atom yarıçapı 0,091 nm olan karbon atomları atom yarıçapı 0.147 nm olan hekzagonal yapıdaki titanyum kafes içerisine girerler. Bu oluşum sonrasında kristal yapı kübik cF8 kristal yapısına dönüşür. Bu yapı içerisinde karbon atomları oktahedral boşluklara yerleşmektedir. Buna bağlı olarak karbonların titanyum içerisine difüzyonundan sonra, titanyum matris içerisinde karbon atomlarından geriye kalan yerlerde boşluklar meydana gelmektedir.

TiC	Sinterleme Öncesi	Sinterleme Sonrası
Optik Mikroskop (x100)		
SEM (x200)		

Şekil 6.4: %15 TiC takviyeli numunelerin sinterleme işlemi öncesi ve sonrası optik mikroskop ve SEM görüntüleri.

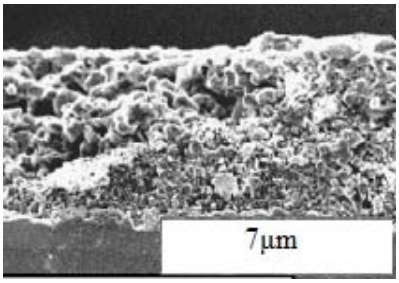
Sıcak preslendikten sonra sinterlenen ve mikro ark oksidasyonu işlemine tabi tutulan kompozitlerin yüzeyindeki modifikasyonu takip edebilmek için SEM çalışmaları yapılmıştır (EK B.5). MAO işlemi ile % 5 ve % 30 TiC içeren kompoziterin yüzeyin oksit tabakalarının SEM fotoğrafları örnek olarak Şekil 6.5'te verilmiştir. Kompozitlerin yüzeyinde oluşan oksit tabakası poroz olup, homojen bir dağılım sergilememektedir. Poroz tabaka matris yüzeyinde oluşmuş iken, özellikle TiC ve yapısal porozitelerin bulunduğu bölgelerde belirgin değildir. Genel olarak oksit tabakasının yüzeydeki homojenliği, kompozitin TiC içeriği azaldıkça artmaktadır.



(a) (b)

Şekil 6.5: Mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmış (a) % 5 ve (b) % 30 TiC içeren kompozitlerin yüzey görünümleri.

MAO işlemi ile % 15 titanyum karbür takviyeli titanyum matrisli kompozitin yüzeyinde oluşturulan oksit tabakasının kesit görüntüsü Şekil 6.6'da verilmiştir. Oksit tabakasının kalınlığı yaklaşık olarak 5 μm kalınlığında olup, altlığa sıkı bir şekilde tutunmuş durumdadır. MAO işlemi uygulanmış kompozitler üzerinde yapılan makroskobik incelemelerde de oksitin yüzeyden kalktığı veya çatladığı şeklinde herhangi bir hasar görülmemiştir (EK C.1).

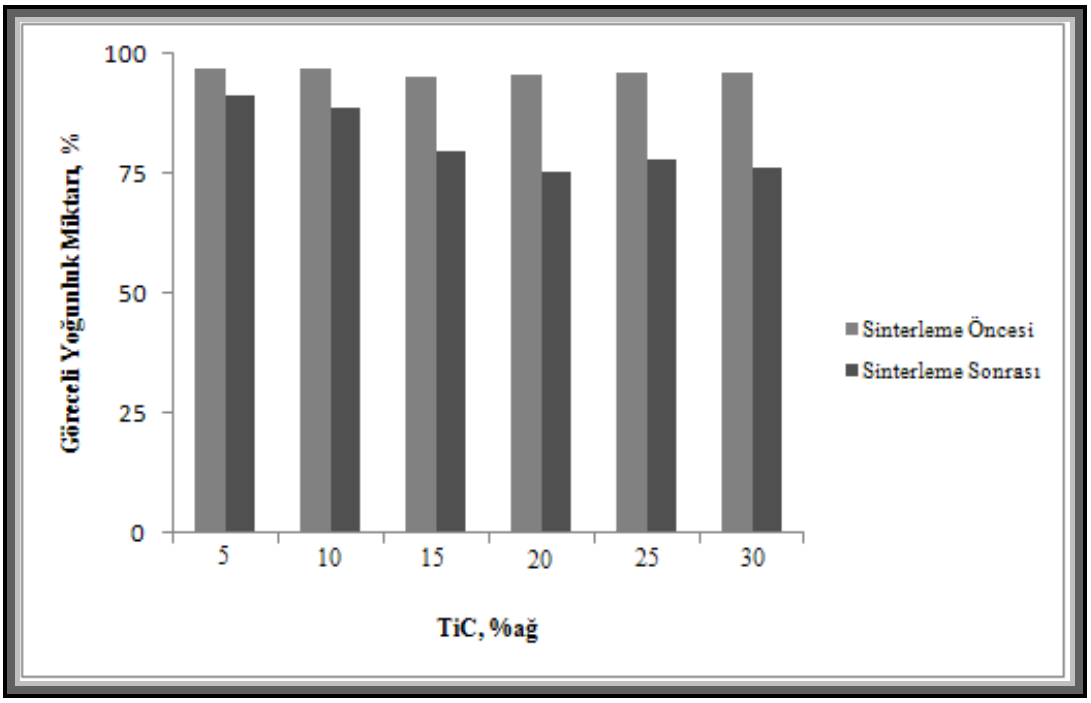


Şekil 6.6: % 15 TiC takviyeli titanyum matrisli kompozitin yüzeyindeki oksit tabakasının kesit görüntüsü.

6.3 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

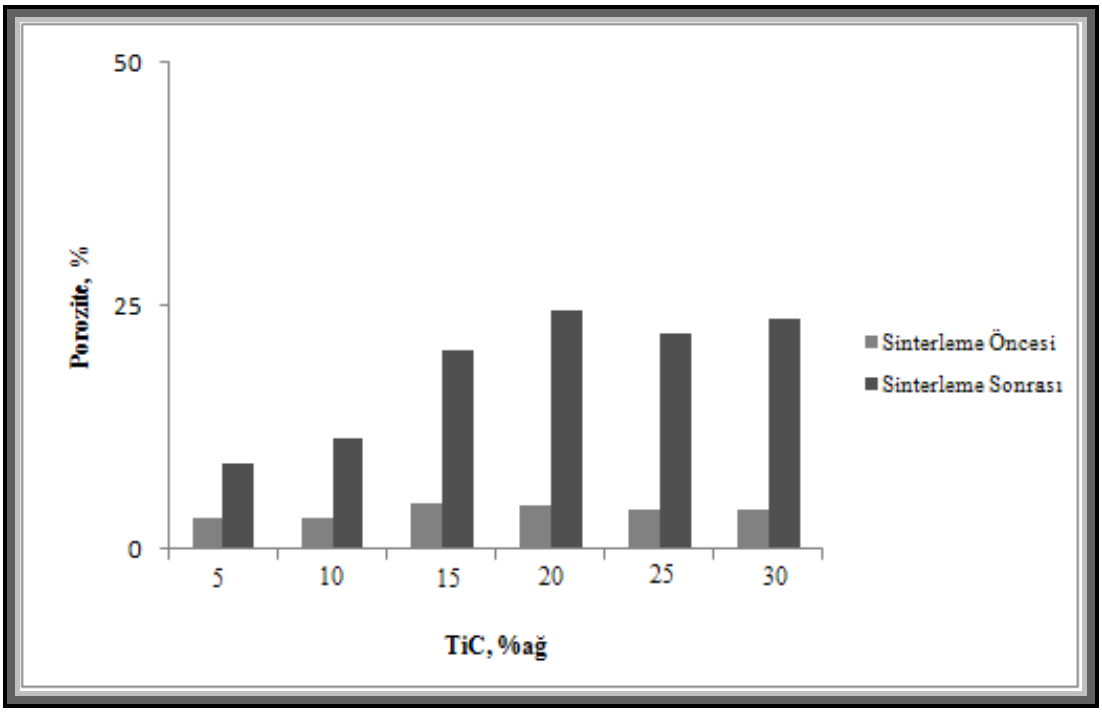
Kompozitlerin sinterleme öncesi ve sonrası yoğunluk değerlerini kıyaslayabilmek için, önce havada, ardından etil alkol içinde tartımı yapılmış ve $d_C = m/V = G_H/(G_H - G_S)$ formülü ile yoğunlukları hesaplanmıştır (Bölüm 5.4.2). EK D.1'de kompozitlerin ölçülen yoğunluk değerleri ve göreceli yoğunluk değerleri verilmiştir. Porozite miktarı, kompozit yoğunluğunun teorik yoğunluktan çıkartılarak, bulunan sonucun teorik yoğunluğa bölünüp 100 ile çarpılması suretiyle hesaplanmıştır. Göreceli yoğunluk değerleri ise, kompozitin porozite miktarının 100'den çıkartılması süretiyle hesaplanmıştır.

İncelenen kompozitlerin göreceli yoğunluk değerleri Şekil 6.7'de kıyaslanmaktadır. Titanyumun yoğunluğu grafitten yüksektir ve dolayısıyla oluşacak olan titanyum karbürün yoğunluk değeri, titanyum ve grafit tozlarının yoğunluk değerleri arasında bir değere sahip olmak zorundadır. Ayrıca titanyum karbür oluşumu esnasında, grafit partiküllerinin bulunduğu alanlar boşluk olarak kaldığı için, malzeme poroz bir yapıya sahip olmaktadır ve poroziteler malzeme yoğunluğunu düşürmektedirler. Bu nedenle oluşan titanyum karbür miktarına bağlı olarak yoğunluk değeri düşmektedir.



Şekil 6.7: Titanyum matrisli titanyum karbür takviyeli kompozitlerin göreceli yoğunluk miktarlarının kıyaslanması.

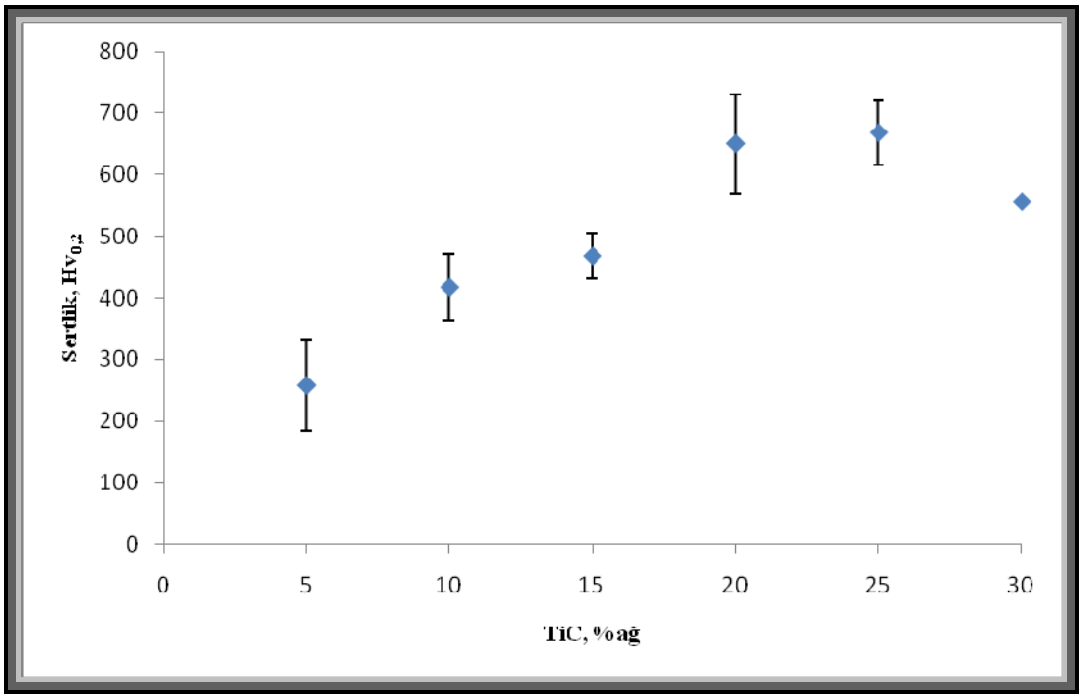
İncelenen kompozitlerin porozite miktarları ise Şekil 6.8'de kıyaslanmaktadır. Mikroyapı çalışmalarından elde edilen gözlemlerle (Bölüm 6.2) uyumlu olarak, uygulanan sinterleme sonucu kompozitlerin porozite miktarında önemli artışlar olduğu Şekil 6.8'de görülmektedir.



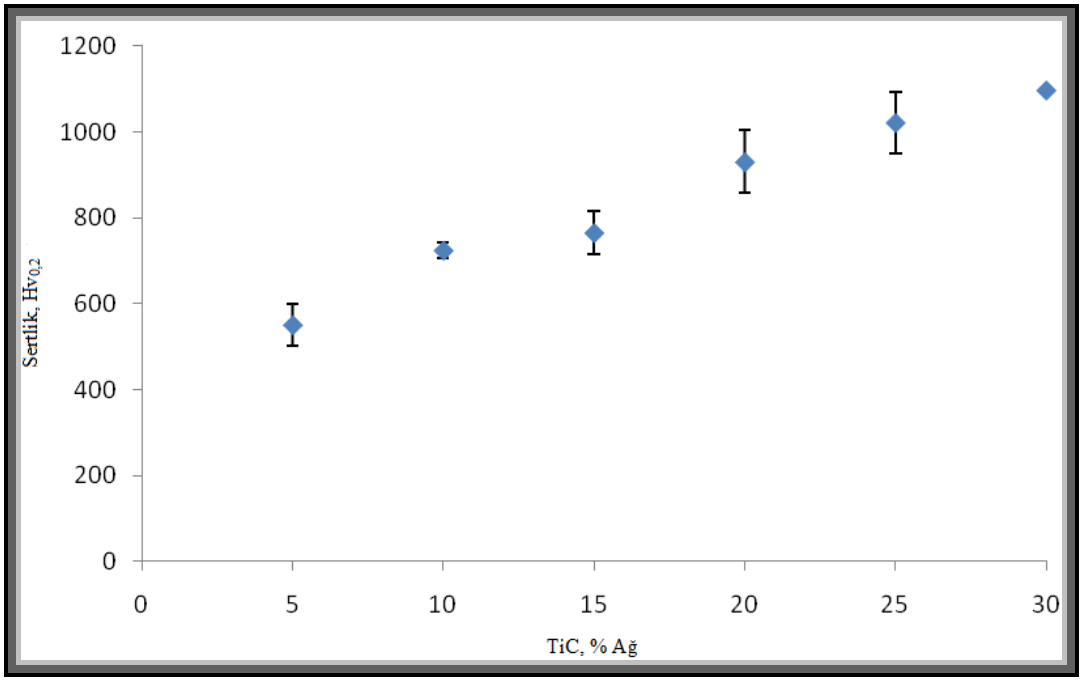
Şekil 6.8: Titanyum matrisli titanyum karbür takviyeli kompozitlerin porozite miktarlarının kıyaslanması.

6.4 Sertlik Ölçüm Sonuçları

Sıcak preslenmiş durumda temin edilen ve bu çalışma kapsamında sinterlenen kompozitlerin sertlik değerleri, MAO işlemi ile kompozitler üzerinde oluşturulan oksit tabakasının sertliği ile birlikte EK D.2'de verilmiştir. Gerek sıcak preslenmiş ve gerekse sinterlenmiş durumda kompozitin yapısında bulunan TiC miktarının artması ile sertlik de artmaktadır. Şekil 6.9 ve Şekil 6.10 karşılaştırıldığında, uygulanmış olan sinterleme işleminin kompozitlerin sertliğini önemli ölçüde arttırmış olduğu görülebilir.

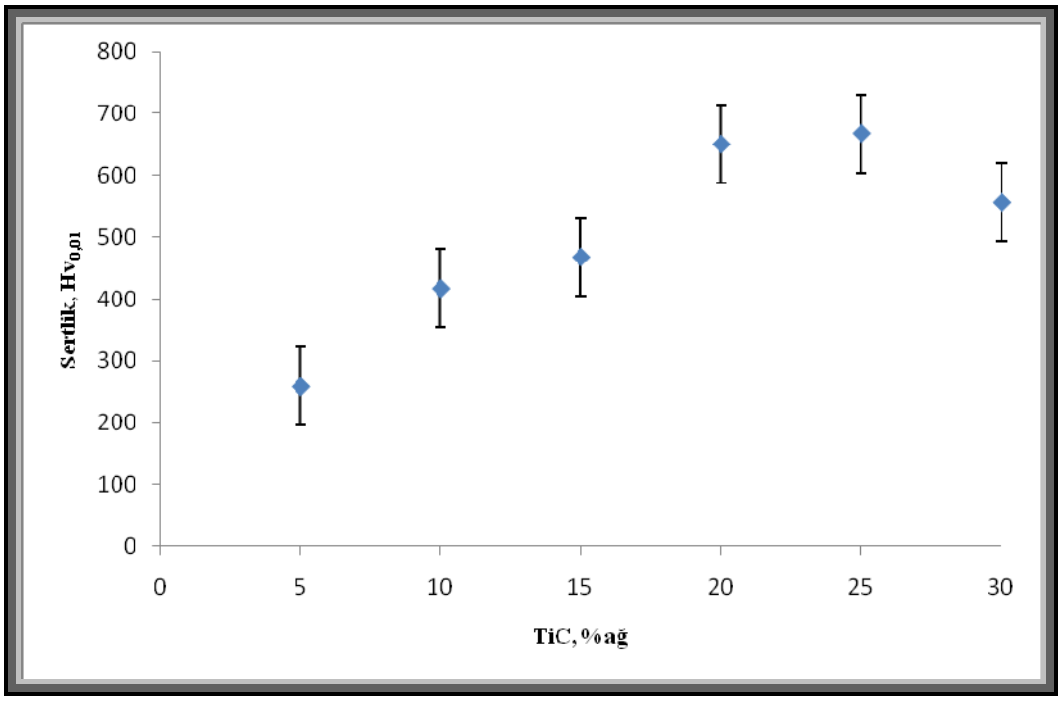


Şekil 6.9: Sinterleme işlemi öncesinde 0,2 kg (1,962 N) yük uygulanarak elde edilen Vikers cinsinden sertlik değerleri.



