

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOMALZEME OLARAK KULLANILAN TİTANYUM ALAŞIMLARININ
MEKANİK DAVRANIŞLARI VE KOROZYON ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ISIL İŞLEMİN
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yeşim YILMAZ

(102122106)

Anabilim Dalı: Metalurji Eğitimi

Programı: Mekanik Metalurji

Danışman: Doç. Dr. Hülya DEMİRÖREN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 2 Temmuz 2019

AĞUSTOS-2019

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BIYOMALZEME OLARAK KULLANILAN TİTANYUM ALAŞIMLARININ
MEKANİK DAVRANIŞLARI VE KOROZYON ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ISIL İŞLEMİN
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yeşim YILMAZ

(102122106)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 2 Temmuz 2019
Tezin Savunulduğu Tarih : 7 Ağustos 2019

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hülya DEMİRÖREN (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hüseyin TURHAN (F.Ü)

Doç. Dr. Ertuğrul ÇELİK (M.Ü)

AĞUSTOS-2019

ÖNSÖZ

Tezimi hazırlamamda, yorumlamamda ve sunmamda desteklerini esirgemeyen, hayata bakış açısıyla önümü aydınlatan değerli danışmanım, Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Hülya DEMİRÖREN' e saygılarımı sunarım. Korozyon deneyi aşamalarının önerilmesinde, yönlendirilmesinde ve yapılmasında laboratuvar ve ekipman desteğini esirgemeyen, korozyon bilimindeki eşsiz katkılarıyla çalışmamıza destek veren İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN' e saygılarımı ve teşekkürlerimi arz etmeyi borç bilirim. Akademik çalışma hayatına, beni teşvik eden Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Mehmet H. KORKUT' a saygılarımı sunarım. Çalışmamda, desteklerini esirgemeyen İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU' na, Sayın Prof. Dr. Burak ÖZKAL' a, Öğr. Gör. Faiz MUHAFFEL' e, Araş. Gör. Burçak AVCI' ya ve Araş. Gör. Emre TEKOĞLU' na teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte manevi desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen İstanbul Teknik Üniversitesi İş Yeri Sağlık ve Güvenlik Birimi Koordinatörlüğü personeli, değerli arkadaşım Yük. İnş. Müh. Ayşegül BAYIN SARIAHMETOĞLU' na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Kendimi geliştirmemde yolumu açan, imkanlarını ve desteklerini esirgemeyen öncelikle kıymetli annem başta olmak üzere babama ve aileme sevgilerimi sunar, sonsuz teşekkür ederim.

Yeşim YILMAZ

ELAZIĞ-2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	IX
KISALTMALAR	XI
SEMBOLLER LİSTESİ.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. BİYOMALZEMELER	3
2.1. Biyomalzemelerin Özellikleri	4
2.1.1. Biyouyumluluk.....	4
2.1.2. Biyoaktivite	5
2.1.3. Osseointegrasyon	5
2.1.4. Mekanik Özellikler.....	6
2.1.5. Korozyon Direnci	7
2.1.6. Aşınma Direnci	8
2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	8
2.2.1. Seramikler	9
2.2.2. Polimerler	10
2.2.3. Kompozitler.....	13
2.2.4. Metaller	14
3. TİTANYUM.....	17
3.1. Titanyumun Tarihçesi	18
3.2. Titanyum Kimyasalları ve Üretimi	19
3.3. Dünyada ve Türkiye’ de Titanyum Endüstrisi	23
3.4. Titanyumun Genel Özellikleri ve Mikroyapısı	24
3.5. Titanyum ve Alaşımlarının Sınıflandırılması.....	28

3.5.1.	α Titanyum Alaşımları	33
3.5.2.	α' ya Yakın Titanyum Alaşımları	35
3.5.3.	$\alpha+\beta$ Titanyum Alaşımları	36
3.5.4.	Yarı Kararlı β Titanyum Alaşımları	37
3.5.5.	β Titanyum Alaşımları	37
3.6.	Biyomalzeme Olarak Kullanılan Titanyum ve Alaşımlarının Özellikleri	38
3.6.1.	Biyomalzeme Olarak Kullanılan Kalite-2 (Grade 2) Titanyumun Özellikleri	41
3.6.2.	Biyomalzeme Olarak Kullanılan Kalite-5 (Grade 5) Titanyumun Özellikleri	42
3.6.3.	Biyomalzeme Olarak Kullanılan Kalite-23 (Grade 23) Titanyumun Özellikleri.....	43
3.7.	Titanyum ve Alaşımlarının Isıl İşlemleri	43
3.7.1.	Gerilme Giderme Isıl İşlemi.....	44
3.7.2.	Tavlama Isıl İşlemi.....	46
3.7.3.	Çözeltiye Alma ve Yaşlandırma Isıl İşlemi	48
3.7.4.	Titanyum ve Alaşımlarının Korozyon Davranışları ile Biyouyumluluğu.....	49
4.	KOROZYON	53
4.1.	Elektrokimyasal Korozyon Teorisi	54
4.2.	Korozyon Çeşitleri ve Önlenmesi	55
4.3.	Akım Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri.....	56
4.3.1.	Galvanostatik yöntem.....	56
4.3.2.	Potansiyostatik Yöntem.....	57
4.4.	Pasiflik.....	58
4.5.	Korozyonun İzlenmesi ve Ölçüm Yöntemleri	60
5.	LİTERATÜR ÖZETİ	63
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR.....	65
6.1.	Deney Numuneleri	65
6.2.	Isıl İşlem Uygulaması.....	66
6.3.	Metalografik Çalışmalar.....	66
6.4.	Mikroyapı Görüntüleri	67
6.5.	EDS Analizleri	70
6.6.	Mekanik Deneyler	70

6.7.	Korozyon Deneyi	72
7.	SONUÇLAR, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	76
7.1.	Mikroyapı Görüntülerinin Sonuçları	76
7.2.	Mekanik Deneylerin Sonuçları.....	78
7.3.	Korozyon Deneyi Sonuçları	84
7.4.	Genel Sonuçlar ve Öneriler	91
KAYNAKLAR		92
ÖZGEÇMİŞ		99



ÖZET

Biyomalzeme uygulamalarında kullanılan titanyum ve alaşımları, birçok mekanik özelliklerinin iyi olmasının yanı sıra korozyon direnci özelliklerinin yüksekliği ile tercih edilmektedirler. Bu tez çalışmasında, biyomalzeme olarak kullanılan CP-Ti (Grade 2), Ti6Al4V (Grade 5) ve Ti6Al4V-ELI (Grade 23) numunelerine, 750 °C ve 1060 °C sıcaklıklarda 1 saat süreyle ısıtılma işlemi yapılmıştır. 750 °C’ de yapılan ısıtılma işlemi sonrasında numuneler havada, 1060 °C sıcaklıkta yapılan ısıtılma işlemi sonrasında ise numuneler suda soğutulmuştur. Isıtılma işlemi yapılmayan numune serisi, üretim şartlarında olan malzemelerdir. Isıtılma işlemi yapılan numuneler ile yapılmayan numunelerin mikroyapıları ve çekme dayanımları, korozyon işlemi öncesi ve sonrasında karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Korozyon ortamı, 0,5 mol H₂SO₄ + 1 mol HCl çözeltisi olarak tasarlanmıştır. Çalışmada, ısıtılma işlemi yapılan ve yapılmayan numunelerin korozyon dirençleri değerlendirilmiştir. Mikroyapı görüntüleri optik ve SEM mikroskoplarında görüntülenmiştir.

Tez çalışması sonunda, yapılan ısıtılma işlemlerin malzeme mikroyapılarını, malzemenin mekanik özelliklerini ve korozyon direncini değiştirdiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak ısıtılma işleminin alaşımlı numunelerin korozyon direnci üzerine faydalı etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Biyomalzeme, Titanyum, Korozyon, Isıtılma İşlem, Mekanik Davranış

SUMMARY

Effects of Heat Treatment on Corrosion Properties and Mechanical Behavior of Titanium Alloys Used as Biomaterials

Titanium and its alloys used in biomaterial applications are preferred cause of high corrosion resistance properties in addition to having good mechanical properties. In this thesis, CP-Ti (Grade 2), Ti6Al4V (Grade 5) and Ti6Al4V-ELI (Grade 23) samples used as biomaterials heat treated at 750 °C and 1060 °C for 1 hour. The samples were cooled in air after heat treatment at 750 °C, the other samples were cooled in water after heat treatment at 1060 °C, The sample series without heat treatment are the materials in production conditions. Microstructures of heat treated samples and non-made samples by comparison were evaluated before and after corrosion process microstructures and tensile strengths. Corrosion environment is designed as 0,5 mol H₂SO₄ + 1 mol HCl solution. In this thesis, the corrosion resistance of the samples with and without heat treatment were evaluated. Microstructure images were monitorized on optical and SEM microscopes.

At the end of the thesis, that the heat treatment it was determined changed the material microstructures, mechanical properties and corrosion resistances of the material. As a result, heat treatment is useful on corrosion resistance of alloyed samples.

Key Words: Biomaterials, Titanium, Corrosion, Heat Treatment, Mechanical Behavior

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2. 1. Biyomalzemelerin malzeme türlerine göre sınıflandırılması.	9
Şekil 3. 1. Kroll prosesinden sünger titanyum üretim süreci.....	21
Şekil 3. 2 Titanyumun SPH ile HMK kafes yapıları	25
Şekil 3. 3. Titanyum ve alaşımlarının termomekanik işlemleri.....	26
Şekil 3. 4. Widmanstätten yapısı, alfa tabakaları ve beta plakaları	27
Şekil 3. 5. Eşeksenli α taneleri ve $\alpha+\beta$ fazı ile bimodal Ti6Al4V yapısı	28
Şekil 3. 6. Bazı alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramına etkileri.....	29
Şekil 3. 7. Ti-Al alaşımı faz diyagramı	30
Şekil 3. 8. Titanyum ve alaşımlarını sınıflandırmak üzere alüminyum (Al) ve vanadyum (V) elementleri kullanılarak elde edilen üç boyutlu faz diyagramı.....	31
Şekil 3. 9. α ve β fazlarının ve kafes yapılarının titanyum ve alaşımlarına etkileri	32
Şekil 3. 10. (a) α titanyum alaşımının tavlama ısı işlemi sonrasında içyapı özellikleri, (b) hızlı soğuma sonrası iğnemsî içyapı, (c) yavaş soğuma sonrası plakalı içyapı	35
Şekil 3. 11. (a) $\alpha+\beta$ titanyum alaşımının tavlama sonrası eşeksenli içyapı oluşumu, (b) yavaş soğutma sonrası eşeksenli içyapı oluşumu, (c) hızlı soğutma sonrası iğnemsî içyapı oluşumu ..	36
Şekil 3. 12. $\alpha+\beta$ alaşımlarının tavlama ısı işlem çeşitleri: (a) sıcak hadde sonrası tavlama, (b) yeniden kristalleştirme tavlama, (c) β tavlama.....	47
Şekil 3. 13. Titanyum ve alaşımlarına ait (a) diş implant görselleri (b) kalça potez görselleri.....	52
Şekil 4. 1. Galvanostatik yöntemle korozyon hızı belirleyici düzenekler (a) üçlü elektrot yöntemi (b) ikili elektrot yöntemi	57
Şekil 4. 2. Potansiyostatik yöntemle korozyon hızı belirleyici düzenek	58
Şekil 4. 3. Pasifleşme özelliği olan bir metalin anodik polarizasyon eğrisi	60
Şekil 4. 4. En çok kullanılan elektrokimyasal korozyon ölçme yöntemleri	61
Şekil 4. 5. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri	61
Şekil 6. 1. Isıl işlem uygulamasının yapıldığı fırın.....	66
Şekil 6. 2. Optik mikroskop görüntülemelerinin yapıldığı mikroskop.....	67

Şekil 6. 3. SEM mikroskop görüntülemelerinin alındığı mikroskop.....	69
Şekil 6. 4. Çekme ve basma deneylerinin yapıldığı cihaz	70
Şekil 6. 5. Çekme deneyi numune boyutları.....	71
Şekil 6. 6. Basma deneyi numune boyutları	72
Şekil 6. 7. Korozyon hücresi düzeneği	73
Şekil 7. 1. Isıl işlemsiz numunelerin x1000 büyütme oranında SEM fotoğrafları	85
Şekil 7. 2. 750 °C ısıtıl işlem görmüş numunelerin korozyon sonrası x2000 büyütme oranında SEM görüntüleri.....	86
Şekil 7. 3. B2 numunesinin x5000 büyütme oranında SEM-EDS analizleri.....	87
Şekil 7. 4. 1060 °C’ de ısıtıl işlem görmüş numunelerin korozyon sonrası x1000 büyütme oranında SEM fotoğrafları	88
Şekil 7. 5. A numunelerinin x100 büyütme oranında optik mikroskop görüntüleri.....	89
Şekil 7. 6. B3 numunesinin korozyon işlemi sonrası x2000 büyütme oranında SEM görüntüsü.....	90
Şekil 7. 7. C2 numunesinin korozyon işlemi öncesi x1000 büyütme oranında SEM görüntüsü.....	90
Şekil 7. 8. C3 numunesinin korozyon işlemi öncesi x5000 büyütme oranında SEM görüntüsü.....	91

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2. 1. Biyomalzeme alanında kullanılan ve önem arz eden birkaç terim	4
Tablo 2. 2. Bazı implant malzemeleri ile insan kemiğinin mekanik özellikleri	7
Tablo 2. 3. Biyoseramiklerin kullanım alanları	10
Tablo 2. 4. Biyomalzeme olarak kullanılan bazı sentetik biyopolimerler	12
Tablo 2. 5. Biyomedikal olarak kullanılan kompozit malzemelerin uygulama alanları [19,	14
Tablo 2. 6. Bazı metalik biyomalzemeler ile kortikal kemiğin mekanik özellikleri.....	15
Tablo 3. 1. Bazı elementlerin periyodik tablodaki özellikleri ve yer kabuğunda bulunma yüzdeleri.....	17
Tablo 3. 2. Yaygın rastlanılan titanyum mineralleri	19
Tablo 3. 3. Titanyumun genel özellikleri ile bazı metalik malzemelerle karşılaştırılması	24
Tablo 3. 4. α , β ve $\alpha+\beta$ fazlarının fiziksel özellikleri ve mekanik dayanımları.	33
Tablo 3. 5. Titanyum biyomalzemeler ile bazı metalik biyomalzemelerin mekanik özelliklerinin kemikle karşılaştırılması.....	39
Tablo 3. 6. Bazı implant malzemelerinin özgül mukavemet oranları	40
Tablo 3. 7. Saf titanyumun mekanik özellikleri ile katkı elementlerinin ağırlıkça yüzdeleri.....	41
Tablo 3. 8. Ti6Al4V alaşımının içerdiği katkı elementlerinin % ağırlık oranları ile kimyasal bileşimi	43
Tablo 3. 9. Ti6Al4V-ELI alaşımının içerdiği katkı elementlerinin % ağırlık oranları ile kimyasal bileşimi	43
Tablo 3. 10. Bazı titanyum ve alaşımları için gerilme giderme ısıtma işlem parametreleri	45
Tablo 3. 11. Bazı titanyum ve alaşımları için tavlama ısıtma işlem parametreleri.....	46
Tablo 3. 12. Bazı titanyum alaşımları için çözeltiye alma ve yaşlandırma ısıtma işlem parametreleri	49
Tablo 6. 1. Numune kodlama bilgileri	65
Tablo 6. 2. Kroll's çözeltisi bileşimi	66

Tablo 6. 3. Isıl işlem yapılan numunelerin korozyon işlemi öncesi ve sonrası x200 büyütme oranında mikroyapı görüntüleri	68
Tablo 6. 4. Numunelerin çekme dayanımları	71
Tablo 6. 5. Basma dayanımı değerleri sonucunda numunelerin son uzunlukları	72
Tablo 6. 6. Elektrokimyasal korozyon deneyi sonuçları	74
Tablo 6. 7. Numunelerin anodik ve katodik polarizasyon eğrileri ($E - \log i$)	74
Tablo 7. 1. A numunelerine yapılan ısıt işlem ile korozyon işlemi öncesi ve sonrasında x200 büyütme oranında mikroyapı görüntüleri	76
Tablo 7. 2. B numunelerine yapılan ısıt işlem ile korozyon işlemi öncesi ve sonrasında x200 büyütme oranında mikroyapı görüntüleri	77
Tablo 7. 3. C numunelerine yapılan ısıt işlem sonucunda x200 büyütme oranında mikroyapı görüntüleri	78
Tablo 7. 4. A numunelerinin çekme dayanımları ve deney sonunda numune görüntüleri.....	79
Tablo 7. 5. A numunelerinin basma dayanım değerleri sonucunda numunelerin son uzunlukları ve deney sonunda numune görüntüleri	80
Tablo 7. 6. B numunelerinin çekme dayanımları ve deney sonunda numune görüntüleri.....	81
Tablo 7. 7. B numunelerinin basma dayanım değerleri sonucunda numunelerin son uzunlukları ve deney sonunda numune görüntüleri	82
Tablo 7. 8. C numunelerinin çekme dayanımları ve deney sonunda numune görüntüleri.....	83
Tablo 7. 9. C numunelerinin basma dayanım değerleri sonucunda numunelerin son uzunlukları ve deney sonunda numune görüntüleri	84

KISALTMALAR

Ag	: Gümüş
Bi	: Bizmut
C	: Karbon
Co-Cr	: Kobalt-krom alaşımı
CP	: Commercial Pure
Cu	: Bakır
ELI	: Extra Low Interstitial
Mn	: Mangan
Mo	: Molibden
N	: Azot
Nb	: Niyobyum
Ni	: Nikel
Pb	: Kurşun
Pt	: Platin
Ta	: Tantal
V	: Vanadyum
W	: Tungsten
Zr	: Zirkonyum

SEMBOLLER LİSTESİ

α	: Titanyum faz yapısı
β	: Titanyum faz yapısı
A	: Amper
R	: Direnç
V	: Volt
I	: Akım



1. GİRİŞ

Doku ile etkileşim halinde olan ve gelişmesi amacıyla 50 yıldan daha fazla süredir tıp ve mühendislik alanında çalışmalar yapılan biyomalzemeler, doğal veya sentetik malzeme türleriyle insan vücudundaki dokuların canlılık fonksiyonunun yerine getirilmesi amacıyla kullanılırlar [1, 2].

Biyomalzemeler, vücut içinde biyolojik etkiler meydana getiren, vücut içerisinde gösterilen bu etkiye göre biyotolerant, biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur olarak çeşitlendirilen malzemelerdir [4]. Biyouyumluluk, biyoaktivite, osseointegrasyon, mekanik özellikler, korozyon direnci ve aşınma direnci özelliklerinin beklenen koşullarda ve değerlerde olması ile vücut içerisinde rahatlıkla kullanılmaktadırlar. Malzeme biliminde yapay olarak geliştirilen biyomalzemeler seramikler, kompozitler, polimerler ve metaller olarak çeşitlendirilirler [6].

Titanyum, yeryüzünde bulunan metallerin sıralamasında demir, alüminyum, magnezyumdan sonra dördüncü sırada, element olarak yerkabuğunun % 0,6 'sını oluşturarak dokuzuncu sırada bulunmaktadır [24-26]. Korozyona karşı direnci ve ağartıcı özelliğinden dolayı boya ve kağıt sektöründe, vernik ve plastik yapımında, kaynak çubuklarının kaplanmasında, karbürlerde, seramiklerde, fiberglas ile kozmetik endüstrilerinde, uçak ve gemi sanayinde, yapı malzemelerinde, tıbbi araç ve gereç endüstrisinde, denizaltı imalatında ve biyomedikal sanayinde yaygın kullanılırlar [30, 31]. Titanyum ve alaşımlarının korozyon direnci, yüksek özgül mukavemeti ve ısıl direnci gibi özellikleri kullanıldıkları alanlarda beklenen değerlerde olmasına rağmen, elde edilmesi ve işlenmesi zor olduğundan maliyeti artmakta ve kullanım alanları özel alanlarla sınırlı kalmaktadır [35, 38, 43].

Titanyum geçiş elementi olup 47,90 atom ağırlığına ve 22 atom numarasına sahip allotropik bir elementtir. [24, 36, 46]. $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşüm sıcaklığı olan 882 °C'nin artırılmasını ya da azaltılmasını etkileyen element katkılarıyla alaşımlandırılmakta ve alaşım elementleri α veya β kararlılaştırıcı elementler olarak ayrılmaktadırlar [31]. Alaşım elementleri, $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşüm sıcaklığı olan β geçiş sıcaklığını etkileyerek nötr, α veya β kararlılaştırıcı biçiminde sınıflandırılmaktadır [48]. Titanyum ve alaşımlarının implant malzemesi olarak tercih edilmesinde, paslanmaz çeliklere ve kobalt krom esaslı alaşımlara

göre düşük elastik modülüne sahip olması, biyouyumluklarının yüksekliği ve korozyon direncinin yüksek olması ile kullanımlarının arttığı savunulmaktadır [39, 64, 65].

Korozyon olayı, malzemenin elektrokimyasal aşınması olarak adlandırılır. Sanayi uygulamalarında, ekonomik anlamda ve insana verdiği zarar ve hasar açısından önemli bir çalışma alanıdır [92].

Korozyon maliyetinin bir ülkeye zarar boyutu, ülkenin gayri milli hasılasının, % 3,5-5,0 oranlarında değişmektedir. Ülkemiz için bu değerin % 4,5 civarında olduğuna ilişkin tahminler söz konusudur. Üründen beklenen emniyet katsayısı ve ürünün atık olarak değerlendirme süreçleri dikkate alındığında, bilim adamları ve mühendislerin korozyonun etkisini kontrol edebilecek teknikler geliştirmesi kaçınılmazdır [94].

Titanyum ve alaşımlarının korozyona dayanımının yüksek ve vücut içerisinde stabil davranmasının sebebi, yüzeyindeki oksit tabakasındandır. Titanyum ve alaşımlarının yüzeyi, osseointegrasyon olarak tanımlanan kemik dokuyla birleşme özelliğine sahiptir. Bu birleşme durumunu, titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde oluşturduğu oksit tabakası sağlamaktadır [39].

Biyomalzeme olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde bulunan oksit tabakası, vücut içerisinde hem korozyona karşı koruma sağlamak hem de kemik dokuyla birleşme gerçekleştirmektedir.

Bu tez çalışması, biyomalzeme olarak kullanılan CP-Ti (Grade 2), Ti6Al4V (Grade 5) ve Ti6Al4V-ELI (Grade 23) malzemelerinin yapılan farklı ısıtım işlemlerindeki elektrokimyasal korozyon özellikleri ve mekanik davranışlarının karşılaştırılması amacıyla yapılmıştır. Yapılan çalışmalar literatürle karşılaştırılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

2. BİYOMALZEMELER

Biyomalzeme bilimi, çağımızda önemli gelişmelerin meydana geldiği bir başka bilim dalı haline gelmiştir. Biyomalzemeler, tıp alanında kullanılmalarının yanı sıra biyoteknoloji alanında da kullanılmaktadırlar [1].

Biyomalzemeler, doğal veya sentetik malzeme olarak insan vücudundaki dokuların canlılık fonksiyonunun yerine getirilmesi amacıyla kullanılırlar. Biyomalzemeler, belirli ya da sürekli olarak vücut içindeki doku ve akışkanlarla temas halinde bulunurlar. Vücudun biyomalzemelere verdiği reaksiyon farklıdır [2].

Doku ile etkileşim halinde olan biyomalzemelerin daha da gelişmesi amacıyla 50 yıldan daha fazla süredir tıp ve mühendislik alanında çalışmalar yapılmaktadır. Biyomalzemelerin kullanımı günümüzde, insanlara hayat veren yapay kalp veya kalp pili, yapay göz ve kalça bağlantılarındaki hasar sebebiyle yürüyemeyen insanların yürümesini sağlayan implantlara kadar ulaşmıştır [3].

Biyomalzemeler, vücut içinde biyolojik etkiler meydana getirebilmektedir. Biyotolerant, biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur malzemeler, gösterilen bu etkiye göre çeşitlendirilirler. Biyotolerant malzemelerin yüzeyi, vücut dokusu tarafından kabul edilirken ihmal edilebilecek bir olumsuz etki oluşturur. Bu tür malzemelerden imal edilen implantlar, lifli yapıdaki vücut doku tabakası ile çevrelenmiş haldedir. Metaller ve polimer malzemelerin önemli bir bölümü bu tarz bir ara yüzey reaksiyonu oluşturur. Biyoinert malzemeler, malzemeyi çevreleyen doku ile etkileşimde bulunmazlar. Kimyasal özellikleri açısından kararlıdırlar. Alümina ve zirkonya, biyoinert malzemelere örnek verilebilir. Biyoaktif malzemeler, vücut dokusu ile etkileşimde bulunarak malzemenin yüzeyinde yeni doku veya hücre meydana getirebilirler. Biyoaktif cam ile biyoaktif cam-seramik, biyoaktif malzemelere örnek verilebilir. Biyobozunmada ise implant malzeme, onarım işlemini tamamladıktan sonra çözünerek kendisini çevreleyen doku tarafından emilir ve yok edilir. Biyomalzeme kullanımında malzemelerin, vücut sıvısı tarafından kimyasal olarak parçalanabilir yapıda ve emilebilir özellikte olmamasına özen gösterilmelidir. Biyomalzemelerde bozunma gerçekleşmesi durumunda, bozunma ürünlerinin zehirli olmaması gerekmektedir. Bozunma ürünlerinin, vücut dokusuna ve hücre yapısına zarar vermeden önce dokudan uzaklaştırılması sağlanmalıdır.[4].

Biyomalzemelerin etkin kullanılması ya da geliştirilebilmesi amacıyla malzeme bilimi, biyoloji, psikoloji ve klinik bilimler gibi farklı uzmanlık gerektiren bilim dallarındaki kişilerin iş birliği içerisinde çalışması gerekmektedir. Biyomalzeme alanında kullanılan ve önem arz eden terimlerden bazıları Tablo 2.1’ de verilmiştir [5].

Tablo 2.1. Biyomalzeme alanında kullanılan ve önem arz eden birkaç terim [5].

Biyomalzeme	Biyolojik sistemlerle etkileşim halinde olan ve tıbbi cihaz amacıyla kullanılan cansız malzeme
İmplant	Tamamı veya bir kısmı vücut epitel yüzeyinin altına gömülü, vücut içine yerleştirilen ve bir veya daha fazla malzemeden imal edilmiş tıbbi cihaz
Protez	Vücutta bacak, organ veya doku yerine kullanılan cihaz
Yapay organ	Vücudun herhangi bir organının işlevini kısmen veya tamamen yerine getiren tıbbi cihaz

2.1. Biyomalzemelerin Özellikleri

Biyomalzemelerde olması gereken özellikler, biyouyumluluk, biyoaktivite, osseointegrasyon, mekanik özellikler, korozyon direnci ve aşınma direnci olarak 6 temel başlıkta toplanılabilir. Biyomalzemelerin sahip olması gereken bu özellikler, malzemenin vücuttaki doku ile entegrasyonunu ve kullanım ömrünün uzun olmasını sağlamaktadır [6].

2.1.1. Biyouyumluluk

Biyomalzeme olarak kullanılan implant malzemelerinin vücutta herhangi bir iltihap oluşturmaması ve zehirli olmaması gerekmektedir. Vücuda takılan biyomalzemelerin sorun teşkil etmeden başarılı bir biçimde işlevini yerine getirmesine biyouyumluluk adı verilmektedir [6, 7].

Biyoyumluluğu etkileyen en önemli etkenlerden biri vücudun malzemeye gösterdiği tepki, diğeri ise malzemenin kimyasal yapısının bozulmamasıdır ki bu durum malzemenin vücuda verdiği tepki olarak adlandırılır. Vücudun bağışıklık sistemi ile malzemeye gösterilmesi beklenen uygun tepki, malzemenin vücutta kabul edilip malzeme yüzeyinde iltihaplanmaya neden olmaması ve vücut ile bütünleşme göstermesidir. Malzemenin vücut ile

bütünleşme durumunun yanı sıra bütünleşmesi sırasında, malzeme yüzeyinden elektrokimyasal ve/veya mekanik olaylar neticesinde malzemeden salınan iyonların vücut sıvısı, kan ya da dokuya karışması durumu meydana gelir. Bu durumda ise malzemenin zehirleyici etkisi ya da biyoaktif özellikleri dikkate alınır. Örneğin çinko birçok enzim ve aminoasidin kimyasal içeriğinde bulunduğundan dolayı biyomalzemeden gelen Zn^{+} iyonları protein oluşumuna katkı sağlarken, arsenik ve kadmiyum gibi ağır metaller, çinko bağlı vücut yapılardan çinkonun ayrılmasına, böylelikle vücuttaki bazı organların fonksiyonlarının bozulmasına ve hatta daha da ileriye giderek kansere neden olduğu bilinmektedir [6, 8].

2.1.2. Biyoaktivite

Biyoaktif malzemeler, biyomalzemenin içine yerleştirildiği canlı vücut dokusu ile implant arasındaki ara yüzeyde kuvvetli bir fiziksel bağın oluşmasıyla ilişkilendirilir. Ev sahibi olan kemik doku ile implant malzemesi arasında oluşan bağın çevresindeki dokunun bütünleşmesi amaçlanır [6, 9].

Biyoaktif malzeme, vücut dokusu ile malzeme arasında biyolojik bir reaksiyon oluşturarak doku ile malzemenin bağlanmasını sağlayan malzemelerdir. [6, 10].

Biyoaktivite, biyomalzemelerin biyolojik sistem ile olumlu olarak etkileşim kurmasıdır. Biyoaktif malzemelerin aşağıda belirtilen fonksiyonlara sahip olması beklenmektedir.

- Vücutta hücre türemesini ve yayılmasını teşvik etmek,
- Etki ettiği dokunun yenilenmesini ve iyileşmesini sağlamak,
- Vücudu aktif olarak etkin bir biçimde iyileştirmek ve organların işlevlerini tekrar yerine getirebilmesi amacıyla biyoaktif moleküllerin salınımını sağlamak [6].

2.1.3. Osseointegrasyon

1983 yılında Branemark “Osseointegrasyon” terimini, canlı kemik dokusunun implant yüzeyi ile teması, klinik olarak ise cerrahi operasyon sonrası işlevsel yüklenmeler sırasında beklenmeyen belirtiler oluşturmadan birleşmenin sağlanması ve korunması olarak tanımlamıştır [6, 11].

Osseointegrasyon, başlangıçta kemik ile implantın birleşmesini ifade etse de, kemiğin implant ile birleştirilmesinin olumsuz reaksiyon göstermeyen farklı metal malzemeler yardımıyla olabileceğini göstermiştir [6, 12].

Sonuç olarak osseointegrasyon terimi, kemik-implant temas yüzeyinin yani implant malzemenin kemik ya da başka bir vücut dokusu ile birleşme kapasitesi olarak tanımlanmaktadır [6].

2.1.4. Mekanik Özellikler

Biyomalzemelerde olması gereken en temel mekanik özellikler, sertlik, çekme ve basma mukavemetleri, işlenebilirlik, elastik modülü ve uzama miktarı olarak sıralanabilir. Biyomalzeme olarak kullanılan malzeme ve implantların mekanik nedenlerden dolayı hasara uğraması ya da kırılması malzemenin biyomekanik anlamda uygunsuzluğunu ifade eder. Bu sebepten ötürü, biyomalzemelerin mekanik özellikleri ile temas halinde bulunan kemik dokusunun mekanik özelliklerinin birbirine yakın olması istenir. Mesela, kemiğin elastik modülü yükleme yönü ile kemik türüne göre 4 ile 30 GPa aralığında olmasına rağmen, dövme Co-Cr alaşımının elastik modülü 540 GPa civarlarındadır [6, 13]. Elastik modülünün bu derecede büyük farklılığından dolayı biyomalzeme ile kemik arasında gerilme kalkını adı verilen durum oluşur ve kemik dokusu zayıflayacağı için biyomalzeme ile birleşemez. Tablo 2.2’ de birkaç biyomalzeme ile kemiğin akma ve çekme mukavemetleri, elastik modülleri ve kopma anındaki uzama değerleri verilmiştir. Biyomalzemelerin işlenebilirlikleri, malzeme ömrünü önemli ölçüde etkileyen bir durumdur [6].