Şekil 6.10: Sinterleme işlemi sonrasında 0,2 kg (1,962 N) yük uygulanarak elde edilen Vikers cinsinden sertlik değerleri.

Ancak oksit tabakası yüksek miktarda porozite içermesi nedeniyle daha düşük sertlik sergilemiştir (Şekil 6.11).

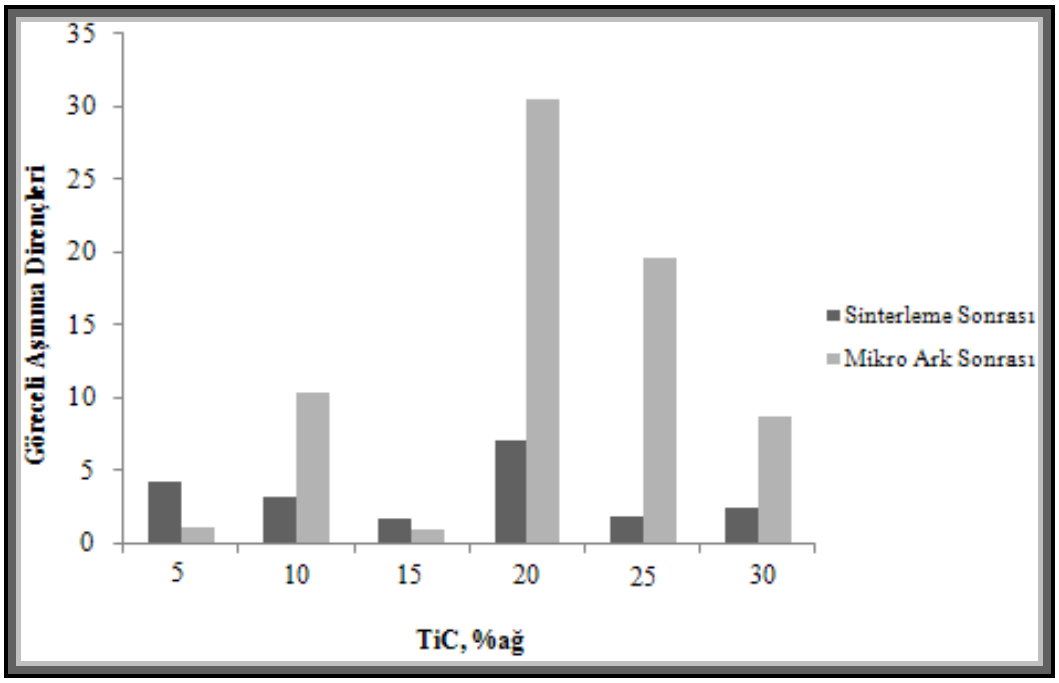


Şekil 6.11: Mikro ark oksidasyon işlemi sonrasında 0,01 kg (0,0981 N ≈ 100 mN) yük uygulanarak elde edilen Vikers cinsinden sertlik değerleri.

6.5 Aşınma Testi Sonuçları

Sinterlenmiş ve sinterleme sonrasında MAO işlemi uygulanmış numunelerde yapılan aşınma deneyleriyle elde aşınma izlerinin iki boyutlu profilleri EK E.1'de görülmektedir. En büyük aşınma iz alanı MAO işlemi görmüş %15 TiC kompozitte elde edilmiştir. Bu nedenle %15 TiC içeren MAO işlemi görmüş kompozitin göreceli aşınma direnci 1 kabul edilerek diğer numunelerin göreceli aşınma direnci hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 6.12'de verilmiştir. Buna göre en yüksek aşınma direnci %20 TiC içeren kompozitte elde edilmiştir.

Kompozitlerin yüzeyinde MAO işlemi ile oluşturmuş olan yaklaşık 5 µm kalınlığındaki oksit tabakası aşınma direncine %5 ve %15 TiC içeren kompozitlerde önemli bir katkı sağlamamıştır. Bunun sebebi %5 ve %15 TiC içeren kompozitlerin yapılan mikro ark oksidasyonu işlemi sonucunda yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının nunume yüzeylerine iyi bir yapışma sağlayamamasından kaynaklandığı ileri sürülebilir. EK F.1'deki aşınma yüzey fotoğraflarında da anlaşılabileceği üzere aşınma deneyleri sırasında oksit tabakası yüzeyden ayrılmış ve aşınma altlık kompozit üzerinde gelişmiştir. Nitekim, aşınma iz profillerinde iz derinliği oksit tabası derinliği mertebesinde ölçülmüştür.



Şekil 6.12: Sinterleme ve mikro ark oksidasyonu sonrasında yapılan aşınma deneylerindeki sonuçlara göre göreceli aşınma dirençlerinin karşılaştırılması.

6.6 Biyoaktiflik Testi Sonuçları

Biyoaktivite testleri sinterlenmiş, sinterlendikten sonra MAO işlemi uygulanmış ve hidrotermal işlem görmüş kompozitlerle gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.1'de biyoaktive testlerinde kullanılan numunelerin koşulları belirtilmiştir. Yapay vücut sıvısı içinde biyoaktivite testine tabi tutulan kompozitlerin yüzey görünümleri EK G.1'de ve bu görüntülerin üzerinde yapılan EDS analizleri EK H.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1: Biyoaktivite testlerinde kullanılan numunelerin kodları ve bulundukları koşullar.

Kod	TiC İçeriği	Koşul
A	% 5	Sinter + MAO + Hidrotermal[1]
B	%25	Sinter + MAO + Hidrotermal[2]
C	%25	Sinter + Hidrotermal
D	%30	Sinter
E	%30	Sinter+ MAO

A numunesinde, ilk haftadan itibaren çekilen SEM görüntülerinde belli çökelmelerin olduğu gözlemlenmektedir. Bu çökeltilerin üzerinde yapılan EDS analizleri de bu görüntüleri destekleyici nitelik taşımaktadır ve EDS analizlerinden kalsiyum ve

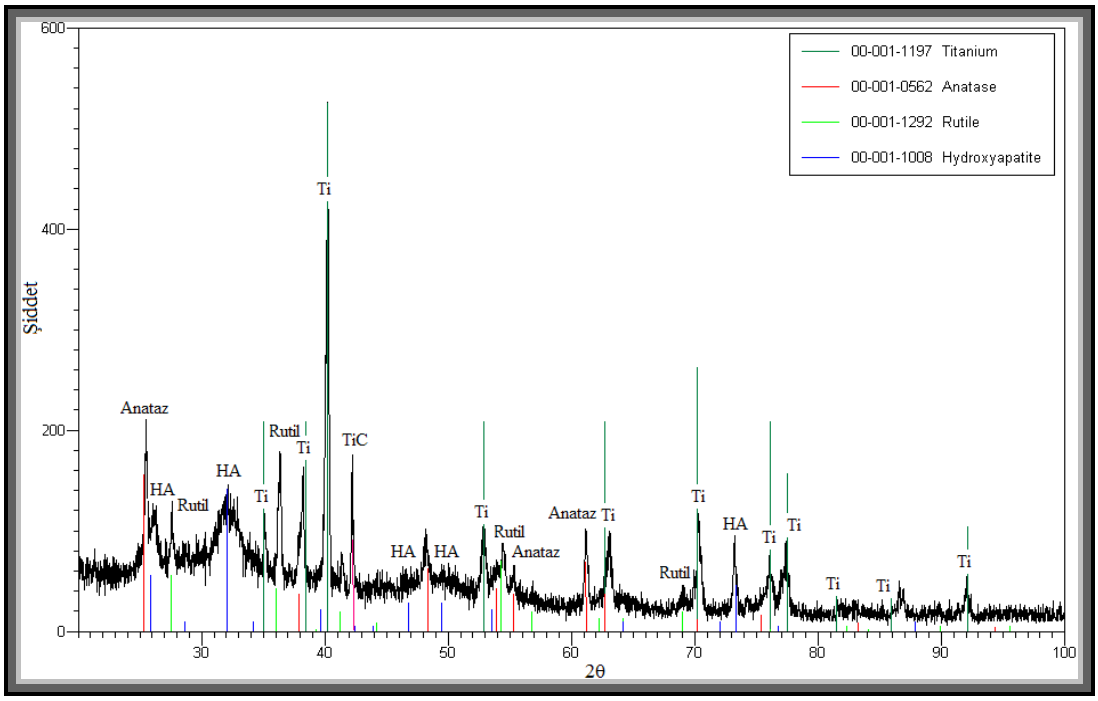
[1] *Hidrotermal işlem: 3 bar basınçta 140ºC'de 1 saat buhar ortamında bekletme.*
[2] *Hidrotermal işlem: 3 bar basınçta 120ºC'de 1 saat buhar ortamında bekletme.*

fosfor pikleri elde edilmiştir. Bu durumda numune yüzeyinde meydana gelen çökeltilerin hidroksiapatit olabileceği düşünülmektedir.

A numunesiyle kıyaslandığında daha az miktarda olmasına rağmen B numunesi yüzeyinde de ilk haftadan itibaren belli çökelmelerin olduğu gözlemlenmektedir. Bu çökeltilerin miktarındaki azalmanın nedeni, daha düşük sıcaklıklarda uygulanmış olan hidrotermal işlem olarak kabul edilebilir. Çökeltilerin üzerinde yapılan EDS analizleri de SEM görüntülerini destekleyici nitelik taşımaktadırlar. EDS analizlerinden kalsiyum ve fosfor pikleri elde edilmiştir. Bu durumda numune yüzeyinde meydana gelen çökeltilerin hidroksiapatit olabileceği düşünülmektedir.

C ve D kodlu numunelerde 4 hafta boyunca herhangi bir kayda değer çökelme meydana gelmiştir. EDS analizleri de gözlemi desteklemektedir.

E numunesine, herhangi bir hidrotermal işlem uygulanmamış olmasına rağmen, ilk haftadan itibaren SEM görüntülerinde belli çökelmelerin olduğu gözlemlenmektedir. Hatta ikinci ve üçüncü haftalarda çekilen SEM görüntüleri incelendiğinde, kompozitin kendi yüzeyi belli bölgelerde görünmemekte, bu bölgeler çökelen kalsiyum ve fosforla kaplanmaktadır. Bu çökeltilerin üzerinde yapılan EDS analizleri de SEM görüntülerini destekleyici niteliktedir. EDS analizlerinde çok küçük Ti pikine rastlanması yüzey çökeltilerinin yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. 4. haftalık biyoaktivite testi sonrasında söz konusu E numunesinden elde edilen XRD paterni Şekil 6.13'te verilmektedir. Bu paternde titanyum, anataz ve rutil dışında hidroksiapatit (HA) pikine raslanması, söz konusu numune yüzeyinin biyoaktif olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 6.13: Yapay vücut sıvısı içinde 4 hafta bekletilen, MAO işlemi uygulanmış %30 TiC takviyeli kompozitin XRD analizi.

7. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışma sıcak presleme tekniği ile üretilmiş olan titanyum matrisli TiC takviyeli kompozitler sinterlenmiş ve MAO işlemine tabi tutulmuştur. Çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Sıcak preslenmiş durumda temin edilen kompozitlere uygulanan sinterleme işlemi sonucu mikroyapıdaki porozite miktarı artmakta ve yoğunluk azalmaktadır. Mikroyapıda bulunan TiC miktarının artması da poroziteyi arttırırken aynı zamanda yoğunluğu azaltmaktadır.
- Gerek sıcak preslenmiş ve gerekse sıcak presleme sonrası sinterlenmiş kompozitlerin sertlik değerleri TiC miktarının artışına bağlı olarak artmaktadır. Sinterleme işlemi görmüş kompozitler sıcak preslenmiş kompozitlere nazaran daha yüksek sertlik değerlerine sahiptir.
- MAO işlemi kompozitlerin yüzeyinde yaklaşık 5 μm kalınlığında poroz, anataz ve rutil içeren oksit tabakası oluşturmuştur. Bu oksit tabakası, biyoaktif olup, kompozit aşınma direncine genel olarak katkı sağlamıştır. Yapay vücut sıvısı içinde gerçekleştirilen biyoaktivite testlerinde özellikle MAO işlemi görmüş %30 TiC içeren kompozitin yüzeyinde kayda değer miktarda HA çökelmesi görülmüştür.

KAYNAKLAR

[1] **Garcia, C., Cere, S., and Duran, A.**, 2006. Bioactive coatings deposited on titanium alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 3488-3495.

[2] **Chen, X-B., Li, Y-C., Plessis, J.D., Hodgson, P.D., and Wen, C.**, 2009. Influence of calcium ion deposition on apatite-inducing ability of porous titanium for biomedical applications, *Acta Biomaterialia,* **5**, 1808-1820.

[3] **Oshida Y.,** 2007. *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*, Elsevier Academic Press, Alabama, USA.

[4] **Brunette D., Tengvall P., Textor M., and Thomsen P.,** 2001. *Titanium In Medicine*, Springer, Berlin, Germany.

[5] **Url 1 <**http://www.tsn.org.tr>, alındığı tarih 14.04.2010.

[6] **Url 2 <**http://www2.aku.edu.tr>, alındığı tarih 14.04.2010.

[7] **Ramsden J., Allen D., Stephenson D., Alcock J., Peggs G., Fuller G., and Goch G.,** 2007. The design and manufacture of biomedical surfaces, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, **56**, 687-711.

[8] **Url 3** <http://www.tevak.org>, alındığı tarih 14.04.2010.

[9] **Url 4** <http://dergiler.ankara.edu.tr>, alındığı tarih 15.04.2010.

[10] **Kayalı, E.S., ve Çimenoğlu, H.**, 2009. Hasar Analizi Ders Notları.

[11] **Paital S., and Dahotre N.,** 2009. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors and methodologies, *Materials Science and Engineering R*, **66**, 1-70.

[12] **Ratner B.,** 2004. *Biomaterials Science: An Introduction To Materials In Medicine*, Elsevier Academic Press, Alabama, USA.

[13] **Park J., and Kim Y.,** 2003, *Biomaterials: Principles and Applications*, CRC Press LLC, Florida, USA.

[14] **Url 5** <http://timak.balikesir.edu.tr>, alındığı tarih 15.04.2010.

[15] **Ayhan, H.,** 2002. Biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik*, **Temmuz**, 2-11.

[16] **Wei D., and Zhou Y.,** 2009. Preparation, biomimetic apatite induction and osteoblast proliferation test of TiO2-based coatings containing P with a graded structure, *Ceramics International*, **35**, 2343-2350.

[17] **Url 7** <http://www.azom.com>, alındığı tarih 14.04.2010.

[18] **Url 8** <http://www.obitet.gazi.edu.tr>, alındığı tarih 12.02.2010.

[19] **Leyens C., and Peters M.,** 2003. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, Weinhem, Germany.

[20] **Song W., Jun Y., Han Y., and Hong S.,** 2004. Biomimetic apatite coatings on micro-arc oxidized titania, *Biomaterials*, **25**, 3341-3349.

[21] **Url 9** <http://www.teknolojikarastirmalar.com>, alındığı tarih 15.04.2010.

[22] **Url 10** <http://iats09.karabuk.edu.tr>, alındığı tarih 14.04.2010.

[23] **Ersoy, H.Y.**,2001. Kompozit Malzeme, iç. *Kompozit Malzemeler*, Savaş Ciltevi, 11-13, Edi. Özkal, S., Literatür Kitabevi, İstanbul, Türkiye.

[24] **Kınayyiğit, F.**, 2007. Cam Elyaf Takviyeli Plastik Kompozitler Ders Notları.

[25] **Şahin, Y.,** 2000. *Kompozit malzemelere giriş*, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye.

[26] **Mazumdar, S.,** 2001. *Composites manufacturing: materials, product and process engineering*, CRS press: Boca Raton, Florida.

[27] **Büyükuncu, G.,** 2000. B4C/SiC Kompozitlerinin Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

[28] **Url 11** <http://www.rocw.raifoundation.org>, alındığı tarih 08.09.2010.

[29] **Huda, M.D., and Hashmi, M.S.J.,** 1995. Application of aluminium MMCs; *Key Engineering Materials*, **104-107**, 37-64.

[30] **Subaşı, E.,** 2005. MA Yöntemiyle W esaslı toz malzemelerin sentezlenmesi ve sinterleme davranışları, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

[31] **Akbulut H.,** 2000. Alümina Fiber Takviyeli Al-Si Metal Matriksli Kompozitlerin Üretimi ve Mikroyapı-Özellik İlişkilerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

[32] **Ibrahim, I.A., Mohamed, F.A. and Lavernia, E.J.,** 1991. Particulate reinforced MMCs-a review, *Journal. of Materials. Science.*, **26**,1137-1156.

[33] **Ahlatçı, H.,** 2003. Aluminyum-Silisyum Karbür Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine ve Aşınma Davranışına Takviye Boyutunun ve Matriks Bileşiminin Etkisi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[34] **Askeland, D.R.,** 2006. The Science and Engineering of Materials, Thomson Canada Limited, USA.

[35] **Newkirk, J.W. and Kosher, R.A.,** 2004. Designing with powder metallurgy alloys, in *Handbook of Mechanical Alloy Design*, Eds. Totten, G.E., Xie, L. and Funatani, K, M. Dekker, Newyork.

[36] **Lui, Z.G., Guo, J.T., Ye, L.L., Li, G.G., and Hu, Z.Q.,** 1994. Formation of mechanism of TiC by mechanical alloying, *Journal of Applied Physics*, **97**, 11-19.

[37] **Upadhyaya, G.S.,** 2000. *Sintered Metallic and Ceramic Materials: Preparation, Properties, and Applications***,** Wiley, New York.

[38] **ASM Metals Handbook**, 8. Edition, Volume 7. Atlas of Microstructures of Industrial Alloy, Microstructure of Titanium and Titanium Alloys, 321.

[39] **Duran, C.**, 2007. Malzeme Üretim Süreçleri II. Ders Notları.

[40] **Chen, I.W. and Wang, X.H.,** 2000. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, *Nature,* **404**, 168-171.

[41] **Petrova, A.M.**, 2002. Volume 41 Structural wear-resistant sintered materials based on titanium, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **7-8**, 391-394.

[42] **Kang, S.J.L.,** 2005. *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*, Elsevier, Oxford, Great Britain.

[43] **Kurt, A.O.,** 2000. Toz Metalurjisi ders notları, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.

[44] **Wang, M-m., Lu, W-j., Qin, J., Ma, F., Lu, J., and Zhang, D.**, 2006. Effect of volume fraction of reinforcement on room temperature tensile property of in situ (TiB + TiC)/Ti matrix composites, *Materials and Design*, **27**, 494-498.

[45] **Radhakrishna Bhat, B.V., Subramanyam, J., and Bhanu Prasad, V.V.**, 2002. Preparation of Ti-TiB-TiC & Ti-TiB composites by in-situ reaction hot pressing, *Materials Science and Engineering*, **A325**, 126-130.

[46] **Wang, M-m., Lu, W-j., Qin, J-n., Zhang, D., Ji, B., and Zhu, F.**, 2005. Superplastic behavior of in situ synthesized (TiB + TiC)/Ti matrix composite, *Scripta Materialia*, **53**, 265-270.

[47] **Threrujirapapong, T., Kondoh, K., Imai, H., Umeda, J., and Fugetsu, B.**, 2009. Volume 38 Titanium matrix composite reinforced with in-situ formed TiC using carbon black nano particles via a wet process, *Transaction of JWRI*, **1**, 13-17.

[48] **Url 12** <http://www.tytlabs.co>, alındığı tarih 14.04.2010.

[49] **Wang, R-n., XI, Z-p., ZHAO, Y-q., and QI, Y-l.**, 2007. Hot deformation and processing maps of titanium matrix composite, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **17**, 541-545.

[50] **Threrujirapapong, T., Kondoh, K., Imai, H., and Umeda, J.**, 2008. Volume 37 Friction and wear behavior of titanium matrix composite reinforced with carbon nanotubes under dry conditions, *Transaction of JWRI*, **2**, 51-56.

[51] **Url 13** <http://www.bam.de>, alındığı tarih 01.11.2010.

[52] **Li, J., Wan, L., and Feng, J.**, 2004. Study on the preparation of titania films for photocatalytic application by micro-arc oxidation, *Solar Energy Materials & Solar Cells,* **90**, 2449-2455.

[53] **Lin, X., Zhu, M., Zheng, J., Luo, J., and Mo, J.**, 2010. Fretting wear of micro-arc oxidation coating prepared on Ti6Al4V alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20**, 537-546.

[54] **Byon, E., Jeong, Y., Takeuchi, A., Kamitakahara, M., and Ohtsuki, C.**, 2007. Apatite-forming ability of micro-arc plasma oxidized layer of titanium in simulated body fluids, *Surface and Coatings Technology,* **201**, 5651-5654.

[55] **Günyüz, M.,** 2007. Titanyum ve alaşımlarının mikro ark oksidasyon işlemi ile kaplanması, *Yüksek Lisans Tezi* , İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[56] **PATEL, J.L., and Saka, N.**, Microplasmic Aluminum Coating, *Advanced Engineering Materials,* **8**, 511-533.

[57] **YANG, B., Uchida, M., Kim, H-M., Zhang, X., and Kokubo, T.**, 2004. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment, *Biomaterials*, **25**, 1003-1010.

[58] **Sun J., Han Y., and Huang X.,** 2007. Hydroxyapatite coatings prepared by micro-arc oxidation in Ca and P containing electrolyte, *Surface & Coatings Technology*, **201**, 5655–5658.

[59] **TANG, G-X., Zhang, R-J., Yan, Y-N., and Zhu, Z-X.**, 2004. Preparation of porous anatase titania film, *Materials Letters*, **58**, 1857-1860.

[60] **HAN, Y., Hong, S-H., Xu, K.**, 2003. Structure and *in vitro* bioactivity of titania based films by micro arc oxidation, *Surface and Coatings Technology*, **168**, 249-258.

[61] **Li, L., Kong, Y., Kim, H., Kim, Y., Kim, H., Heo, S., and Koak, J.**, 2004. Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation, *Biomaterials*, **25**, 2867-2875.

[62] **Karaduman, B.,** 2009. Titanyum matrisli titanyum karbür takviyeli kompozit üretimi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi* , İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[63] **Gönüllü, Y.,** 2009. Ortopedik implant malzemesi olarak kullanılan östenitik paslanmaz çeliğin sol-jel tekniği ile yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi* , İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

EKLER

EK A.1 : Sıcak preslenmiş durumda temin edilen numunelerin XRD paternleri.

EK A.2 : Sinterleme sonrasında numunelerin XRD paternleri.

EK A.3 : MAO sonrasında numunelerin XRD analizi.

EK B.1 : Sıcak preslenmiş durumda temin edilen numunelerin optik mikroskop görüntüleri.

EK B.2 : Sıcak preslenmiş durumda temin edilen numunelerin SEM görüntüleri.

EK B.3 : Sinterleme sonrası numunelerin optik mikroskop görüntüleri.

EK B.4 : Sinterleme sonrası numunelerin SEM görüntüleri.

EK B.5 : MAO işlemi sonrası numunelerin 3 farklı büyütmedeki SEM görüntüleri.

EK C.1 : MAO işlemi sonrası numunelerin makro boyuttaki görüntüleri.

EK D.1 : Yoğunluk ölçüm değerleri.

EK D.2 : Sertlik ölçüm değerleri.

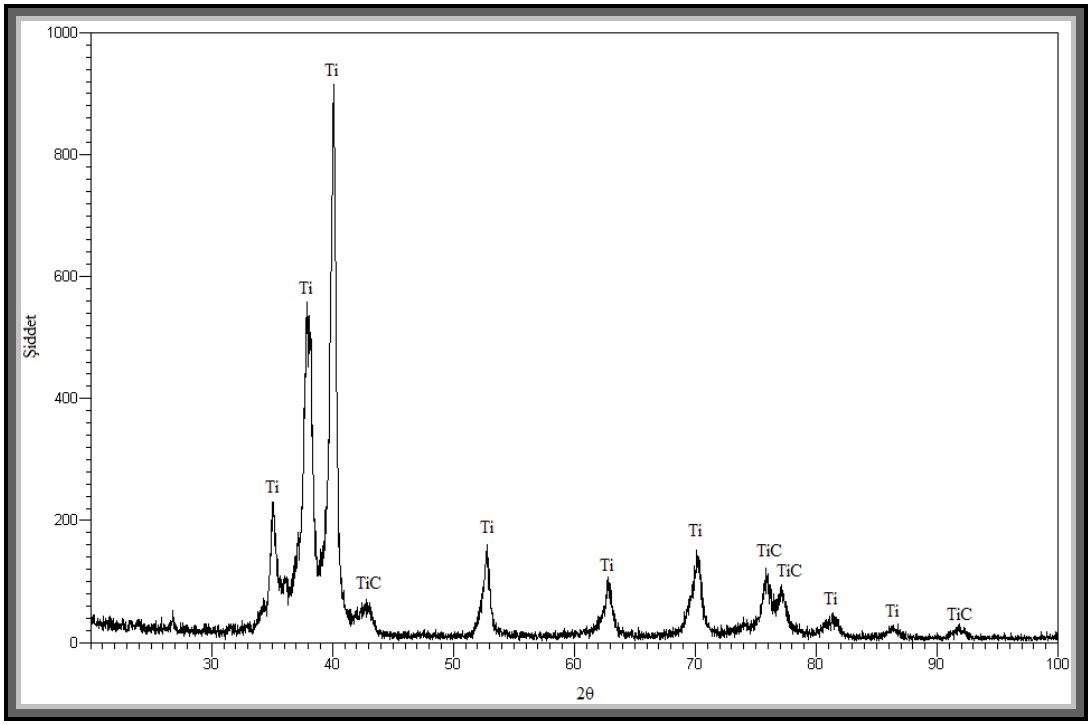
EK E.1 : Aşınma izlerinin iki boyutlu profilleri.

EK F.1 : Aşınma testinden sonra kompozit yüzeylerinde oluşan izlerin optik mikroskop görüntüleri.

EK G.1 : Biyoaktivite testine tabi tutulan kompozitlerin SEM görüntüleri.

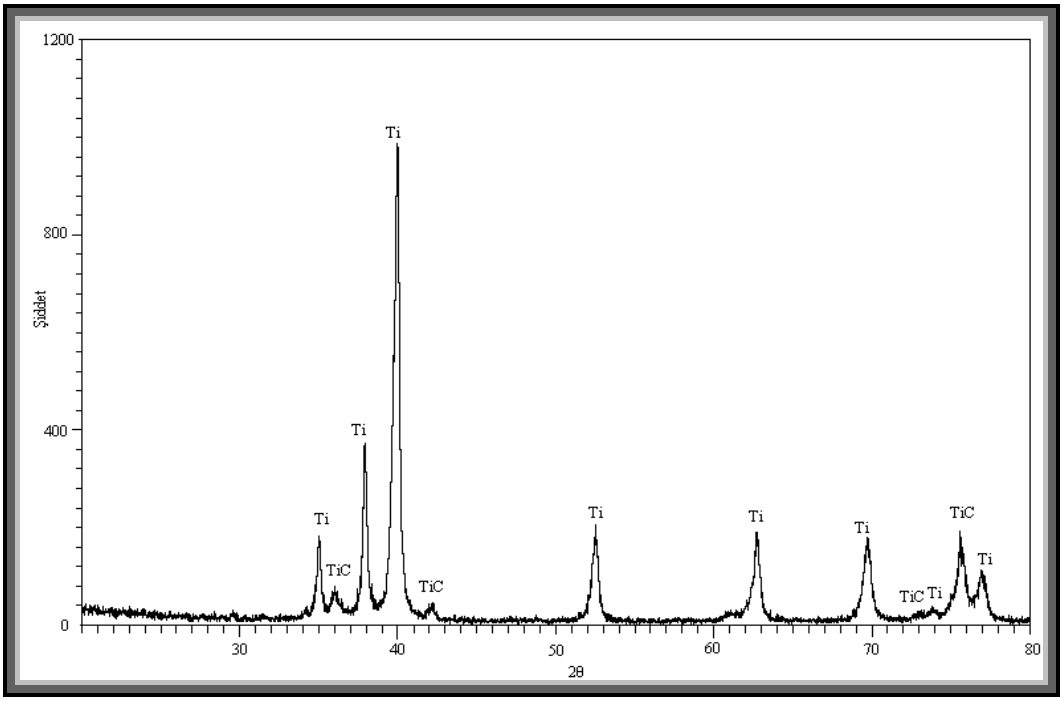
EK H.1 : Biyoaktivite testine tabi tutulan kompozitlerin EDS analizleri.

EK A.1

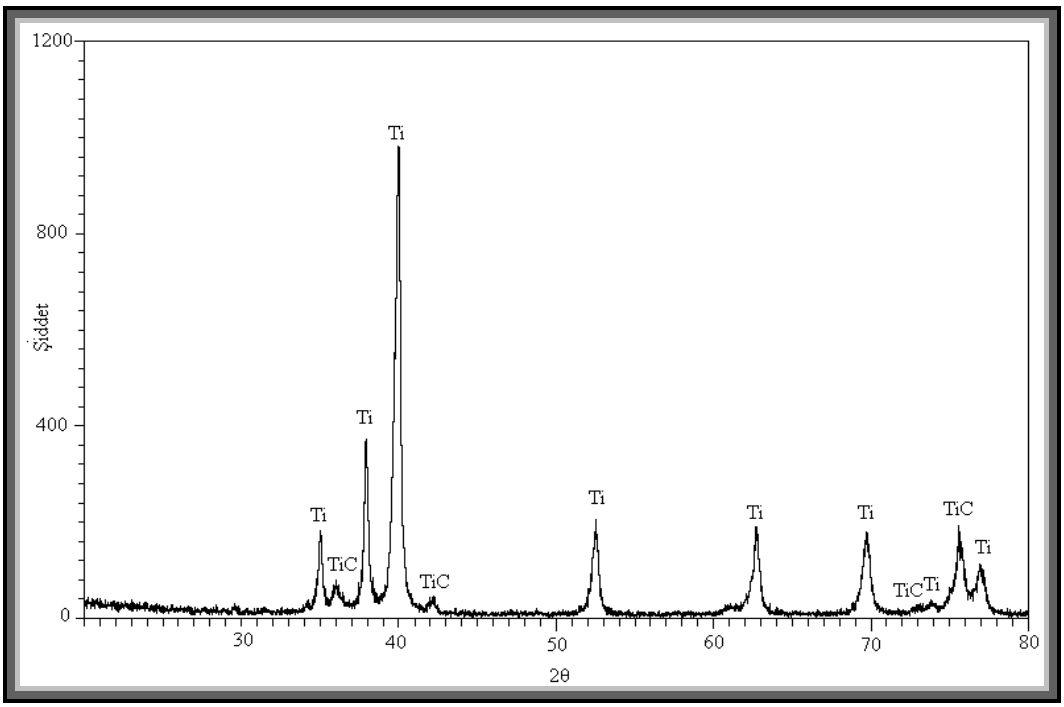


Şekil A.1: Sıcak preslenmiş durumda temin edilen %5 TiC içeren numunenin XRD paterni.