Tablo 2.2. Bazı implant malzemeleri ile insan kemiğinin mekanik özellikleri [6, 14].

Malzeme	Akma mukavemeti (N/mm ²)	Çekme mukavemeti (N/mm ²)	Kopma anındaki uzaması	Vickers sertlik (H _v)	Elastik modülü (N/mm ²)	Yorulma limiti (N/mm ²)
316L SS (tavlanmış)	280	650	45	190	211	0,28
Dövme Co-Cr alaşımı	1050	1540	9	450	541	0,49
Dökme Co-Cr alaşımı	490	690	8	300	241	0,30
Titanyum	470	710	30	-	121	0,30
Ti6Al4V (Grade 5)	970	1000	12	-	121	-
İnsan kemiği	-	137,3	1,49	26,3	30	-

2.1.5. Korozyon Direnci

Biyomalzeme türlerinden olan metalik biyomalzemeler, medikal uygulamalarda insan vücudunda en fazla kullanılan malzeme grubudur. Metalik biyomalzemelerin yüksek mekanik, aşınma ve korozyon özellikleri sonucunda kullanım alanının yıllarca devam edeceğini göstermektedir. Yine de, yalnızca metalik biyomalzemere özgü olan korozyonun oluşması, bu gruptaki biyomalzemelerin araştırılmasını zorunlu hale getirmektedir. Metalik biyomalzemelerin korozyonu, metallerin cerrahi operasyonlarda kullanılmaya başlanması ile ele alınmıştır. Kemik kırıklarının tamiri, dental implantlar, vida ve plakaların vücut içinde uygulanması, 20.yy' a hatta daha öncelerine dayanmaktadır [6, 15, 16].

Biyouyumluluk ile korozyon direnci arasında doğrusal bir oran vardır. Korozyon direncinin yüksek olması biyoyumumluluğu olumlu yönde etkiler. Korozyon direnci, metalik biyomalzemelerde iki farklı malzeme grubunun kullanımını sağlamaktadır. Birincisi, Au, Ag, Pt gibi soy metallerin kullanımı, diğeri ise kimyasal yapısı gereği herhangi bir itici kuvvete

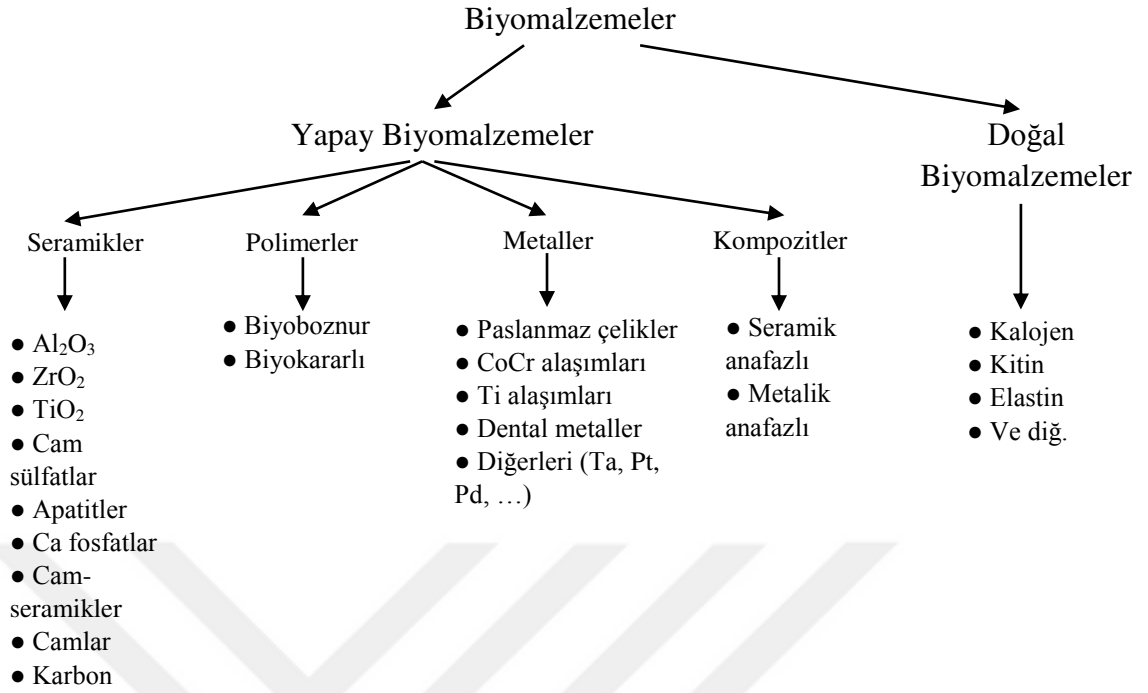
ihtiyaç olmaksızın yüzeyinde oksit tabakası oluşturan Co-Cr, Ti, Zr, Nb, Ta gibi malzeme gruplarının kullanımıdır. Yüzeyinde oksit tabakası oluşturan metalik biyomalzemelerin yüzeyi, korozyona karşı kinetik bir bariyer meydana getirmektedir. Bu metal-oksit bariyer tabakasının, aşınma veya başka bir durumda bozulması durumunda milisaniyeler içerisinde malzeme yüzeyi yüksek bir hızla oksitlenerek metalik biyomalzemeyi korumaya almaktadır [6].

2.1.6. Aşınma Direnci

Aşınma, iki farklı malzemenin yüzeylerindeki temas durumunda oluşan sürtünme neticesinde, malzeme yüzeylerinden küçük parçaların kopmasıdır. Herhangi bir eylem durumunda bütün biyomalzemelerde gözlenen bir durumdur. Fiziksel olarak daha aktif olan genç hastalar ile başarılı geçen cerrahi implant operasyonlarından sonra hareket kabiliyeti artan hastaların sayısının artması, aşınma direnci daha yüksek ve daha uzun ömürlü biyomalzeme üretimine olan ihtiyacı artırmıştır. Mesela, kalça protezinin hareketi sırasında hem kemik dokuda hem de protez malzemede aşınma meydana gelmektedir. Bu aşınmayı engellemek amacıyla, metalik biyomalzeme yüzeyine biyoinert seramik kaplama ve karşı malzeme olarak da polietilen kap kullanılmasına başlanmıştır [6, 17]. Kaplama sonucunda metal-seramik ara yüzeyinin etkin bir biçimde tutunması yani kaplamanın yapışma özelliğinin iyi olması beklenmektedir. Aşınma direnci, eklemle çalışan ara yüzlerde, eklem çiftinin cinsine bağlı olarak değişir. Aşınma direncinin en düşük olduğu seramik-seramik ara yüzlerde, direnç 0,001 µm altındadır [6].

2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler, Şekil 2.1' de malzeme türüne göre sınıflandırılmıştır [6,18].



Şekil 2.1. Biyomalzemelerin malzeme türlerine göre sınıflandırılması [6,18].

2.2.1. Seramikler

Seramik bilimi metal olmayan ve inorganik bileşenlerin kullanarak yararlı ürün elde etme yöntemidir. Aynı zamanda bir sanat dalıdır. Seramikler, polikristal yapıda olup metal oksit, silikat ve inorganik gibi farklı madde türlerinde, yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerdir. [19].

Yüzyıllar öncesinde insanlar tarafından çanak çömlek yapımında kullanılan seramikler, son yıllarda kırılğan yapısı, düşük gerilim değeri, çarpma direncinin düşük olması, mikro çatlak barındırmasından dolayı kullanımı sınırlı hale gelmiştir. Çağımızda geliştirilen yeni imalat yöntemleri ile ileri teknoloji ürünleri haline gelmiştir. Seramikler ile kompozit ürünleri, insan vücudunun herhangi bölgesinin yerine ya da o bölgedeki direncin artırılması için uygulanmaktadırlar. Biyoseramikler bu amaçla kullanılan seramik türüdür. Vücut sıvısı ile reaksiyona girmemesi, basma kuvvetinin yüksekliği ve estetik açıdan güzel bir görünüm sağlamalarından dolayı dişçilik uygulamalarında kullanımı fazlalaşmıştır. Mekanik dayanımları ve biyouyumluluklarının iyi olması sebebiyle implantlarda uygulamalarında kullanımlarını sağlamıştır. Biyoseramik olarak kullanılan seramik malzemeler aşağıda belirtilen özelliklere sahip olmalıdır.

Seramik malzemeler, biyoseramik olarak kullanıldığı takdirde aşağıda belirtilen özelliklerde olmalıdırlar.

- Biyouyumlu olmalıdır.
- Zehirleyici (toksik) özellikte olmamalıdır.
- Kanserojen yapıcı olmamalıdır.
- Alerji yapıcı olmamalıdır.
- İltihaplanma yapmamalıdırlar.
- Vücutta bulunduğu süre zarfında biyofonksiyonel olmalıdır [19, 20].

Biyomalzeme alanında tercih edilen seramikler, inert (tepkime vermeyen), biyoaktif, yarı inert (reaktif), biyobozunur, tepkimeye giren (aşınır) olarak sınıflandırılabilir. Tablo 2.3’ de biyomalzeme olarak kullanılan biyoseramiklerin türleri ve kullanım alanları yer almaktadır. [19, 20].

Tablo 2.3. Biyoseramiklerin kullanım alanları [19, 20].

Biyoseramik malzeme türü	Kullanım alanları	Örnek
İnert biyoseramikler	Vida, sterilizasyon cihazları, destek malzemeler	Zirkonya alümina,
Biyoaktif biyoseramikler	Vida, protez kaplamalar, dolgu malzemeleri	Ceravital, cam seramikler
Biyobozunur biyoseramikler	Kemik travmalarında ve hastalıklarında dolgu malzemesi, ilaç salınım sistemleri	Fosfat oksit, kalsiyum fosfat, çinko kalsiyum

2.2.2. Polimerler

Polimerler, basit kimyasal yapıdaki bileşiklerin bir araya gelmesiyle oluşan monomer olarak adlandırılan büyük molekülü yapılarıdır. Bazen bu moleküllerin birleşmesiyle bir zincir yapı oluşturabilmekte bazen de bu zincir yapılar birbirlerine bağlanıp üç boyutlu ağ yapıları (dallanma) meydana getirebilmektedir [19].

Sağlık alanında farklı kullanım alanlarına sahip olmalarından dolayı zamanla daha çok önemli bir malzeme türü haline gelmiştir. Polimerler, molekül yapılarına, üretildikleri tepkime türüne, fiziksel özelliklerine veya teknolojiadaki kullanım alanlarına göre farklı şekilde sınıflandırılabilirler [19].

Biyopolimerler, elde edildikleri içerik türüne göre sentetik ve doğal polimerler olarak ikiye ayrılırlar. Doğal biyopolimerler, her canlının yaşamı süresince organizmasında oluşturduğu yapılardır. Doğal biyopolimer, yapısındaki enzimlerin katalizlenerek hücre yapısı içerisinde birden fazla karmaşık reaksiyon sonucu aktif monomerlerinin zincir büyüme tepkimesi ile birleşim sürecinden meydana gelmektedirler. Birden fazla polimer yapılı bitkilerde bulunan selüloz ve hayvanların protein yapıtaşlarındaki kollajenler yaygın olarak bilinen doğal polimerlerdir. Sentetik biyopolimerlerin ise elastomer ve plastik olarak iki çeşidi vardır. Elastomerler, bozunmalara karşı yüksek dayanıma sahip olup üzerindeki baskı kuvveti kaldırıldığı zaman başlangıç haline dönebilen biyopolimerlerdir. Stiren-bütadien kauçuğu yaygın olarak tercih edilen elastomer türüdür. Plastikler, termosetler ve termoplastikler başlığıyla iki sınıfta incelenebilirler. Termosetler, tersinmez bozunuma sahip yani eritildiklerinde tekrar kullanılamayan plastiklerdir. Epoksi reçine, en fazla bilinen ve kullanılan termosettir. Termoplastikler, tersinir bozunur özelliğe sahiptirler. Eritildiklerinde tekrar şekil verilebilen ve kullanılabilen plastik türüdür. Biyomateryal sınıfında kullanılan poliolefinler, termoplastikler, teflon (florlu hidrokarbon), polimetil metakrilat, polivinil klorür ve polikarbonattır. Tablo 2.4’ de biyomalzeme olarak tercih edilen bazı sentetik biyopolimerlerin kullanım alanları yer almaktadır [19].

Tablo 2.4. Biyomalzeme olarak kullanılan bazı sentetik biyopolimerler [19, 21].

Biyopolimerler	Özelliği	Kullanımı
Polietilen	Kimyasal direncinin ve dayanımının iyi olması, elektrik yalıtkanlığının iyi olması, kolay işlenebilirliği, düşük fiyat	Kalça ve bilek protezleri, sonda
Polipropilen	Kimyasal direncinin iyi olması, su geçirgenliğinin zayıf olması, iyi şeffaflık	Ameliyat ipi
Tetrafloroetilen	Kimyasal olarak inert olması, aşınma ve ısı direncinin iyi olması, sürtünme katsayısının düşük olması	Damar ve işitme protezleri, sonda
Polivinilklorür	Kimyasal ve aşınma direncinin iyi olması, iyi kararlılık	Diyaliz cihazı parçaları, kan torbaları, sonda
Poliasetaller	Sertlik ve sünme direncinin iyi olması, gaza ve neme iyi direnç göstermesi	Sert doku protezleri
Polimetilmetakrilat	Optik özellikler bulunması, ısı ile kolay şekillenme	Göz lensleri, protezler
Polikarbonat	Kimyasal olarak inert olması, elektrik yalıtkanlığının iyi olması, yüksek sertlik, saydamlık	Şırıngalar, sert doku protezleri
Polietilentereftalat	Çekme ve aşınma direncinin iyi olması, saydamlık	Damar protezleri, ameliyat ipi, protezler
Poliamit	Kimyasal direncinin iyi olması, mekanik özelliklerin iyi olması	Paketleme filmleri, diyaliz cihazları, ameliyat ipi
Poliüretan	Aşınma, sıkışma ve kırılma direncinin iyi olması	Yapay kalp, diş malzemeleri, kan pompaları ve deri
Silikon kauçuk	Kimyasal direncinin iyi olması, termal kararlılığının iyi olması	Yanık tedavisindeki köpükler, lens ve membranlar

Biyopolimerlerin yapısı ve özellikleri içerdikleri bileşenlerin fiziksel ve kimyasal yapısıyla bağıntılıdır. Biyomalzemelerin canlı vücut içinde etkili olarak kullanılması için biyomalzemenin vücut dokusu ve dokunun da canlı sistemle fonksiyonunun ve etkileşiminin iyi analiz edilmesi gerekmektedir [19, 21].

2.2.3. Kompozitler

Kompozit malzemeler, iki ya da daha fazla farklı içerikteki malzemeden veya faz yapısından oluşan, atom yapısı olarak atomdan daha büyük katı malzeme olarak tanımlanır. Bu tür malzemeler, farklı faz yapılarının homojen dağılım göstererek bir araya gelmesi ile malzemenin mekanik özelliklerinin değiştirildiği ürünlerdir. Tanım doğrultusunda, doğal bir malzeme olarak kemiğin plastik malzeme olan fiberglas ile güçlendirilmesi kompozit bir yapı oluşturur. Mesela köpük, kompozit malzeme türü olup bir fazı boşluk iken, alaşım ürünü olan pirinç, bu tür malzeme olarak sayılmaz. Biyolojik maddeler, kompozit malzeme eğilimi gösterirler. Diş dokusu, kemik ve deri gibi biyolojik maddeler doğal kompozit sınıfındadırlar. Doğal kompozitler partikül, gözenekli ve fiber yapıda olup mikro ölçektedirler [19, 20].

Kompozit malzemeler, yapıtaşları olan malzemelere göre avantaj gösterirler. Kompozit malzeme üretimi, malzeme özelliklerinin kontrol edilebilme yetkisini sunduğundan dolayı malzemeyi yapan bilim insanlarına veya mühendislere avantaj sunar. Böylelikle daha hafif, dayanıklı ve uyumlu malzeme üretimine kolaylık sağlar. Biyomalzeme olarak kullanılan kompozit malzemelerde, kompoziti oluşturan her bir yapının biyoyumlu olması beklenir. Bu duruma ek olarak her bir yapının ara yüzeylerinin de vücut içerisinde bozunmaması gerekmektedir. Biyomalzeme sınıfındaki kompozitlerin kullanım alanları aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

- Dental dolgu kompozitleri
- Metil metakrilatla güçlendirilmiş kemik çimentosu
- Gözenek yüzeyli ortopedik implantlar [19, 20].

Kompozit malzemelerde kullanılan matrikslerde poli(L-laktik asit) (PLLA), polibütilentereftalat (PBT), poli(eter eter keton) (PEEK), polimetil metakrilat (PMMA), polisülfon (PSU), poliüretan (PU), bis-glisidil dimetakrilat (Bis-GMA), poli(eter imid) (PEI), polietilen (PE), laktik asit glikolik asit kopolimer (PLGA), poli(etilen glikol) (PEG), hidroksiapatit (HA), karbon fiber (CF), cam fiber (GF), poli(glikolik asit) (PGA,) poli(etilen tereftalat) (PET), poli(D,L-Laktik asit) (PDLLA), ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE), Kevlar fiberi (KF), etilen oksit/laktik asit (PELA) gibi kopolimer bulunur [19, 14].

Tablo 2.5' de biyomedikal olarak kullanılan bazı kompozit malzemelerinin uygulama alanları verilmiştir [19, 20].

Tablo 2.5. Biyomedikal olarak kullanılan kompozit malzemelerin uygulama alanları [19, 14].

Uygulama Alanı	Kullanılan Matriks
Diş sabitleştirici	Epoksi reçine/CF
Kemik kırıklarında sabitleyici tabaka, vidalar	PLLA/HA, PBT/CF, PEEK/CF, PSU/CF, PMMA/CFPEEK/GF, Epoksi reçine/CF,
Omurga cerrahisi	PSU/biyosam, PU/biyocam, PLLA/HA, PEEK/CF
Kemik çimentosu	PMMA/UHMWPE, PMMA/HA, kalsiyum fosfat/aramit fiberleri,
Dental çimento ve diğer dental uygulamalar	PMMA/KF, Bis-GMA/inorganik partiküller
Asetebulum kaplar	PEEK/CF
Kalça protez sapları	PEI/CF-GF, PEEK/CF
Kemik yedekleri	PE/HA
Kemik dolguları	PLGA/HA, PEG-PBT/HA, nişasta/HA
Tedon ve lifler	Poliolefin/UHMWPE, hidrojel/PET,
Damar parçaları	PELA/poliüretan

2.2.4. Metaller

Biyomalzeme sektöründe tercih edilen diğer bir malzeme türü olan metal ve alaşımları, kristal yapı olarak metalik bağlarla kuvvetli bağlanmaları ve üstün mekanik özellikleri sebebiyle büyük öneme sahiptir. Ortopedik uygulamaların yanı sıra, kemik yenileme malzemesi, eklem protezi, yüz ve çene cerrahisi, diş implantı, kalp ve damar cerrahisi, yapay kalp parçalarının uygulanması, katater, kalp kapakçığı ve vana olarak da vücudun farklı bölgelerinde kullanılırlar. [19].

Metaller, biyomalzeme sektöründeki uygulamalarda malzemeye istenilen ilave özellikleri sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Öncelikle metalik biyomalzemenin vücut içindeki biyolojik ortamda bozunmasını önlemek amacıyla korozyona karşı dayanıklı olması beklenir. Metalik biyomalzemenin biyoyumlu olması toksik ve alerjik etki oluşturmaması anlamına gelmektedir. Kemik dokuda uygulanan implantların kemikteki hücrelere güçlü bir biyoadhezyon kuvvetle bağlanması gereklidir. Yüksek kuvvet altında elastik şekil değiştirme

diğer bir ifadeyle yüksek Young Modülü gerekli mekanik özellikler arasındadır. Piyasa maliyetinin düşük seviyede tutulabilmesi için işleme, parlatma ve diğer yüzey işlemlerinin kolaylıkla yapılabilmesi gereklidir. [19].

Metalik biyomalzemeler, fiziksel özellikleri sebebiyle işlevsel uygulama alanlarında tercih edilirler. Belirtildiği üzere iyi kimyasal ve biyolojik özellikleri, biyomalzeme sektöründe kullanımı için önkoşul sağlar. Korozon direncine bağlı olarak biyuyumluluk özelliklerinin gerekliliği, metal ve alaşımlarının biyomalzeme alanındaki uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Metalik biyomalzemeler, uygulamadaki metal ve alaşım türlerine göre dört başlıkta sıralanabilir [19].

- Paslanmaz çelik (DIN/ISO5832-1 ya da AISI 316 L),
- CoCr alaşımları (DIN/ISO 5832-4 ya da DIN/ISO 5832-6),
- CP-titanyum (DIN/ISO 5832-2) ve titanyum alaşımları (DIN/ISO 5832-3),
- CP-niobyum ve CP-tantalyum [5, 22].

Kemik yerine kullanılacak metalik biyomalzemenin, kemiğin mekanik özelliklerini karşılayacak düzeyde olması beklenir. Metalik bir biyomalzemenin geliştirilmesinde dikkate alınan mekanik özellikler, elastite modülü, maksimum çekme dayanımı ve tokluktur. Metalik biyomalzemelerden paslanmaz çelik, kobalt krom esaslı alaşımlar ile titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri Tablo 2.6' da verilmiştir [5, 22].

Tablo 2.6. Bazı metalik biyomalzemeler ile kortikal kemiğin mekanik özellikleri [5, 22].

Metalik Biyomalzeme	Mak. Çekme Dayanımı (MPa)	Elastisite Modülü (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa $\sqrt{m}$)
CoCrMo alaşımları	900-1540	240	~ 100
316 L paslanmaz çeliği	540-1000	200	~ 100
Titanyum alaşımları	900	105-125	~ 80
Magnezyum alaşımları	100-250	40-45	15-40
NiTi alaşımı	1355	30-50	30-60
Kortikal kemik	130-150	10-30	2-12

Metalik biyomalzemenin yorulma dayanımı, metalin mikroyapısına, yüzey kalitesine ve çalışma koşullarına göre değişir. Yorulan metalik malzeme, maksimum çekme ve akma

mukavemeti üzerindeki yüklere maruz kaldığında kırılabilir. Yorulma, yük konsantrasyonunun fazla olduğu bölgede başlar. Yorulma öncesinde metal malzemede herhangi bir belirti olmadığı için tehlike arz eder. Vücut içindeki yorulma ve korozyon eş zamanlı gerçekleşebilir. Bu durumda metalik biyomalzemenin aşınan yüzeyinden metal iyonları salınarak “metallosis” adı verilen ve implant çevresinde siyah doku oluşturan yapıya neden olur [5].

Aşınma, metalik biyomalzemelerde karşılaşılan diğer bir sorundur. İskelet sistemindeki uygulamalarda, uzun kemikler arasındaki mobil eklem bölgelerinde (kalça, diz, ayak bileği, omuz, dirsek vb.) ve statik eklemlerde (kafatası, bilek ve diş) gözlenmektedir. Diz ve ayak bileği gibi bölgelerde kalın kıkırdak doku ve eklem sıvısı bulunduran sert yüzeylerin teması durumunda konsantre gerilmeler meydana gelir. Yüksek gerilme kuvveti olan bölgelerde, seramik biyomalzemeler gevrek yapılı olduklarından dolayı etkin performans sergileyemediklerinden bu bölgelerde sert polimerik ve metalik biyomalzemeler tercih edilmelidir. Eklem implantlarında yüksek sürtünmeden kaynaklı oluşan mikro parçacıklar, implantı aşındırarak aseptik gevşemeye neden olmaktadır. İmplantın çevresinde oluşan bu aşınma kalıntıları istenmeyen sonuçlar meydana getirebilir ve cerrahi operasyon gerektirebilir. Bu sebepten ötürü, kullanılacak metalik biyomalzemenin yorulma mukavemeti, korozyon ve aşınma direnci implantın kullanım ömrünü belirleyen özelliklerdir [5, 23].

3. TİTANYUM

Titanyum, yeryüzünde bulunan metallerin sıralamasında demir, alüminyum, magnezyumdan sonra dördüncü sırada, element olarak yer kabuğunun % 0,6 'sını oluşturarak dokuzuncu sırada bulunmaktadır [24-26]. Tablo 3.1' de elementlerin yer kabuğunda bulunma yüzdelere göre sıralaması yer almaktadır. Ancak titanyum, yeryüzünde fazla miktarda bulunmasına karşı yüksek konsantrasyon değerlerinde çok az bulunur ve saf halde bulunmaz. Üretimi zor olan bir metal olduğu için piyasa değeri yüksektir [27, 28].

Tablo 3.1. Bazı elementlerin periyodik tablodaki özellikleri ve yer kabuğunda bulunma yüzdeleri [28, 29].

Atom numarası	Atom ağırlığı (gr/mol)	Element	Sembol	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Yer kabuğunda bulunma yüzdesi (%)
8	15.9994	Oksijen	O	-218	-183	1.43	46.71
14	28.0855	Silisyum	Si	1410	2355	2.33	27.69
13	26.9815	Alüminyum	Al	660	2467	2.7	8.07
26	55.845	Demir	Fe	1535	2750	7.87	5.05
20	40.078	Kalsiyum	Ca	839	1484	1.55	3.65
11	22.9897	Sodyum	Na	98	883	0.97	2.75
19	39.0983	Potasyum	K	64	774	0.86	2.58
12	24.305	Magnezyum	Mg	639	1090	1.74	2.08
22	47.867	Titanyum	Ti	1660	3287	4.54	0.62
1	1.0079	Hidrojen	H	-259	-253	0.09	0.14

Korozyona karşı direnci ve ağartıcı özelliğinden dolayı boya ve kağıt sektöründe, vernik ve plastik yapımında, kaynak çubuklarının kaplanmasında, karbürlerde, seramiklerde, fiberglas ile kozmetik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılır. Başlıca kullanım alanlarından olan uçak ve gemi sanayinde yapı malzemesi olarak kullanılır. Son dönemde, tıbbi araç ve

gereç endüstrisinde de yaygın kullanılmaya başlanmıştır. Yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olması sebebiyle, askeri amaçlı uçak motorları ile bağlantı elemanlarında, ateş duvarları ile dış kaplamalarında, yakıt ve yağ tanklarında kullanılırlar. Tuzlu suya direncinin yüksek olması, denizaltı imalatında ve deniz suyundan içme suyu elde eden kuruluşlarda tercih edilme sebebidir [30, 31].

3.1. Titanyumun Tarihçesi

Titanyum cevheri ilk olarak 1791 yılında İngiltere’ de William Gregor tarafından bulunmuştur. Gregor, siyah kum içinde bulunan ve saf olmayan titanyum dioksidi, beyaz metal oksit olarak ayırtmıştır. Gregor’ un analizlerden elde ettiği sonuçlarda, siyah kumun %51’ inde demir dioksit, %45,25’ inde titanyum oksit bulunmaktaydı. Beyaz metal oksidin keşfedilmesi o dönemde önemsenmemişti. Çek ve Macar’ da keşfedilen rutil rezervleri ile bu içerik aynı özellik taşıyınca, 1795 yılından itibaren önem kazanmıştır [24, 32]. 1795’ de Martin Klaproth bu elementin ismine, yunan mitolojisinde esinlenerek titanyum demiştir [25, 31, 33].

Titanyumun keşfedildiği yıllarda, eriyik halinin, oksijen ve azot elementleriyle reaksiyona girme eğilimi, saf biçimde üretilmesine izin vermemektedir. 1932 yılında Wilhelm Justin Kroll, $TiCl_4$ içeriği ile Ca’ yı birleştirerek saf titanyum elde etmiştir. 2. Dünya Savaşı’ nda Amerika’ ya yerleşmesiyle Dupont Firması’ nda Kroll adını verdiği yöntemi kullanarak ilk kez ticari titanyum üretmeye başlamıştır [34, 35].

Titanyumun ilk uygulama amacıyla olan üretimi, 1952 yılında DC-7 uçağında gerçekleştirilmiştir. Uçağın motor yanma odası ve kanatlarında bulunan bağlantı yerleri için tasarlanmıştır. Sonraki yıllarda imal edilen titanyum ve alaşımları, ticari ve askeri uçakların iskelet ve jet motor pervane kanatlarında, kompresör disklerinde kullanılmak üzere üretilmiştir [24, 36]. 1960 yıllarında ilk defa dökme titanyum üretilmiş ve kimyasal madde iletim pompalarında ve vanalarda için kullanılmıştır. 1970’ lerin başlarında dökme titanyum üretimi uzay çalışmalarında kullanılmıştır. 1970’ lerin sonunu doğru ise dökme titanyum alaşımlarının piyasası, titanyum sanayisinin gelişmesiyle artmıştır. 1970’ lerin sonlarına kadar titanyum malzemelerin kullanımının % 60 - 70’ini uzay çalışmaları, %30 - 35 ‘ini ticari sektörler oluşturmaktaydı [24, 26]. 1979’ da kullanılan titanyum malzeme miktarının % 37’ sini askeri uçaklar ve füzeler, % 35 ‘ini ticari uçaklar, % 28 ‘ini de korozyon direnci

gerektiren uygulamalar oluşturmaktaydı. Uçak sanayinde, uçağın iskeletinde ve jet motorlarındaki parçalarda kullanılmaktaydı. A 300 Airbus, Boeing 747, Douglas DC-10 ve Lockheed L-1011 gibi yolcu uçaklarının jet motorlarında kullanılmaktadır. Malzeme türü seçimi üzerine yapılan araştırmalar neticesinde, özgül dayanımı yüksek olan malzemelerin bu sektörlerde kullanılmasının uygun olduğu tespit edilmiştir [24, 36].

Günümüzde titanyum ve alaşımlarının kullanımı, dental ve medikal sektöründe önemli düzeyde yükseliş göstermektedir. Titanyum ve alaşımlarının sektör olarak kullanımı uçak, uzay ve deniz sanayilerinde yoğunlaşmaktadır. Günümüzde titanyum ve alaşımlarının yeni işleme yöntemlerinin gelişmesiyle birlikte, biyomedikal aparatlar ve dental implantlardaki kullanımı artmaktadır [24, 37].

3.2. Titanyum Kimyasalları ve Üretimi

Titanyum cevherleri, primer yatak olan kayaçlar ile ikincil yatak olan plaserlerden üretilmektedir. Ekonomik öneme sahip ve cevher olarak tercih edilen titanyum mineralleri, TiO_2 (rutil) ve FeTiO_3 (ilmenit) tir [38].