EK A.2



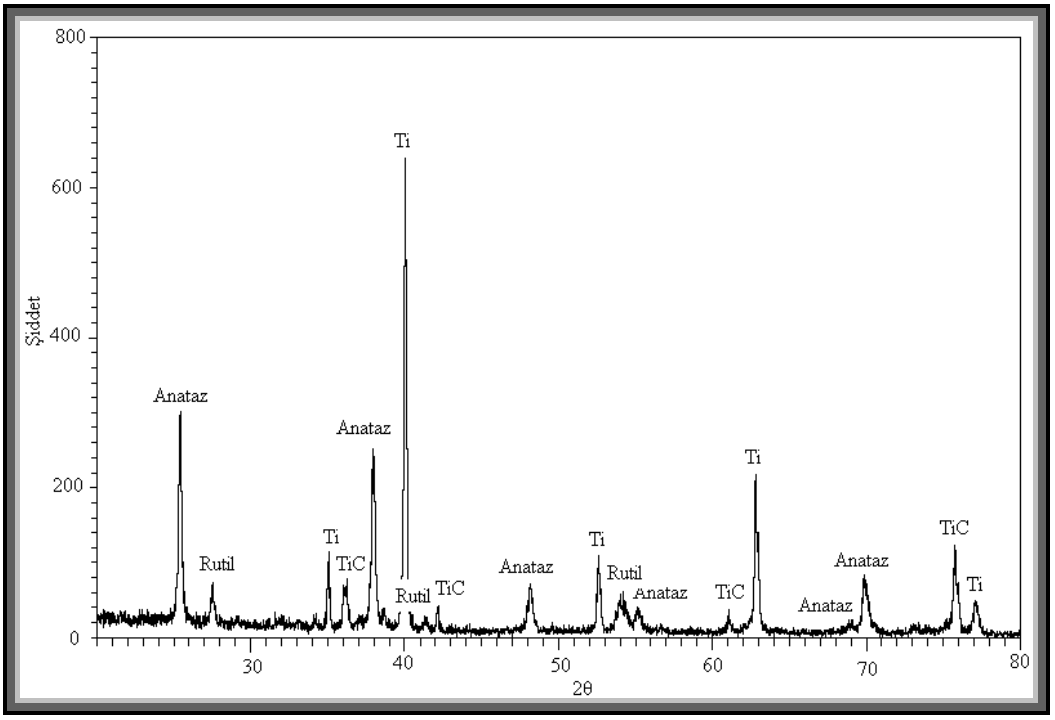
(a)



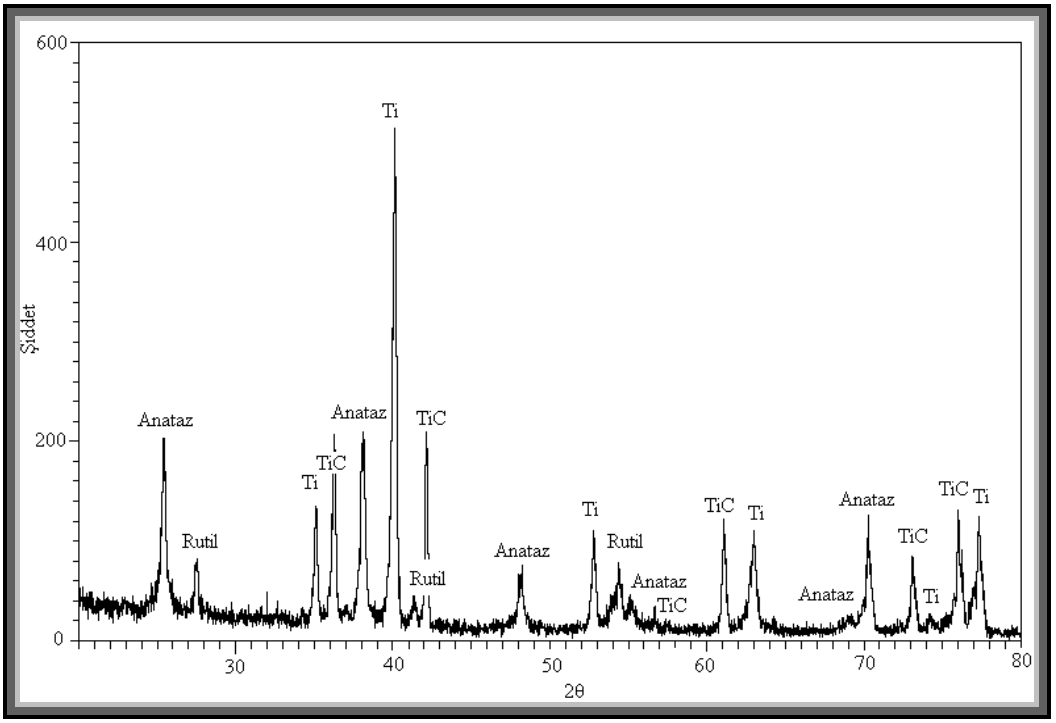
(b)

Şekil A.2: Sinterleme sonrasında (a) %5 TiC ve (b) %10 TiC içeren numunelerin XRD paterni.

EK A.3



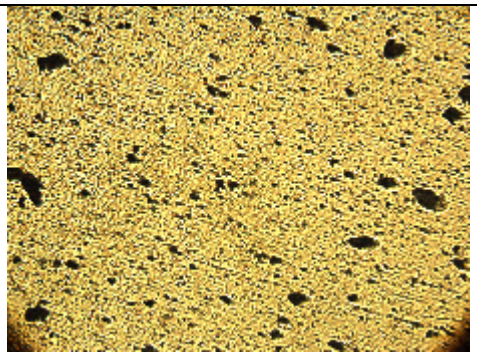
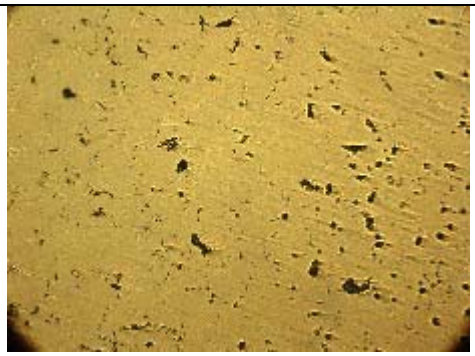
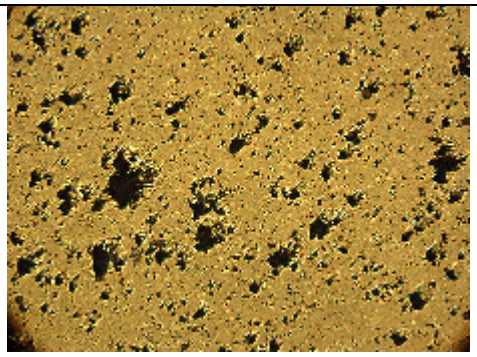
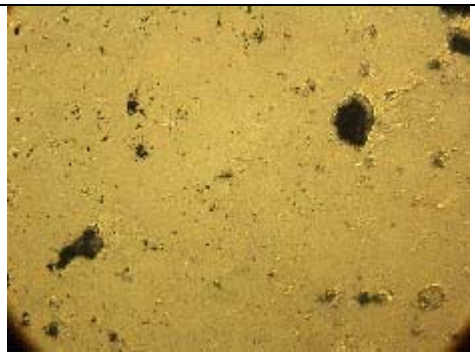
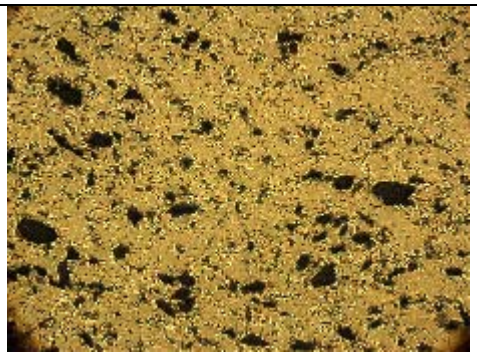
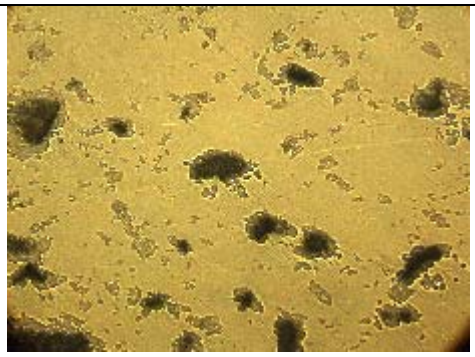
(a)



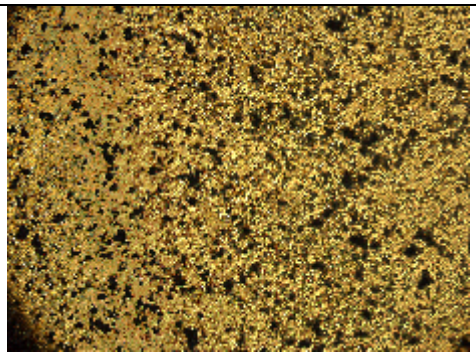
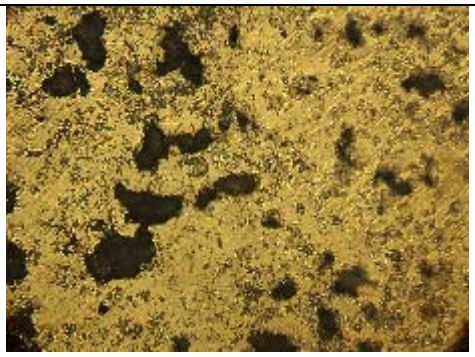
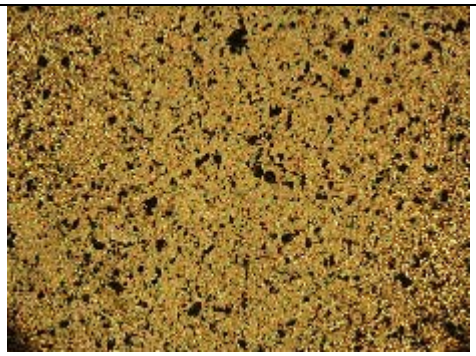
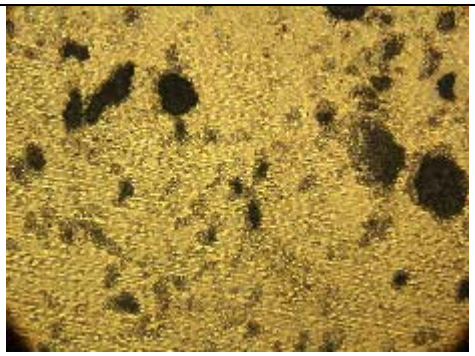
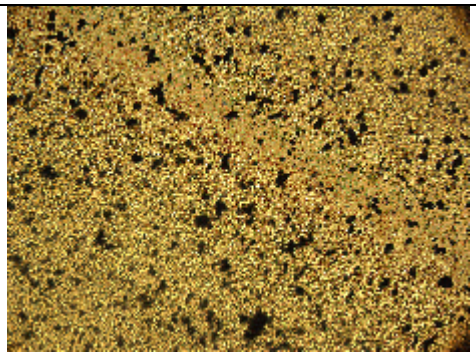
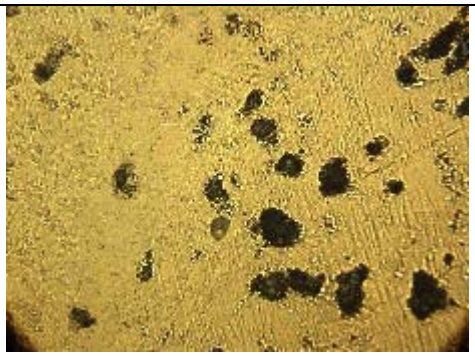
(b)

Şekil A.3: MAO sonrasında (a) %5 ve (b) %30 TiC içeren numunenin XRD analizi.

EK B.1

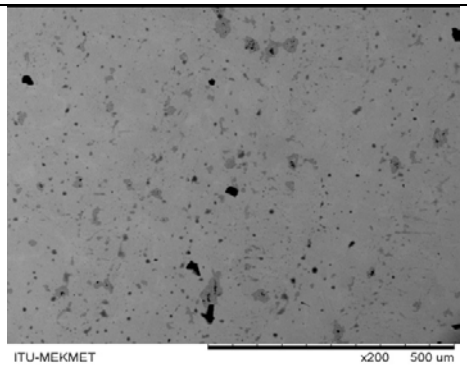
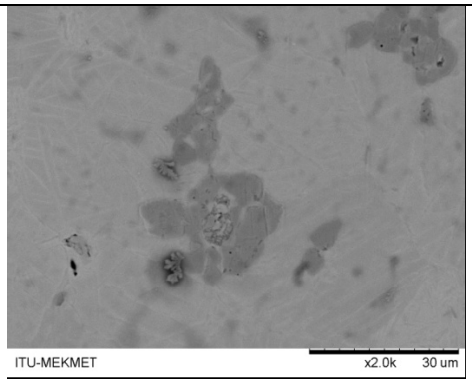
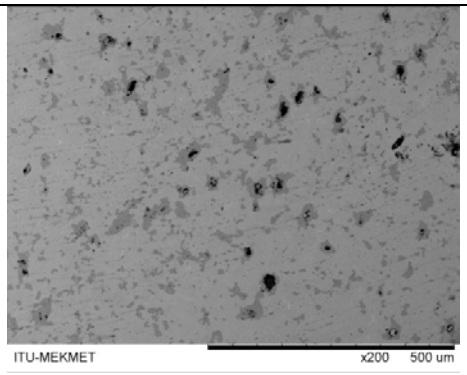
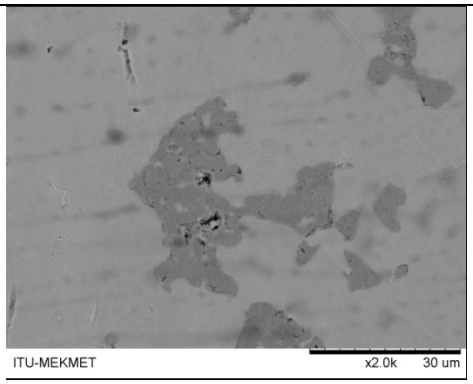
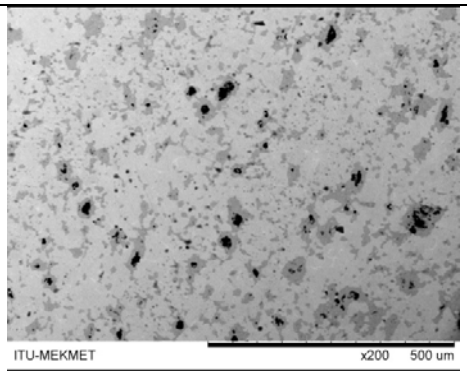
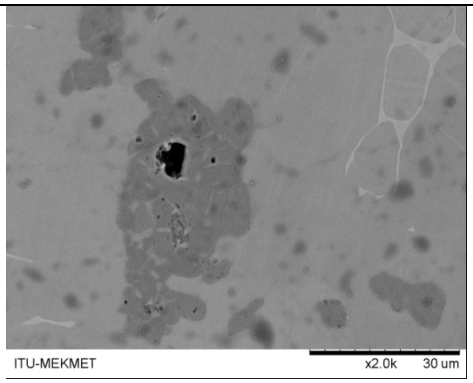
% TiC	X100	X500
5		
10		
15		

Şekil B.1: Sıcak preslenmiş durumda temin edilen numunelerin optik mikroskop görüntüleri.

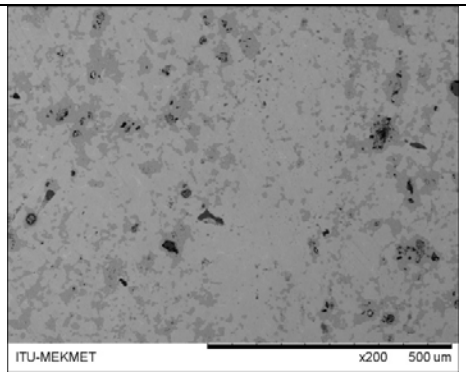
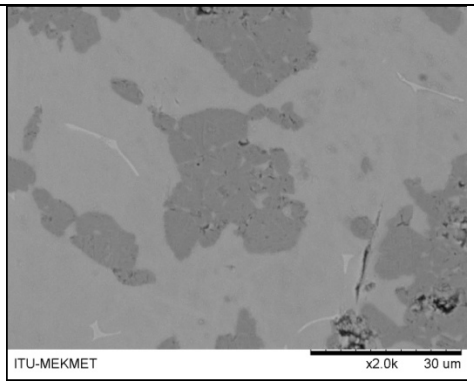
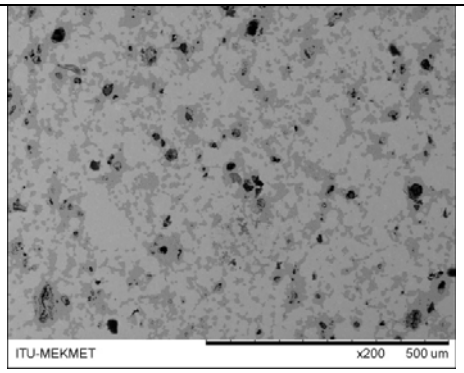
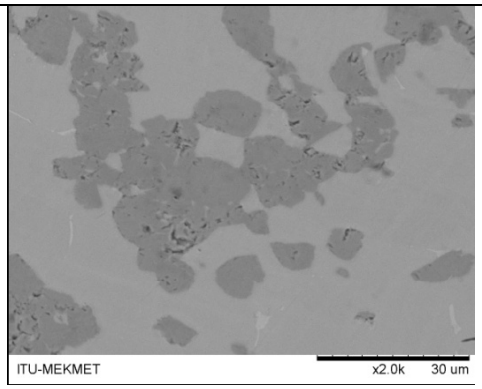
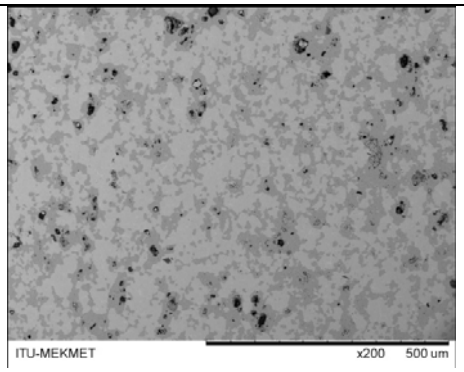
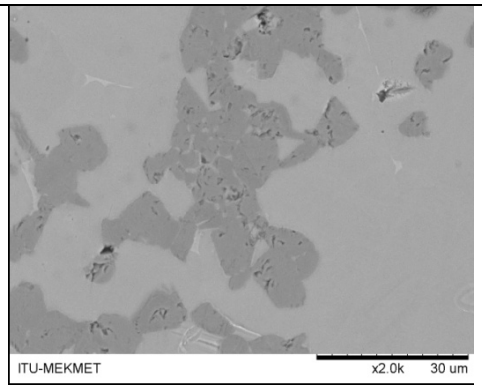
% TiC	X100	X500
20		
25		
30		

Şekil B.1 (Devam): Sıcak preslenmiş durumda temin edilen numunelerin optik mikroskop görüntüleri.

EK B.2

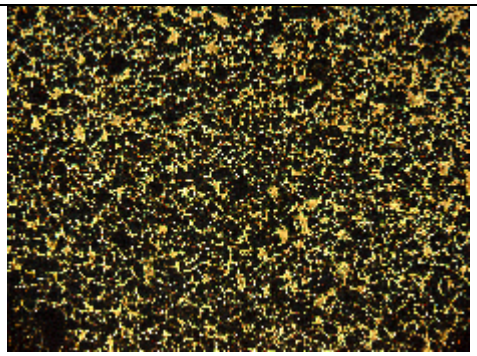
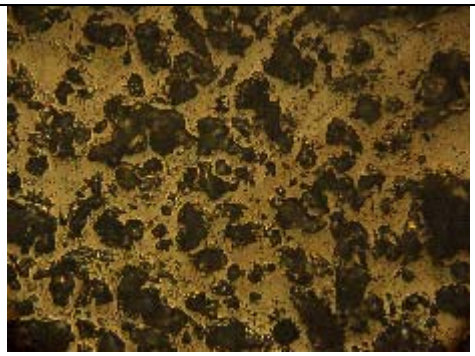
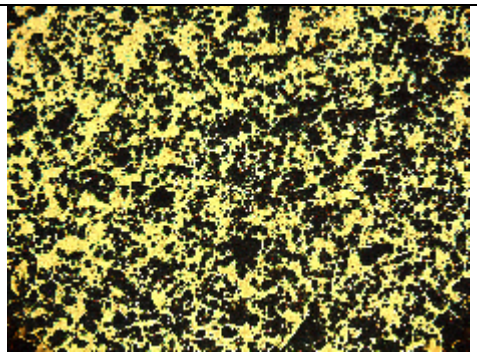
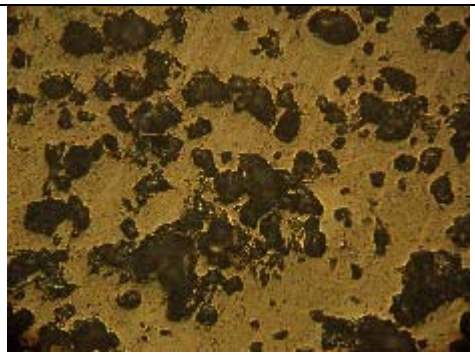
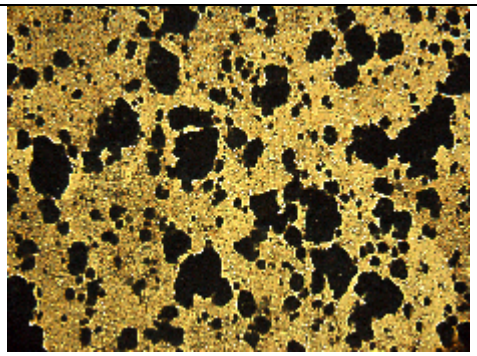
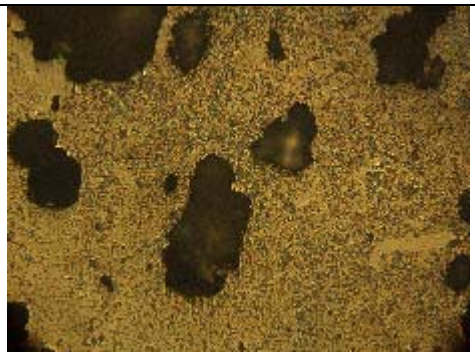
% TiC	X200	X2000
5		
10		
15		

Şekil B.2: Sıcak preslenmiş durumda temin edilen numunelerin SEM görüntüleri.

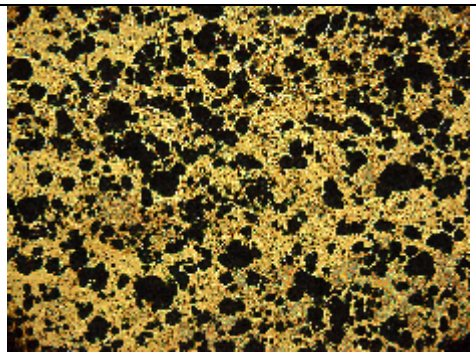
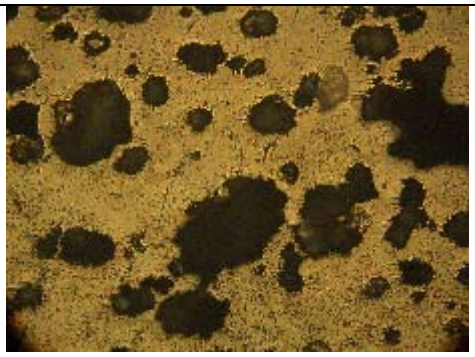
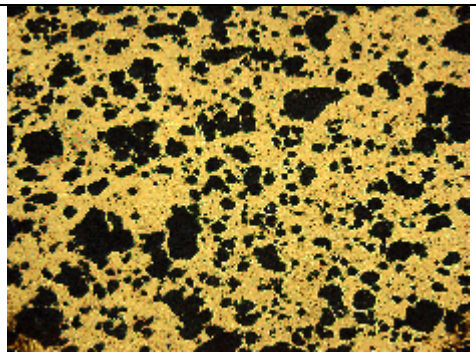
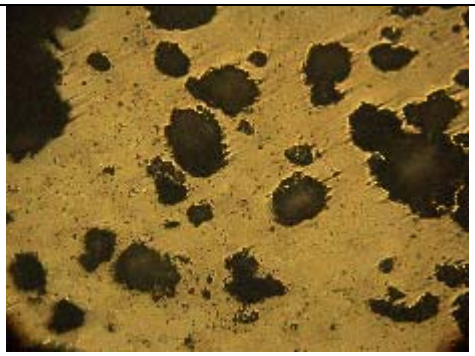
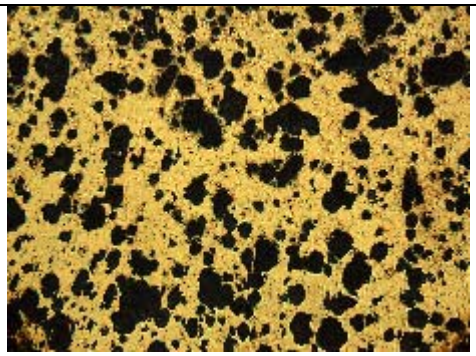
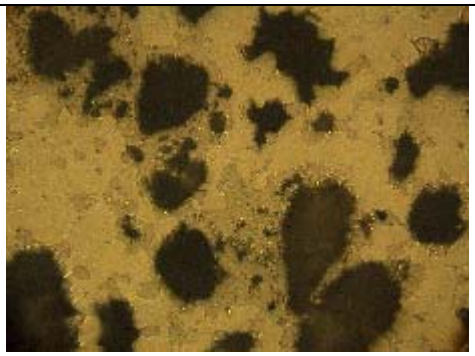
% TiC	X200	X2000
20		
25		
30		

Şekil B.2 (Devam): Sıcak preslenmiş durumda temin edilen numunelerin SEM görüntüleri.

EK B.3

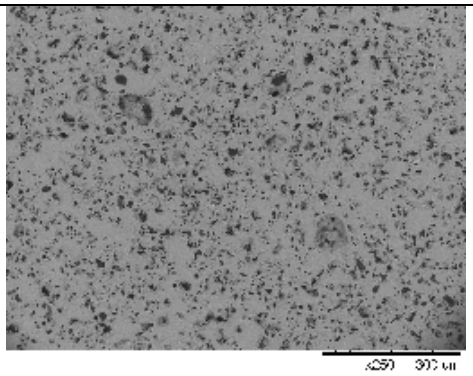
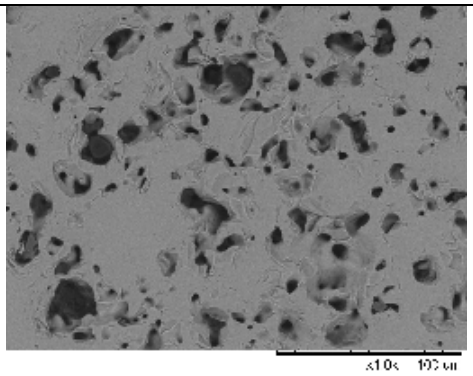
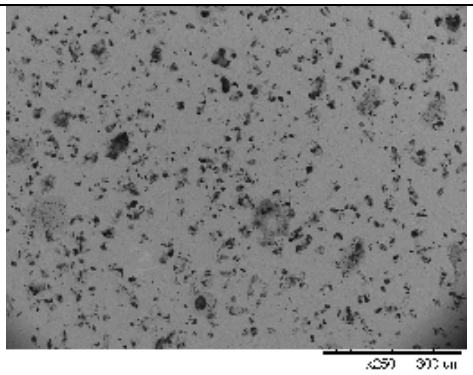
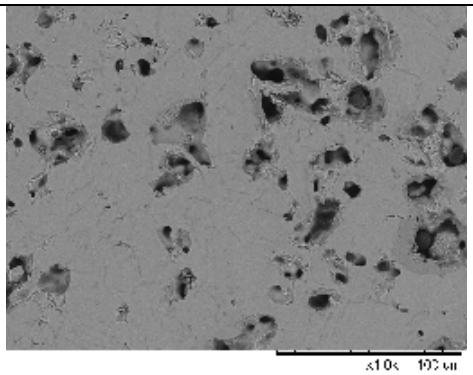
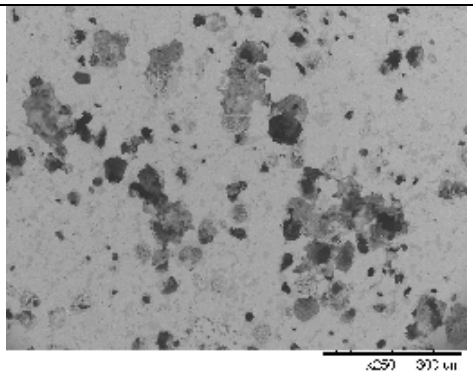
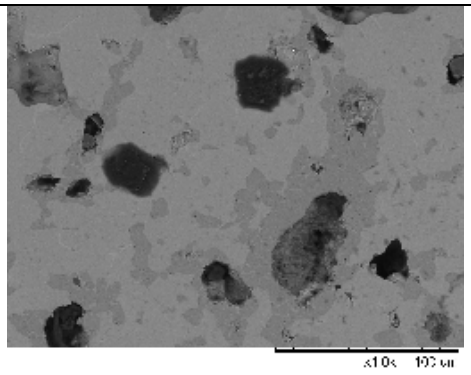
% TiC	X100	X500
5		
10		
15		

Şekil B.3: Sinterleme sonrası numunelerin optik mikroskop görüntüleri.

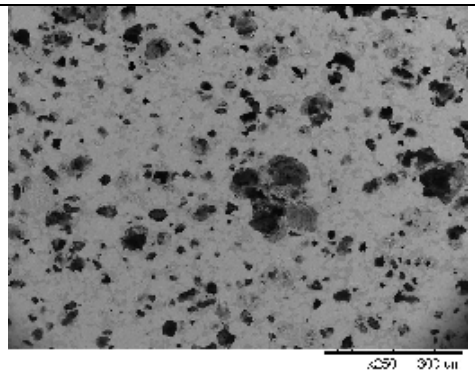
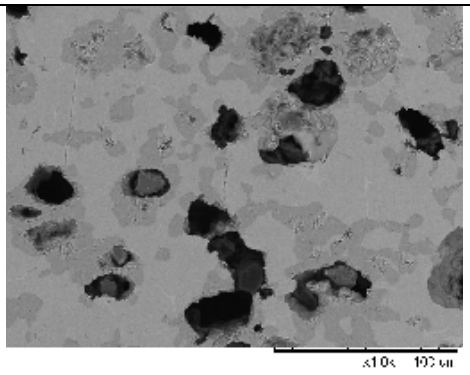
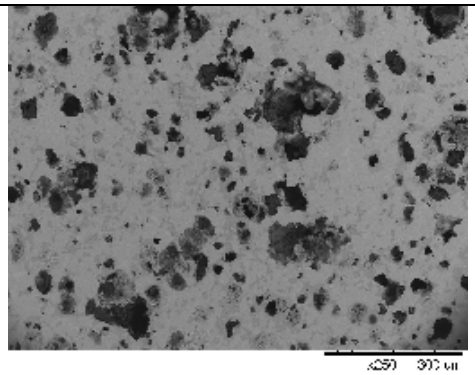
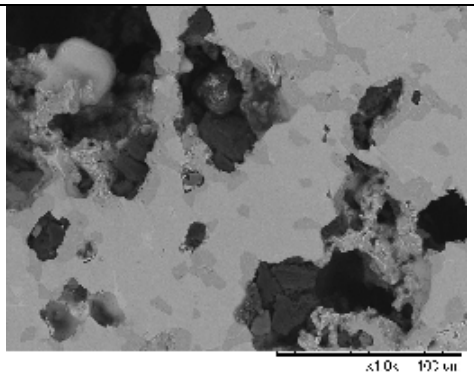
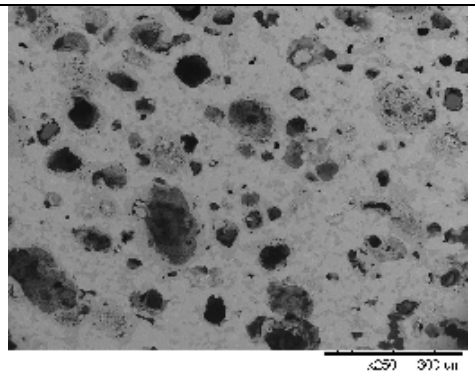
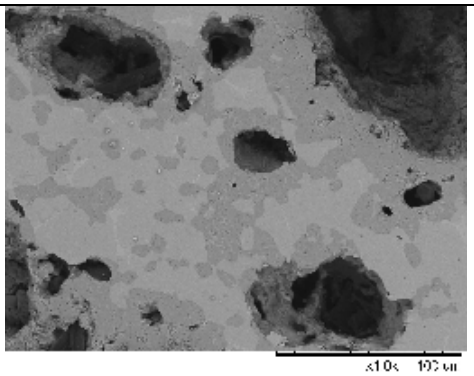
% TiC	X100	X500
20		
25		
30		

Şekil B.3 (Devam): Sinterleme sonrası numunelerin optik mikroskop görüntüleri.

EK B.4

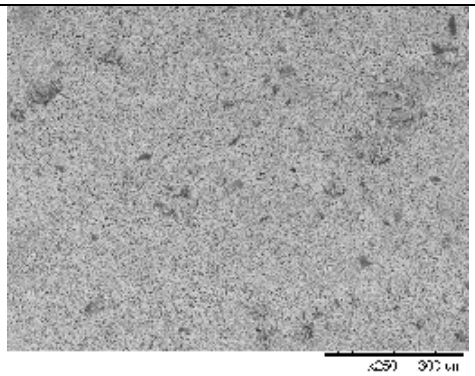
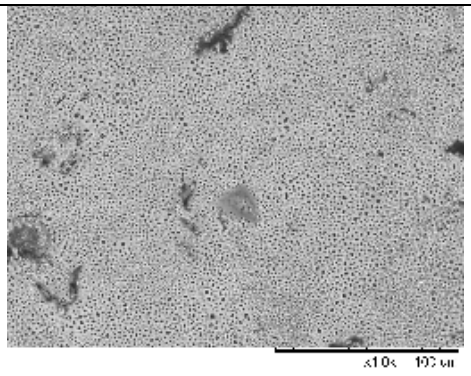
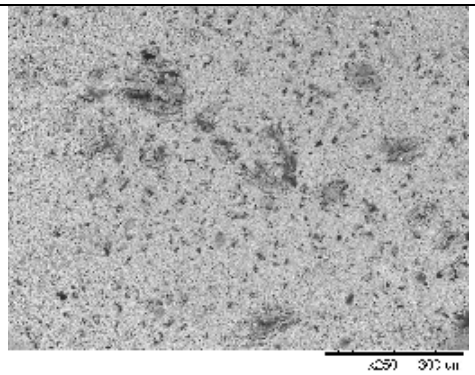
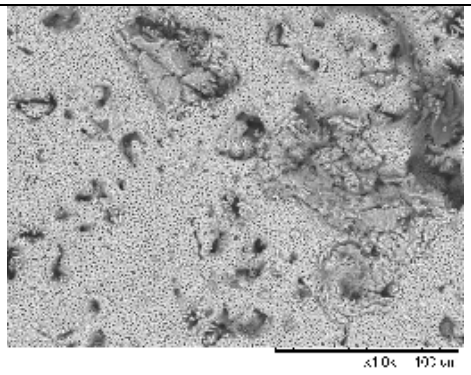
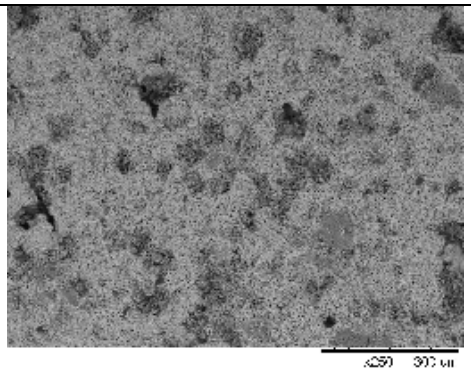
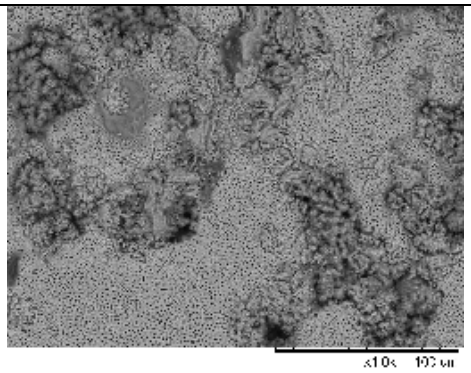
% TiC	X250	X1000
5		
10		
15		

Şekil B.4: Sinterleme sonrası numunelerin SEM görüntüleri.