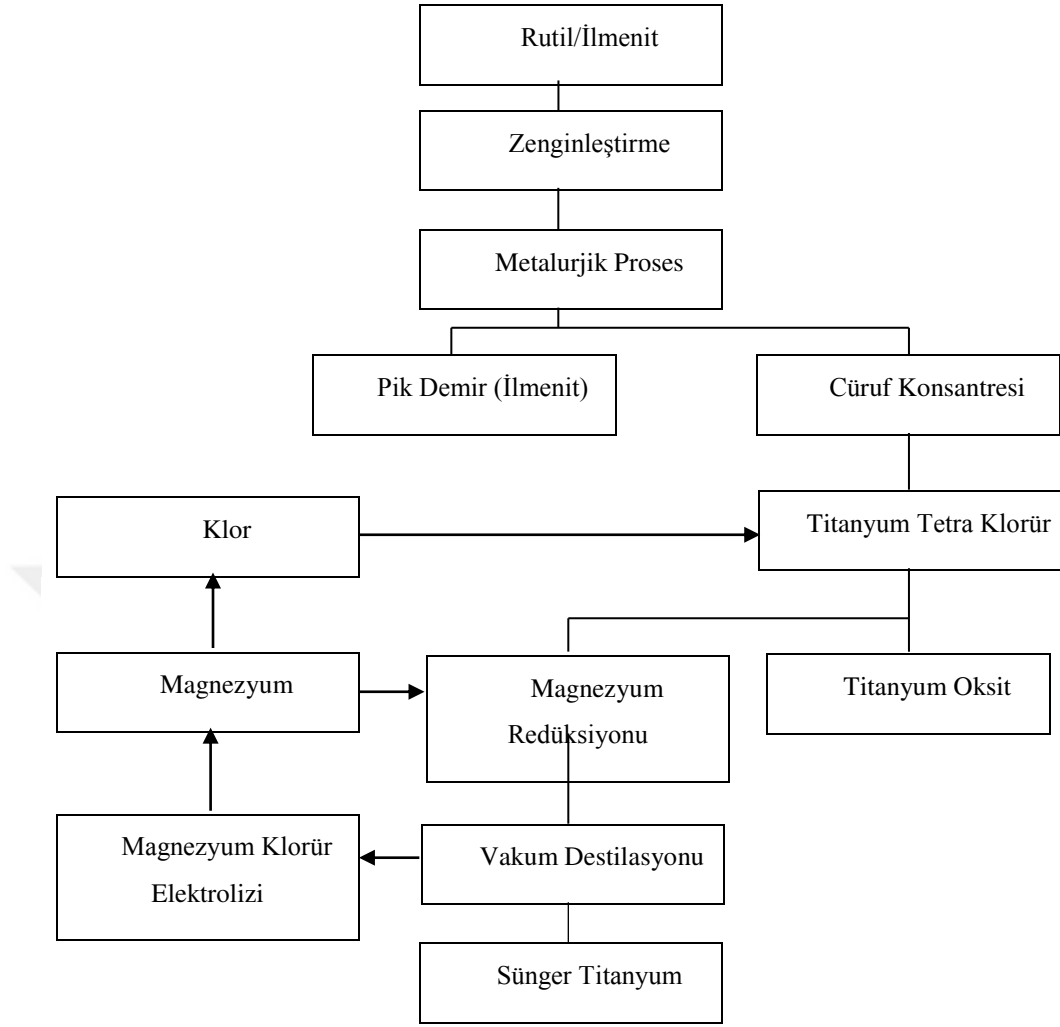
Yerkürede fazla miktarda titanyum minerali bulunmaktadır. Bu minerallerin yaygın olarak rastlanılanları Tablo 3.2' de gösterilmektedir [30].

Tablo 3.2. Yaygın rastlanılan titanyum mineralleri [30].

Mineral	Bileşim	Mineral	Bileşim
İlmenit	FeTiO_3	Titanomanyetit	$(\text{Fe}_3\text{O}_4) \text{FeTiO}_3$
Rutil	TiO_2	Fulvit	TiO
Brakit	TiO_2	Knapit	$(\text{CaTiCeI}K^{\wedge})$
Anataz	TiO_2	Kalkovskin	$\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_9$
Nigrin	$(\text{Ti}, \text{Fe} > 2)$	Doetlerit	TiO_2
Sfen (Titanic)	CaTiSiQ_s	Ansovit	Ti_3O_5
Arizenüc	Fe_2TiO_5	Piiofanit	$\text{M}_{11}\text{TiO}_3$
Perovskit	CaTiO_3	Ulvil	$\wedge^2 \times 1.04$
Geikielit	MgTiO_3	Baritorit	$\text{BaTi}(\text{Si}_3\text{O}_9)$
Kro'ieretll	$(\text{ri}, \text{Cr}) \text{p}^2$	Heptaniz	$\text{N}_2\text{FeTi}/\text{Si}_4\text{O}_2$

Titanyum minerallerinden, kimyasal reaksiyonlara karşı önemli derecede direnç gösteren mineraller, rutil, anataz ve brakittir. Rutil mineralini, her yaştaki kayaç içinde tespit etmek olasıdır. Kullanılan diğer titanyum cevheri olan ilmenit, rutile kıyasla düşük kararlılık indeksi göstermektedir. İlmenit minerali, bileşim olarak %52.5 TiO_2 içermektedir. İlmenit mineralinin kimyasal alterasyona uğraması sonucunda daha yüksek titanyum içeriği kazandığı tespit edilmiştir [30].

Titanyum ve alaşımlarının maliyeti, diğer metallerden daha yüksektir. Cevherinden direkt olarak elde edilmeleri zordur. Üretiminde çok gelişmiş ergitme teknikleri kullanılmaktadır. Titanyum ve alaşımlarının yüksek üretim maliyetinin sebebi, titanyumun yüksek reaktifliğinden dolayı azot, hidrojen, karbon ve oksijen ile etkileşime girme eğiliminden kaynaklanmaktadır. Saf haldeki titanyum, ilk olarak Dr. Wilhelm tarafından 1930 yıllarında, Kroll prosesinin geliştirilmesiyle elde edilmiştir [39-41]. Kroll prosesi ile titanyum süngeri elde edilmektedir. Cevher zenginleştirme işlemleri için ilmenit veya rutil mineralleri tercih edilmektedir. İlmenitin kullanıldığı üretim sürecinde, cevher hazırlama sonucu açığa çıkan demir, pik demir ismiyle adlandırılırken TiO_2 cürufu ise Kroll prosesinde kullanılmaktadır. Şekil 3.1' de Kroll prosesinden sünger titanyum üretim süreci gösterilmektedir [28, 42].

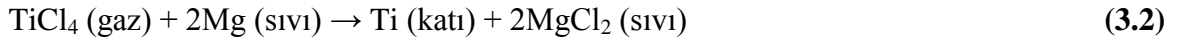


Şekil 3.1. Kroll prosesinden sünger titanyum üretim süreci [28, 42].

Kroll prosesinde başlangıçta, rutil ya da ilmenit cevher minerallerinin 900 °C’ de klor gazı ile reaksiyona girmesi sonucunda TiCl_4 gazı elde edilmektedir [28, 42]. Bir sonraki süreçte TiCl_4 , Kroll prosesi reaktöründe ve argon atmosferinde Na (sodyum), Ca (kalsiyum) ve Mg (magnezyum) ile titanyumu indirgemektedir [28, 39]. Aşağıda belirtilen süreçte, ilmenit cevheri için 900 °C’ de klor gazı reaksiyonu sonucunda saf titanyum üretimi gösterilmektedir [28, 42].



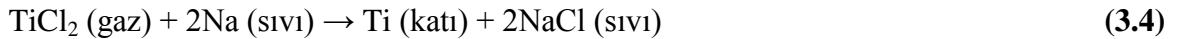
Kroll prosesi sürecinde, paslanmaz çelik kap içerisindeki $TiCl_4$ gazı yaklaşık olarak 773–813 °C sıcaklığında sıvı Mg ile etkileşime girer. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen bu reaksiyonunun son ürünleri titanyum sünger ve $MgCl_2$ ’ dir. Kimyasal reaksiyon işlemi aşağıda görülmektedir [39].



Başka bir titanyum sünger üretim süreci olan Hunter prosesinde, $TiCl_4$ gazı magnezyum yerine sodyum ile etkileşime girmektedir. Hunter üretim sürecinin avantajı, $TiCl_4$ gazının iki aşamada indirgenmesidir. Prosesin ilk aşamasında, $TiCl_4$ gazı sisteme sürekli verilen sodyum indirgeyici ile $TiCl_2$ ve $NaCl$ ’ ye indirgenir. Kimyasal reaksiyon işlemi aşağıda belirtilen şekilde olur [39].



Prosesin ikinci aşamasında, $TiCl_2$ ve $NaCl$ içeriğine sahip eriyik, argon gazı atmosferinde sinter potasına sürekli ilave edilen sodyum ile tekrar etkileşime girdirilmektedir. Kimyasal reaksiyonunun işlemi aşağıda görülmektedir [39].



Her iki proseste de elde edilen nihai ürüne, gözenekli yapıya sahip olmasından dolayı titanyum sünger denilmektedir. Kroll prosesinin son ürünlerinden biri olan ve sıvı olarak elde edilen $MgCl_2$, belirli aralıklara kimyasal reaksiyon sürecinden alınmaktadır. Sıvı $MgCl_2$ ’ den elektroliz yoluyla magnezyum kazanımı sağlanmaktadır [28]. Kroll ve Hunter proseslerinden elde edilen titanyum sünger, vakum damıtma ya da asit filtre yöntemleri ile tuzlardan ve etkileşime girmeyen maddelerden arındırılmaktadır [39].

3.3. Dünyada ve Türkiye’ de Titanyum Endüstrisi

Titanyum ve alaşımları, üstün fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedirler [38]. Titanyum ve alaşımları, korozyon direnci, yüksek özgül mukavemeti ve ısı direnci gibi olumlu özelliklerinden dolayı çok geniş bir kullanım alanına sahip olup çeşitli sanayi ve uygulamalarda kullanılmaktadır [35, 43]. Ancak elde edilmesi ve işlenmesi zor ve maliyetli olduğu için kullanımı özel alanlarla sınırlıdır. Titanyum minerallerinden titanyum dioksit pigmentinin eldesi sonucunda stratejik öneme sahip bir hammadde meydana gelmektedir. Titanyum dioksit, boya, plastik ve kağıt endüstrilerinde, uzay ve uçak sanayinde, askeri uygulamalarda, kimya ve elektrokimya endüstrilerinde kullanılmaktadır [38].

Yeryüzünde, önemli titanyum yataklarına sahip çoğu ülkede rezerv bulunmaktadır. Rezerv miktarları verileri sınırlı olmakla beraber önemli rezervlere sahip ülkeler; Çin, Avusturalya, Kanada, Hindistan, Güney Afrika, Norveç, Ukrayna, Brezilya, ABD, Vietnam, Mozambik ve Sri Lanka’dır. Günümüzdeki titanyum cevherlerinin işlenmesi ile TiO_2 bileşiminin rahatlıkla elde edilmektedir. Var olan rezerv miktarı, ihtiyaç duyulan gereksinimini uzun müddet karşılayacak durumdadır. Lakin mevcut üretim proseslerinin ve teknolojilerinin karmaşık halde olması, ürün maliyetinin artması ile titanyum fiyatını artırmaktadır. Maliyetin artması sonucunda tüketim ve kullanım alanları sınırlı olmaktadır [38]. Titanyum ve alaşımlarının ticari uygulamalarda en büyük dezavantajı yarı mamul maliyetinin yüksek olmasıdır. Yüksek maliyetin nedenleri arasında; cevherin çıkarılması ve ayrıştırılması sürecinde karmaşık proseslere ihtiyaç duyulması, cevherin yoğun olarak bulunmaması sonucu tesis yatırımlarının karşılanmaması, elde edilen ürünün işleme maliyetinin yüksek olması olarak sıralanabilir [35, 44].

Ülkemizde Manisa, İzmir ve Uşak yörelerindeki plaselerde, Trakya bölgesinin Karadeniz’e taraf olan sahillerindeki plajların kumlarında ve Hakkari yöresindeki kuvarsitlerde titanyum cevher mineralleri tespit edilmiştir. Ülkemizdeki titanyum minerallerinin tenör miktarı % 1’i geçmemektedir [24, 45]. Bu nedenle ülkemizin titanyum gereksinimi, ithalatla karşılanmaktadır. Ülkemizde titanyum pigment olarak boya, plastik ve seramik sanayilerinde kullanılmaktadır [38].

3.4. Titanyumun Genel Özellikleri ve Mikroyapısı

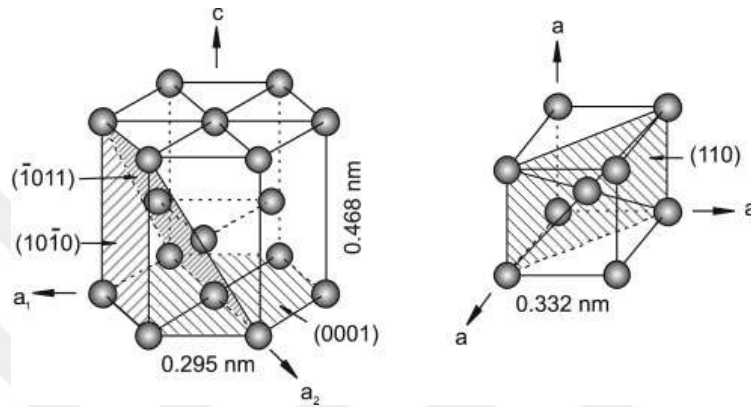
Titanyum geçiş elementi olup 47,90 atom ağırlığına ve 22 atom numarasına sahip allotropik bir elementtir. 882 °C altındaki sıcaklıklarda α fazında kararlı olup sıkı paket hekzagonal (SPH) yapıdadır. 882 °C ve erime noktası olan 1668 °C sıcaklık aralığında hacim merkezli kübik (HMK) yapısındaki β fazında kararlıdır [24, 36, 46]. Titanyumun başlıca özellikleri ve bazı metallerle karşılaştırılması Tablo 3.3’ de belirtilmektedir [31, 33].

Tablo 3.3. Titanyumun genel özellikleri ile bazı metalik malzemelerle karşılaştırılması [31, 33].

Özellikler	Titanyum (Ti)	Demir (Fe)	Nikel (Ni)	Alüminyum (Al)
Erime Sıcaklığı (°C)	1670	1538	1455	660
Allotropik Dönüşüm Sıcaklığı (°C)	$\beta \rightarrow \alpha$, 882	$\gamma \rightarrow \alpha$, 912	-	-
Kristal Yapısı	HMK $\rightarrow$ SPH	YMK $\rightarrow$ HMK	YMK	YMK
Nispi Korozyon Direnci	Çok yüksek	Düşük	Orta	Yüksek
Nispi Oksijen Reaktivitesi	Çok yüksek	Düşük	Düşük	Yüksek
Nispi Fiyatı	Çok yüksek	Düşük	Yüksek	Orta
Elastik Modülü (Oda sıcaklığında) [GPa]	115	215	200	72
Akma Mukavemeti [MPa]	1000	1000	1000	500
Yoğunluğu [gr/cm ³]	4,5	7,9	8,9	2,7

Titanyum mukavemetinin yoğunluğuna oranı yüksektir. Ancak maliyetinin fazlalığı nedeniyle sınırlı alanlarda kullanılmaktadır. Maliyet yüksekliğinin sebebi, titanyumun oksijen ile etkileşime girme eğilimindendir. Yapı malzemesi olarak hafif kullanım gerektiren uygulamalar ile 150 °C sıcaklık üzerindeki uygulamalarda, alüminyumdan daha yüksek erime sıcaklığına sahip olması, titanyum kullanımının tercih sebebidir. Titanyumun oksijenle reaksiyona girme eğilimi, titanyum ve alaşımlarının kullanım sıcaklığını yaklaşık 600 °C ile sınırlandırmaktadır. 600 °C üzerindeki çalışma sıcaklıklarında, oksijenin oksit tabakasındaki difüzyonu hızlandırmakta ve oksit tabakasının daha da kalınlaşmasına, sınırdaki oksijenle yoğun bölgenin gevrekleşmesine sebep olmaktadır [31, 33].

Birçok metal gibi titanyum ve alaşımları da değişik şekillerdeki kristal yapılara sahip olabilmektedirler. Bu kristal yapıların kararlı oldukları sıcaklık limitleri söz konusudur. Belirli bir kristal yapıdan, diğer bir kristal yapıya tamamen dönüşüm işleminin meydana gelmesine allotropik dönüşüm, gerçekleşen sıcaklığa da geçiş sıcaklığı adı verilmektedir. 882 ± 2 °C saf titanyum için $\alpha \rightarrow \beta$ allotropik geçiş sıcaklığıdır. Şekil 3.2’ de SPH ile HMK birim kafes hücrelerinin atomik birimleri gösterilmektedir. Şekilde, kristal yapıların paketlenmiş düzlemleri ve yönleri işaretlenmiş bir biçimde görülmektedir [27, 47, 48].



Şekil 3.2 Titanyumun SPH ile HMK kafes yapıları [27, 48].

Titanyum alaşımlarının farklı iki birim kafes yapıda bulunması, allotropik dönüşümün üzerinde etkiye sahip olduğundan, kullanım alanlarını etkilemektedir. Plastik deformasyon ve difüzyon, titanyum ve alaşımlarının sahip olduğu kristal yapılarla alakalı bir durumdur. SPH kristal yapısı α titanyumun mekanik özelliklerinde belirgin bir anizotropi meydana getirmektedir. SPH kristal yapıda olan tek bir titanyum kristali Young Modülü, kristalin taban düzlemine dik yönünde 145 GPa etki etmekteyken bu düzleme paralel yönde 100 GPa’ dır [27, 48].

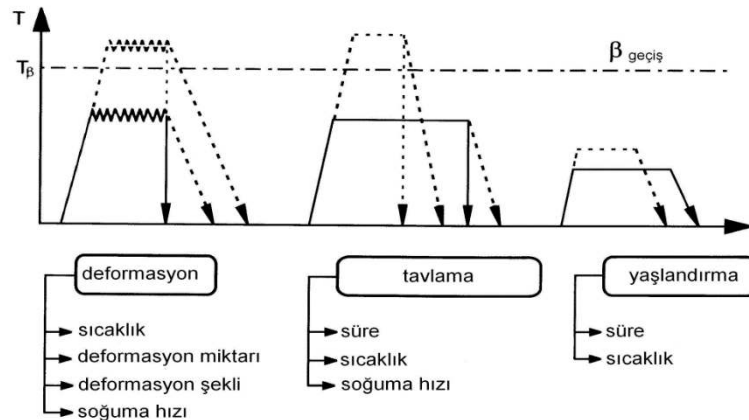
Metallerin üç farklı birim kristal kafes yapısı içerisinde, plastik deformasyona yatkınlık SPH kristal yapısında ez az düzeyde iken en fazla yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapısındadır. SPH kristal yapısındaki α titanyumun, HMK kristal yapıdaki β titanyum malzemelere göre plastik deformasyonda daha düşük performans göstermesinin sebebi bundan dolayıdır [48].

SPH kristal yapısındaki difüzyon, birim kafeste α titanyum atomlarının yoğun olarak paketlenmesinden dolayı HMK kristal yapısındaki β titanyum malzemelere göre zor meydana gelmektedir. α ve β titanyum malzemelerinde difüzyon katsayılarındaki farklılık, mikroyapıların farklılığından dolayı meydana gelmektedir. Sıcak işlenebilirliği ve süper

plastisiteyi vb. mekanik özellikleri iki farklı faz yapısı belirlemektedir. Limitli hacimsel difüzyona sahip α titanyum ve alaşımları, β alaşımlarıyla kıyaslandığında üstün sürünme dayanımına sahiptir. β geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklık ve süre değişkenlerine göre difüzyon hızı, düşük olarak meydana gelmektedir. Soğutma hızının yüksekliği, çok ince lamel yapılı taneleri oluştururken soğutma hızının yavaşlığı kaba taneli lamelli yapıları meydana getirmektedir. Soğuma sırasında yeterli süre sağlandığında, meydana gelen lamelli yapılar tane sınırlarında değil, yapıda önceden meydana gelen lamelli taneler üzerine de etki etmekte ve tane boyutunu büyötmektedir [48].

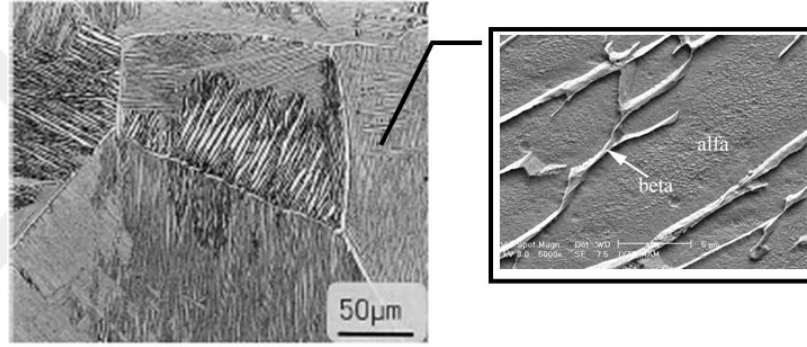
Titanyum ve alaşımlarının mikroyapıları, α ve β faz yapılarının dağılımı ile tane boyutlarına göre tespit edilirler. Titanyum ve alaşımlarında iki temel mikroyapı vardır. Bunlar, lamelli ve eşeksenli tane yapılarıdır. Lamelli tane yapısı β fazının soğuması sırasında oluşan mikroyapı çeşidi iken, eşeksenli tane yapısı rekristalizasyon sonucu meydana gelir. Her iki tane yapısında da taneler ince veya kalın yapıda olabilmektedirler. Tane yapılarının titanyum ve alaşımları üzerindeki özelliklerini belirlemek için çok çalışılmış ve bazı genellemeler oluşturulmuştur [48].

Titanyum ve alaşımlarının farklı mikroyapıları, farklı termomekanik işlemler sonucunda meydana gelmektedir. Termomekanik işlemler, çözeltiye alma, deformasyon, rekristalizasyon, yaşlandırma ve tavlama işlemleri ya da bu işlemlerin değişik kombinasyonları şeklinde sıralanabilir. Şekil 3.3, titanyum ve alaşımlarındaki termomekanik işlemleri göstermektedir [48].



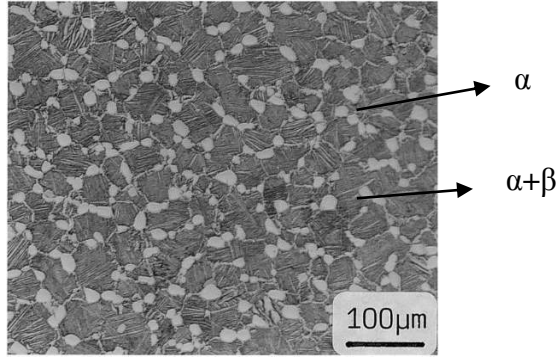
Şekil 3.3. Titanyum ve alaşımlarının termomekanik işlemleri [27, 48].

Termomekanik işlemlerindeki β geçiş sıcaklığı (T_β), mikroyapıyı belirlediği için önemli sıcaklık değeridir. β geçiş sıcaklığından direk soğutma işlemi ile lamelli mikroyapılar meydana gelir. β geçiş sıcaklığı soğuma sırasında aşıldığı durumda β fazı, birincil α fazının sınırlarında çekirdeklenip konumlanır ve lamelli bir yapı olarak birincil α fazının içerisine doğru gelişim gösterirler. Lamelli mikroyapılar, soğumanın hızına göre ince ya da kaba taneli biçimde oluşurlar. Soğumanın hızı yavaşladıkça lamelli mikroyapı taneleri irileşip kaba görünüme sahip olur. Soğumanın hızlı olması, β fazının martenzitik dönüşümüne sebep olup çok ince, iğnemsî bir mikroyapı oluşumunu sağlar [48]. β fazının α fazı içerisinde dağıldığı bu yapıya Widmanstätten yapısı denir [49, 50]. Şekil 3.4’ de Widmanstätten yapısı gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Widmanstätten yapısı, alfa tabakaları ve beta plakaları [49, 50, 53].

Eşeksenli tane yapıları rekristalizasyon sonucu oluşmaktadır. Mikroyapı içerisinde yeterli soğuma sağlamak amacıyla malzeme, $\alpha+\beta$ bölgelerinde büyük oranlarda deforme edilmelidir. İki fazlı $\alpha+\beta$ bölgelerinde, deformasyon sonrası yapılan tavlama işlemi ile yeniden kristalleşen, eşeksenli mikroyapılar meydana gelmektedir. Tavlama işleminin uzatılması, eşeksenli tane yapılarının irileşmesini sağlamaktadır. Tavlama işlem sıcaklığı, birincil α fazının mikroyapı içerisindeki hacim oranını belirlemektedir. Bir diğer ısı işlem türü olan çözeltiye alma ısı işlemi, β geçiş sıcaklığının hemen altında gerçekleştirilir. Bu ısı işlem sonunda eşeksenli ve uzun tane yapılarının bir arada bulunduğu bimodal denilen bir tane yapısı oluşur. Çözeltiye alma ısı işlemi sonunda oluşan yapı, lamelli olan $\alpha+\beta$ fazı içerisine dağılmış, birincil α fazından oluşan eşeksenli yapıdır [48, 51, 52]. Şekil 3.5’ de tavlama ısı işlemi sonrasında, lamelli $\alpha+\beta$ fazı içerisine dağılmış, birincil α fazından oluşan eşeksenli bimodal yapısı gösterilmektedir [49, 50].

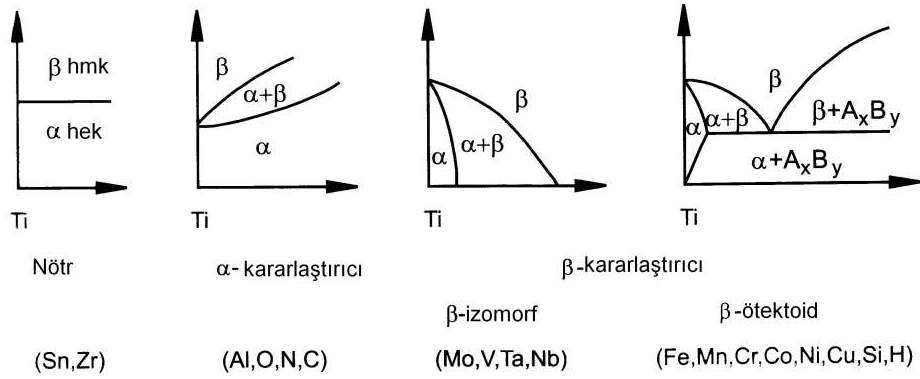


Şekil 3.5. Eşeksenli α taneleri ve $\alpha+\beta$ fazı ile bimodal Ti6Al4V yapısı [49, 50].

İnce taneli mikroyapılar, titanyum ve alaşımlarının mukavemet ve sünekliğini artırmaktadır. İnce taneli yapılar çatlak ilerlemesini yavaşlattığı için malzemenin plastik deformasyonunu çok ileri düzeyde artırmaktadır. İri taneli yapılar, yorulma çatlak oluşumu ile sürünmeye karşı dayanıklıdır. Eşeksenli yapı malzemeler, süneklik ve yorulma dayanımı özelliklerinin yüksek olmasından ötürü plastik deformasyonun çok iyi olması gereken alanlarda tercih edilirler. Lamelli yapıların kırılma tokluğu özellikleri yüksektir. Lamelli yapılar, yorulma çatlak oluşumu ile sürünme dayanımına direnç gösterirler. Bimodal taneli yapılar, eşeksenli ve lamelli taneleri yapılarında birlikte bulundurmalarından dolayı iki tane yapısının da özelliklerini taşırlar [27, 48].

3.5. Titanyum ve Alaşımlarının Sınıflandırılması

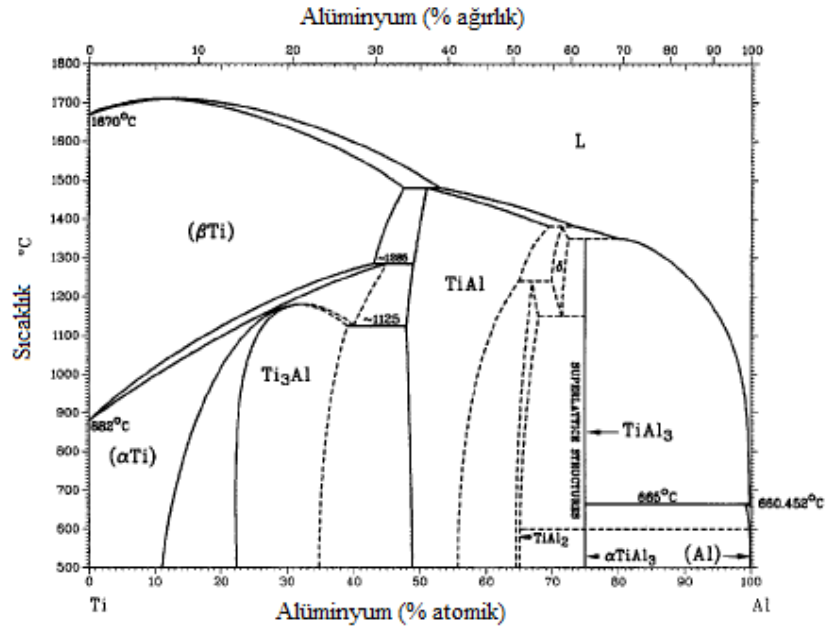
Titanyum $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşüm sıcaklığı olan 882 °C'nin artırılmasını ya da azaltılmasını etkileyen element katkılarıyla alaşımlandırılmakta ve alaşım elementleri α veya β kararlaştırıcı elementler olarak ayrılmaktadırlar [31]. Alaşım elementleri, $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşüm sıcaklığı olan β geçiş sıcaklığını etkileyerek nötr, α veya β kararlaştırıcı biçiminde sınıflandırılırlar [48]. Şekil 3.6'da bazı alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramına etkileri gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Bazı alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramına etkileri [27,31].

α titanyum kararlaştırıcı elementler α fazı bölgesini artırırken, β titanyum kararlaştırıcı elementler ise β fazı bölgesini olduğundan daha düşük sıcaklıklara düşürmektedir. Bilinen alaşımlandırma elementlerinin haricinde mikroyapıda 100 ppm oranında bulunan ametalik elementlerin faz yapısına etkisi empüriteler şeklinde olmaktadır [48].

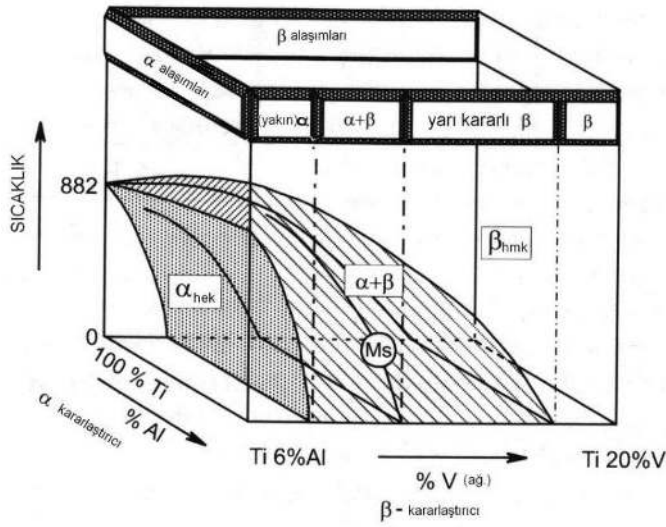
Yer alan elementi alüminyumun, ara yer elementleri olan azot, karbon ve oksijenin katkısıyla α fazı en etkin şekilde kararlaştırılır. Alüminyum, T_β sıcaklığını yükseltip α ve β fazlarını ayrı ayrı ayrıştırabilen bir metaldir. Titanyum alaşımlandırma elementleri içerisinde en fazla tercih edilen elementtir. Ti-Al faz diyagramında, çift fazlı bölge olan α +Ti₃Al bölgesinin yaklaşık %5 Al bileşiminde ve 500 °C civarında başladığı, artan alüminyum miktarı ile Ti₃Al fazının oluştuğu görülmektedir. Alüminyumla alaşımlandırılmış α fazı içerisinde Ti₃Al çökeltilerinden sakınmak için titanyum alaşımlarının çoğunda alüminyum miktarı %6 ile sınırlandırılmaktadır [31, 33]. α titanyum kararlaştırıcı elementlerden oksijen, titanyumun mukavemetini ve imalat kabiliyetini artırmaktadır [31, 54]. Şekil 3.7' de Ti-Al alaşımı faz diyagramı verilmiştir [27,31].



Şekil 3.7. Ti-Al alaşımı faz diyagramı [27,31].

β titanyum kararlaştırıcı elementler, β izomorf ve β ötektik elementleri olarak iki farklı sınıftan oluşmaktadırlar. En fazla tercih edilen β izomorf kararlaştırıcı elementler V, Mo ve Nb' dur. Ta ve Re elementleri de bu sınıfa dahil olarak kullanılan nadir elementlerdendir. β izomorf kararlaştırıcıları, belirli miktarlarda kullanıldığı taktirde β fazının oda sıcaklığında kararlı durumunu sağlamaktadırlar. β ötektik kararlaştırıcı element olarak en fazla kullanılan elementler Cr, Fe ve Si' dur. Ni, Cu, Mn, W, Pd ve Bi elementleri ise daha az kullanım alanına sahip diğer elementlerdir. Bu elementlerin haricinde hiçbir etki yaratmayan yani nötr etki gösteren elementler de söz konusudur. Zr ve Sn nötr etki gösteren elementlerden bazılarıdır. [31, 33].