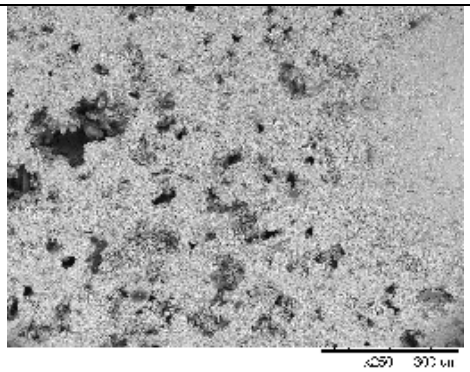
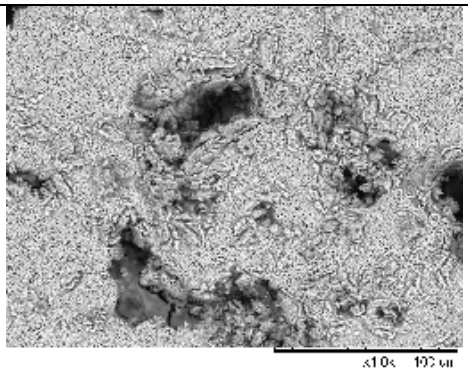
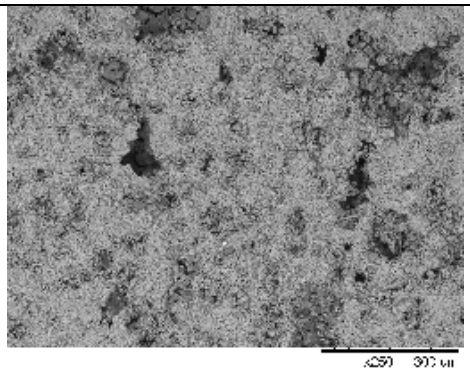
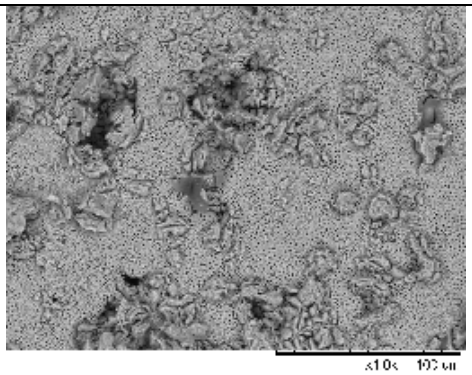
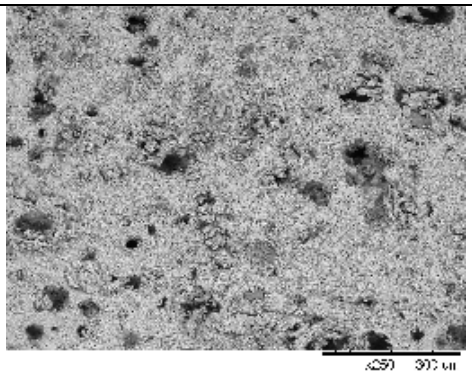
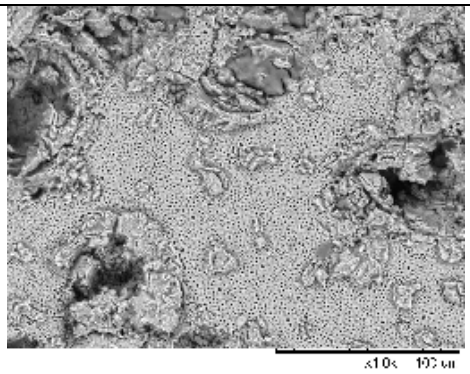
% TiC	X250	X1000
20		
25		
30		

Şekil B.4 (Devam): Sinterleme sonrası numunelerin SEM görüntüleri.

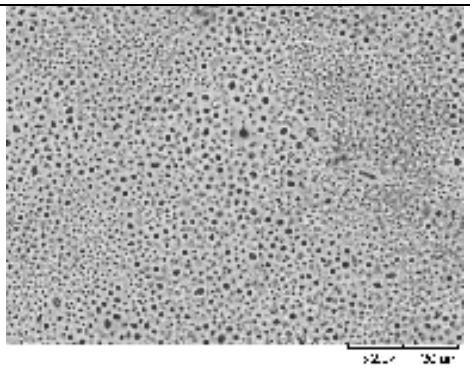
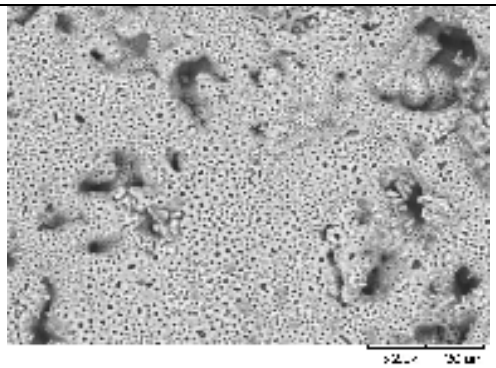
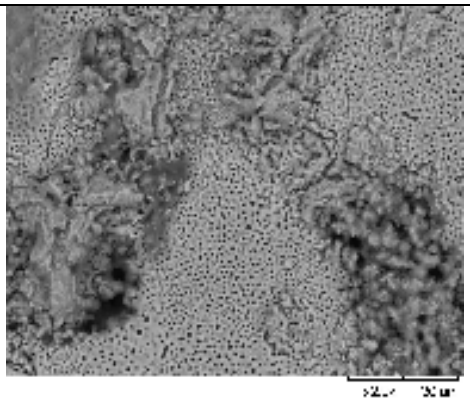
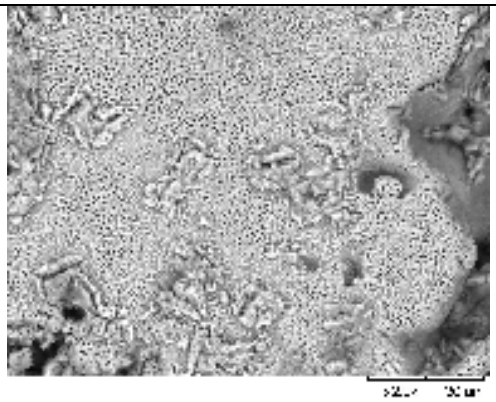
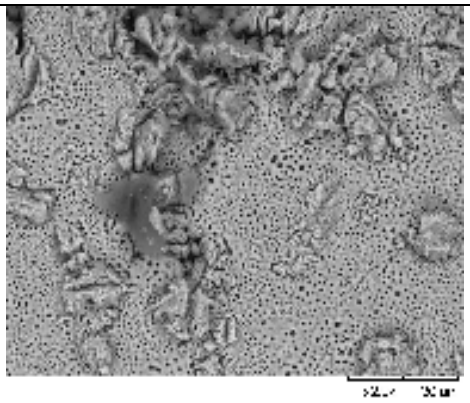
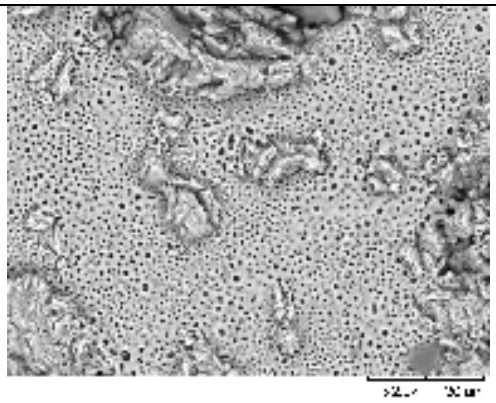
EK B.5

% TiC	X250	X1000
5		
10		
15		

Şekil B.5: MAO işlemi sonrası numunelerin farklı iki büyütmedeki SEM görüntüleri.

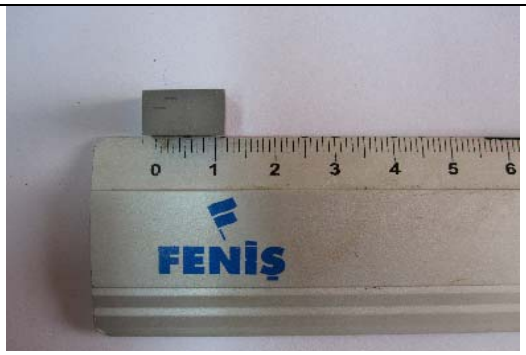
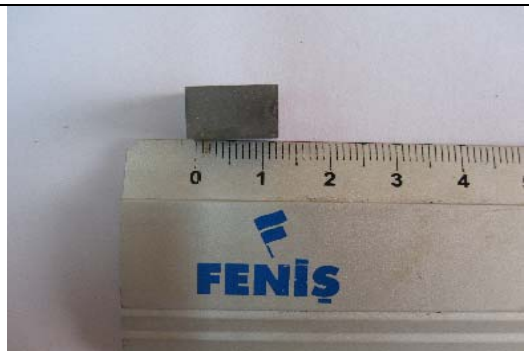
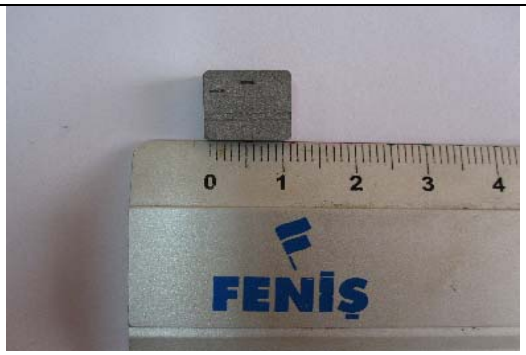
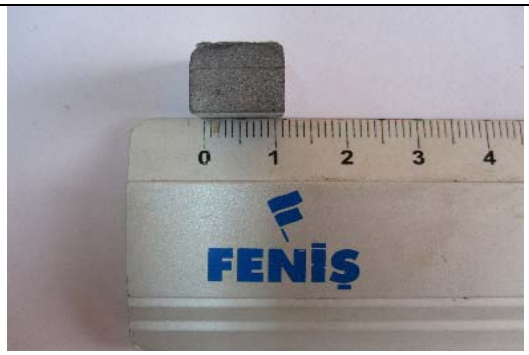
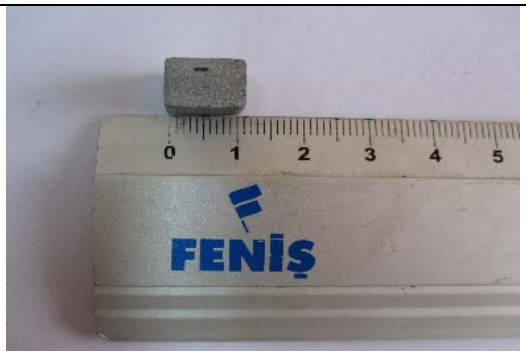
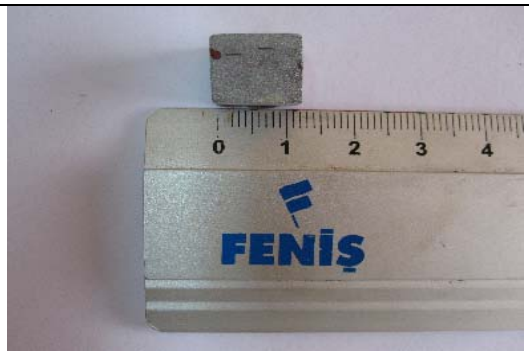
% TiC	X250	X1000
20		
25		
30		

Şekil B.5 (Devam): MAO işlemi sonrası numunelerin farklı iki büyütmedeki SEM görüntüleri.

% TiC	5	10
x2000		
% TiC	15	20
x2000		
% TiC	25	30
x2000		

Şekil B.5 (Devam): MAO işlemi sonrası numunelerin farklı büyütmedeki SEM görüntüleri.

EK C.1

%5 TiC	%10 TiC
	
%15 TiC	%20 TiC
	
%25 TiC	%30 TiC
	

Şekil C.1: MAO işlemi sonrası numunelerin makro boyuttaki görüntüleri.

EK D.1

Çizelge D.1: Yoğunluk ölçüm değerleri.

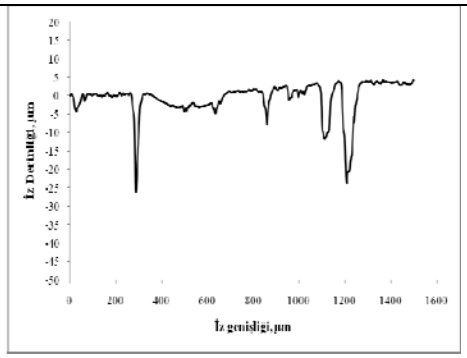
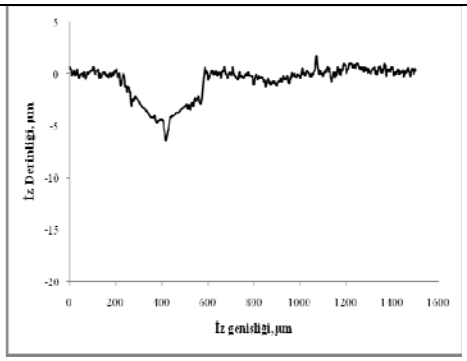
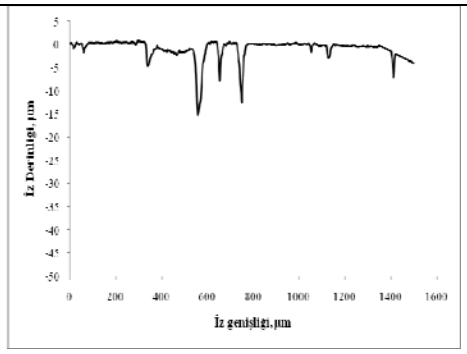
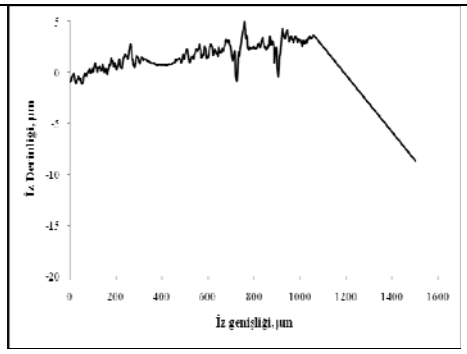
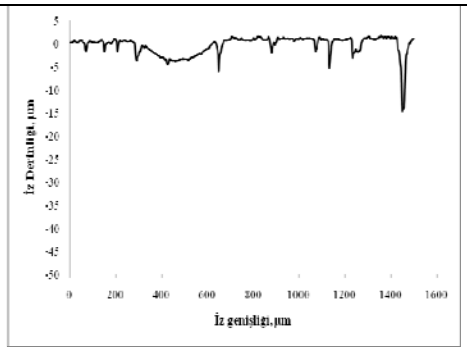
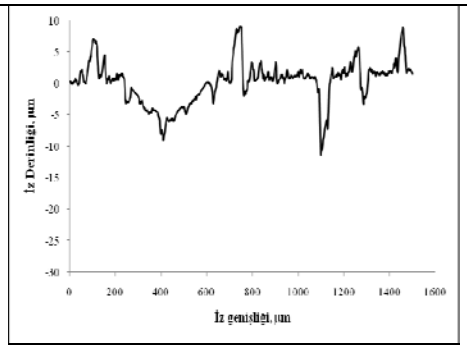
	% TiC	Yoğunluk (gr/cm^3)	Teorik Yoğunluk (gr/cm^3)	Göreceli Yoğunluk (%)	Porozite (%)
Sinterleme İşlemi Öncesi	5	4,3431	4,4895	96,739	3,261
	10	4,3216	4,4690	96,702	3,298
	15	4,2360	4,4484	95,225	4,775
	20	4,2273	4,4279	95,470	4,530
	25	4,2256	4,4074	95,875	4,125
	30	4,2048	4,3869	95,849	4,151
Sinterleme İşlemi Sonrası	5	4,0962	4,4895	91,240	8,760
	10	3,9571	4,4690	88,546	11,454
	15	3,5353	4,4484	79,474	20,526
	20	3,3441	4,4279	75,523	24,477
	25	3,4262	4,4074	77,737	22,263
	30	3,3528	4,3869	76,428	23,572

EK D.2

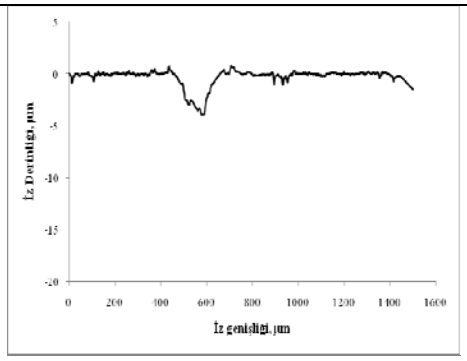
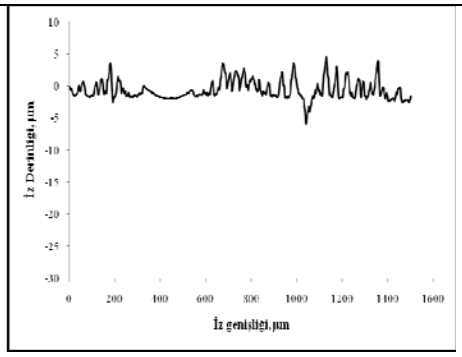
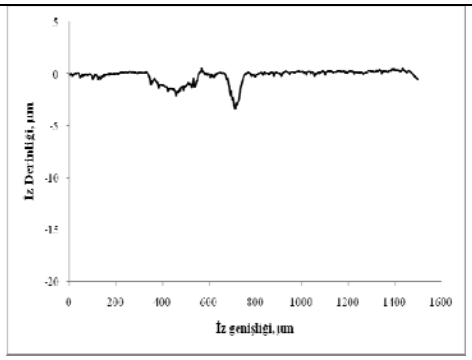
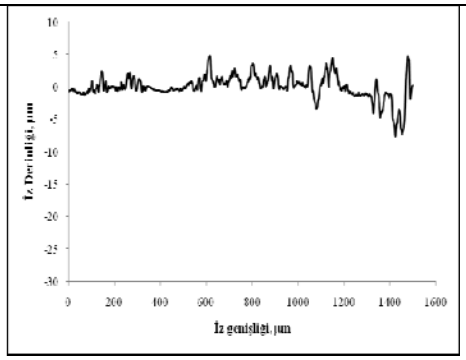
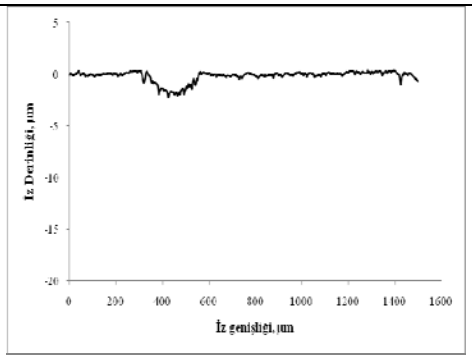
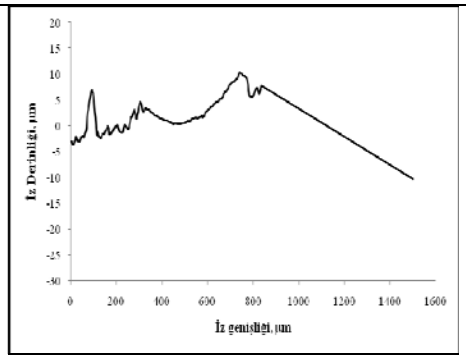
Çizelge D.2: Sertlik Ölçüm Sonuçları.

% TiC	Sinterleme Öncesi ($H_{v0.2}$)	Sinterleme Sonrası (H_{v2})	Mikro Ark Oksidayonu Sonrası ($H_{v0,01}$)
5	258,6	551,2	258,6
10	417,2	724,8	417,2
15	468	765,8	468
20	650	930,8	650
25	667,6	1022,2	667,6
30	556	1097,8	556

EK E.1

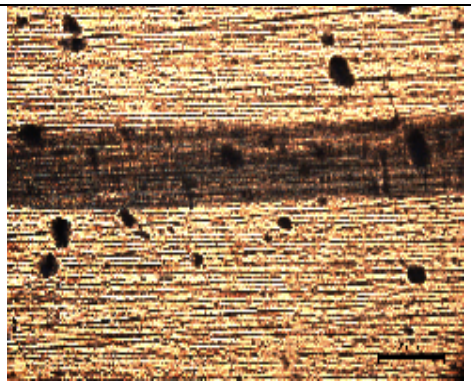
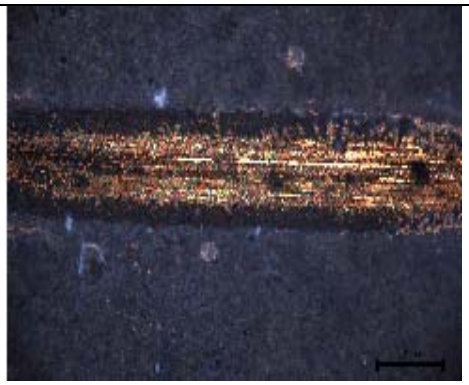
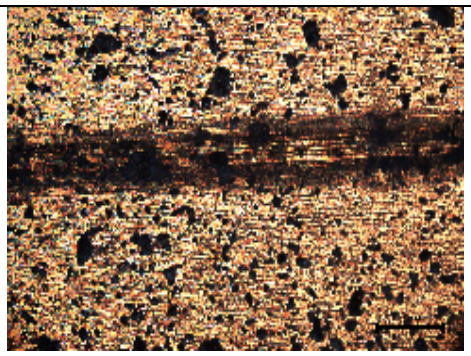
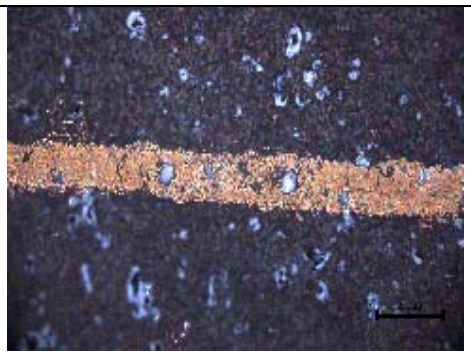
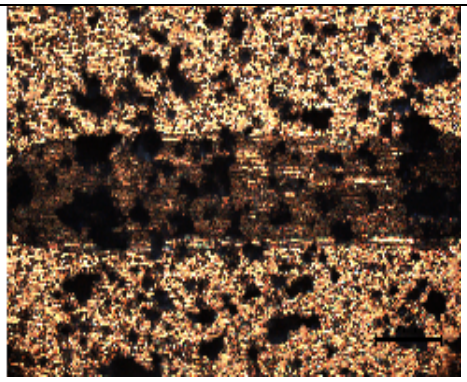
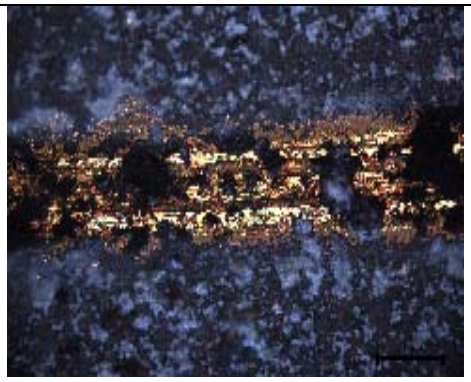
% TiC	Sinterlenmiş	MAO
5		
10		
15		

Şekil E.1: Aşınma izlerinin iki boyutlu profilleri.

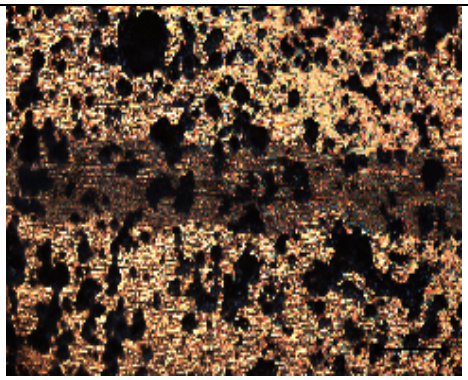
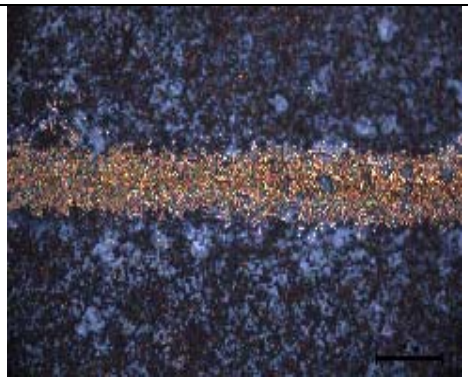
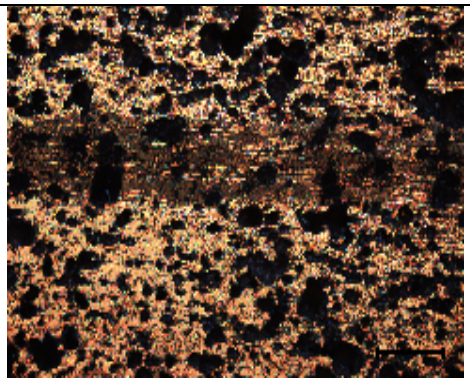
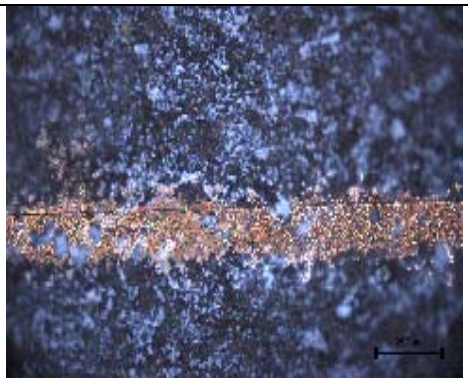
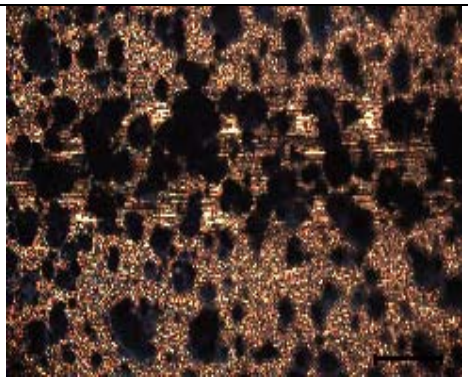
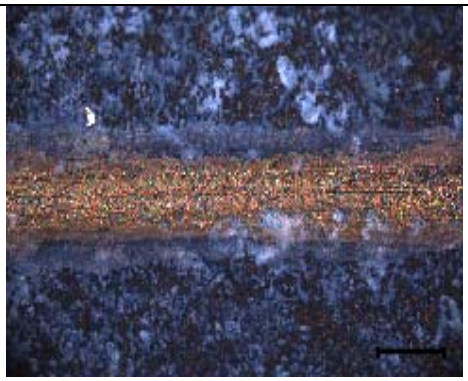
% TiC	Sinterlenmiş	MAO
20		
25		
30		

Şekil E.1 (Devam): Aşınma izlerinin iki boyutlu profilleri.

EK F.1

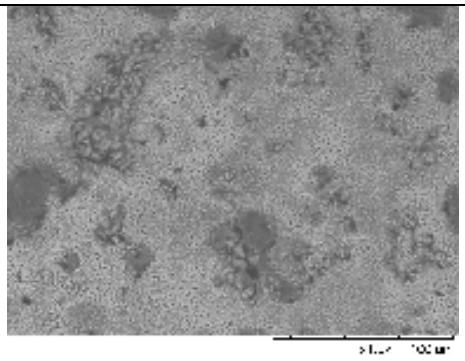
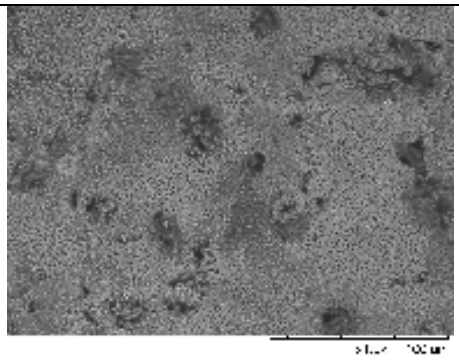
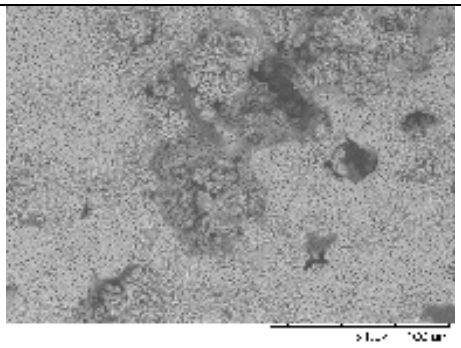
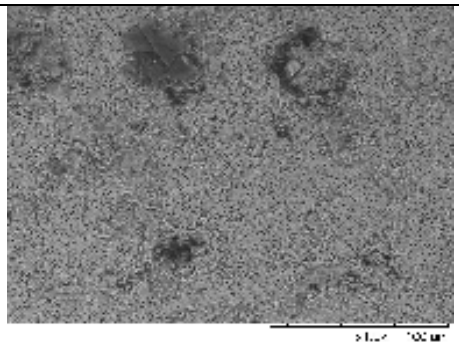
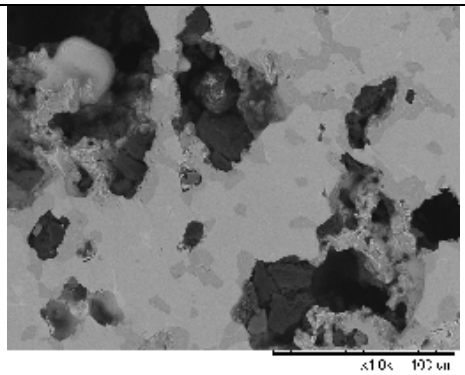
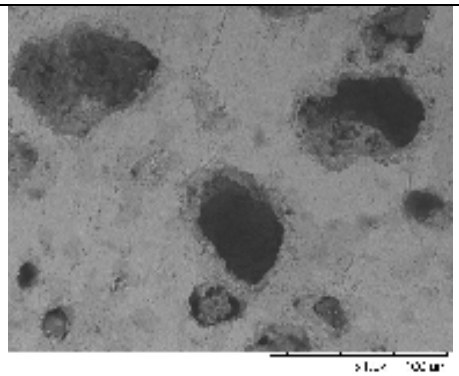
% TiC	Sinterlenmiş	MAO
5		
10		
15		

Şekil F.1: Aşınma testinden sonra kompozit yüzeylerinde oluşan izlerin optik mikroskop görüntüleri.

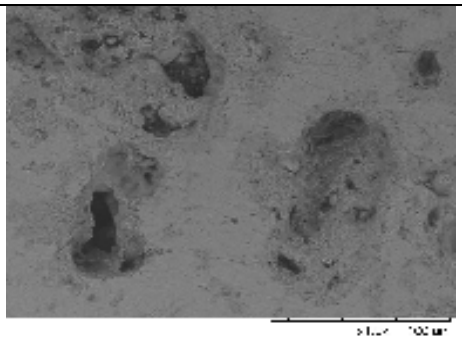
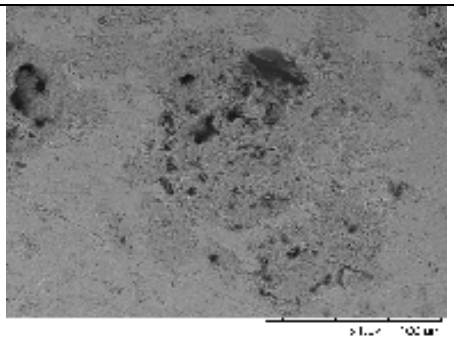
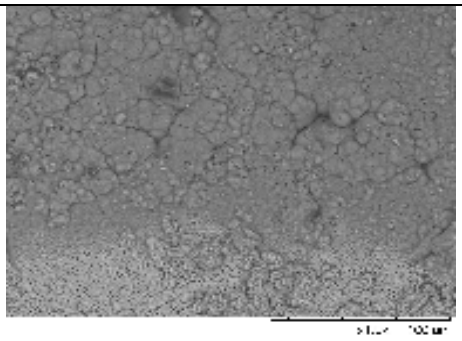
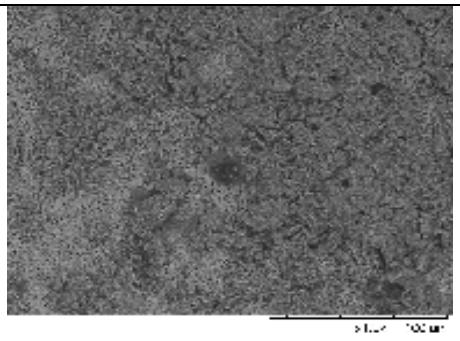
% TiC	Sinterlenmiş	MAO
20		
25		
30		

Şekil F.1 (Devam): Aşınma testinden sonra kompozit yüzeylerinde oluşan izlerin optik mikroskop görüntüleri.