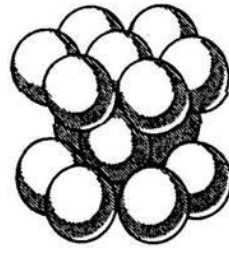
Titanyum ve alaşımları genellikle α , $\alpha+\beta$ ve β titanyum alaşımları biçiminde sınıflandırılmaktadırlar. Bu sınıflandırma detaylandırıldığında α' ya yakın ve yarı kararlı β titanyum alaşım fazları ortaya çıkmaktadır. Fazların oluşum sırası ile α ve β kararlaştırıcı içeriklerin de yer aldığı üç boyutlu bir faz diyagramı Şekil 3.8' de görülmektedir. Şekilde, alüminyum (Al) ve vanadyum (V) elementlerinin α ve β fazlarına etkisi gösterilmiştir [48].



Şekil 3.8. Titanyum ve alaşımlarını sınıflandırmak üzere alüminyum (Al) ve vanadyum (V) elementleri kullanılarak elde edilen üç boyutlu faz diyagramı[27, 48].

α alaşımları, α titanyum kararlaştırıcı ya da nötr elementlerin katkısı ile alaşımlanmaktadır. Çok az oranlarda β titanyum kararlaştırıcı elementlerin alaşıma dahil olması, α titanyuma yakın alaşımlar olarak adlandırılan taneleri oluşturur. Titanyum alaşımlarının en fazla tercih edilen $\alpha+\beta$ alaşımları, β titanyum kararlaştırıcı elementlerin daha fazla ilavesiyle elde edilmektedir. $\alpha+\beta$ titanyum alaşımları, %5 - %40 hacim oranında ve oda sıcaklığında β fazından oluşmaktadır. β titanyum kararlaştırıcı elementlerin ilave miktarı belirli bir orana geldiğinde, β fazına su vererek iğnemsî yani Widmanstätten yapısının oluşumu engellenmektedir. Bu noktada alaşımlar hala iki fazlı durumdadır ve bu faz yapısı yarı kararlı β fazı olarak adlandırılmaktadır. Alaşımlandırma faz diyagramında son sırada tek fazlı β fazı yer almaktadır [48].

Titanyum ve alaşımlarının, faz yapılarının kafes yapısıyla da ilişkilendirilerek, özellikleri ve etkileri şematik olarak Şekil 3.9' da gösterilmektedir [35].



(α) Sıkı Düzen Hegzagonal yapı (SDH)



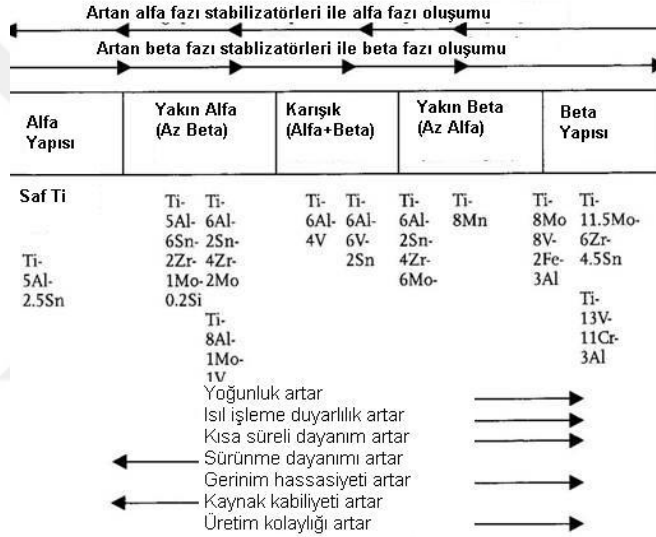
(β) Hacim Merkezli Kubik yapı (HMK)

Alfa stabilizatörü elementler

Örnek
Alüminyum
Oksijen
Nitrojen

Beta stabilizatörü elementler

Örnek
Molibden
Venadyum
Demir
Krom
Mangan



Şekil 3.9. α ve β fazlarının ve kafes yapılarının titanyum ve alaşımlarına etkileri [27, 35].

Titanyum alaşımlarının yapı ve özellikleri açısından farklılık oluşturması α , β ve $\alpha+\beta$ titanyum fazlarından ve bu fazların mikroyapı içerisindeki hacimsel miktarlarının aynı olmaması ile açıklanmaktadır. Bunun yanı sıra bu faz yapılarının kristal kafesleri de titanyum alaşımlarının fiziksel ve mekanik özelliklerine etki etmektedir. Tablo 3.4' de α , β ve $\alpha+\beta$ fazlarının fiziksel özellikleri ile mekanik dayanımları karşılaştırmalı olarak listelenmiştir [24, 27].

Tablo 3.4. α , β ve $\alpha+\beta$ fazlarının fiziksel özellikleri ve mekanik dayanımları [24, 27].

	α	β	$\alpha+\beta$
Yoğunluk	+	+	-
Mukavemet	-	+	++
Süneklik	- / +	+	+ / -
Tokluk	+	- / +	+ / -
Sürünme	+	+ / -	-
Korozyon direnci	++	+	+ / -
Oksidasyon davranışı	++	+ / -	-
Kaynak kabiliyeti	+	+ / -	-
Soğuk işlenebilirlik	--	-	- / +

Tek fazlı α titanyum alaşımları kabul edilebilen mukavemet değerine sahiptir. İki fazlı $\alpha+\beta$ titanyum alaşımları ile yarı kararlı β alaşımlarını sertleştirmek için yüksek kuvvet değerlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Yarı kararlı yapıya sahip β alaşımları, yüksek sertlik değerlerinden dolayı düşük süneklik özelliği gösterirler. β titanyum alaşımlarına yaşlandırma sertleştirmesi yapılması halinde α ve $\alpha+\beta$ titanyum alaşımları düzeyinde süneklik özellikleri gösterirler. Mikroyapı, yorulma tokluğu özelliğini etkilemekte ve iri ve lamelli mikroyapı içeren titanyum alaşımlarının bu özelliği yüksektir. Korozyon direnci, alaşımın oksijenle etkileşime girme isteğiyle bağlantılıdır. Oksijenle etkileşime girme isteği fazla düzeyde olan titanyum alaşımlarının yüzeyinde, ince ve yoğun bir oksijen tabakası meydana gelmektedir. Bu ince ve yoğun oksijen tabakası, malzemenin korozyona olan direnci artırır [24, 27].

3.5.1. α Titanyum Alaşımları

Bu alaşımlar tek fazlı alaşımlar olup Al ve O gibi alaşım elementlerinin katkısıyla kararlı yapıda olmaktadır. Bu faz yapısına sahip alaşımlar yüksek sıcaklıklarda iyi fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip olmaktadır. Yüksek kararlılıkta bir faz yapısıdır [24, 46].

α titanyum alaşımlarının piyasada en fazla tercih edilen türleri CP-Ti (ticari saf titanyum) ve Ti5Al2,5Sn' dur [24, 46]. Korozyon dirençlerinin çok iyi olması, kimya ve petrokimya endüstrisi kullanımlarında tercih sebebidir [27, 31, 33, 54]. İyi fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip olmaları, yüksek sıcaklık kullanımı gerektiren ortamlarda kullanımını sağlamaktadır [24, 27, 36].

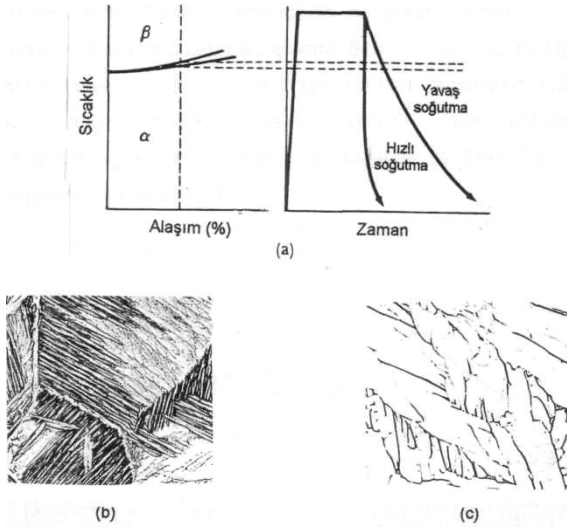
Kaynak yapılabilme kabiliyeti ve soğuk işlenebilirliği, eşanjör ve diğer boru tesisatlarında kullanılmasına olağan sağlamaktadır. CP-Ti' un maliyetinin yüksek olması olumsuz özelliğidir. Buna karşı daha uzun kullanım ömrünün ve korozyon direncinin yüksek olması, paslanmaz çeliğe göre daha fazla tercih edilme sebebidir. α titanyum alaşımlarının mukavemeti β titanyum alaşımlarına göre düşüktür [27, 31, 33, 54].

CP-Ti α titanyum alaşımı kullanımı gereken uygulamalarında mukavemet değerleri ön plana çıkarılacaksa Ti5Al2,5Sn alaşımı tercih edilir. Ti5Al2,5Sn alaşımı düşük sıcaklık gerektiren hidrojen depoları ve basınçlı araçlarda kullanılmaktadır. α titanyum alaşımları yaşlandırma ile sertleştirilemediklerinden dolayı rahatlıkla kaynaklanabilmektedirler [27, 48, 55].

Al, Sn veya Zr içeren α titanyum alaşımları yüksek veya düşük sıcaklık uygulamalarında tercih edilmektedirler. α titanyum alaşımlarının yüksek sıcaklık uygulamalarındaki sürünme özellikleri iyidir. Çok düşük oranda ara yer atomu muhteva eden α titanyum alaşımları, süneklik ve tokluk özelliklerini çok düşük sıcaklıklarda bile sürdürmektedirler [35, 56].

α titanyum alaşımları kararlı kararlı bir yapıya sahip oldukları için ısıtım işlem teknikleri kullanılarak sertleştirilememektedirler. α titanyum alaşımlarının soğuk işleme uygulamaları sonucunda oluşan artık gerilmelerini engellemek üzere yeniden kristalleşme veya tavlama ısıtım işlemi yapılmaktadır. Dövülebilme tekniklerini uygulamak, bu alaşımlar için önerilmez. Dövme sıcaklık aralıkları, $\alpha+\beta$ titanyum alaşımları ile β titanyum alaşımlarından daha sınırlı bir aralıktadır. Dövme teknikleri uygulanan malzemelerde, yüzey çatlakları veya dövme merkezinde kırılmalar meydana gelmektedir. Bu durumları önlemek amacıyla dövme teknikleri uygulanırken deformasyon oranının düşük seçilmesi ve malzemeye belirli aralıklarla ısıtım işlem yapılması gerekmektedir [35, 57].

Bu alaşımların tavlama ısıtım işlem sonrasındaki içyapısı, soğuma hızı oranına göre farklılık göstermektedir. Tavlama ısıtım işlemi sonrası soğuma hızının malzeme içyapısını değiştirme durumu Şekil 3.10' da gösterilmektedir. Isıtım işlem sonrası hızlı soğuma işlemi ile iğnemsiz α fazı, fırında soğuma işlemi sonucunda ise plaklı α fazı oluşmaktadır [35, 58].



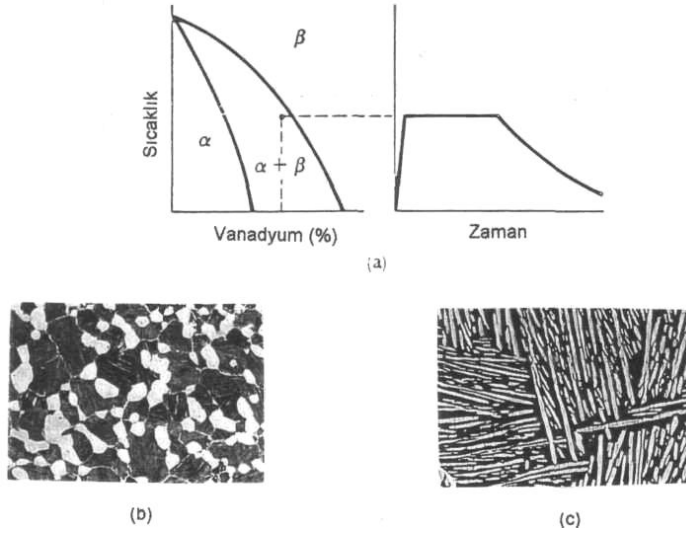
Şekil 3.10. (a) α titanyum alaşımlarının tavlama ısı işlemi sonrasında içyapı özellikleri, **(b)** hızlı soğutma sonrası iğnemsî içyapı, **(c)** yavaş soğutma sonrası plakalı içyapı [35, 58].

3.5.2. α' ya Yakın Titanyum Alaşımları

Bu titanyum alaşımları yüksek sıcaklık kullanımı gerektiren uygulamalarda tercih edilmektedirler. α titanyum alaşımlarının sürünme dayanımı diğer titanyum alaşımlarından üstündür. Mukavemet özelliği $\alpha+\beta$ alaşımlarındaki gibi yüksektir. 500-550 °C' a kadar çalışma sıcaklığına sahiptirler. Ti811 alaşımı olarak bilinen α' ya titanyum alaşımı, yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılan ilk titanyum alaşımıdır. Bu alaşım içeriğindeki alüminyum miktarının yüksek olması, zayıf gerilmeli korozyon dayanımına neden olmaktadır. Günümüzde geliştirilen titanyum alaşımlarında miktarca %6' ya kadar Al bulunması, korozyon direncinin kaybedilmemesi isteğindendir. 1970' lerde yapılan bir araştırma, alaşım içeriğinde miktarca %0.1' e kadar Si bulunması halinde Ti6242' nin sürünme dayanımının arttığını göstermektedir. Yapılan çalışma sonunda alaşım, Ti6242Si olarak adlandırılmıştır. İlerleyen yıllarda tartışılan bir alaşım içeriği olarak olmuştur. Sonradan yapılan araştırmalar ile yapıdaki Si' un yüksek sıcaklık kullanımlarında, dislokasyonlar üzerine çökelerek dislokasyon tırmanmasını engellediğini ve deformasyon kabiliyetini azalttığını ortaya çıkarmıştır. Yüksek sıcaklık alaşımı olarak üretilen alaşımlar %0.5' e kadar Si içermektedir. Günümüzde yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmak üzere geliştirilen alaşım, Amerikan TIMETAL834 titanyum alaşımıdır. TIMETAL834 alaşımı 600 °C' ye kadar kullanılabilir. Bu sıcaklıkta uzun bir süre kararlı olmakta ve oksidasyona karşı direnç göstermektedir [27, 48, 55].

3.5.3. $\alpha+\beta$ Titanyum Alaşımları

Bu alaşımlar, hem α fazını hem de β fazını kararlı hale getiren elementler ile α veya β fazları içinde çözünebilen bir veya daha fazla elementi yapısında bulunduran faz yapılarıdır. α ve β fazlarını kararlı hale getiren elementlerin yapıda uygun oranlarda bulundurulmasıyla oda sıcaklığında bile bu faz yapısında bulunan bir mikro yapı oluşturulmaktadır. $\alpha+\beta$ titanyum alaşımlarına tavlama ısısal işlemi sonrasında yüksek mukavemet, süneklik ve homojenlik sağlanmaktadır [6, 59]. Şekil 3.11' de $\alpha+\beta$ titanyum alaşımlarına uygulanan tavlama ısısal işlemi sırasında soğutma süresine bağlı olarak tane yapılarının değişimi gösterilmiştir.



Şekil 3.11. (a) $\alpha+\beta$ titanyum alaşımının tavlama, (b) yavaş soğutma sonrası eş eksenli içyapı oluşumu, (c) hızlı soğutma sonrası iğnemsî içyapı oluşumu [35, 52].

Şekil 3.11 (a), küçük oranlarda α fazı yapısını meydana getirmek ve β titanyum fazının tane büyümesini önlemek amacıyla T_β dönüşüm sıcaklığı altında ısısal işlem yapılması gerekliliğini açıklamaktadır. Isıl işlem sonrasında yavaş soğuma hızı ile Şekil 3.11 (b)' de yer alan eş eksenli taneler; hızlı soğuma hızı ile Şekil 3.11 (c)' de gözlenen iğnemsî taneler meydana gelmektedir [35, 52].

Ti6Al4V alaşımı titanyum alaşımlarına göre en fazla tercih edilen $\alpha+\beta$ titanyum alaşımı olup 1950 yıllarında bulunmuştur. Bu alaşım içeriği, ilk titanyum alaşımlarındandır. Mikroyapısında $\alpha+\beta$ fazının yapıda eşit dağılmasından dolayı özelliklerinin iyi olması nedeniyle en sık kullanılan titanyum malzemeler arasındadır. Özellikle havacılık sanayinde en çok test edilmiş, uygulanmış ve geliştirilmiş titanyum alaşımıdır. Geniş bir kullanım alanına

sahip diğerk $\alpha+\beta$ titanyum alaşımlarından, Ti6Al6V2Sn alaşımı yüksek mukavemet, Ti6Al2Sn4Zr6Mo alaşımı yüksek mukavemet ve tokluk, Ti6Al2Sn2Zr2Mo2Cr alaşımı da 400°C' ye kadar olan sıcaklıklarda çalışan gaz trbın motorlarında kullanılmak amacıyla geliştirilen alaşımlardır [6, 60].

$\alpha+\beta$ titanyum alaşımlarına yüksek mukavemet kazandırmak amacıyla ısııl işlem yapılmaktadır. $\alpha+\beta$ titanyum alaşımları, hem 350-400 °C sıcaklık gerektiren uygulamalarda hem de yüksek mukavemet gerektiren alanlarda tercih edilmektedir [6, 60].

Isıl işlem ile mukavemet artışı sağlamak amacıyla malzeme, öncelikle yarı kararlı doymuş duruma getirilmek üzere çözeltiye alma sıcaklığına (yaklaşık 1000 °C) getirilir ve bu sıcaklıktan hızla soğutulur. Yaklaşık 500 °C' de bekletilerek yaşlandırılır. Böylelikle aşırı doymuş yapı içerisinden α ve β fazlarının homojen bir biçimde çökelmesi sağlanır [6, 49].

3.5.4. Yarı Kararlı β Titanyum Alaşımları

Bu alaşımlar, 1400 MPa düzeyindeki yüksek mukavemet değerlerinde sertleştirilebilmektedirler. Bu özelliğinden dolayı uygulama alanları sürekli artan alaşımlardır. Mikroyapısının karmaşık olması, alaşımın tasarlanmasında mukavemet ve tokluk özellikleri yüksek olmasını sağlamaktadır. Fiber takviyeli titanyum kompozit malzeme olarak geliştirilen TIMETAL21S alaşımı, matriks zelliğindendir. TIMETALLCB otomotiv endüstrisinde kullanılmaktadır. SP700 alaşım mikroyapısının küçük taneli bimodal yapıda olması, 700 °C sıcaklık değerinde süper plastik davranış sergilemesini sağlamaktadır. Yarı kararlı β alaşımlarının uygulama alanlarını sınırlayan dezavantajları, özgül ağırlığının yüksekliği, kaynak kabiliyetinin düşüklüğü, oksidasyon dayanımının zayıflığı ve mikroyapısının karmaşıklığıdır [27, 48, 55].

3.5.5. β Titanyum Alaşımları

β titanyum alaşımlarının bileşiminde, β fazını yüksek derecede kararlı yapan alaşım elementleri mevcuttur. β titanyum alaşımlarının sertleştirilebilme kabiliyetleri yüksektir. Soğuk şekillendirilebilme özelliklerinin iyi olduğu, dvlebilirliğe ve yüksek yoğunluğa sahip olan bu alaşımlara örnek olarak Ti10V2Fe3Al, Ti15V3Cr3Al3Sn, Ti3Al8V6Cr4Mo4Zr alaşımları gösterilebilir [28, 52, 61].

β titanyum alaşımları kararsız özelliğe sahiptirler. Bu alaşımları ısıtma işlemiyle sertleştirmek için α fazı, β faz matrisi içerisinde çöktürülmelidir. İçerisinde Mo bulunan β titanyum alaşımları, yüksek kırılma tokluğuna sahip olup korozyona karşı direnç göstermektedirler [28].

β titanyum alaşımlarına işlenebilirlik kabiliyeti sağlamak amacıyla ısıtma işlemi prosesi uygulanmaktadır [28, 62].

3.6. Biyomalzeme Olarak Kullanılan Titanyum ve Alaşımlarının Özellikleri

Biyomalzemelerin elastisite modülü, % uzama değerleri ve çekme mukavemeti kemik ile uyumlu olmalıdır. Farklı bilimsel çalışmalarda, titanyum ve alaşımlarının yoğunluklarının düşük olmasına rağmen mukavemetlerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçları, elastik modülünün kemiğe yakın değerde olması ve biyouyumluluklarından çok iyi olmasından dolayıyla biyomalzeme olarak tercih edildiklerini desteklemektedir [27, 39, 63]. Bazı bilimsel çalışmalarda, titanyum ve alaşımlarının implant malzemesi olarak tercih edilmesinde, paslanmaz çeliklere ve kobalt krom esaslı alaşımlara göre düşük elastik modülüne sahip olması, biyouyumluluklarının yüksekliği ve korozyon direncinin yüksek olması ile kullanımlarının arttığını savunmaktadır [39, 64, 65].

Tablo 3.5’ de bazı metal esaslı biyomalzemelerinin birkaç mekanik özellikleri görülmektedir. Tablo 3.5’ deki veriler karşılaştırıldığında, $Ti_{12}Mo_6Zr_2Fe$ (TMZF) ve $Ti_{35}Nb_5Ta_7Zr$ (TNZT) alaşımlarının mekanik özellikleri geleneksel titanyum alaşımları olan Ti_6Al_4V , $Ti_5Al_{2.5}Fe$, Ti_6Al_7Nb ve CP-Ti içeriklerine göre kemikle daha iyi uyumluk gösterirler. Yeni teknoloji ile üretilen titanyum kompozit alaşımları, günümüzde implant malzemelerinin gelişmesine katkı sağlamıştır. Bu kompozit alaşımlar, yüksek biyouyumluluk özelliğine sahip olup kemik yapısına daha benzer (gözenekli veya kompakt) özellik gösterirler. Elastik modülü düşük, aşınma direnci ile çentik yorulma dayanımı yüksek olan bu kompozit alaşımlı biyomalzemeler, implantasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. [22, 39].

Tablo 3.5. Titanyum biyomalzemeler ile bazı metalik biyomalzemelerin mekanik özelliklerinin kemikle karşılaştırılması [6, 22, 39, 66].

Alaşım Türü	Mikroyapı	Elastik Modülü (GPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Kopma Mukavemeti (MPa)
CP-Ti (Grade 2)	α	103	275	345
Ti-6Al-4V	$\alpha+\beta$	110	850-900	960-970
Ti-6Al-4V (Tavlanmış)		114	895-869	895-930
Ti-6Al-4V - ELI (Tavlanmış)		110	795-875	860-965
Ti-6Al-7Nb		105	921	1024
Ti-5Al-2.5Fe		110	914	1033
Ti-13Nb-13Zr		79	900	1030
TMZF		74-85	1000-1060	1060-1100
Ti-15Mo-5Zr-3Al	Yarı kararlı β	75	870-968	882-975
Ti-15Mo-2.8Ni-3Al		82	771	812
Ti-15Mo-3Nb-0.3 O		82	1020	1020
TNZT		55	530	590
TNZT 0.4O		66	976	1010
CoCrMo	Östenit	200-230	275-1585	600-1095
316L		200	170-750	465-950
Kemik	Viskoelastisite kompozit	10-40		90-140

Düşük elastisite modülüne sahip implantların kullanılabilmesi için geliştirilen biyomalzemelerin kemiğe göre daha gözenekli yapılar içermesi önerilmektedir. Fakat elde edilen bu porozlu titanyum alaşımlarının çentik darbe dayanımı ve yorulma mukavemeti, geleneksel titanyum alaşımlarına göre daha azdır. Bir literatür çalışmasına göre, geleneksel Ti6Al4V alaşımının ısıtıl işlem görmeden 625-650 MPa değerlerinde yorulma dayanımının olduğu, sinterlenerek ısıtıl işlem görüp talaşlanmış alaşımının yorulma dayanımının ise 500 MPa civarında olduğunu savunmaktadır [39, 65].

Ti6Al4V alaşımları, α titanyum alaşımlarına göre daha sünek bir yapıda olduğu için daha uzun çatlak ilerlemesi, β titanyum alaşımlarına göre kısa çatlak ilerlemesi gösterirler. $\alpha+\beta$ ve β titanyum alaşımlarının % kopma uzama dayanımları, α titanyum alaşımlarına göre daha yüksektir. Belirtilen bu özelliklerden dolayı implant uygulamalarında yarı kararlı β titanyum alaşımları, diğer titanyum alaşımlarına göre daha fazla tercih edilir duruma gelmiştir [22, 39, 67].

Kemikten yaklaşık olarak 4-10 kat daha fazla elastik modüle sahip Ti6Al4V alaşımına alternatif olması amacıyla geliştirilen Ti15Mo5Zr3Al, Ti12Mo6Zr2Fe (TMZF), Ti35Nb5Ta7Zr (TNZT) ve Ti13Nb13Zr alaşımları, genellikle toz metalurjisi teknolojisi ile üretilmektedirler [39, 68, 69].

Ti6Al4V alaşımının termomekanik süreçteki mekanik özellikleri oldukça hassastır. Alaşımın mekanik özellikleri, mikroyapının tane boyutu ile yapının morfolojisine, α ve β fazlarının dönüşüm oranına bağlıdır. Alaşımın kırılma tokluğunun yüksek ve yorulma çatlak ilerleme oranının düşük düzeyde olması amacıyla yeniden kristalleşme ısı işlemi yapılmaktadır. Bu yeniden kristalleşme ısı işlem sonrasında Widmanstatten mikroyapısı oluşmaktadır. Bu mikroyapının, yorulma çatlak oluşumunu önlemek amacıyla yapısını değiştirmiş bir içyapı olduğu savunulmaktadır [39, 67].

İri taneli eşeksenli ve tamamı lamelli mikroyapılar, alaşımın kullanım ömrünü kısaltmaktadır. Ortopedik implant malzemelerinin tercih edilmesindeki önemli etken, malzemenin yoğunluğundan ziyade çekme mukavemeti/yoğunluk (ölgül mukavemet) oranıdır. Bazı implant malzemelerinin ölgül mukavemet oranlarının karşılaştırılması Tablo 3.6' da görölmektedir [39].

Tablo 3.6. Bazı implant malzemelerinin ölgül mukavemet oranları [39].

Malzeme Türü	Çekme Mukavemeti/Yoğunluk	Akma Mukavemeti/Yoğunluk
Ti5Al2.5Fe	195	175
CP-Ti	150	115
Ti6Al4V	210	197
Ti6Al7Nb	216	204
316L	110	90
CoCrMo	85	60

3.6.1. Biyomalzeme Olarak Kullanılan Kalite-2 (Grade 2) Titanyumun Özellikleri

CP-Ti içerikleri birkaç farklı kalite bulunurlar. Farklı kalitedeki titanyum malzemeleri, içerikte bulunan katkı elementlerinin türüne göre sınıflandırılırlar. CP-Ti içeriğinde katkı elementleri olarak C, Fe, H, N ve O elementleri bulunur ve bu elementler 1000 ppm boyutlarında olup empürite şeklinde yapıda görülürler. Çok az miktarda bulunan element katkıları ile titanyumun mekanik özelliklerini değiştirmektedir. Tablo 3.7’de CP-Ti kalite içeriklerinde bulunan katkı elementlerinin ağırlıkça yüzdeleri ve mekanik özellikleri verilmiştir [28, 52].

Tablo 3.7. Saf titanyumun mekanik özellikleri ile katkı elementlerinin ağırlıkça yüzdeleri [28, 36].

ASTM Standardı	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Dönüşüm Sıcaklığı (°C)		Katkı Elementleri (maksimum% ağırlıkça)					
			α	β	N	C	H	Fe	O	Pd
Grade 1	170	240	888	880	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18	0
Grade 2	280	340	913	890	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	0
Grade 3	380	450	920	900	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35	0
Grade 4	480	550	950	905	0,05	0,10	0,015	0,50	0,40	0
Grade 7	280	340	913	890	0,05	0,10	0,015	0,30	0,25	0,2

Alaşımlandırılmamış titanyumun korozyon direnci çok iyidir. Ticari saf titanyumun farklı kalitelerini değiştiren en önemli etken oksijen elementinin miktarıdır. Yapıdaki oksijen, titanyumun mukavemetini arttırırken sünekliğini düşürür. İstenen mukavemet değerine ulaşmak amacıyla oksijen elementi alaşıma ilave edilir. Yapıda bulunan diğer katkı elementlerinden C ve Fe, imal sürecinden kalan empüriteler olarak kabul edilmektedir [27, 48, 55].

Kalite-2 titanyum olarak kabul edilen Grade 2’ nin, akma mukavemeti 280 MPa’ dır. Sünekliği, şekillenebilme özelliği ve darbe direnci özellikleri gayet iyidir. Az sayıda arayer atomu içerdiğinden korozyon direncine iyidir. Deniz suyuna ve atmosferik korozyona karşı çok yüksek derecede dayanım göstermektedir. Erozyon özelliği de yüksektir. Grade 2

malzemesi ile sürekli çalışılan proseslerde 425 °C' ye, araklı çalışılan proseslerde ise 540 °C' ye kadar rahatlıkla çalışılabilmektedir [28, 36, 52].

Grade 2'nin kullanım alanları genellikle kimyasal işleme ekipmanları, petrol endüstrisi, biyomedikal uygulamalar, ısı eşanjörleri, denizcilik ve benzeri sektörlerdir [28, 52, 70]. Uçak sanayinde egzoz boruları, gaz türbinleri ve sıcak hava kanallarında kullanılmaktadır [28, 52].

3.6.2. Biyomalzeme Olarak Kullanılan Kalite-5 (Grade 5) Titanyumun Özellikleri

Kalite-5 alaşımı olarak bilinen Grade 5 yani Ti6Al4V alaşımı, dünyada en çok kullanılan titanyum alaşımıdır. Titanyum metalinin %50' sinden fazlası bu alaşımın üretiminde kullanılmaktadır. Alüminyum α fazını kararlı hale getiren alaşım elementi iken vanadyum elementi de β fazının kararlı hale getirmesi amacıyla kullanılmaktadır. Grade 5, $\alpha+\beta$ fazına sahip iki fazlı bir yapıdır. Mekanik özellikleri hem α hem de β alaşımlarından daha gelişmiştir [6].

Ti6Al4V alaşımında Al elementi katkısı, alaşımda katı çözültü sertleşmesi sağlamaktadır. Alaşımlandırmada, Al elementi katkı miktarı %6 veya daha altında tutulmaktadır. Çünkü ikincil alfa olarak bilinen (α_2) sıralı SPH (Hegzagonal Sıkı Paket) fazının korunması gerekmektedir. Bu faz, gerilmeli korozyon çatlakları (GKÇ) oluşumunu azaltmaktadır. Diğer katkı elementi olan vanadyum elementinin α fazı içerisinde çözünürlüğünün düşük olması ve α fazı tarafından kabul edilmemesinden dolayı bu element β fazının küçük bölgelerinde yoğunlaşmaktadır. β fazı, α fazının etrafında düzenli bir dağılım göstermektedir [6, 71].

α ve β fazının birbirleri arasındaki hareketi için çok yüksek miktarda difüzyon gerektiğinden dolayı bu fazlar büyümeye karşı kararlı bir yapıya sahiptir. Bundan dolayı Ti6Al4V alaşımı diğer titanyum alaşımlarına göre oldukça küçük tane boyutlarına sahiptir [6].

Biyomalzemeler arasında ayrı bir öneme sahip olan bu alaşımlar, mukavemet değerinin yüksek, yoğunluğunun düşük (yüksek özgül mukavemet), korozyona dayanıklılık, vücut ortamında tamamen inert olma ve yüksek biyouyumluluk özelliklerinden dolayı tercih edilmektedirler. Titanyum ve alaşımlarında tane boyutunun küçülmesiyle yüzey enerjilerinin artması, implant yüzeyine tutunan hücre sayısını artırmaktadır [6]. Tablo 3.8' de Ti6Al4V alaşımının içerdiği katkı elementlerinin % ağırlık oranları ile kimyasal bileşimi yer almaktadır [73].

Tablo 3.8. Ti6Al4V alaşımının içerdiği katkı elementlerinin % ağırlık oranları ile kimyasal bileşimi [73].

Ti	Al	V	O	N	C	H	Fe
87,6 – 91	5,5 – 6,75	3,5 – 4,5	≤0,20	≤0,05	≤0,08	≤0,015	≤0,40

3.6.3. Biyomalzeme Olarak Kullanılan Kalite-23 (Grade 23) Titanyumun Özellikleri

$\alpha+\beta$ fazı içeren titanyum esaslı alaşımlar arasında mukavemeti arttırılmış Ti6Al4V alaşımı, biyomedikal alanda en fazla tercih edilen alaşımdır [5, 72]. Ti6Al4V alaşımının tokluğunun arttırılması amacıyla arayer atomları (O, H, C, N) azaltılarak geliştirilen Kalite-23 olarak bilinen Grade 23 yani Ti6Al4V-ELI alaşımı, vida ve yapay kemik gövdelerinde kullanılmaktadır [5]. Tablo 3.9’ da Ti6Al4V-ELI alaşımının içerdiği katkı elementlerinin % ağırlık oranları ile kimyasal bileşimi yer almaktadır [74].

Tablo 3.9. Ti6Al4V-ELI alaşımının içerdiği katkı elementlerinin % ağırlık oranları ile kimyasal bileşimi [74].

Ti	Al	V	O	N	C	H	Fe
88,2 – 90,4	5,5 – 6,75	3,5 – 4,5	<0,13	<0,05	<0,08	<0,012	<0,25

Bu alaşımın yıllık tüketim miktarının %80’ ini uçak ve uzay sanayi, %3’ ünü ise biyomedikal sektör oluşturmaktadır. Geriye kalan kullanım yüzdeleri otomotiv, denizcilik ve kimya sanayileri arasında dağılmaktadır [28, 52].

3.7. Titanyum ve Alaşımlarının Isıl İşlemleri

Titanyum ve alaşımlarının ısıl işlemleri, kullanım amaçlarına göre aşağıda sıralandığı şekildedir.

- Gerginlik giderme ısıl işlemleri, üretim sırasında oluşan iç gerilmeleri önlemek amacıyla,
- Tavlama ısıl işlemleri, boyutsal ve yapısal kararlılık, süneklilik ile talaş kaldırma işlemine hazırlık gibi önemli özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla

- c. Çözeltiye alma ve yaşlandırma ısıt işlemleri, mukavemet artırmak amacıyla uygulanmaktadır.

Bu ısıt işlemlerden tavlama ısıt işlemleri ile çözeltiye alma ve yaşlandırma ısıt işlemleri, titanyum ve alaşımlarının mekanik özelliklerini değiştirmek amacıyla yapılan ısıt işlemlerdir. Tavlama ısıt işlemleri ile gerilme giderme ısıt işlemleri, titanyum ve alaşımlarının korozyon direncini artırmak, soğuk işlem neticesinde olan çarpılmaları önlemek ve malzemeye istenilen şekli vermek amacıyla uygulanabilmektedir [75,35].

Bu ısıt işlemleri, alaşımların farklı metalürjik özelliklerinin değiştirilmesi amacıyla uygulandığı için titanyum alaşımlarının tamamına aynı ısıt işlem uygulanamayabilir [6].

3.7.1. Gerilme Giderme Isıt İşlemi

Gerilme giderme ısıt işlemleri ile titanyum malzemelerinin dayanımı ve sünekliği değişmemektedir. Bu ısıt işlemi, malzemelerin dövülmesi sırasında simetrik olarak şekillenememesi ile döküm ya da kaynaklı bağlantı sonrasındaki soğuma esnasında meydana gelen iç gerilmelerinin azaltılması için uygulanmaktadır [35, 76].

Gerilme giderme ısıt işlemleri, ısıt işlem yapılacak alaşımların metalürjik esasları dikkate alınarak uygulanmaktadır. Isıt işlem sıcaklığı, $\alpha + \beta$ titanyum alaşımları ile β titanyum alaşımlarından beklenmeyen faz çökelmelerine ya da yaşlanmaya neden olmayacak sıcaklıklarda olmalıdır. α titanyum alaşımlarında ise soğuk şekillendirme sonucu olumsuz etkileri azaltmak amacıyla uygulanır. Bu alaşımlara uygulanan ısıt işlemde dikkat edilmesi gereken husus, yeniden kristalleşmeye imkan sağlamayacak sıcaklık aralığının seçilmesidir. Etkili bir gerilme giderme ısıt işlemleri, yüksek sıcaklıklarda uygulanırken kısa süre, düşük sıcaklıklarda uygulanırken ise uzun süre seçimi göz önünde bulundurularak yapılmalıdır. Çözeltiye alma ve yaşlandırma ısıt işlemleri uygulanmış titanyum alaşımlarına gerilme giderme ısıt işlemleri uygulanırken, malzeme dayanımının düşmemesi, aşırı yaşlanmanın kontrol edilmesi ve bu olumsuz durumları önleyecek tedbirlerin dikkate alınması gerekmektedir. Bu hususlar, sıcaklık ve zaman parametrelerinin uygun olarak seçilmesi neticesinde engellenmektedir [35, 58].

Gerilme giderme ısıt işlemleri için sıcaklık ve zaman parametrelerinin farklı içerikteki titanyum malzemeler için seçim aralığı Tablo 3.10' da belirtilmektedir. Tabloda belirtilen değerlere göre sıcaklık ve zaman aralıkları seçilirken, yüksek sıcaklıklarda kısa süre, düşük

sıcaklıklarda uzun süre tercih edilmelidir. α ve $\alpha+\beta$ titanyum alaşımlarının kaynak bölgeleri için uygulanması planlanan gerilme giderme ısıtma işlem değerleri, tabloda belirtilen sıcaklık değerlerinin en yüksek olanı seçilerek yapılmalıdır [35, 77].

Tablo 3.10. Bazı titanyum ve alaşımları için gerilme giderme ısıtma işlem parametreleri [35, 77].

Alaşım		Gerilme Giderme Isıtma İşlem Parametreleri	
İçyapısı	Türü	Sıcaklık	Zaman (saat)
α	Saf titanyum	500-600	0,25-4
	Ti-5Al-2.5Sn	550-660	0,25-4
$\alpha+\beta$	Ti-4Al-4V	500-660	1-5
	Ti-6Al-4V	500-660	1-5
β	Ti-13V-11Cr-3Al	720-750	1-8

Gerilme giderme ısıtma işlem sonrası soğutma işlemi kritik bir öneme sahiptir. Isıtma işlem sonrası soğutma işlemi, yağda veya suda yapıldığı takdirde üniform olmayan soğuma sonucunda malzemenin iç gerilmesi artmaktadır. Bundan dolayı soğuma işlemi fırın içerisinde veya havada yapılmalıdır [35, 77].

Uygulamada, gerilme giderme ısıtma işleminin verim tespiti x ışınları difraksiyonu ile belirlenmektedir. Gerilme giderme ısıtma işlemi sonrası optik mikroskop ile mikroyapıların incelenmesi, işlemin verimini saptayamamaktadır [35, 43].

Malzemelerin kristal yapılarının durumu hakkında bilgi sahibi olmak için x ışınları difraksiyonu ile tespit yapılabilmektedir. Bu yöntemde, malzemenin kristal kafesi üzerine elektromanyetik dalgalar gönderilmektedir. Birim kafesinin düzlemleri arasından geçirilen yüksek frekanstaki bu dalgalar, malzemeyi oluşturan atom düzlemlerinden farklı açılarda sapıtılmaktadır. Belirlenen sapma açısı ile malzemenin kristal yapısının değişmiş olup olmadığı tespit edilmektedir [35, 52].

3.7.2. Tavlama Isıl İşlemi

Titanyum ve alaşımlarına uygulanan tavlama ısı işlemi ile malzemenin kırılma tokluğu istenilen değere ulaşmakta, soğuk işlenebilirliği artırılmakta, oda sıcaklığında istenilen süneklik değeri elde edilmektedir. Aynı zamanda yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda malzemenin boyutuna ve yapısına kararlılık kazandırılmaktadır. Bazı titanyum ve alaşımları için önerilen tavlama ısı işlem parametreleri Tablo 3.11’ de verilmektedir [35, 52].

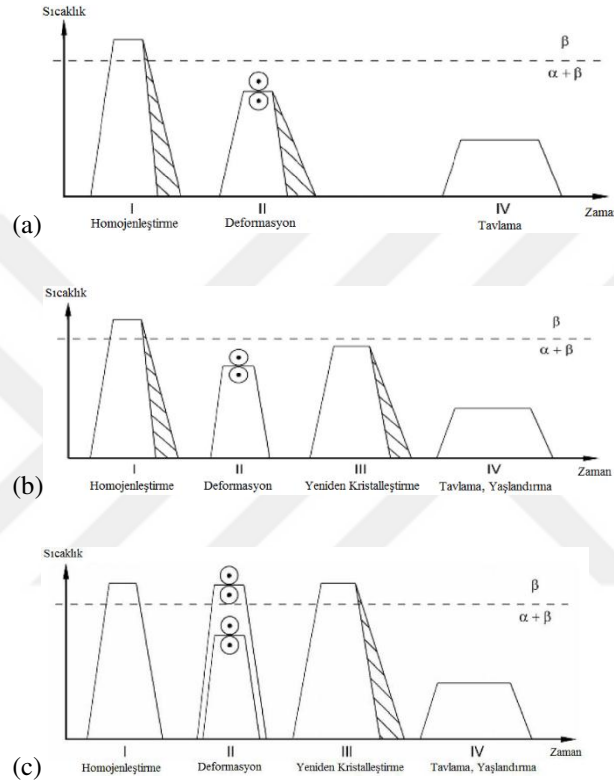
Tablo 3.11. Bazı titanyum ve alaşımları için tavlama ısı işlem parametreleri [35, 52].

Alaşım		Tavlama Isıl İşlem Parametreleri		
İçyapısı	Türü	Sıcaklık	Zaman (saat)	Soğuma Ortamı
α	Saf titanyum	660-770	0,1-8	Havada
	Ti5Al2.5Sn	730-850	0,16-4	Havada
$\alpha+\beta$	Ti4Al4V	660-770	1-8	Havada/Fırında
	Ti6Al4V	715-850	1-8	Havada/Fırında
β	Ti13V11Cr3Al	720-800	0,16-1	Havada/Suda

Tavlama ısı işlemi üç farklı biçimde yapılmaktadır. Bu ısı işlemler, hadde tavlaması, yeniden kristalleştirme tavlaması ve β tavlamasıdır. Bazı uygulamalarda ikili hatta üçlü tavlama ısı işlemleri birlikte uygulanmaktadır. Bu tür uygulamalar, daha çok çözeltiye alma ve yaşlandırma ısı işleminde tercih edilmektedir. [6].

Şekil 3.12’ de tavlama ısı işlemlerinin sıcaklık zaman grafikleri yer almaktadır. Şekil 3.12. (a) grafiğinde hadde tavlaması şematik olarak gösterilmektedir. Yüksek oranda deforme olan malzemeye yapılan hadde tavlaması sonrasında bile malzemede, çok az bir miktar sıcak ya da soğuk şekillendirme izi kalmaktadır. Hadde tavlaması, tam bir tavlama işlemi değildir. Şekil 3.12. (b) grafiğinde, ikili faz oluşumu için uygulanan standart tavlama ısı işlem uygulaması görülmektedir. Bu işlemin I. adımında β bölgesinde homojenleştirme işlemi yapılmakta, II. adımında $\alpha+\beta$ bölgesinde deformasyon gerçekleşmekte, III. adımında yine $\alpha+\beta$ bölgesinde yeniden kristalleşme meydana gelmekte ve IV. adımda gerilim giderme tavlaması ya da yaşlandırma ısı işlemi yapılmaktadır. Yeniden kristalleştirme tavlamasında tokluğun artırılması amaçlanmaktadır. Yeniden kristalleştirme tavlaması, $\alpha+\beta$ fazı bölgesinin üst

kısmında belirli bir süre tutulup yavaşça soğutulması ile yapılmaktadır. β tavlamasında malzeme, β fazı bölgesinin üzerinde ısıtılarak bir süre bu bölgede bekletilmekte ve soğutulmaktadır. Şekil 3.12. (c) grafiğinde β tavlaması gösterilmektedir [6 78]. Lamelli $\alpha+\beta$ titanyum yapısı elde etmek için kullanılan standart bir tavlama ısıl işlemi rotası Şekilde 3.12’ de gösterilmektedir [33].



Şekil 3.12. $\alpha+\beta$ alaşımlarının tavlama ısıl işlem çeşitleri: (a) sıcak hadde sonrası tavlama, (b) yeniden kristalleştirme tavlaması, (c) β tavlaması [33].

Tavlama ısıl işlemi sırasında malzemede yüzeyinde oluşan çarpılmaları engellemek mümkün olmamaktadır. Bu durum, titanyumu imal eden üreticiler için sıkıntı çıkarmaktadır. Çubuk olarak imal edilen parça toleranslarının yeniden hesaplanmasını ve sac olarak imal edilen malzemelerin düzeltilmesini zorunlu hale getirmektedir. Titanyum ve alaşımlarının geri yaylanma özelliğinden dolayı malzemelerin doğrultmaya karşı direncinin olması nedeniyle, doğrultma işlemlerinin yüksek sıcaklıklarda yapılma gerekliliği ortaya çıkarmaktadır. Tavlama ısıl işlemi sıcaklıklarında titanyum malzemelerin sürünme dayanımlarının düşük olması, bu sıcaklık aralığında doğrultma yapılmasına olanak sağlamaktadır [35, 56].

3.7.3. Çözeltiye Alma ve Yaşlandırma Isıl İşlemi

Titanyum ve alaşımlarının dayanımını artırmak ve istenilen düzeyde süneklik kazandırmak, bu ısıtım işlem uygulamasıyla mümkün olmaktadır. Bu iki özellik malzemeye, çözeltiye alma, su verme ve yaşlandırma ısıtım işlemleriyle kazandırılmaktadır [35, 56].

Allotropik bir malzeme olan saf titanyum, belirli bir sıcaklık değerine kadar ısıtıldığında α fazı β fazına dönüşmektedir. Ti6Al4V alaşımının T_β sıcaklığı 1000 ± 20 °C' dir [35].

$\alpha + \beta$ ve β titanyum alaşımlarının çözeltiye alma ve yaşlandırma ısıtım işlemi sonunda mukavemetinde artış gözlenmektedir. $\alpha + \beta$ fazına sahip malzemelerde, yüksek süneklik ve dayanım sağlamak için çözeltiye alma ısıtım işlemi yapılmaktadır. Çözeltiye alma ısıtım işlem sıcaklığının artırılması ya da azaltılması, malzeme içerisindeki β fazı miktarının değişmesine malzemenin yaşlandırma işlem parametrelerinin farklılaşmasına neden olmaktadır. Çözeltiye alma ısıtım işlem sıcaklığı, malzemenin yaşlandırma aşamasında bekletileceği süreyi belirlemektedir. Yaşlandırma sonrası elde edilen malzeme sünekliği açısından sıcaklık ve zaman parametreleri önemlidir [35, 79].

Çözeltiye alma ısıtım işlem sürecinde, işlemin sıcaklığı T_β sıcaklığının altında seçileceğinden dolayı kontrollü bir sıcaklık aralığı gerekmektedir. T_β sıcaklığı üzerine çıkıldığı zaman, malzemenin mekanik özellikleri ve sünekliği olumsuz olarak etkilenmektedir. İstenmeyen bu durumun yaşanması halinde, malzemeye farklı ısıtım işlemler uygulansa bile malzemenin beklenen özelliklere artık ulaşamamaktadır. Aynı zamanda malzemenin sünekliğinde düşüş gözlenmektedir. Ancak, T_β sıcaklığı altında yapılan çözeltiye alma ısıtım işlemi ile süneklik, tokluk ve sürünme dayanımları istenilen değerlere çıkarmaktadır [35, 44].

Çözeltiye alma ısıtım işleminin soğutma hızı, malzeme dayanımını etkilemektedir. Mesela, soğutma hızı çok yavaş belirlenmesi, mikroyapı içinde oluşan difüzyona bağlı olarak yaşlandırma ısıtım işlemi sırasında dönüşen β fazının dağılmasına neden olmaktadır. Böylece malzemenin beklenen dayanım özelliğini azaltmaktadır. Böyle bir durumun olmamasını sağlayan soğuma ortamı, suda soğutma ile sağlanmaktadır. Soğuma işleminde karşı karşıya kalınan en önemli problem, malzemenin fırın içerisinde çıkarılıp soğuma ortamına götürülürken gecikme yaşanması durumudur. Bu gecikmeden etkilenen en kritik malzeme ise Ti6Al4V alaşımıdır [35, 43].

Çözeltiliye alma ve yaşlandırma ısıt işlemleri uygulanan malzemenin kesiti ve boyutu, soğutma işleminin verimi ile yaşlandırma ısıt işlemleri sonucundaki dayanımı etkilenmektedir [35, 43].

Titanyum ve alaşımlarının son aşamadaki ısıt işlemleri, yaşlandırmadır. Yaşlandırma ısıt işlemleri soğutma sonrasında aşırı doymuş β fazı çözünmesine neden olmaktadır. Optimum şartlarda yapılan yaşlandırma ısıt işlemleri ile malzemenin sünekliği ve dayanımı artmakta, malzemeden beklenen metalürjik kararlılık sağlanmaktadır [35, 57].

Çözeltiliye alma ve yaşlandırma ısıt işlemlerinin bazı titanyum alaşımları için sıcaklık ve zaman parametreleri, Tablo 3.12’ de görülmektedir. Bu tabloda bulunan alaşımların soğutma ortamı sudur [34, 35].

Tablo 3.12. Bazı titanyum alaşımları için çözeltiliye alma ve yaşlandırma ısıt işlem parametreleri [34, 35].

Alaşım		Parça Şekli	Çözeltiliye Alma Isıt İşlemi		Yaşlandırma Isıt İşlemi	
İçyapısı	Türü		Sıcaklık	Zaman (saat)	Sıcaklık	Zaman (saat)
α	Ti8Al1Mo1V	Sac	900-1010	5-15 dak	565-620	7-9
$\alpha+\beta$	Ti6Al4V	Sac	900-940	5-20 dak	480-540	3-5
	Ti6Al4V	Dövme Çubuk	900-955	0,5-1	510-595	2-8
β	Ti13V11Cr3Al	Çubuk	790	0,5-1	425-510	24-100

$\alpha+\beta$ ve β titanyum alaşımlarına uygulanan çözeltiliye alma ve yaşlandırma ısıt işlemleri ile farklı mukavemet değerleri elde etmek mümkündür. Mukavemet değerlerinin değişmesi, yüksek sıcaklıkta kararlı olan β titanyum fazının oda sıcaklığında yarı kararlı halde bulunması ve bu fazın kararlılık seviyesinin değiştirilmesi ile mümkün olmaktadır. Bu işleme “kararlılaştırma” işlemi denmektedir [6 78].

3.7.4. Titanyum ve Alaşımlarının Korozyon Davranışları ile Biyouyumluluğu

Canlı insan vücudunda normal şartlarda 7.4 pH değerinde % 0,9 oranınca NaCl içeriğine sahip vücut akışkanları mevcuttur. Bu koşullarda korozyon direnci en iyi olan metaller,

titanyum ve alaşımları ile Nb, Ta ve 316L' dir. Buna rağmen metalik implantlarda, iyonların serbest kalması ile implantları çevreleyen vücut dokusu alerjik etkileşimlerle karşı karşıya kalarak hasar görmektedir. Farklı şekilde ifade edilirse, vücut dokusunda meydana gelen korozyon olayı ile kemik ve çevresindeki dokulara, metalden iyon salınması sonucunda elektron akışı olmaktadır. Vücut içerisindeki bu elektron akışı hücre ve yapılarının hareketlerini sınırlandırmaktadır. Metalik implantın vücut içerisindeki bu organik etkileşimi akışkanlarla diğer hücre ve dokulara iletilmekte, implantasyon alanında zehirli bileşikler oluşturmaktadır. Bu zehirli bileşikler, doku ve hücrelerdeki alerjik etkiyi artırmakta ve implantasyon alanında ağrı oluşturmaktadır [27, 39].

Korozyon olayı, malzeme yüzeyinde başlayarak malzemenin iç bölgelerine doğru ilerleyen kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlar neticesinde malzeme yapısının değişmesi ve aşınması olarak tanımlanabilir. Protez malzeme olarak vücutta kullanılan metalik malzemelerde de korozyon olayı görülmektedir. Vücuttaki dokularda bu olumsuz etkiyi önlemek amacıyla korozyon olayının gerçekleşmesini engellemek üzere vücut sıvısında çözünemeyen oksit film tabakaları oluşturması sebebiyle titanyum, tantal, niyobyum ve zirkonyum gibi bazı metal ve alaşımları tercih edilmektedir. Fakat üretim teknolojileri bu metallerin yeterli düzeyde imal edilememesine neden olmaktadır. Çoğunlukla oksidasyon ile meydana gelen pasif film tabakalarının mekanik hasarlarını en az düzeye indirmek amacıyla implantların yüzey alanları TiN ve TiAlN içerikleriyle kaplanmaktadır. TiN ve TiAlN gibi kaplama tabakalarının, vücut içinde biyouyumlu davrandığı ve fretting, erozyon ile adhesif ve abrasif aşınmayı yavaşlattığı tespit edilmiştir [39]. Kaplama tabakası yüzeyinde olabilecek mikro çatlaklar, implant malzemesinin korozyon direnci azaltmaktadır. Korozyon direncini artıran bir diğer yöntem, titanyum malzeme yüzeylerinin nitrojen ile iyon implantasyonu işlemidir. Böylelikle implant yüzeyinin yorulma dayanımı, fretting ve erozyon dirençleri artmaktadır [27, 39].

Saf titanyum normalde zehirli etki oluşturmaz. Ti6Al4V, Ti6Al7Nb gibi bazı titanyum alaşımları insan vücudu içerisinde biyouyumlu özellik gösterirler [39, 80]. Ti6Al4V, Ti6Al7Nb, Ti35Nb5Ta7Zr ve Ti5Al2,5Fe titanyum alaşımlarının korozyon direnci yüksek olduğundan dolayı kalp kapakçıklarında, kalça ve kemik implant malzemelerinde tercih edilmektedirler. Bu implant malzemelerinin, farklı organik bileşikler içeren vücut sıvısı ile etkileşimi söz konusu değildir. Titanyum ve alaşımlarından imal edilen implantların yoğunluğunun kemiğe yakın seviyede olması bir diğer tercih sebebidir [39].

Titanyum ve alaşımlarından imal edilen implantların % 90 hücre yaşatma oranı söz konusu iken paslanmaz çelik implantlarının yaşatma oranı %10-20 civarındadır. Bu kriter, titanyum ve alaşımlarından imal edilen implantların biyoyumluluk özelliklerinin bilimsel tespiti [39].

Metalik implant malzemelerinden olan titanyum ve alaşımları, dental ve ortopedik uygulamalarda etkin olarak tercih edilmektedir. Yoğunluklarının düşük, mekanik özelliklerin ve biyoyumluluklarının iyi olması, bu alaşımların biyomedikal sektörde kullanılmasının diğer etkenleridir. Titanyum ve alaşımlarının biyomalzeme alanında kullanılmasının faydaları aşağıda sıralanmaktadır.

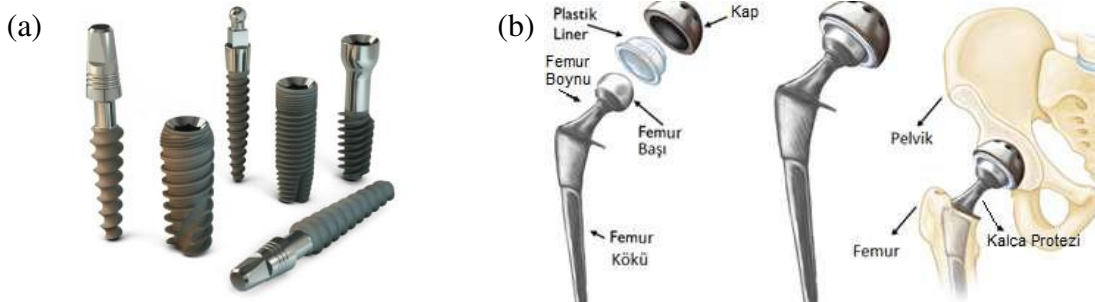
- İyi mekanik özelliklere ve düşük yoğunluğa sahip olmaları,
- Korozyon direnci yüksekliği,
- Vücut içinde uzun süre kullanılabilmesi,
- Biyoyumluluk özelliğinin iyi olması,
- Kimyasal etkileşime girme isteğinin az olması,
- Manyetik özellikte olmaması, MR (Manyetik Rezonans)' a olan uyumluluğu,
- Alerji yapıcı özelliğinin az olması [39].

Titanyum ve alaşımlarının korozyona dayanımının yüksek ve vücut içerisinde stabil davranmasının sebebi, yüzeyindeki oksit tabakasıdır. Titanyum, organik yapı içermeyen çözeltilerde 316 paslanmaz çelik ile benzer korozyon dayanımına sahiptir. Hücre kültürü içerisinde bu dayanım değişmektedir. Paslanmaz çelik, hücre kültürü içerisinde etkileşime girmektedir. Titanyum ve alaşımları, vücut içerisinde korozyon olayı fazla düzeyde olmamaktadır. Titanyum ve alaşımları biyolojik sıvı içinde protein yapılarını etrafına toplamaktadır. Bu durumu ispatlayan birçok araştırma yapılmıştır. Titanyum ve alaşımlarının yüzey alanı, hücre büyümesine elverişli ortamlar oluşturmaktadır [39].

Titanyum ve alaşımlarının yüzeyi, osseointegrasyon olarak tanımlanan kemik dokuyla birleşme özelliğine sahiptir. Bu birleşme durumunu, titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde oluşturduğu oksit tabakası sağlamaktadır. TiO_2 bileşimindeki bu tabaka, sudaki H^+ iyonunu tutarak yüzeyde OH^- grubu oluşturur. Meydana gelen $TiOH$ ile apatit çekirdeklenir ve kristalizasyon oluşur. TiO_2 tabakası ile malzeme, yüzeyinde Ca ve P biriktirerek kemik dokuyla birleşme sağladığı savunulmaktadır. Bundan dolayı, titanyum yüzeyi implantasyon işleminden önce oksitle kaplatılmaktadır [39, 84, 85].

Yük taşıyıcı implant sektöründe kullanılan implant uygulamalarında, kemik ile gerilme yoğunlaşması durumu meydana gelmektedir. Bu durumun kontrolü, seçilen implant malzemesinin elastik modülü ile yapılmaktadır. İmplant malzeme seçiminde kemik ile implantın elastik modüllerinin birbirine yakın olması gerekmektedir. İmplant malzemesinin elastik modülü, kemikten yüksekse kemik üzerine fazla yük etki etmekte ve gerilme yoğunlaşması meydana gelmektedir. Bu durum sonucunda kemik yapı zamanla bozulabilmekte ve işlevini yitirebilmektedir. Kemik dokunun yoğun bileşimindeki elastik modülü 1-20 GPa düzeyindedir. Titanyum ve alaşımlarının ise elastik modülü 200 GPa civarındadır. İmplant seçiminde titanyum ve alaşımlarının kullanılması halinde kemik ile gerilme yoğunlaşmasının daha düşük oranda meydana geleceği anlaşılmaktadır. Elastik modül oranına ilave olarak titanyum ve alaşımlarının yoğunluğu Co-Cr ve paslanmaz çelik alaşımlarından daha düşüktür. Titanyum ve alaşımlarının biyouyumluluğu histolojik deneylerle ispat edilmiştir. Titanyum ve alaşımlarının pahalı olması tek dezavantajıdır [48, 86, 87].

Titanyum ve alaşımları, biyouyumluluklarından dolayı en önemli biyomalzeme türleri arasındadır. Biyomedikal sektörde, diş ve ortopedik implantların kullanılmasında büyük öneme sahip bu alaşımlara ait birkaç örnek Şekil 3.13’ de görülmektedir [39, 88, 89].



Şekil 3.13. Titanyum ve alaşımlarına ait (a) diş implant görselleri (b) kalça protez görselleri [90, 91].

4. KOROZYON

Korozyon olayı, metal ve alaşımlarının bulundukları ortam koşullarına göre kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda yapılarının değişmesi ya da bozunması olarak tanımlanmaktadır. Latince bir kelime olup çevresindeki etkiler nedeniyle aşındırılma olarak tanımlanan "corrosus" kelimesinden türetilmiştir [93, 94].

Metaller, doğada cevherleri halinde bulunurlar. Bu cevherlerin indirgenmesi yoluyla yani doğadaki tepkimenin tam tersi işlemlerle metaller elde edilir. Korozyon olayı, metallerin bulundukları hallerinde kararlı olmamalarıdır. Metaller korozyona uğrayarak doğadaki en kararlı bileşiklerini oluştururlar. Korozyon olayı, termodinamik yasalara göre meydana gelmektedir [93, 94].

Korozyon olayı, uzun vadede gerçekleşmektedir. Metalik yapıların tasarım ve imalatında gözlenen korozyon olayına dair olumsuz etkiler, zamanla meydana gelmektedir. Bundan dolayı, metalik yapıların tasarım ve imalatında seçilen malzeme ve tasarım şekli, yapının kullanım ömrüne göre belirlenmelidir. Korozyon olayı, yatırım ve üretim maliyetlerini belirleyen önemli faktörlerden birisidir. Korozyon maliyetinin bir ülkeye zarar boyutu, ülkenin gayri milli hasılasının, % 3,5-5,0 oranlarında değişmektedir. Ülkemiz için bu değerin % 4,5 civarında olduğuna ilişkin tahminler söz konusudur. Üründen beklenen emniyet katsayısı ve ürünün atık olarak değerlendirme süreçleri dikkate alındığında, bilim adamları ve mühendislerin korozyonun etkisini kontrol edebilecek teknikler geliştirmesi kaçınılmazdır [94].

Korozyon kaybının maliyet hesaplaması zor bir durumdur. Bu zorluk düzeyi, üretimde ve imalatla oluşan yan kayıpların da hesaplanmasından kaynaklanmaktadır. Bazı uygulama süreçlerinde, yan kayıpların korozyon kaybından daha fazla olduğu görülmektedir. Korozyon olayı sonucunda ortaya çıkan kayıplar, beş temel grupta toplayabilir [94, 95].

- Tesisin Servis Dışı Kalması,
- Ürün Kaybı,
- Ürün Kirlenmesi,
- Boya ve Kaplamalar,
- Korozyon için Alınan Aşırı Önlemler.

4.1. Elektrokimyasal Korozyon Teorisi

Korozyon, iki elektrokimyasal reaksiyonun aynı anda yürümesi sürecidir. Anotta oksidasyon yani indirgenme, katotta redüksiyon yani yükseltgenme etkileşimleriyle ilerleyen olaydır. Bu etkileşim sürecini, kendiliğinden akım üreten galvanik bir pil olarak düşünebiliriz. Korozyon olayının başlaması ve yürümesi için iki farklı metalin ortamda bulunmasına gerek yoktur. Korozyon olayı, bir metalin yalnız olarak elektrolit içinde bulunmasıyla da meydana gelebilir. Metalin bileşiminde ya da yapısında bulunan farklılıklar ile elektrolitte bulunan farklılıklar sonucunda potansiyel fark oluşur. Bu durumun sonucunda, metal bölgelerinin bazı alanları katot bazı alanları anot olarak davranır. Mikro ve makro ölçüde korozyon olayı böylelikle gerçekleşir. Metallede korozyon, metalin oksidasyonu ile anotta meydana gelir. Anottaki metal, elektronunu vererek iyon halinde çözeltide bulunur [94, 96].



Korozyon olayında meydana gelen anodik ve katodik reaksiyonlar, etkileşime giren bölgeler arasında oluşan serbest entalpi farkıyla yürütülür [94].

Korozyon mekanizması, elektrokimyasal pil mekanizmasıyla aynıdır. Elektrokimyasal reaksiyonlar bir elektrik akımı ile yürür. Metallerin korozyonundaki reaksiyonda metalin etrafında mutlaka bir elektrolitin bulunması gerekmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonlarda yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları birlikte ilerler. Bu iki reaksiyon aynı metalin farklı bölgelerinde oluşabileceği gibi elektrolit içinde bulunan iki ayrı metal yüzeyinde de ilerleyebilmektedir [94, 97].

Metallerin korozyonunda, katotta metalin yükseltgenmesi yerine, içinde bulunduğu ortam koşullarına bağlı olarak başka çeşit yükseltgenme reaksiyonları da meydana gelebilmektedir. Katot reaksiyonu, elektrolit ortamının pH derecesine ve elektrolit içinde çözünmüş oksijen konsantrasyonuna bağlıdır. Doğal elektrolitler içinde ilerleyen metallerin korozyonunda aşağıdaki iki reaksiyon süreci söz konusudur [94].

1. Asidik ortamlarda katot reaksiyonu hidrojen iyonu redüksiyonu ile gerçekleşir.



2. Nötral ve çözünmüş oksijenin bulunduğu ortamlarda katot reaksiyonu, su içinde çözünmüş olan oksijenin elektron alarak hidroksit iyonuna dönüşmesi şeklinde ilerler.



Elektrokimyasal korozyonda, metal oksitlenir ve (+) yüklü metal iyonları halinde çözeltiye geçer. Bu olay anot adı verilen bölgede gerçekleşmektedir. Oluşan elektronlar metal vasıtasıyla katot adı verilen ve indirgenmenin olduğu bölgeye iletilirler. İletilme ortamı olan çözeltide, katotta indirgenen iyonları ve elektrik akımını iletecek iyonların olması gerekmektedir [94].

4.2. Korozyon Çeşitleri ve Önlenmesi

Korozyon olayının, farklı metallerin farklı ortamlar içindeki etkileşim şekillerine göre türleri vardır. Korozyon malzeme yüzeyinde olabildiği gibi malzemenin içerisinde gözle görülemeyen şekilde de olabilmektedir. Korozyonun başlıca çeşitleri aşağıdaki gisırılanmaktadır [94, 98, 100].

- Homojen dağılımlı (genel-uniform) korozyon
- Galvanik (metal çifti) korozyon
- Çatlak korozyonu
- Filiform korozyon
- Çukurcuk (pitting) korozyonu
- Taneler Arası (intergranular) korozyon (mikroskopik)
- Seçimli aşınma (selective leaching&parting) korozyonu
- Erozyon korozyonu
- Aşınmalı korozyon
- Gerilmeli korozyon çatlaması (stress corrosion cracking)
- Yorulmalı korozyon
- Hidrojen hasarları-hidrojen kırılmaşması
- Mikrobiyolojik korozyon

- Yüksek sıcaklık korozyonu
- Kabuk altı korozyonu
- Kaçak akım korozyonu

Metallerde oluşan korozyonu önlemek için metalin kendi içyapısı ve bulunduğu koşulların iyileştirilmesi dışında, ortamla olan ilişkisini kesme işlemleri yapılmaktadır. Bu kontrol süreçlerini sağlamak için çalışma şartlarına göre en ekonomik durum seçilmelidir. Aşağıda yapılabilecek işlemler sıralanmıştır [94, 99].

- Dayanıklı malzeme kullanımı,
- Ortama inhibitör eklemek,
- Boya, metal, plastik gibi korozyona daha dayanıklı malzeme ile metal yüzeyinin kaplanması,
- Katodik koruma,
- Anodik koruma.

4.3. Akım Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri

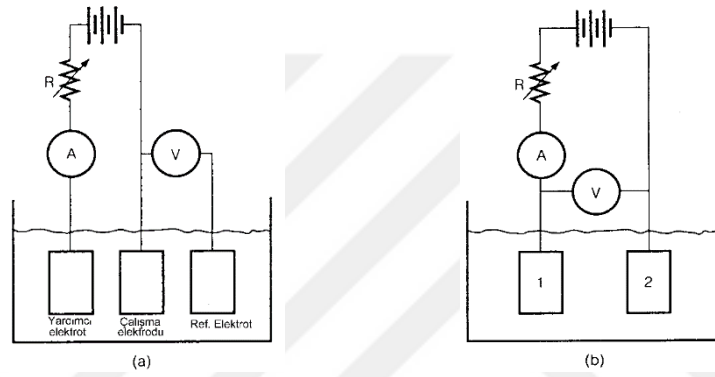
Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon olayını anlayabilmek için çizilen akım-potansiyel eğrileri; galvanostatik ya da potansiyostatik yöntem kullanılarak ölçülebilmektedir [94, 101].

4.3.1. Galvanostatik yöntem

Galvanostatik yöntem, polarizasyon eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, anot olarak bağlanan metalin anodik veya katodik polarizasyon eğrileri elde edilmektedir. Sisteme gelen R direnci değiştirilerek, elektrotlara sabit bir akım uygulanır. Onları karşılayan potansiyellerin akımları da yüksek dirençli bir voltmetre ile ölçülür [94, 101].

Bu yöntemde elektroda uygulanan anodik veya katodik yöndeki sabit bir akımın etki ettiği elektrodun potansiyeli ölçülür. Uygulanan akım yoğunluğuna karşı ölçülen aşırı gerilimler akım-potansiyel grafiğine geçirilir. Galvanostatik yöntem, üç elektrotlu ve iki elektrotlu yöntem olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır. Üçlü elektrotlu galvanostatta, çalışma

elektrodu, yardımcı elektrot ve referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunur. İncelenmek istenen elektroda inert bir yardımcı elektrot kullanılır. Bu yardımcı elektrotta anodik veya katodik yönde sabit bir dış akım uygulanır. Bu akım altında belli bir süre beklenerek elektrot potansiyeli, referans elektroda karşı ölçülür. Daha sonra değişken bir reosta ile uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek elektrot potansiyeli yeniden ölçülür. İkili elektrot yönteminde birbirinin aynı olan iki çalışma elektrodu kullanılır. Bu yöntemde referans elektrot bulunmaz. Şekil 4.1 (a)' da üçlü elektrot yönteminde kullanılan galvanostat, (b) de ise ikili elektrot yönteminde kullanılan galvanostat gösterilmektedir [100].

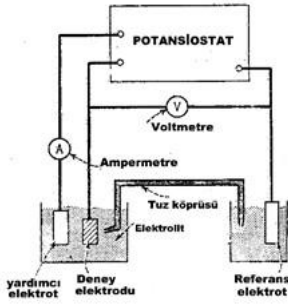


Şekil 4.1. Galvanostatik yöntemle korozyon hızı belirleyici düzenekler (a) üçlü elektrot yöntemi (b) ikili elektrot yöntemi [100].

4.3.2. Potansiyostatik Yöntem

Bu yöntemde kullanılan potansiyostat cihazı, potansiyele bağlı akım şiddetinin değişimini ölçmek amacıyla polarizasyon eğrileri elde etmede kullanılmaktadır. Kullanılan potansiyostatlar, elektroliz devresine akım veren birer elektrik kaynağı elemanlarıdır. Elektroliz hücresindeki metalin potansiyelini, önceden belirlenen bir değerde tutmak için, gerekli olan akım şiddeti, özel bir düzenleyici aracılığıyla ayarlanmaktadır [94, 101].

Potansiyelin yavaş olarak değiştirilerek, belli bir tarama hızında (örneğin 1 Volt/saat) akım ölçümü yapılan potansiyodinamik yöntem de aynı amaçla kullanılmaktadır. Şekil 4.2' de potansiyostatik yöntemde kullanılan deney düzeneği gösterilmektedir [100].



Şekil 4.2. Potansiyostatik yöntemle korozyon hızı belirleyici düzenek [100].

Potansiyostatik yöntem, potansiyelin değişme hızına göre aşağıdaki şekillerde uygulanabilmektedir [94, 101].

1. Kararlı potansiyostatik yöntem: Potansiyelin, belirli aralıklarda değiştirilerek uygulandığı bu yöntemde, her değişiklik sonrasında akımın sabitlenmesi beklenir. Akım sabit kaldığı anda potansiyel tekrar değiştirilir.
2. Yarı kararlı potansiyostatik yöntem: Potansiyelin belirli aralıklarla değiştirilerek akımdaki değişimin de gözlemlendiği bir yöntemdir. Potansiyel değişiminin yapıldığı her işlem basamağında belirli bir süre beklenmektedir.
3. Potansiyostatik yöntem: Potansiyelin belirli hızla değiştirildiği ve bu değerlere karşılık gelen akım değerlerinin okunduğu yöntemdir.

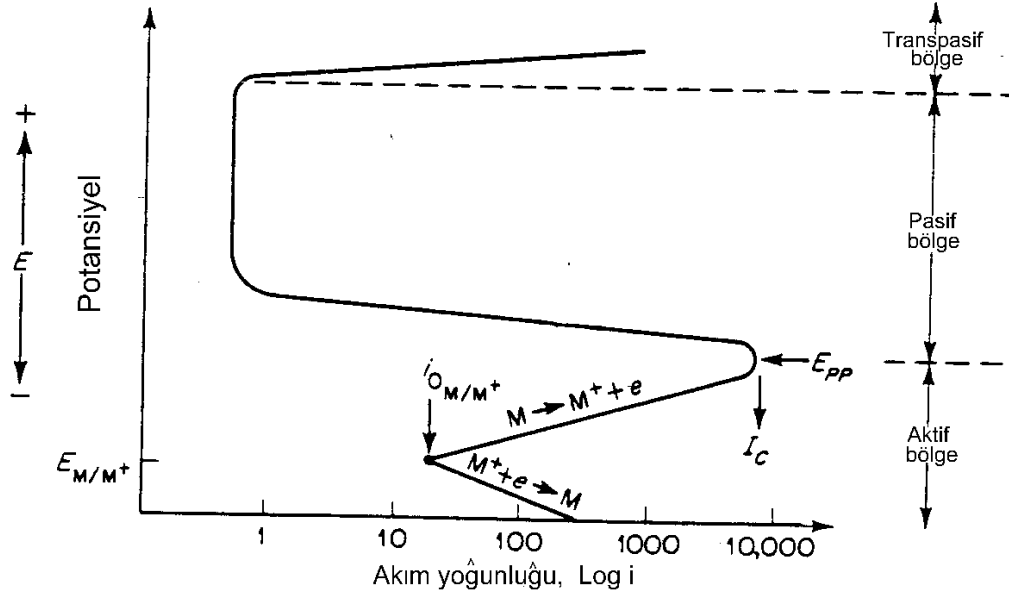
Potansiyostatik yöntemde, istenen potansiyel değerlerinde ve değişimlerinde pasifliğin ayrıntılı incelenmesi mümkündür. Potansiyelin yavaş değişmesi dengenin daha kısa sürede kurulması anlamına gelmektedir. Bu elektrokimyasal denge kurulamaz. Çünkü farklı olan her potansiyel değerinde, dengenin kurulması için gerekli olan süre beklenmez. Yarı kararlı potansiyostatik yöntemde de denge tam olarak kurulamaz. Kararlı potansiyostatik yöntemde ise, uygulanan her farklı potansiyel değerinde beklenildiğinden, denge tam olarak sağlanmaktadır [94].

4.4. Pasiflik

Metal ya da alaşımının termodinamik olarak tepkime vermesi gereken ortam koşullarında, korozyona karşı koyması olayı pasiflik olarak adlandırılmaktadır. Metal-elektrolit ara yüzeyinde oluşan koruyucu tabaka pasifliğe sebep olmaktadır. Bu tabaka metal yüzeyinde

bulunarak metalin çözünmesine engel olur. Pasif tabakanın özelliği; kalınlığa, oluşturduğu potansiyele, geçirgenliğe, elektrolitin cinsine, kimyasal bileşimine ve ortamda kaldığı süreye bağlı olarak değişmektedir. Pasif tabaka kararlılığı, metalin yüzeyine iyi tutunmasına, ince bir tabaka halinde bulunmasına ve düşük çözünme hızına sahip olmasına bağlıdır. Krom, titan, silisyum, alüminyum, nikel, demir gibi metaller ve bunların alaşımları ile sınırlı koşullarda uranyum, çinko, toryum ve kadmiyum pasif davranışlar gösteren elementlerdir [94].

Pasifleşme özelliği olan bir metal anodik olarak polarize edilirse, Şekil 4.3’ de görülen biçimde tipik polarizasyon eğrileri oluşur. Şekilde, havası giderilmiş (oksijensiz) bir asit çözeltisi içinde bulunan bir (M) metalinin tipik bir anodik polarizasyon eğrisi şematik olarak gösterilmektedir. Metalin denge potansiyelinden itibaren potansiyeli anodik yönde artırıldıkça korozyon hızı da artar. Bu bölge metalin korozyona uğradığı “aktif bölge” olarak tanımlanmaktadır. Metalin potansiyeli, “pasifleşme potansiyeli” olan (E_{pp}) değerine eriştiğinde, pasifleşme başlar ve bu noktadan sonra potansiyelin artışı ile korozyon hızında ani bir düşme gözlenir. Korozyon hızı bir anda binde bir veya daha fazla düşer. Pasif hale erişildikten sonra, potansiyel anodik yönde artırılmaya devam edilirse, korozyon hızının artık değişmediği görülür. Bu durum metal yüzeyinde oluşan pasif tabaka kırılınca kadar devam eder. Korozyon hızının sabit kaldığı bu bölge “pasif bölge” olarak tanımlanır. Potansiyel belli bir değere erişince pasif film kırılarak bozulur. Bu noktadan sonra korozyon hızında yeniden artış görülür. Böylece “transpasif bölge” başlamış olur. Pasif bölgenin büyüklüğü metalin cinsine ve içinde bulunduğu ortam koşullarına göre değişmektedir [100].



Şekil 4.3. Pasifleşme özelliği olan bir metalin anodik polarizasyon eğrisi [100].

4.5. Korozyonun İzlenmesi ve Ölçüm Yöntemleri

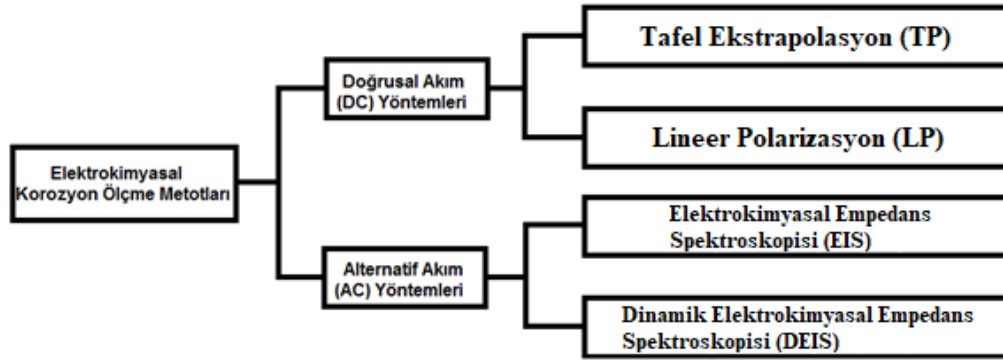
Korozyonla mücadele etmek ve korunma metodunu seçmek amacıyla korozyonun ölçülmesi gerekmektedir. Korozyon hızı pratik olarak, korozyona uğrayan metalin birim yüzey alanından birim zamanda uzaklaşan metal kütlesi olarak tanımlanır. Bilimsel çalışmalarda korozyon hızı daha çok akım yoğunluğu ile ifade edilmektedir. Korozyon akım yoğunluğu korozyona uğrayan metalin korozyon hızını ifade etmektedir [94].

Bir metalin korozyona uğraması, iletken bir ortamda iyonlarının çözünmesi demektir. Metal çözünmesinin az ya da çok olması, çevresel koşullara ve metalin korozyona olan yatkınlığına bağlıdır. Korozyon hız farklı yöntem ve şekillerle saptanır [94].

Kimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenmesinde aşağıdaki yöntemler kullanılmaktadır [94].

1. Ağırlık azalması (kütle kaybı) yöntemi,
2. Elektrokimyasal yöntemler.

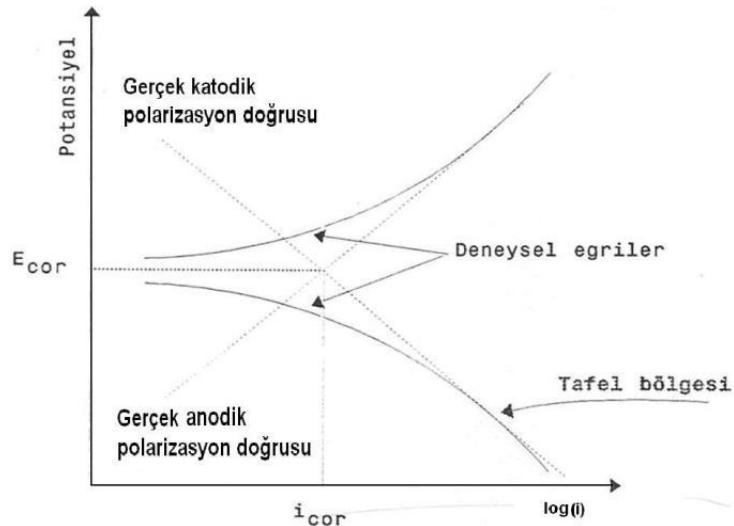
Bu yöntemler, korozyon hücresi koşullarına bağlı olarak oldukça detaylı hesaplamalar gerektirmektedir. Şekil 4.4' de korozyon hızının belirlenmesinde tercih edilen elektrokimyasal yöntemlerden bazıları gösterilmiştir [102].



Şekil 4.4. En çok kullanılan elektrokimyasal korozyon ölçme yöntemleri [102].

4.1.1. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Tafel ekstrapolasyon yönteminde potansiyel, korozyon potansiyelinden itibaren anodik ve katodik yönlerde ayrı ayrı değiştirilerek, anodik tepkimeye ait eğrinin çizgisel bölgesi (Tafel bölgesi) ve katodik tepkimeye ait çizgisel bölge elde edilir. Korozyon potansiyeli dolayında eğrinin çizgisel olmadığı da görülmektedir. Elde edilen anodik ve katodik tafel doğrularından biri ya da her ikisi Şekil 4.5 korozyon potansiyeline kadar ekstrapole edilirse elde edilecek akım, korozyon akımıdır [103].



Şekil 4.5. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri [103].

Tafel ekstrapolasyon yönteminde, korozyon olayının gerçekleştirildiği ideal şartlarda, tafel ekstrapolasyon yöntemiyle elde edilen verilerin doğruluğu, kütle kaybı yöntemiyle elde edilen verilerle aynıdır. Hatta tafel ekstrapolasyon yöntemi daha iyi sonuçlar vermektedir. Çok düşük korozyon hızlarının belirlenmesinde bile bu yöntem kullanılabilir. Tafel eğrileri ile kısa sürede korozyon hızı ve korozyon akımı kolaylıkla bulunabilmektedir [104].



5. LİTERATÜR ÖZETİ

CP-Ti (Grade 2) malzemesine yapılan ısıt işlemin hızının mikroyapı üzerindeki etkisini değerlendiren bir araştırmada, T_{β} sıcaklığı üzerinde yapılan ısıt işlemlerde α fazının tane boyutlarında büyüme tespit edilmiştir. Çalışmada, 960 °C sıcaklığa kadar ısıt işlemin yapılan numunelerin yüzeyine ve tamamına ısıt işlemin uygulanarak farklı çalışma grupları oluşturulmuştur. Numunelere, su verme işlemin uygulanarak hızlı soğutma yapılmıştır. Hızlı soğutma işlemin sonunda mikroyapıda martenzit adı verilen yapı tespit edilmiştir. Çalışmada, ısıt işlemin mekanik özelliklere etkisi de değerlendirilmiştir. 960 °C sıcaklıkta malzeme yüzeyine lokal olarak uygulanan ısıt işlemin sonucunda suda soğutma yapılmış numunelerin çekme dayanımlarının, numunenin tamamına 800 °C’ de yarım saat ısıt işlemin yapılan numuneye göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir [105].

Başka bir çalışma, Ti6Al4V (Grade 5) malzemesine 750 °C’ de 4 saat ısıt işlemin yapıldıktan sonra fırında soğutma işlemin yapılmıştır. Çalışma sonunda, β fazının küresel boyutlarla α fazı matrisi içinde çözündüğü tespit edilmiştir. Aynı çalışmada, aynı tür malzemeye 955 °C’ de ısıt işlemin uygulanmış, suda soğutma işlemin yapılmıştır. İşlemin sonunda, α fazının soğumadan etkilenmediği, β fazının birincil α fazına dönüştüğü bulunmuştur. Mikroyapı görüntülerinden, yapıda birincil α fazı, martenzit denilen yapı ve kalıntı β fazları tespit edilmiştir [35].

Ti6Al4V (Grade 5) malzemesine yapılan bir diğer ısıt işlemin çalışmasında, 1050 °C’ de 2 saat ısıt işlemin yapılan numuneye fırında soğutma işlemin yapılmıştır. T_{β} sıcaklığı üzerinde yapılan bu ısıt işlemindeki mikroyapı incelemesine göre yapıda, Widmanstätten yapısı gibi lamelli $\alpha+\beta$ fazının oluştuğu ve bu lamelli yapının büyüdüğü görülmüştür. Yapıda ayrıca α kolonileri saptanmıştır [106].

Ti6Al4V-ELI (Grade 23) titanyum alaşımına yapılan bir ısıt işlemin çalışmasında, 650 °C ile 1050 °C sıcaklık aralıklarında ısıt işlemin gerçekleştirilmiştir. ısıt işlemin uygulaması argon gazı atmosferinde yapılmıştır. Soğutma işlemleri fırın içinde gerçekleştirilmiştir. 650 °C sıcaklıkta yapılan ısıt işlemin 3 saat, 1050 °C sıcaklıktaki ısıt işlemin 1 saat sürmüştür. Çalışmanın sonucunda, 650 °C’ de yapılan ısıt işleminde β fazı çökmesi gözlenmiştir. 1050 °C sıcaklıkta yapılan ısıt işlemin sonucunda lamelli $\alpha+\beta$ fazının ile sadece β fazının bulunduğu

yapılar tespit edilmiştir. Isıl işlemin mekanik özelliklere etkisini de araştıran bu çalışmada, artan ısı işlem sıcaklığının çekme dayanımını olumsuz etkilediği tespit edilmiştir [107].

Ti6Al4V (Grade 5) malzemesine yapılan ısı işlemi mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini inceleyen bir çalışmada, numunelere 650 °C ile 1040 °C sıcaklıklarda farklı sürelerde ısı işlemi yapılmış ve numuneler fırında, havada ve suda soğutulmuştur. Çalışma sonucunda, 850 °C de 2 saat süreyle ısı işlemi yapılan ve fırında soğutma işlemi uygulanan numunenin çekme dayanımının en fazla olduğu tespit edilmiştir. Sonraki çekme dayanımlarını, 940 °C sıcaklıkta 1 saat ısı işlemi sonucunda havada soğutma işlemi uygulanan numune ile 650 °C de 2 saat süreyle ısı işlemi yapılan ve havada soğutma işlemi uygulanan numune takip etmektedir [108].

Bu tez çalışmasında, CP-Ti (Grade 2), Ti6Al4V (Grade 5), Ti6Al4V-ELI (Grade 23) numunelerine 750 °C ve 1060 °C sıcaklıklarda, fırın ortamında 1 saat süreyle ısı işlemi yapılmıştır. 750 °C sıcaklıkta yapılan ısı işleminden sonra, havada soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. 1060 °C sıcaklıkta yapılan ısı işlemi sonunda ise, numuneler suda soğutulmuştur. Yapılan ısı işlemi çalışmalarının mikroyapı görüntüleri ile ısı işlemlisiz görüntüler karşılaştırılmıştır. Mikroyapılar, optik ve SEM mikroskoplarında görüntülenmiştir. Çalışmada, ısı işlemin malzemenin mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla çekme ve basma deneyleri yapılmıştır. Isıl işlemin korozyon direnci üzerindeki etkilerini de belirlemek amacıyla elektrokimyasal korozyon deneyi yapılmıştır. Korozyon deneyinde, Tafel Ekstrapolasyon yöntemi uygulanarak numunelerin ısı işlem uygulamaları sonundaki korozyon dirençleri ve özellikleri karşılaştırılmıştır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR

6.1. Deney Numuneleri

Bu tez çalışmasında, biyomalzeme sektöründe implant olarak da kullanılan titanyum ve alaşımlarına yapılan farklı ısıt işlemler uygulamaları sonucunda, numunelerin mikroyapı değişimleri ile mekanik ve korozyon özellikleri incelenmiştir. Çalışmada, CP-Ti (Grade 2), Ti6Al4V (Grade 5) ve Ti6Al4V-ELI (Grade 23) içerikli titanyum ve alaşımları kullanılmıştır. Malzemeler, Tablo 6.1’ de belirtilen ASTM standart değerlerinde tedarik edilmiştir. Kullanılacak malzemeler, 10x10x10 mm ebatlarında kesilerek numune haline getirilmiştir. Numuneler ısıt işlemler yapılan ve yapılmayan grup olarak 9 farklı kategoriye ayrılmıştır. Numunelere verilen kod isimleri ile yapılan ısıt işlemler ve soğutma ortamları Tablo 6.1’ de belirtilmiştir.

Tablo 6.1. Numune kodlama bilgileri

Numune türü	ASTM standardı	Numune kod adı	Isıt işlemler sıcaklığı	Bekleme süresi	Soğutma ortamı
CP-Ti (Grade 2)	ASTM F67	A1	Isıt işlemler	-	-
		A2	750°C	1 saat	Havada soğutma
		A3	1060°C	1 saat	Suda soğutma
Ti6Al4V (Grade 5)	ASTM F1472	B1	Isıt işlemler	-	-
		B2	750°C	1 saat	Havada soğutma
		B3	1060°C	1 saat	Suda soğutma
Ti6Al4V-ELI (Grade 23)	ASTM F136	C1	Isıt işlemler	-	-
		C2	750°C	1 saat	Havada soğutma
		C3	1060°C	1 saat	Suda soğutma

6.2. Isıl İşlem Uygulaması

Isıl işlemler, Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında, Elektro-Mag marka fırında yapılmıştır. Isıl işlemler, fırın ortamında uygulanmıştır. Isıl işlem yapılan fırın görüntüsü Şekil 6.1’ de yer almaktadır.



Şekil 6.1. Isıl işlem uygulamasının yapıldığı fırın

6.3. Metalografik Çalışmalar

Mikroyapı görüntüleme aşamaları ile korozyon işleminden önce, numunelerin yüzeyine metalografik işlemler yapılmıştır. Numuneler 60-1200 meshlik SiC zımpara kağıtlarında zımparalanmış ve 1µm boyutundaki elmas pasta ile parlatılmıştır. Parlatılan numuneler, saf alkolle yıkanarak kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra, Tablo 6.2’ de bileşim miktarı verilen Kroll’ s çözeltisinde 10 sn süreyle bekletilmiştir. Dağlanan numuneler, saf (distile) su ve sonrasında etanol ile yıkanarak kurutulmuştur.

Tablo 6.2. Kroll’s çözeltisi bileşimi

Kroll’ s çözeltisi bileşenleri	Miktar
Hidrojen Florür (HF)	10 ml
Nitrit Asit (HNO ₃)	5 ml
Saf (Distile) Su	85 ml

6.4. Mikroyapı Görüntüleri

Isıl işlem yapılan ve yapılmayan numunelerin görüntüleri ile korozyon öncesi ve sonrası görüntüleri karşılaştırmak amacıyla, optik mikroskop ve SEM mikroskobunda görüntüleme yapılmıştır.

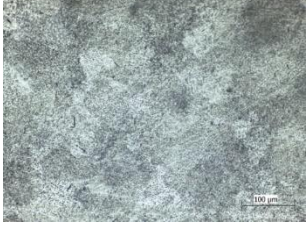
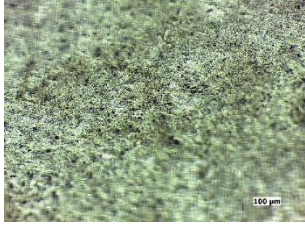
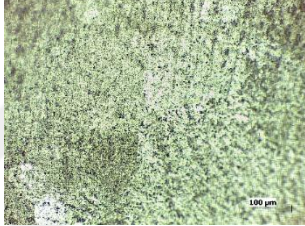
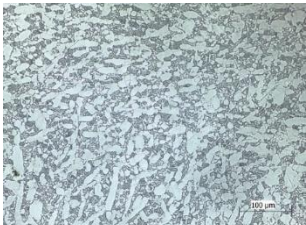
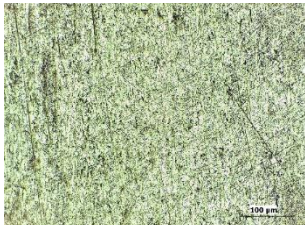
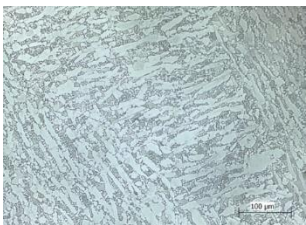
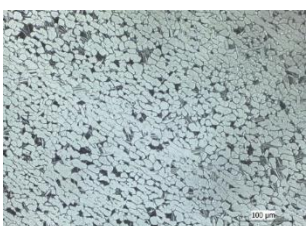
Optik mikroskop görüntülerini elde etmek amacıyla, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunan Leica marka ICC50 HD model optik mikroskop kullanılmıştır. Kullanılan optik mikroskop görüntüsü Şekil 6.2’ de yer almaktadır.



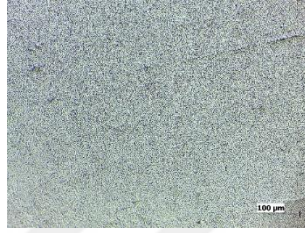
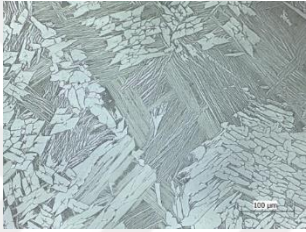
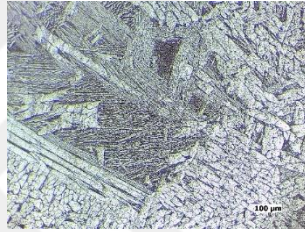
Şekil 6.2. Optik mikroskop görüntülemelerinin yapıldığı mikroskop

Bu tez çalışmasında, yapılan ısıl işlemler sonucunda numunelerin korozyon öncesi ve sonrası optik mikroskop görüntüleri x200 büyütme oranında Tablo 6.3’ de gösterilmiştir.

Tablo 6.3. Isıl işlem yapılan numunelerin korozyon işlemi öncesi ve sonrası x200 büyütme oranında mikroyapı görüntüleri

Numune kod adı	Korozyon işlemi öncesi	Korozyon işlemi sonrası
	X200	X200
A1		
A2		
A3		
B1		
B2		
B3		

Tablo 6.3' ün devamı

C1		
C2		
C3		

Numunelerin SEM (Scannig Electron Mikroscope) görüntüleri, Fırat Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Laboratuvarı' nda bulunan Zeiss marka EVO MA10 model SEM mikroskobundan alınmıştır. Kullanılan SEM mikroskop görüntüsü Şekil 6.3' de yer almaktadır.



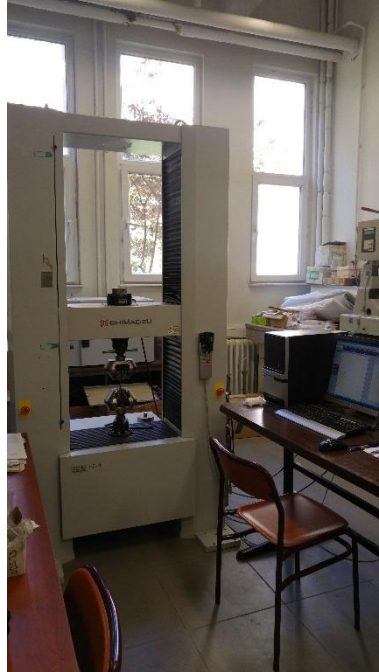
Şekil 6.3. SEM mikroskop görüntülemelerinin alındığı mikroskop

6.5. EDS Analizleri

Numunelerin EDS (Energy Dispersive Spectrometry) analizleri, Fırat Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Zeiss marka EVO MA10 model SEM-EDS mikroskobundan alınmıştır. Kullanılan SEM-EDS mikroskop görüntüsü Şekil 6.3' de belirtilmiştir.

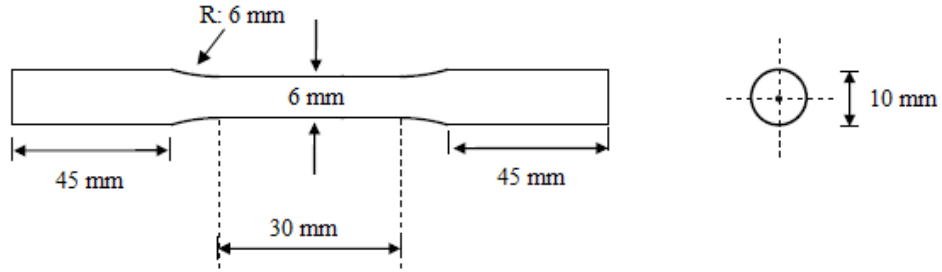
6.6. Mekanik Deneyler

Yapılan ısıtıl işlemin mekanik dayanıma etkisini değerlendirmek amacıyla, ısıtıl işlem yapılan ve yapılmayan numunelere çekme ve basma deneyleri yapılmıştır. Çekme ve basma deneyleri İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır. Deneyler, SHIMADZU marka AG-IC100kN model cihazında, oda sıcaklığında yapılmıştır. Cihaza ait görüntü Şekil 6.4' de yer almaktadır.



Şekil 6.4. Çekme ve basma deneylerinin yapıldığı cihaz

Çekme deneyleri ASTM E8/E8M-16a standardının belirttiği ölçülerde yapılmıştır. Çekme deneyi numune boyutu Şekil 6.5’ de gösterilmiştir.



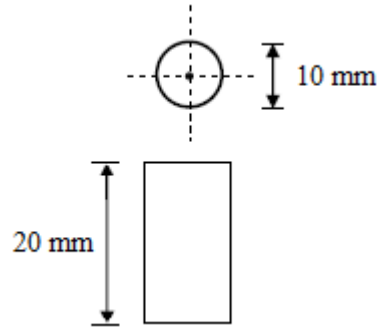
Şekil 6.5. Çekme deneyi numune boyutları

Numunelerin oda sıcaklığında yapılan çekme deneyi sonucundaki dayanım değerleri Tablo 6.4’ de verilmiştir. Deneyler, aynı ısıl işlemlili numune için iki farklı numune kullanılarak tekrarlanmıştır.

Tablo 6.4. Numunelerin çekme dayanımları

Numune kod adı	Çekme dayanımı N/mm ² (MPa)	
A1	427,06	429,38
A2	488,84	488,62
A3	918,12	918,34
B1	873,25	872,70
B2	1000,36	1005,77
B3	966,64	992,50
C1	862,31	851,00
C2	398,10	382,41
C3	528,52	541,34

Basma deneyleri ASTM E9-09 (2018) standardının belirttiği ölçülerde yapılmıştır. Basma deneyi numune boyutu Şekil 6.6’ de gösterilmiştir.



Şekil 6. 6. Basma deneyi numune boyutları

Numunelerin oda sıcaklığında yapılan basma deneyi sonucundaki dayanım değerleri ve numunelerin son uzunlukları Tablo 6.5’ de verilmiştir.

Tablo 6.5. Basma dayanımı değerleri sonucunda numunelerin son uzunlukları

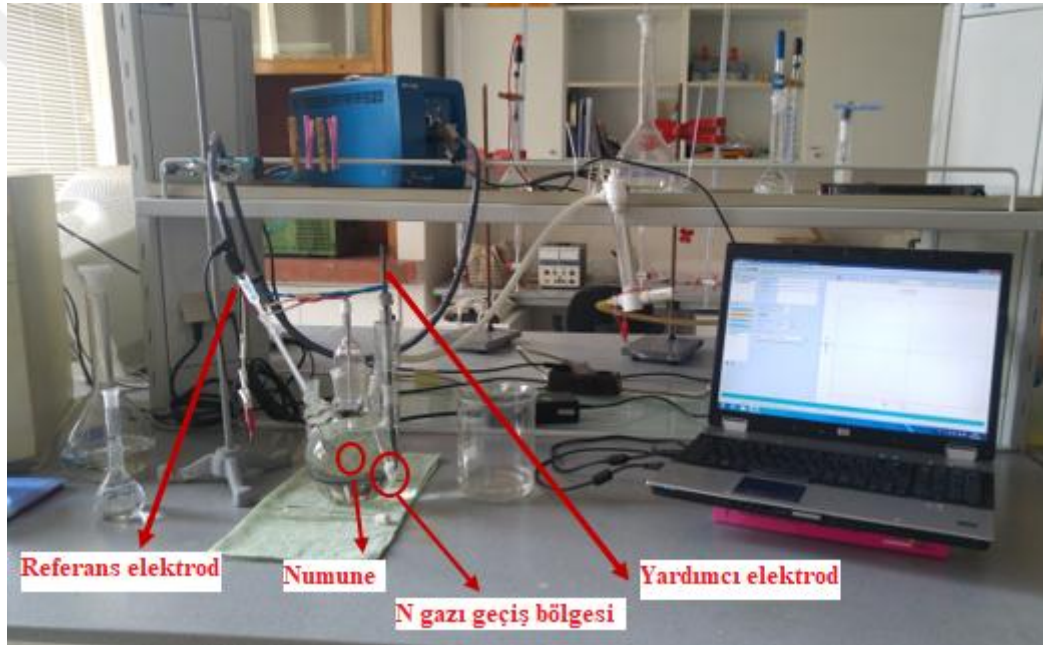
Numune kod adı	Basma dayanımı N/mm^2 (MPa)	Son uzunluk (mm)
A1	1273,40	14,2
A2	1273,28	14,7
A3	1197,40	15,1
B1	1273,32	17,8
B2	1273,64	16,9
B3	1273,80	19,6
C1	1273,24	17,3
C2	1273,52	17,1
C3	1275,79	19,7

6.7. Korozyon Deneyi

Korozyon deneyleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır. Korozyon hücresi, geleneksel korozyon hücresi olarak tasarlanmıştır. Üçlü elektrod ile çalışılan korozyon hücresindeki korozyon numunesi yüzeyine azot gazı geçirilmiştir. Korozyon hücresinde, referans elektrod

olarak doymuş kalomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), yardımcı elektrod olarak grafit kullanılmıştır. Korozyon deneyi, 0,5 mol H_2SO_4 + 1 mol HCl çözeltisinde yapılmıştır.

Korozyon deneyleri başlangıçta, 10 dakika süreyle 20 mV/dak tarama hızında - 500mV dan 2V a kadar akım uygulanarak Açık Devre Potansiyel Yöntemi (Open Circuit Potential Method-OCP) yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Sonrasında, Tafel Ekstrapolasyonu yöntemi ile numunelerin korozyon hızı belirlenmiştir. Korozyon deneyi süresi, her bir numune için 2 saat 10 dakika sürdürülmüştür. Bu tez çalışmasında, korozyon deneyleri için BioLogic marka SP-150 model potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılmıştır. Şekil 6.7’ de korozyon hücresi üzerinde numunenin, elektrodların ve gaz geçiş bölgesinin yerleşimi gösterilmektedir.



Şekil 6.7. Korozyon hücresi düzeneği

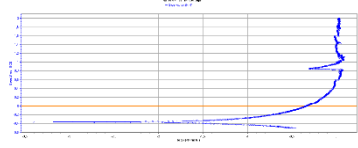
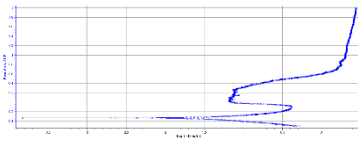
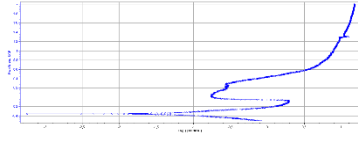
Korozyon deneyi sonrasında numunelerin Tafel Ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen korozyon potansiyelleri ile hızları ve diğer korozyon değerleri Tablo 6.6’ da verilmiştir.

Tablo 6.6. Elektrokimyasal korozyon deneyi sonuçları

Numune Kod Adı	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA)	β _a (mV)	β _c (mV)	$\frac{\Delta E}{\Delta I}$
A1	-357,58	49,22	272,9	174,3	0,93
A2	-375,57	73,08	305,3	152,5	0,60
A3	-365,13	92,58	154,1	148,7	0,35
B1	-400,29	32,71	400,9	125,0	1,26
B2	-371,70	25,86	288,0	151,3	1,66
B3	-379,37	105,34	222,6	181,5	0,4
C1	-322,18	113,04	234,4	362,0	0,53
C2	-348,80	50,14	350,4	163,0	0,96
C3	-382,75	44,82	271,3	156,1	0,95

Numunelerin elektrokimyasal korozyonu sonucunda anodik ve katodik polarizasyon eğrileri (E – log i) Tablo 6.7’ de verilmiştir.

Tablo 6.7. Numunelerin anodik ve katodik polarizasyon eğrileri (E – log i)

Numune kod adı	E – log i
A1	
A2	
A3	

Tablo 6.7' nin devamı

B1	
B2	
B3	
C1	
C2	
C3	

7. SONUÇLAR, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Tez çalışması sonunda elde edilen optik ve SEM mikroskobundaki görüntüler, çekme ve basma deneyleri sonundaki veriler ve görüntüler ile korozyon işlemi sonundaki mikroyapı görüntüleri ve korozyon değerleri bu bölümde açıklanmakta ve sonuçlandırılmaktadır.

7.1. Mikroyapı Görüntülerinin Sonuçları

A numunelerine yapılan ısıtıl işlem sonucunda korozyon işlemi öncesi ve sonrası mikroyapı görüntüleri Tablo 7.1’ de verilmiştir.

Tablo 7.1. A numunelerine yapılan ısıtıl işlem ile korozyon işlemi öncesi ve sonrasında x200 büyütme oranında mikroyapı görüntüleri

		Numune kod adı		
		A1	A2	A3
Mikroyapı görüntüleri	Korozyon öncesi			
	Korozyon sonrası			

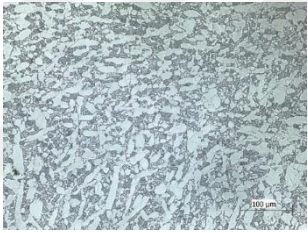
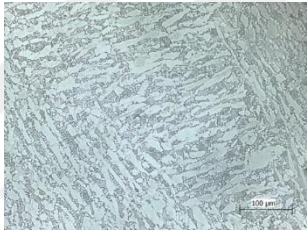
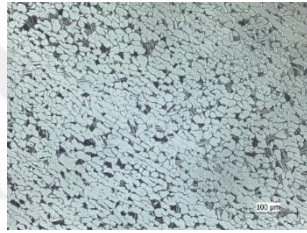
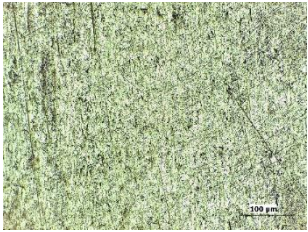
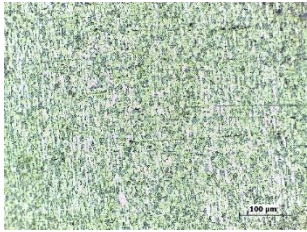
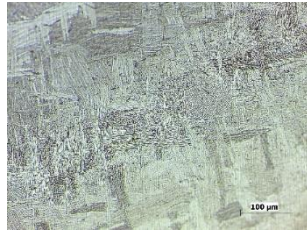
Tablo 7.1’ deki görüntüler karşılaştırıldığında, A numunelerine yapılan 750 °C ve 1060 °C sıcaklıklardaki ısıtıl işlemlerin mikroyapıyı değiştirdiği gözlenmiştir. A2 numunesine 750 °C’ de T_{β} sıcaklığı altında yapılan ısıtıl işlem ile A1 numunesinin görüntüsü karşılaştırıldığında, tane büyümesi tespit edilmiştir. 1060 °C sıcaklıkta T_{β} sıcaklığı üzerinde yapılan ısıtıl işlem

sonucunda ise, A3 numunesinde martenzit yapıların oluştuğu görülmüştür. Isıl işlemin mikroyapıyı değiştirmesi literatür çalışmalarıyla desteklenmektedir [105].

Mikroyapı görüntülerinden A numunelerinin korozyon işlemi sonrasında mikroyapısının değiştiği gözlenmiştir.

B1 numunesinin ısılsı işlemsiz bimodal $\alpha+\beta$ faz yapısı, B2 numunesinde 750 °C sıcaklıktaki ısılsı işlem ile β fazının lamelli şekilde büyümesiyle sonuçlanmıştır. B numunelerine yapılan ısılsı işlemlerin ve korozyon olayının mikroyapıyı etkilediği bu görüntüler, Tablo 7.2’ de görülmektedir.

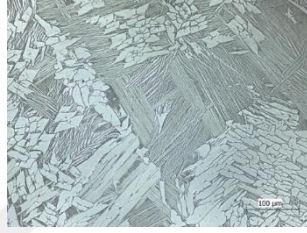
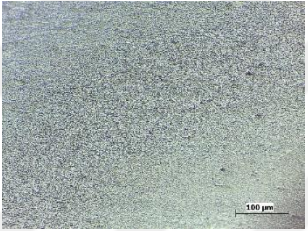
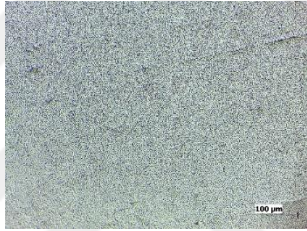
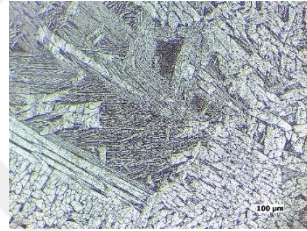
Tablo 7.2. B numunelerine yapılan ısılsı işlem ile korozyon işlemi öncesi ve sonrasında x200 büyütme oranında mikroyapı görüntüleri

		Numune kod adı		
		B1	B2	B3
Mikroyapı görüntüleri	Korozyon öncesi			
	Korozyon sonrası			

Tablo 7.2’ deki görüntülerden, numunenin hadde üretim yöntemi ile imal edilmesinden dolayı, yapıların hadde yönüne göre yönlendiği görülmektedir. B3 numunesine 1060 °C sıcaklıkta yine T_β sıcaklığı üzerinde yapılan ısılsı işlem sonucunda, bimodal $\alpha+\beta$ fazındaki β tanelerinin eş eksenli olarak yapıya hakim olduğu tespit edilmiştir. B3 numunesine ait mikroyapı görüntüsünden, hızlı soğumadan kaynaklı β fazının birincil α fazına dönüşmesi ile α fazı bölgeleri belirgin hale geldiği tespit edilmiştir. Çalışma sonuçları, literatür ile örtüşmektedir [35, 106]. Bu bölgeler optik mikroskop görüntülerinde, siyah alanlarla görülmektedir.

C numunelerine yapılan ısıt işlem ve korozyon sonucundaki mikroyapılar, Tablo 7.3' de verilmiştir.

Tablo 7.3. C numunelerine yapılan ısıt işlem sonucunda x200 büyütme oranında mikroyapı görüntüleri

		Numune kod adı		
		C1	C2	C3
Mikroyapı görüntüleri	Korozyon öncesi			
	Korozyon sonrası			

C1 numunesinin ince taneli bimodal $\alpha+\beta$ fazının, C2 numunesine 750 °C sıcaklıkta yapılan ısıt işlem sonucunda β fazının lamelli şekilde büyümesiyle sonuçlanmıştır. Bu sıcaklık değerinde yapıdaki β fazı miktarının, oranca fazla olduğu görülmektedir. C3 numunesine 1060°C sıcaklıkta yapılan ısıt işlem sonucunda, mikroyapı lamelli $\alpha+\beta$ fazına dönüşmüştür. Literatür araştırması ile benzer görüntüler elde edilmiştir [107]. C3 numunesinin görüntülerinden sadece β fazı yapılarının da mevcut olduğu görülmektedir. Görüntülerde, β fazı içerisinde çekirdeklenmiş α fazı yapıları mevcuttur.

C numunelerinin korozyon işlemi ile tane yapılarının ve boyutlarının görüldüğü anlaşılmaktadır.

7.2. Mekanik Deneylerin Sonuçları

A numunelerine yapılan ısıt işlemin çekme dayanımı değerleri ile çekme deneyi sonundaki numune görüntüleri Tablo 7.4' de gösterilmektedir.

Tablo 7.4. A numunelerinin çekme dayanımları ve deney sonunda numune görüntüleri

Numune kod adı	Çekme dayanımı N/mm ² (MPa)	Çekme deneyi sonunda numune görüntüsü
A1	427,06	
	429,38	
A2	488,84	
	488,62	
A3	918,12	
	918,34	

A numunelerine yapılan 750 °C ve 1060 °C sıcaklıklardaki ısıtıl işlem yapılan numuneler ile ısıtıl işlemsiz numunelerin çekme dayanımları karşılaştırıldığında, artan ısıtıl işlem sıcaklığının çekme dayanımını artırdığı tespit edilmiştir. Çalışmanın sonucu literatür ile örtüşmektedir [105]. Artan ısıtıl işlem sıcaklığı ile A2 numunesinin daha az sünek kırılma gösterdiği görülmüştür. A3 numunesinin çok gevrek kırılma gösterdiği tespit edilmiştir. Isıtıl işlem sonunda soğutma ortamının kırılma şekline etki ettiği düşünülmektedir.

A numunelerine yapılan 750 °C ve 1060 °C sıcaklıklardaki ısıtıl işlem yapılan numuneler ile ısıtıl işlemsiz numunelerin basma dayanımı sonundaki son uzunlukları karşılaştırıldığında, artan ısıtıl işlem sıcaklığının basma dayanımını olumlu etkilediği görülmüştür. Son uzunluk değerlerine göre en fazla basma dayanımını, A3 numunesi göstermiştir. Basma deneyi sonundaki numune şekillerinden basma yönü en belirgin olan numune, A1 numunesidir.

A numunesinin basma dayanımı ile deneyi sonundaki numune görüntüleri Tablo 7.5’ de gösterilmektedir.

Tablo 7.5. A numunelerinin basma dayanım değerleri sonucunda numunelerin son uzunlukları ve deney sonunda numune görüntüleri.

Numune kod adı	Basma dayanımı N/mm ² (MPa)	Son uzunluk (mm)	Basma deneyi sonunda numune görüntüsü
A1	1273,40	14,2	
A2	1273,28	14,7	
A3	1197,40	15,1	

B numuneleri üzerinde yapılan deneylerde, çekme dayanımı değerinin en fazla 750 °C’ de yapılan ısıtıl işlem sonucunda B2 numunesinde olduğu tespit edilmiştir. Deney sonuçlarına göre, B2 numunesinin bu dayanım değerini B3 numunesi takip etmektedir. Bu çalışma sonucuna göre, T_β sıcaklığı altında yapılan ısıtıl işlem, B2 numunesinin çekme dayanımını maksimum düzeyde artırmaktadır. Ulaşılan bu dayanım değerine, soğutma ortamının da etki ettiği düşünülmektedir. Literatür çalışmaları da bu durumu desteklemektedir [108]. Çekme deneyi sonundaki numune görüntülerinde, A numunelerine benzer şekilde B1 numunelerinin sünek, B3 numunelerinin gevrek kırılma gösterdiği görülmüştür. Isıl işlem sonunda soğutma ortamının kırılma şekline etki ettiği, B numuneleri için de düşünülmektedir.

B numunelerine yapılan çekme deneyi dayanımı değerleri ile çekme deneyi sonundaki numune görüntüleri Tablo 7.6’ da gösterilmektedir.

Tablo 7.6. B numunelerinin çekme dayanımları ve deney sonunda numune görüntüleri

Numune kod adı	Çekme dayanımı N/mm ² (MPa)	Çekme deneyi sonunda numune görüntüsü
B1	873,25	
	872,70	
B2	1000,36	
	1005,77	
B3	966,64	
	992,50	

B numunelerine yapılan basma deneyi sonunda son uzunluk boyları karşılaştırılırsa, B3 numunesinin boyu ilk boya göre daha azalmıştır. B numunelerine yapılan deney sonucuna göre basma dayanımı ile deneyi sonundaki numune görüntüleri Tablo 7.7’ de gösterilmektedir.

Tablo 7.7. B numunelerinin basma dayanım değerleri sonucunda numunelerin son uzunlukları ve deney sonunda numune görüntüleri

Numune kod adı	Basma dayanımı N/mm ² (MPa)	Son uzunluk (mm)	Basma deneyi sonunda numune görüntüsü
B1	1273,32	17,8	
B2	1273,64	16,9	
B3	1273,80	19,6	

Sonuçlara göre, B3 numunesinin basma dayanımının daha iyi olduğu görülmüştür. T_{β} sıcaklığı üzerinde yapılan ısıtma işlemi, B numunelerinin basma dayanımını artırmaktadır. Isıtma işlemi sonunda suda soğutma işleminin de basma dayanımını artırdığı düşünülmektedir. Deney sonuçlarındaki görüntülere ve son boy uzunlukları karşılaştırıldığında, B2 numunesinin daha sönük davranış sergileyerek daha fazla basma mukavemetine maruz kaldığı görülmüştür.

C numunelerine yapılan çekme deneyleri sonuçlarına göre ısıtma işleminin, çekme dayanımını olumsuz etkilediği söylenebilir. Literatür çalışmalarından ortaya çıkan sonuçlar da çalışmayı desteklemektedir [107]. C numunelerine yapılan çekme deneyi dayanımı değerleri ile çekme deneyi sonundaki numune görüntüleri Tablo 7.8’ de gösterilmektedir.

Tablo 7.8. C numunelerinin çekme dayanımları ve deney sonunda numune görüntüleri

Numune kod adı	Çekme dayanımı N/mm ² (MPa)	Çekme deneyi sonunda numune görüntüsü
C1	862,31	
	851,00	
C2	398,10	
	382,41	
C3	528,52	
	541,34	

Deney sonuçlarına göre, C1 numunesinin çekme dayanımı değerini, C3 numunesi izlemektedir. A ve B numunelerinin kırılma şekilleri C numunelerinde de benzer şekilde görülmüştür. Artan ısı işlem sıcaklığı ile C2 numunesinin C1 numunesine göre daha az sünek kırılma, C3 numunesinin çok gevrek kırılma gösterdiği tespit edilmiştir. Diğer numunelerde olduğu gibi bu numunelerde de ısı işlem sonunda soğutma ortamının kırılma şekline etki ettiği düşünülmektedir.

C numunelerine yapılan basma deneyleri sonuçlarına göre, C3 numunesinin son boyu, ilk boya göre daha azalmıştır. Yani C3 numunesinin basma dayanımı diğer numunelere göre daha fazladır. C2 numunesinin son boyu, malzeme basma dayanımını ilk haline göre biraz daha azalttığını göstermektedir. Deney sonuçlarındaki görüntülere ve son boy uzunlukları karşılaştırıldığında, B numunelerine benzer olarak C2 numunesinin daha sünek davranış sergileyerek daha fazla basma mukavemetine maruz kaldığı görülmüştür. C numunelerine yapılan deney sonucuna göre basma dayanımı ile deneyi sonundaki numune görüntüleri Tablo 7.9’ da gösterilmektedir.

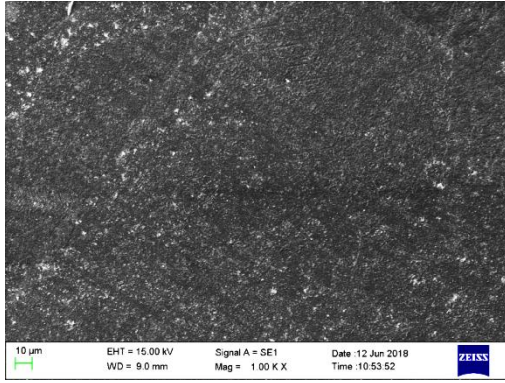
Tablo 7.9. C numunelerinin basma dayanım değerleri sonucunda numunelerin son uzunlukları ve deney sonunda numune görüntüleri

Numune kod adı	Basma dayanımı N/mm ² (MPa)	Son uzunluk (mm)	Basma deneyi sonunda numune görüntüsü
C1	1273,24	17,3	
C2	1273,52	17,1	
C3	1275,79	19,7	

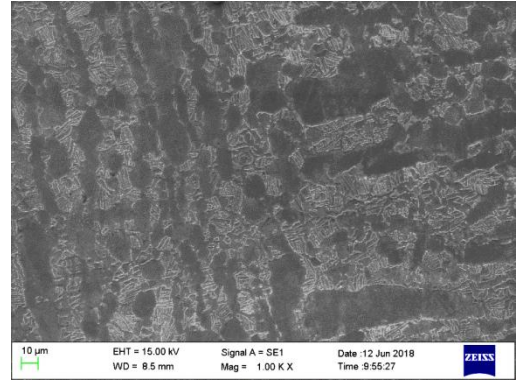
Basma dayanımları değerlerinden ulaşılan genel sonuca göre, soğutma ortamının dayanıma etki ettiği düşünülmektedir. Son uzunluk değerlerinden, suda soğutma işlemi yapılan numunelerin basma dayanımının daha iyi olduğu söylenebilir.

7.3. Korozyon Deneyi Sonuçları

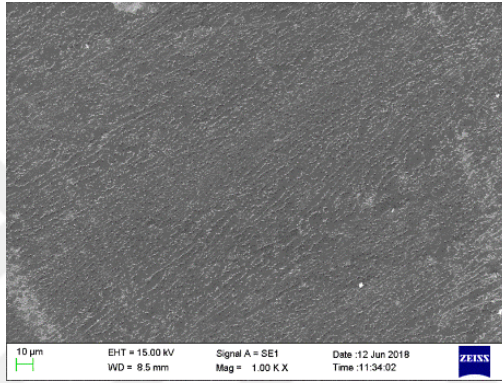
Isıl işlemsiz numuneler arasında en büyük korozyon hızı C numunesinde gözlenmiştir. Bu numunede alaşım elementinin sayısının fazla olması alaşım içinde farklı enerji bölgelerinin fazla olmasına neden olmuştur. Farklı enerji seviyelerine sahip bölgeler birer mikropil gibi davranarak korozyon prosesini başlatırlar. Bu enerji farklılığı termodinamiğin 1.kanunu gereği hareket meydana getirir. Şekil 7.1’ de C1 numunesindeki ince tane yapısı yapıları görülmektedir. İnce tane sebebiyle tane sınırları fazladır dolayısıyla enerji yoğun bölgeler fazladır [109].



A1



B1

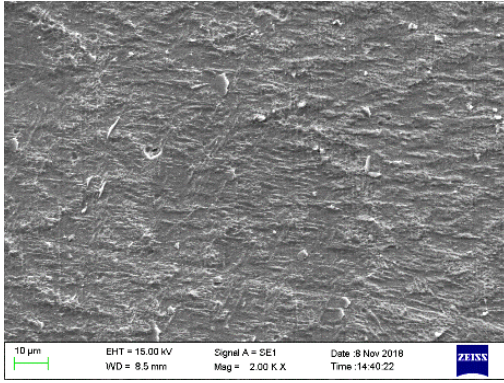


C1

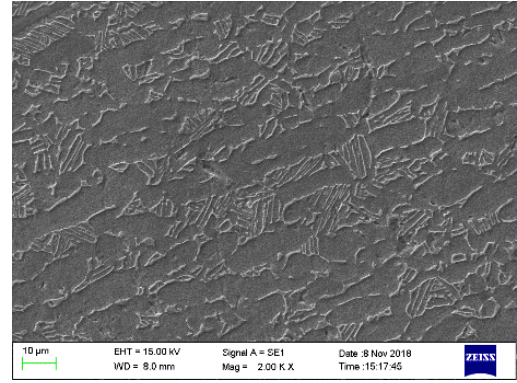
Şekil 7.1. Isıl işlemsiz numunelerin x1000 büyütme oranında SEM fotoğrafları

750 °C’ de ısıtıl işlem yapılan numuneler arasında en büyük korozyon hızı A2 numunesinde, en düşük korozyon hızı ise B2 numunesinde gözlenmiştir. A2 numunesinde oksit tabaka oluşumunun gerçekleşmediği ya da ısı etkisiyle hızlı bir şekilde yüzeyden atılmış olduğu değerlendirilebilir [109].

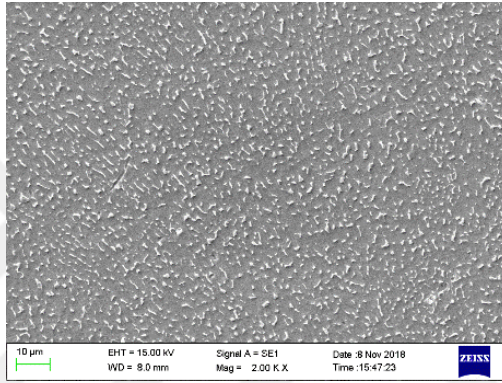
En düşük korozyon hızına sahip B2 numunesinin Şekil 7.2’ de görüldüğü gibi yüzeyi TiO₂ tabakası ile örtülüdür. Oksit tabakanın homojen olduğu bu sebeple de korozyon direncine büyük katkı sağladığı değerlendirilebilir.



A1



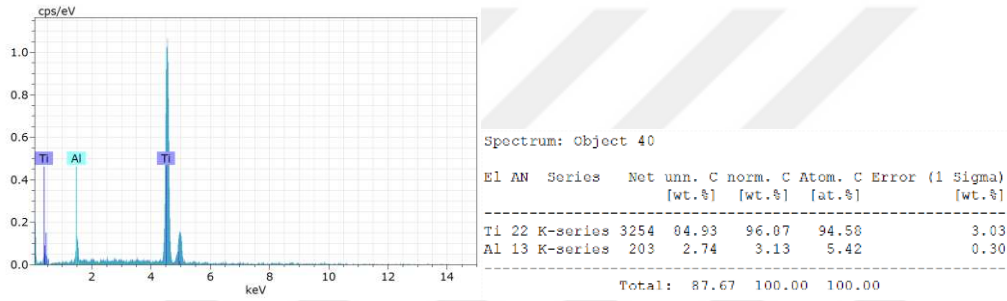
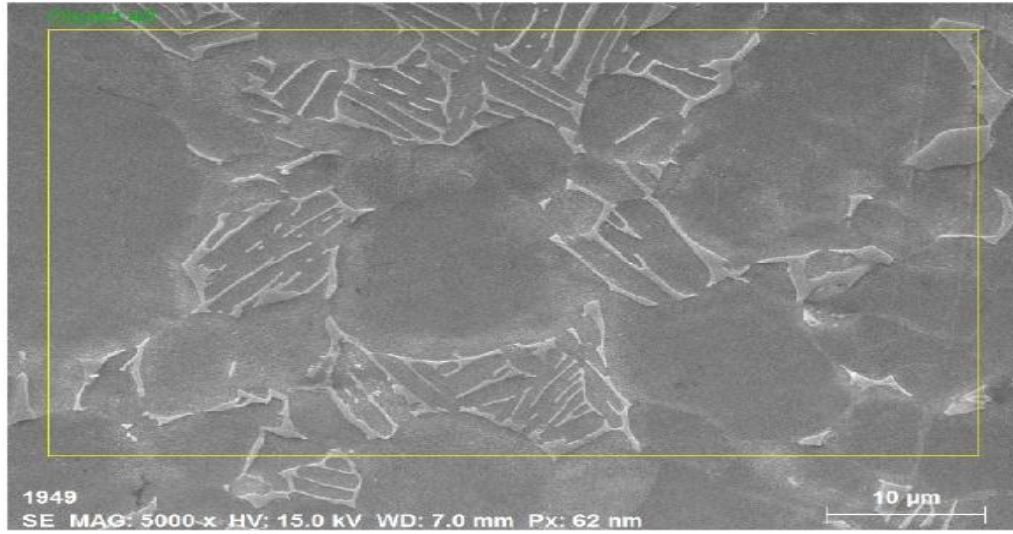
B1



C1

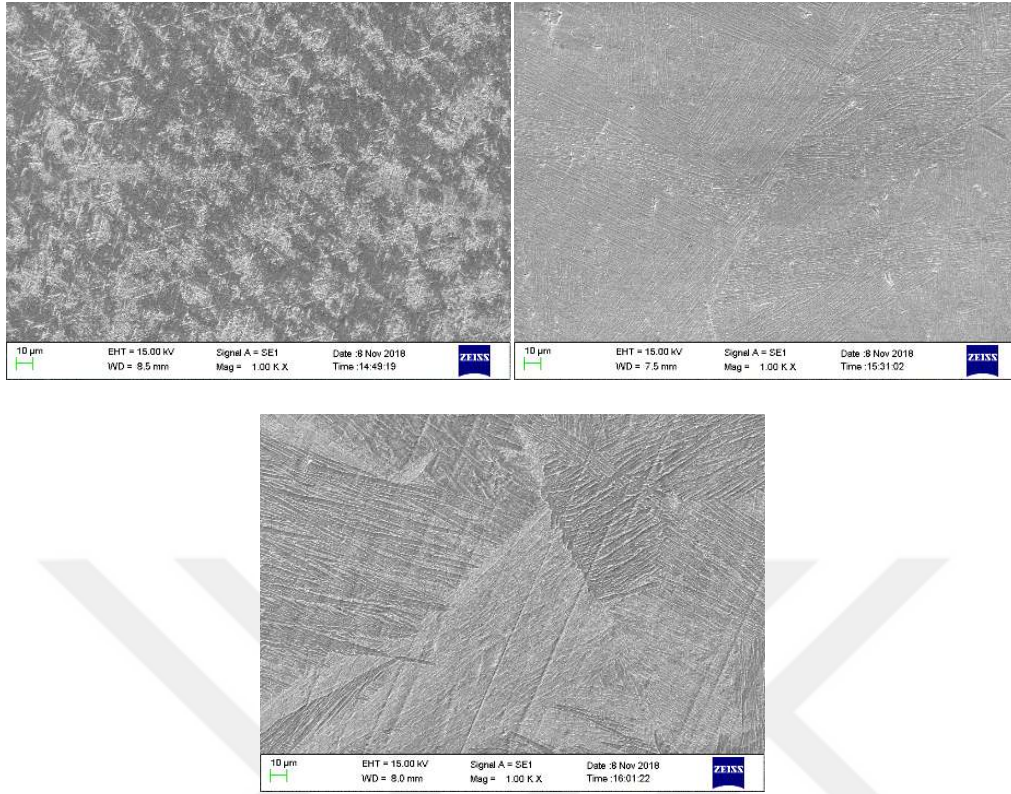
Şekil 7.2. 750 °C ısıt işlemleri görmüş numunelerin korozyon sonrası x2000 büyütme oranında SEM görüntüleri

Şekil 7.3' de B2 numunesinin x5000 büyütme oranında SEM-EDS analizleri verilmiştir.



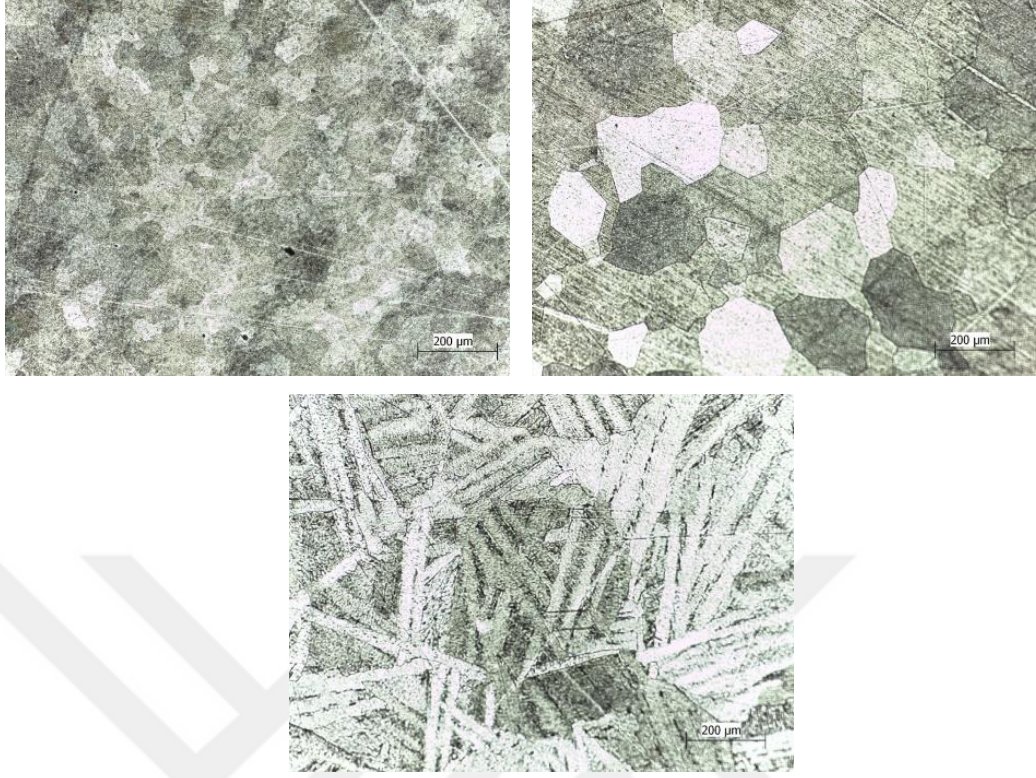
Şekil 7.3. B2 numunesinin x5000 büyütme oranında SEM-EDS analizleri

1060 °C’ de ısıtıl işlem görmüş numuneler arasında en düşük korozyon hızı C3 numunesinde en yüksek korozyon hızı ise B3 numunesinde tespit edilmiştir. Şekil 7.4’ te görüldüğü gibi oksit tabaka korozyon sonrasında hala mevcuttur, bozulmamıştır. Bu da korozyonun hızının düşük olmasının sebebidir. B3 numunesi A3 numunesine göre daha fazla korozyona uğraması, üzerinde varolan oksit tabakanın parçalanma hızının yeniden oluşum hızından büyük olması ve alaşım elementleri sebebiyle ihtiva ettiği farklı enerjileridir.



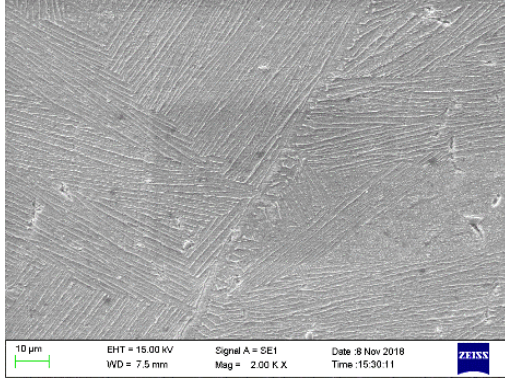
Şekil 7.4. 1060 °C’ de ısıt işlem görmüş numunelerin korozyon sonrası x1000 büyütme oranında SEM fotoğrafları

A numunesine uygulanan her iki ısıt işlem de korozyon hızını artırmıştır. Isıt işlem sıcaklığının artması malzemenin korozyon direnci ile ters orantılı olmuştur. Bilindiği üzere Ti6Al4V alaşımı lameler ve eşksenli martenzitik yapı gibi farklı mikroyapı tiplerine sahiptir. Bunu malzemenin ilk ısıt işlemle malzemenin yaşlandığı [109] ve tanelerin irileştiği gözlenmektedir. $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ dönüşümlerinin gerçekleşmediği bilinmektedir [110]. Bu da malzemenin homojen olmayan mikroyapıya sahip olmasına neden olmaktadır. İkinci ısıt işlemin ise tane yapısını tamamen değiştirdiği ve daha dengesiz enerji durumuna sahip çubuk hale getirdiği görülmektedir. Şekil 7.5’ de A numunelerinin optik mikroskoptaki mikroyapı görüntüleri yer almaktadır.



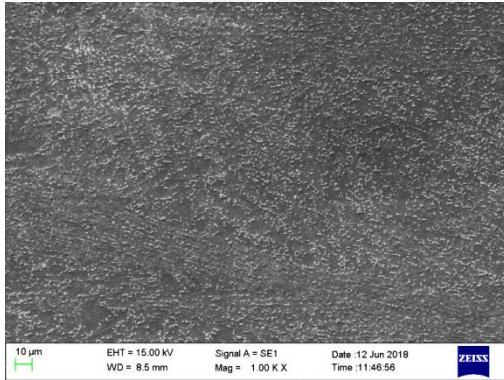
Şekil 7.5. A numunelerinin x100 büyütme oranında optik mikroskop görüntüleri

B numunesinde 750 °C’ de yapılan ısıt işlem ile en iyi korozyon direnci elde edilmiştir. Bunun sebebi yapılan ısıt işlemin mikroyapıyı stabilize etmesi dolayısıyla enerji farklılıklarını minimuma indirmesi ve ayrıca ısıt işlem sıcaklığının oksit tabakaya olumlu etkisinin olduğu şeklinde değerlendirilmektedir. 1060 °C’ de yapılan ısıt işlem ise korozyon direncini çok düşürmüş numune hızla korozyona uğramıştır. Bu da yüksek sıcaklığın numunenin stabilizasyonunu düşürdüğü buna da tane yapısındaki değişimin sebep olduğu düşünülmektedir Şekil 7.6’ da B3 numunesinin korozyon işlemi sonrası x2000 büyütme oranındaki SEM görüntüsü yer almaktadır.



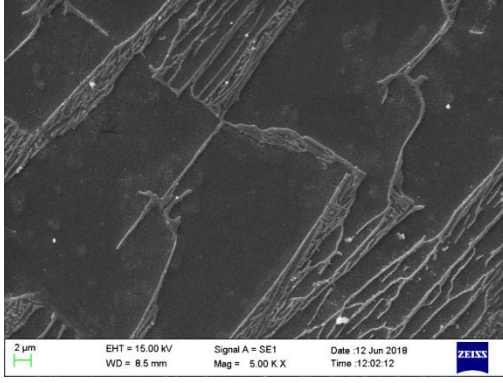
Şekil 7.6. B3 numunesinin korozyon işlemi sonrası x2000 büyütme oranında SEM görüntüsü

C numunesinde 750 °C’ deki ısıt işlem korozyon direncini artırmıştır. Bu malzemenin içyapısının homojen hale gelmesinden dolayıdır. Şekil 7.7’ de C2 numunesinin korozyon işlemi öncesi x1000 büyütme oranındaki SEM görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 7.7. C2 numunesinin korozyon işlemi öncesi x1000 büyütme oranında SEM görüntüsü

C3 numunesine yapılan 1060 °C’ deki ısıt işlem en iyi sonucu vermiştir. Bu da güçlü ve homojen oksit tabaka sebebiyledir. Şekil 7.8’ de C3 numunesinin korozyon işlemi öncesi x5000 büyütme oranındaki SEM görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 7.8. C3 numunesinin korozyon işlemi öncesi x5000 büyütme oranında SEM görüntüsü

7.4. Genel Sonuçlar ve Öneriler

Biyomalzeme olarak kullanılan CP-Ti (Grade2), Ti6Al4V (Grade 5) ve Ti6Al4V-ELI (Grade 23) numunelerine yapılan ısıtıl işlem etkisinin korozyon dayanımına ve mekanik özelliklere etkisini inceleyen bu tez çalışmasında, en iyi korozyon direncini 750 °C’ de ısıtıl işlem sonucu havada soğutma işlemi yapılan B2 numunesi göstermiştir.

Mekanik özelliklerin etkisi üzerine değerlendirme yapıldığında, en iyi çekme dayanımını B2 numunesi göstermiştir. Basma dayanımları en yüksek olan numuneler C3 ve B3 numuneleridir.

Yapılan çalışma sonucunda, ısıtıl işlem ile değişen mikroyapıların, korozyon hızını ve çekme dayanımını değiştirmekte olduğu ve en iyi etkiyi lamelli β fazının sergilediği görülmektedir.

İmplant sektöründe kullanılan Ti6Al4V (Grade 5) alaşımının korozyon hızının daha da azaltılması amacıyla, 750 °C’ deki ısıtıl işlem uygulamaları detaylı araştırılabilir.

Ayrıca yapılan çalışmanın elde edilen sonuçlarından alaşımlı olan malzemelerde ısıtıl işlemin gerekli olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- [1]. **Zitter, H., and Plenk, H.**, 1987. The Electrochemical Behaviour of Metallic Implant Materials as an Indicator of their Biocompatibility, Biomedical Materials Research, 21-88
- [2]. **Mears, D.C.**, 1977. Metals in Medicine and Surger, International Metals Review, Review 218, June, 119-155.
- [3] **Park, J., Lakes, S.**, 1992. Biomaterials: an Introduction, 2nd ed., Plenum Press, New York.
- [4] **Dikici, B.**, 2010. Toz Metalurjisi Yöntemiyle Nikel Titanyum Alaşımlarının Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [5] **Songur, F.**, 2015. Ti6Al4V ELI Alaşımı Üzerine Nanokompozit TiO₂:n-HA Kaplamaların PEO Yöntemi ile Büyütülmesi; Yapısal-Korozyon-Biyoaktivite Özelliklerinin Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- [6] **Köktaş, S.**, 2015. Ti6Al4V Alaşımının İçyapı ve Yüzey Özelliklerinin CaP Bileşikleriyle Doyurulmuş Mg İçerikli MAO Filmlerinin Oluşumuna Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
- [7] **Williams, D.F.**, 2008. On the Mechanisms of Biocompatibility. Biomaterials, 29(20), 1941-2953.
- [8] **Plum, L.M., Rink, L., and Haase, H.**, 2010. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health, International Journal of Environmental Research and Public Health, 7(4), 1342-1365
- [9] **Hench, L.L., Splinter, R.J., Allen, W.C., and Greenlee, T.K.**, 1971. Bonding Mechanisms at the Interface of Ceramic Prosthetic Materials, Journal of Biomedical Materials Research, 5(6), 117-141.
- [10] **Hench L.L., and West J.K.**, 1996. Biological Applications of Bioactive Glasses, Life Chemistry Reports, 13, 187-241.
- [11] **Albrektsson, T. and Johansson, C.**, 2001. Osteoinduction, Osteoconduction and Osseointegration, European Spine Journal, 10(2), 96-101.
- [12] **Wenz, H.J., Bartsch, J., Wolfart, S., and Kern, M.**, 2008. Osseointegration and Clinical Success of Zirconia Dental Implants: A Systematic Review, International Journal of Prosthodontics, 21(1), 27-36.
- [13] **Black, J., and Hastings, G.W.**, 1998. Handbook of Biomaterials Properties (1), London UK, Chapman and Hall Press.
- [14] **Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J. and Lemons, J.E.**, 2004. Biomaterials Science: an Introduction to Materials in Medicine (2), Waltham USA, Elsevier Academic Press.

- [15] **Bechtol, C.O., Fergeson, A.B., and Laing, P.G.,** 1959. Metals in Engineering in Bone and Joint Surgery, Baltimore, William And Wilkins
- [16] **Witte, F.,** 2010. The History of Biodegradable Magnesium İmplants, a Review Acta Biomaterialia, 6 (5), 1680–1692
- [17] **Blunt, L., Bills, P., Jiang, X., Hardaker, C., and Chakrabarty, G.,** 2009. The Role of Tribology and Metrology in the Latest Development of Bio-Materials, Wear, 266 (3-4), 424–431.
- [18] **Vallet-Regí, M.,** 2001. Ceramics for Medical Applications, Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 2, 97-108.
- [19] **Meral, M.,** 2013. Çok İşlevli Uyluk Çivisi Tasarımı, Üretimi ve Mekanik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [20] **Park, J.B., and Bronzino, J.D.,** 2003. Biomaterials, Principles and Applications, CRC Press, Boca Raton, FL
- [21] **Bhat, V.S.,** 2005. Biomaterials, Alpha Science International Ltd., U.K.
- [22] **Long, M., Rack. H.J.,** 1998. Titanium alloys in Total Joint replacement – A Materials Science Perspective, Biomaterials, 19 1621-1639.
- [23] **Chen, Q., Thouas, G.A.,** 2014. Metallic İmplant Biomaterials, Materials Science and Engineering, R 87, 1–57.
- [24] **İçdem, C.,** 2007. Saf Titanyum ve Ti6Al, Ti6Al7Nb Alaşımlarının Akışkan Yatak Ortamında Termal Oksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [25] http://www.yapi.com.tr/V_Images/arastirma/278mimaridetitanyum.pdf
- [26] **Büyük Larousse,** 1986. Milliyet Yayınları, 22.cilt, 11557
- [27] **Leyens, C., and Peters, M.,** 2003. Titanium and Titanium Alloys, John Wiley, Weinheim.
- [28] **Sıcakyüz, Ö.,** 2007. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Anodik Oksidasyon Davranışı ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [29] <http://www.science.co.il/PTElements.asp?s=Earth>.
- [30] **Gültekin, A.H.,** 1993. Titanyum Mineral Yatakları, Kayaçlarda Titanyum: İçeriği ve Bölümlenmesi, Jeoloji Mühendisliği, 42, 21-37
- [31] **Balaban, N.,** 2007. Titanyum ve Alaşımlarının Biyouyumluluklarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [32] www.pasteltitan.com/tio2-tarihsel%20geli%C5%9Fim.htm
- [33] **Lütjering, G. and Williams, C.,** 2003. Titanium, Springer-Verlag, Heidelberg.
- [34] **ASM Handbook,** 10. Edition, Volume 2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Intorduction to Titanium and Titanium Alloys, 1770
- [35] **Akyol, S.,** 2007. Ti6Al4V Titanyum Alaşımının İşlenebilirliğinin Isıl İşlem Yardımıyla Arttırılması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

- [36] **ASM Metals Handbook**, 9. Edition, Volume 3 Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals Titanium and Titanium Alloys, 352.
- [37] www.ido.org.tr/default.asp?ID=702
- [38] <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/titanyum>
- [39] **Yalçın, B.**, 2007. Toz Metalurjisi Yöntemiyle İmal edilen Titanyum Alaşımli İmplantların Temel Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta
- [40] **ASM Metals Handbook**, 1998. Powder Metallurgy and Applications, Vol. 7, ASM International, USA, 1145 s.
- [41] **ASM Metals Handbook**, 1991. Properties and Selections: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Vol. 2, ASM International, USA, 1328 s.
- [42] **Brunette, D.M., Tengwall, B., Textor, M., and Thomsen, P.**, 2001. Titanium in Medicine, Springer Verlag, Heidelberg.
- [43] **Brooks, R. C.**, 1982. Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys, ASM International, Metals Park, USA
- [44] **Çakır, M. C., Ensarioglu, C.**, 2005. Titanyum ve Alaşımlarının İşlenebilirlik Etüdü, Mühendis ve Makine, Cilt:46, Sayı: 546-547
- [45] **T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı**, 1996. Diğer Endüstri Mineraller Çalışma Grubu Raporu, 2, 175-186.
- [46] **Brown, S.A., and Lemons, J.E.**, 1996. Medical Applications of Titanium and Its Alloys
- [47] **Güçlü, F.M.**, 2004. Recrystallization and Oxidation Behavior of Commercial Purity Titanium, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [48] **Akdaş, Y.F.**, 2006. Termal Oksidasyon Yöntemi ile Cp-Ti ve Ti6Al4V Alaşımının Yüzey Modifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [49] **Lütjering, G.**, 1999. Property Optimization Through Microstructural Control in Titanium and Aluminum Alloys. Materials Science and Engineering, A263:117–126
- [50] **Güden, M.**, 2015. Spinal Enstrümanların Metalürjik Özellikleri, DOI: 10.13140/RG.2.1.4220.2962
- [51] **Donachie, M.J.**, 1989. Titanium: A Technical Guide, ASM International, Metals Park, Ohio.
- [52] **Boyer, R., Welsch, G. and Collings, E.W.**, 1994. Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, ASM International, Materials Park, Ohio.
- [53] **Çelik, E.**, 2004. Preparation and Characterization of Sintered Ti-6Al-4V Powder Compacts, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir
- [54] **Ensarioglu, C., Çakır, M.C.**, 2005. Titanyum ve Alaşımlarının İşlenebilirlik Etüdü, Mühendis ve Makine, 46, 36-46
- [55] **Guclu F. and Çimenoglu H.**, 2004. The recrystallization behaviour of CP-Titanium, The Recrystallization and Grain Growth Congress 2, Annecy, France

- [56] **ASM Handbook**, 10. Edition, Volume 4, Heat Treating, Heat Treating of Titanium and Titanium Alloys, 2043
- [57] **M. J. D. R., Jr.**, 1988, Titanium: A Technical Guide, ASM International, Metals Park, USA
- [58] **Moiseyev, V.N.**, 2006. Titanium Alloys: Russian Aircraft and Aerospace Applications, CRC Pres, Boca Raton
- [59] **Berberich, F., Matz, W., Richter, E., Schell, N., Kreißig, U., and Möller, W.**, 2000. Structural Mechanisms of the Mechanical Degradation of Ti6Al4V Alloys in Situ Study During Annealing. Surface and Coatings Technology, 128-129, 450-454.
- [60] **Fujii, H.**, 1998. Strengthening of $\alpha + \beta$ Titanium Alloys by Thermomechanical Processing, Materials Science and Engineering: A, 243, 103–108.
- [61] **Askeland, D.R.**, 1994. The Science and Engineering of Materials, VNR International, USA.
- [62] **Tanrıöver, K., ve Taşçı, A.**, 1997. Titanyum Alaşımlarının Isıl İşlemi, Makine Magazin, 58.
- [63] **Taddei, E.B.**, 2005. Characterization of Ti-35Nb-Zr-5Ta Alloy Produced by Powder Metallurgy, Materials Science Forum, Trans. Tech. Pub., Switzerland, 498-499, 34-39.
- [64] **Hann, M.**, 1998. Comparative Mechanical Testing, of Interbal Spine Fixators, 11. Conference the ESB, Toulouse, France.
- [65] **Williams, D.**, 1996. Concise Encyclopedia of Medical and Dental Materials, 355- 365.
- [66] **Niinomi, M.**, 1998. Mechanical Properties of Biomedical Titanium Alloys, Materials Science and Engineering, 243(1-2), 231-236.
- [67] **Zeren, A., Zeren, M., Milcan, A.**, 2001. Total Kalça Artroplastisinde Kullanılan İmplantların Mekanik Özellikleri, Metal Dünyası, 98, 12-18.
- [68] **Benerje, R., Nag, S., Stechschulte, J., Fraser, L.H.**, 2004. Strengthening Mechanism in Ti-Nb-Zr-Ta and Ti-Mo-Zr-Fe Orthopaedic Alloy, Biomaterials, 25, 3413-3419.
- [69] **Wen, C.E., Yamada, Y., Hodgson, P.D.**, 2006. Fabrication of Novel TiZr Alloy Foam for Biomedical Applications, Materials Science and Engineering C 26, 1439-1444.
- [70] <https://zormetal.com/products/titanium-grade-2/>
- [71] **Williams, J.C.**, 1986. Titanium: Alloying. M. B. Bever, (Ed.), Encyclopedia of Materials Science and Engineering (1. Baskı) içinde (5086 – 5089). United States: Pergamon Press.
- [72] **Zwicker, U., Buhler, K., Muller, R., Beck, H., Schmid, H.J., Ferstl**, 1980. J. Mechanical Properties and Tissue Reactions of a Titanium Alloy for Implant Material. In Titanium'80, Science and Technology; Kimura, I., Ed.; Metallurgical Society of AIME: New York, NY, USA, Volume 1, pp. 505–514.
- [73] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9299>

- [74] **Benedettia, M., Torresania. E., Leonib, M., Fontanaria, V., Bandinic, M., Pederzollid, C., Potrichd, C.,** 2017. The Effect of Post-Sintering Treatments on The Fatigue and Biological Behavior of Ti-6Al-4V ELI Parts Made by Selective Laser Melting, *Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 295–306
- [75]. **Ezugwu, E.O., Wang,Z.M.,** 1997, Titanium Alloys and Their Machinability a Review, *Journal of Materials Processing Technology* 68, 262-274
- [76]. **Ribeiro, M.V., Moreira, M.R.V., Ferreira, J.R.,** 2003, Optimization of Titanium Alloy (6Al–4V) Machining, *Journal of Materials Processing Technology* 143–144, 458–463
- [77]. **Williams, J.C., Belov, A.F.,** 1982, Volume 2, Titanium and Titanium Alloys, Plenum Pres, New York
- [78]. **Donachie, M.J.,** 1988. Titanium: A Technical Guide (1. Baskı). Ohio: ASM International
- [79]. **Ezugwu, E.O., Wang,Z.M.,** 1997. Titanium Alloys and Their Machinability a Review, *Journal of Materials Processing Technology* 68, 262-274
- [80]. **Albrektsson, T.,** 1983. The Interface Zone of Inorganic Implants in Vivo: Titanium Implants in Bone, *Annals Biomaterials Engineering*, 11, 1-27.
- [81] **Vanzillotta,P.S., Sader,M.S., Bastos,I.N., Soares,G.A.,** 2006. Improvement of in Vitro Titanium Bioactivity by Three Different Surface Treatments, *Dental Materials*. 22, 275-282
- [82] **Cui, C., Liu, H., Li, Y., Sun, J., Wang, R., Liu, S., Greer, A.L.,** 2005. Fabication and Biocompatibility of Nano-TiO₂/Titanium Alloys Biomaterials, *Materials Letters*, 59, 3144-3148
- [83] <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=1520>
- [84] **Wanga,X.X., Wei Yana, Hayakawab,S., Tsurub,K., Osaka,A.,** 2003. Apatite Deposition on Thermally and Anodically Oxidized Titanium Surfaces in A Simulated Body Fluid, *Biomaterials*. 24, 4631-4637
- [85] **Kasuga,T., Kondo,H., Nogami,M.,** 2002. Apatite Formation on TiO₂ in Simulated Body Fluid, *Journal of Crystal Growth*. 235, 235-240
- [86] **Agins, H.J., Alcock, N.W., Bansal, M.,** 1988. Metallic Wear in Failed Titaniumalloy Total Hip Replacements. A Historical and Quantitive Analysis.
- [87] **Shamblen, J.E. and Redden, T.K.,** 1968. Air Contamination and Embrittlement of Titanium Alloys, In *The Science, Technology And Application Of Titanium*, 199-208, Jaffee, R.I., Promisel, N.E., Pergamon Press, London.
- [88] **Gil, F.J., Padros, A., MAnero, J.M., Aparicio, C., Nilsson, M., Planell, J.A.,** 2002. Growth of Bioactive Surfaces on Titanium and Its Alloys for Orthopaedic and Dental Implants, *Materials Science and Engineering*, 22, 53-60
- [89] **Zhao, X., Liu, X., Ding, C., Chu, P.K.,** 2006. In Vitro Bioactivity of Plasmasprayed TiO₂ Coating After Sodium Hydroxide Treatment, *Surface & Coatings Technology*, 200, 5487-5492
- [90] <http://www.medevedis.com/icerik.asp?haberID=28>

- [91] **Tanrıverdi, B.**, 2017. Gelişimsel Kalça Displazili Kemiğin Sonlu Elemanlar Analizi Ve Normal Kemikle Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [92] **Eren, H.**, 2005. Ferritik Paslanmaz Çeliğin Korozyon Davranışına Karbür Yapıcı Alaşım Elementlerinin Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- [93] **Doruk, M.**, 1982. Korozyon ve Önlenmesi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 57-61.
- [94] **Bahadır, A.Y.**, 2016. Asitle Yıkama İşleminde Kullanılabilecek İnhibitörlerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [95] **Yalçın, H., Koç, T.**, 1999. Katodik Koruma, Palme Yayıncılık, Ankara, 1-5, 148.
- [96] **Yalçın, H., Koç, T.**, 2004. Betonarme Demirlerinin Korozyonu ve Önlenmesi, Gazi Yayınevi, 9-10, 36-37.
- [97] **Pınarbaşı, M.**, 1999. Saf Alüminyumun 0,1 M Hidroklorik Asit Çözeltisindeki Korozyonuna Bazı Heterosilik Bileşiklerin İnhibitör Etkisi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- [98] **Yalçın, H., Koç, T.**, 1998. Mühendisler İçin Korozyon.(2), TMMOB Ankara Kimya Mühendisleri Odası, 2.1-3.41.
- [99] **Tosun, A.**, 1995. Soğutma Suyu İnhibitörlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [100] <http://w3.gazi.edu.tr/~balbasi/BOLUM-6.pdf>
- [101] **Aksüt, A.A.**, 1979. 15Mo3 Çeliğinin Sulu Ortamlardaki Korozyonu, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara
- [102] **Gerengi H., Kurtay M.**, 2014. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS), Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 2 (2014) 71–78
- [103] **Erbil, M.**, 2012. Fizikokimya, Nobel Akademik Yayıncılık - Ankara, 528-529, 534-536.
- [104] **Gerengi, H.**, 2008. Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemleriyle Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının Yapay Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinç Alaşımlarına Benzotriazol'un İnhibitör Etkisinin Araştırılması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- [105] **Markovskya, P.E., Semiatinb, S.L.**, 2010. Microstructure and Mechanical Properties of Commercial-Purity Titanium After Rapid (Induction) Heat Treatment, Journal of Materials Processing Technology, 210, 518–528
- [106] **Chicosa, L.A., Zahariaa, S.M., Lanceaa, C., Popb, M.A., Cañadasc, I., Rodríguezc, J., Galindoc, J.**, 2018. Concentrated solar energy used for heat treatment of Ti6Al4V alloy manufactured by selective laser melting, Solar Energy, 173, 76-88

- [107] **Longhitano, G.A., Arenas, M.A., Conde, A., Larosa, M.A., Jardini, A.L., Zavaglia, C.A.C., Damborenea, J.J.,** 2018. Heat Treatments Effects on Functionalization and Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V ELI Alloy Made by Additive Manufacturing, *Journal of Alloys and Compounds*, 765, 961-968
- [108] **Vrancken, B., Thijs, L., Kruth, J.P., Humbeeck, J.V.,** 2012. Heat Treatment of Ti6Al4V Produced by Selective Laser Melting: Microstructure and Mechanical Properties, *Journal of Alloys and Compounds* 541 (2012) 177–185
- [109] **Wanying, L., Yuanhua, L., Yuhai, C., Taihe, S., Singh, A.,** 2017. Effect of Different Heat Treatments on Microstructure and Mechanical Properties of Ti6Al4V Titanium Alloy, *Rare Metal Materials and Engineering*, 46-3, 634-639
- [110] **Huang, L.J., Xu, H.Y., Wang, B., Zhang, Y.Z., Geng L.,** 2012. Effects of Heat Treatment Parameters on the Microstructure and Mechanical Properties of in Situ Tibw/Ti6Al4V Composite with a Network Architecture, *Materials & Design*, 36, 694-698

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Yeşim YILMAZ
Doğum Tarihi : 06.10.1987
Doğum Yeri : Elazığ
Medeni Hali : Bekar



Öğrenim Bilgileri (Kurum ve Yıl)

Lise : Elazığ Balakgazi Lisesi, 2001-2004
Üniversite : Fırat Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Öğretmenliği, 2006-2010
Üniversite : Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, 2013-2016
Yüksek Lisans : Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İş Sağlığı ve Güvenliği (Tezsiz), 2015-2016

İş Deneyimleri (Kurum, Pozisyon ve Yıl)

Kapadokya Ortak Sağlık ve Güvenlik Birimi : Sorumlu Müdür, 2014-2016
Bader Mobilya : Üretim Planlama, 2016
İstanbul Teknik Üniversitesi İş Yeri Sağlık ve Güvenlik Birimi Koordinatörlüğü : İş Güvenliği Uzmanı (B Sınıfı), 2017-Devam