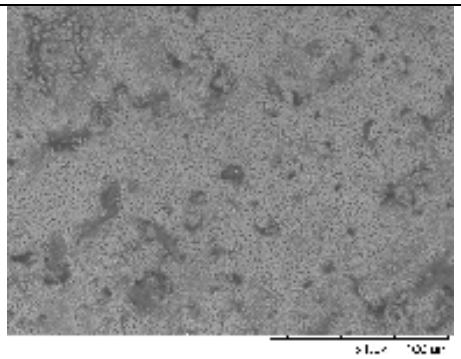
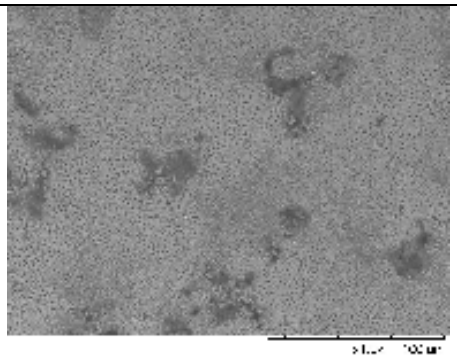
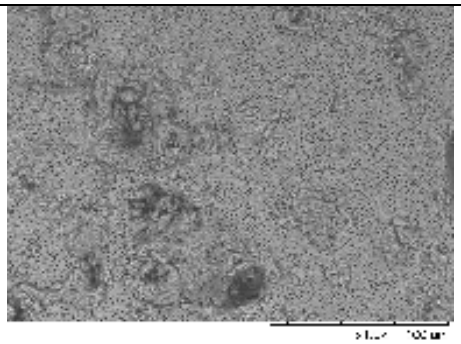
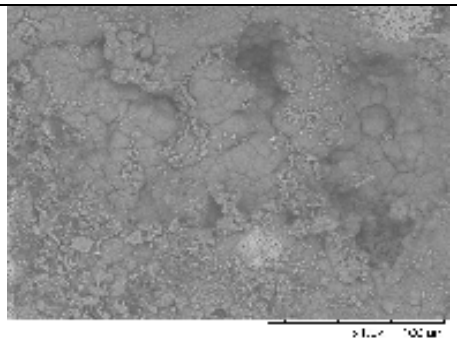
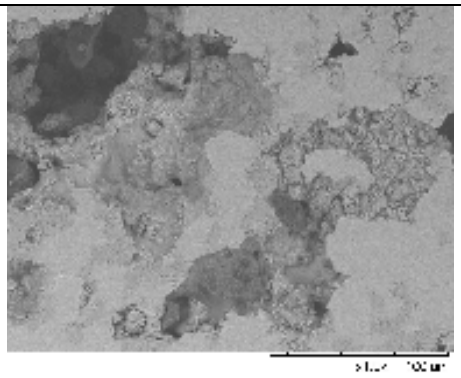
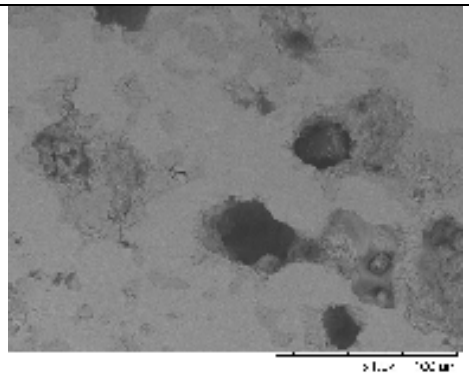
EK G.1

% TiC	1. Hafta	2. Hafta
A		
B		
C		

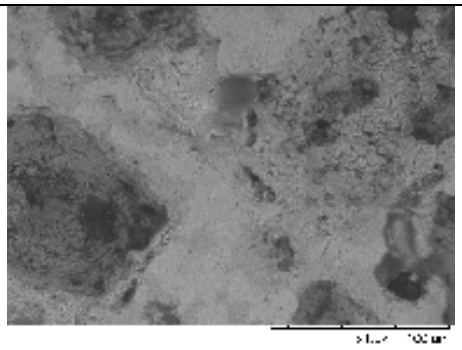
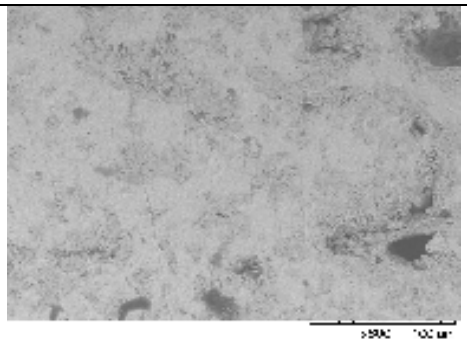
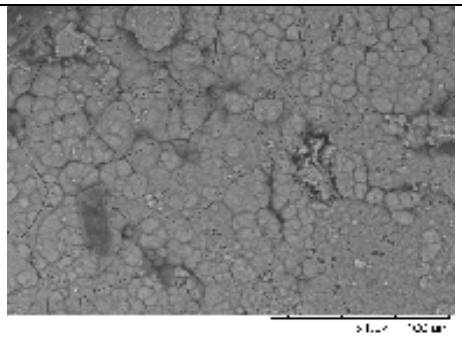
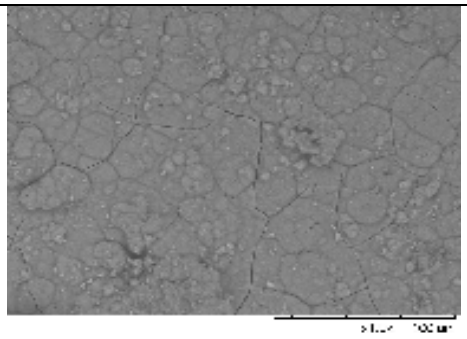
Şekil G.1: Biyoaktivite testine tabi tutulan kompozitlerin SEM görüntüleri.

% TiC	1. Hafta	2. Hafta
D		
E		

Şekil G.1 (Devam): Biyoaktivite testine tabi tutulan kompozitlerin SEM görüntüleri.

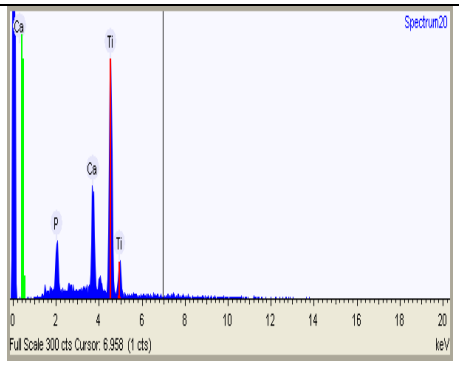
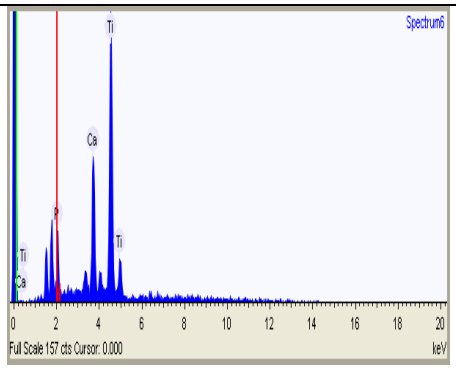
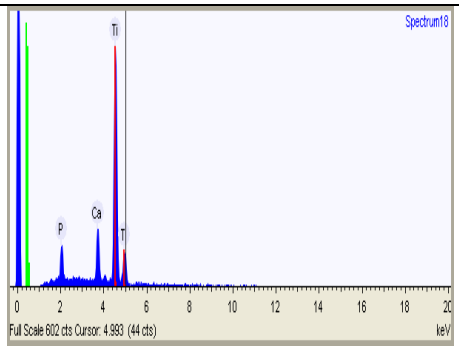
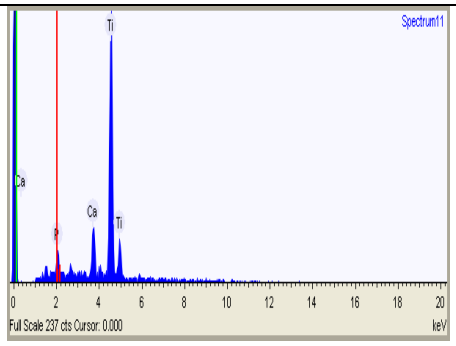
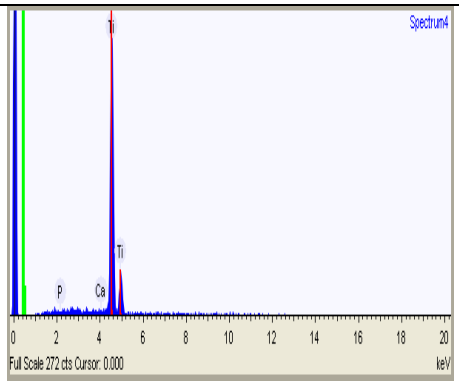
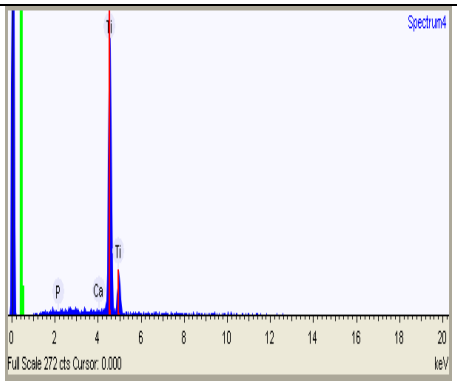
% TiC	3. Hafta	4. Hafta
A		
B		
C		

Şekil G.1 (Devam): Biyoaktivite testine tabi tutulan kompozitlerin SEM görüntüleri.

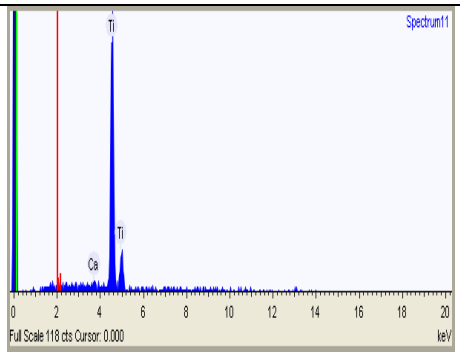
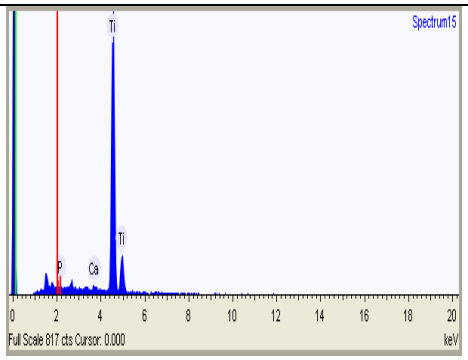
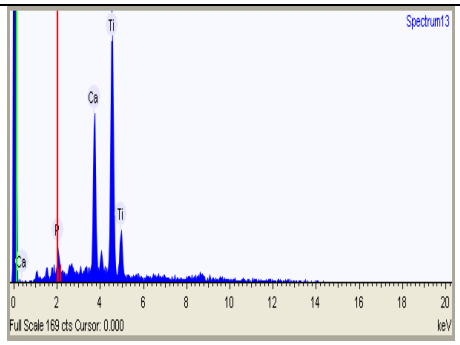
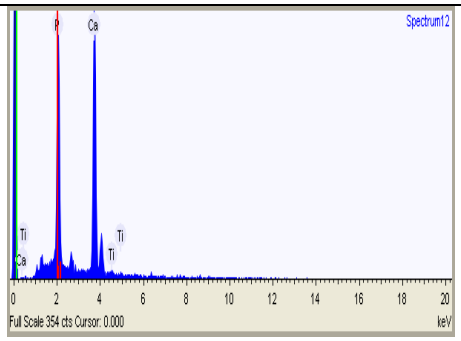
% TiC	3. Hafta	4. Hafta
D		
E		

Şekil G.1 (Devam): Biyoaktivite testine tabi tutulan kompozitlerin SEM görüntüleri.

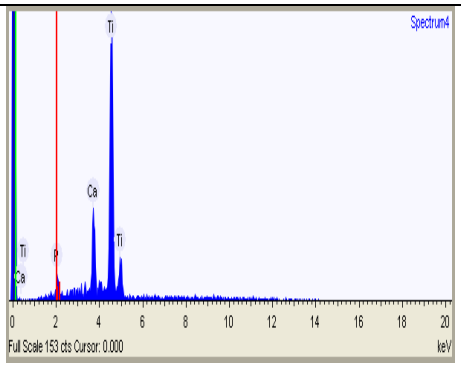
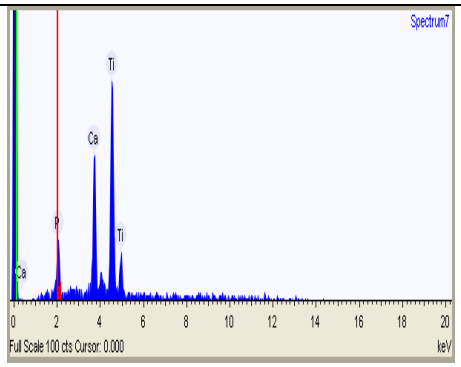
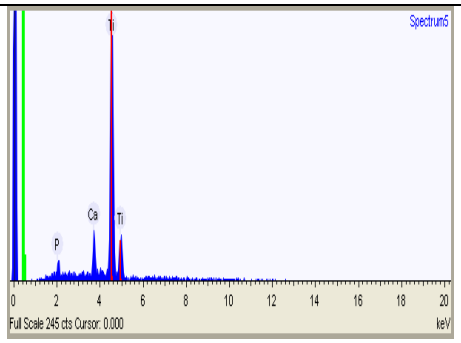
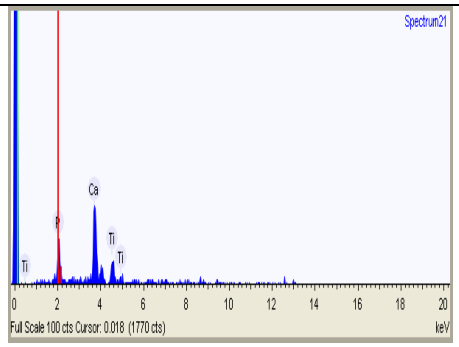
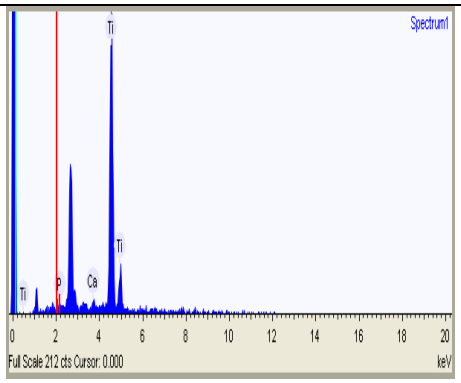
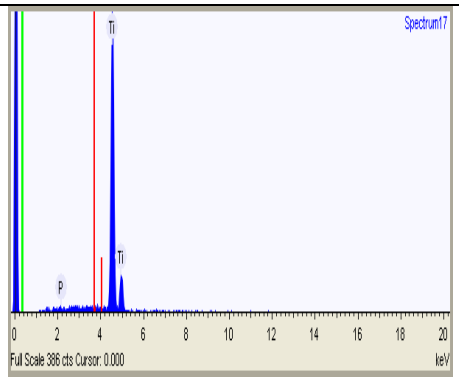
EK H.1

% TiC	1. Hafta	2. Hafta
A		
B		
C		

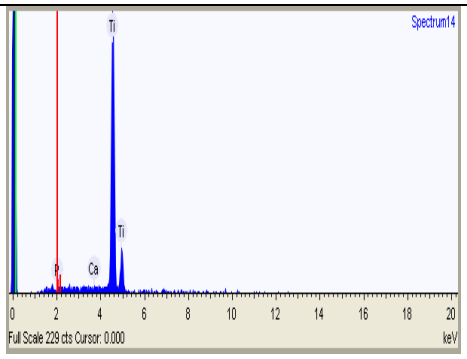
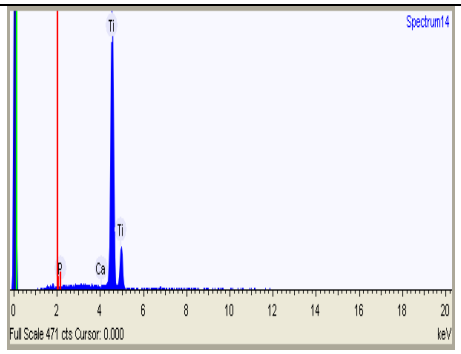
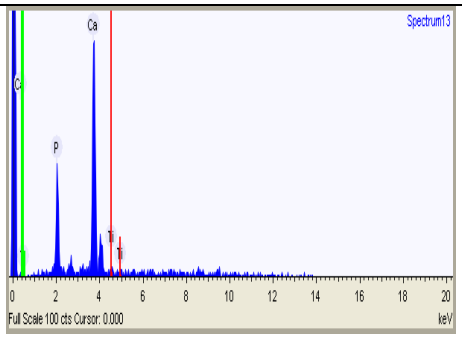
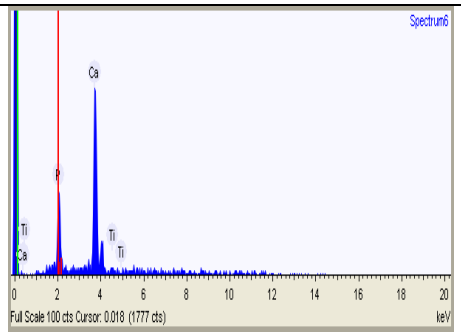
Şekil H.1: Biyoaktivite testine tabi tutulan kompozitlerin EDS analizleri.

% TiC	1. Hafta	2. Hafta
D		
E		

Şekil H.1 (Devam): Biyoaktivite testine tabi tutulan kompozitlerin EDS analizleri.

% TiC	3. Hafta	4. Hafta
A		
B		
C		

Şekil H.1 (Devam): Biyoaktivite testine tabi tutulan kompozitlerin EDS analizleri.

% TiC	3. Hafta	4. Hafta
D		
E		

Şekil H.1 (Devam): Biyoaktivite testine tabi tutulan kompozitlerin EDS analizleri.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad	**:**	Burcu Öztürk
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Üsküdar, 01/11/1986
Adres	**:**	Kaya Sultan Sokak, Belediye Blokları P2 Blok 26/4 Kozyatağı/ İstanbul.
Lisans Üniversite	**:**	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü.