

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METALİK BİYOMALZEMELERİN VAKUM ARK
ERGİTME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**



Elif ELDEN

Eylül, 2016
İZMİR

METALİK BİYOMALZEMELERİN VAKUM ARK ERGİTME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Elif ELDEN

Eylül, 2016

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ELİF ELDEN tarafından YRD. DOÇ. DR. ESRA DOKUMACI yönetiminde hazırlanan “METALİK BİYOMALZEMELERİN VAKUM ARK ERGİTME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Yrd. Doç. Dr. Esra DOKUMACI

Yönetici



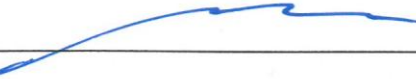
Doç. Dr. Osman GÜLLÜ

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Bülent İNAN

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Öncelikle, Yüksek Lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca her zaman desteğiyle yanımda olan değerli danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Esra DOKUMACI'ya yaptığı katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım boyunca bana sıkılmadan ve yorulmadan yardımcı olan bütün bölüm akademik ve teknik personeline teşekkür eder, özellikle tüm tez sürecinde bana gerek deneyimleriyle, gerek maddi manevi destekleriyle yardımcı olan Arş. Gör. Kadir Cihan TEKİN'e, Arş. Gör. Serhan KÖKTAŞ'a, Arş. Gör. Haydar KAHRAMAN'a ve Metalurji ve Malzeme Mühendisi Serap AKBALIK'a teşekkür ederim.

Son olarak bütün süreçte beni yalnız bırakmayan ve desteklerini hiç esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Elif ELDEN

METALİK BİYOMALZEMELERİN VAKUM ARK ERGİTME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZ

Metalik biyomalzemeler yüksek mekanik dayanımlarından dolayı implant uygulamaları başta olmak üzere birçok biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Titanyum (Ti) metali ve Titanyum alaşımları fiziksel, mekanik ve biyolojik açıdan iyi özellikler göstermektedir. Günümüzde araştırmacılar özellikle düşük elastisite modülüne sahip Beta-Titanyum alaşımlarının gelişimi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu alaşımlarda Niyobyum (Nb), Tantalum (Ta), Zirkonyum (Zr) ve Molibden (Mo) gibi alaşım elementleri kullanılmaktadır. Titanyum metali, Nb ile alaşımlandırıldığında düşük elastisite modülü, yüksek korozyon direnci, şekil hafıza ve süperelastik özellik sergilediği gözlemlenmektedir.

Bu çalışmanın amacı ticari olarak günümüzde kullanılan alaşımlardan daha iyi özelliklere sahip düşük maliyetli alaşımlar geliştirmektir. Bu çalışmada, tane inceltici olarak bilinen Bor (B) elementinin Ti-40,5 Nb (ağırlıkça yüzde) alaşımının mekanik ve korozyon özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, farklı bor içeriğine (ağırlıkça yüzde 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1 ve 2) sahip alaşımları üretmek için Vakum Ark Ergitme (VAM) yöntemi kullanılmıştır. Alaşımlarda bulunan fazları gözlemlemek, incelemek ve belirlemek için Optik Mikroskop, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) kullanılmıştır. Üretilen alaşımların mekanik özelliklerini belirlemek için Dinamik Ultra Mikro Sertlik (DUH) cihazı kullanılmıştır. Potansiyodinamik korozyon testleri ile alaşımların elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Titanyum alaşımları, VAM, elastisite modülü, korozyon

PRODUCTION OF METALLIC BIOMATERIALS BY VACUUM ARC MELTING METHOD AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

ABSTRACT

Due to their high mechanical strength, metallic biomaterials are being used extensively in many biomedical applications related, particularly, to the implants. The Titanium (Ti) metal and its alloys have been shown to have good physical, mechanical and biological properties. Nowadays, researchers have been focused especially on the development of Beta-Titanium alloys with low elastic moduli. In such alloys, elements like Niobium (Nb), Tantalum (Ta), Zirconium (Zr), and Molybdenum (Mo) are used. It has been observed that when Ti is alloyed with Nb, the produced alloy shows high corrosion resistance, shape memory and super elasticity properties.

The purpose of this study is to develop low-cost alloys that have properties better than those of the currently available commercial alloys. In this study, the effect of addition of boron (B), which is a grain refining element, on the mechanical and corrosion properties of the Ti-40.5 Nb (weight percent) alloy was investigated. For this purpose, the Vacuum Arc Melting (VAM) method was used to produce the alloys whose B contents (weight percent) were, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 and 2. X-Ray Diffraction (XRD), Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectrometry (EDS) were used to observe, investigate and determine the phases present in the alloys. To determine the mechanical properties of the produced alloys Dynamic Ultra-micro Hardness (DUH) technique was used. Potentiodynamic corrosion tests were performed on the alloys to determine their electrochemical properties.

Keywords: Titanium alloys, VAM, modulus of elasticity, corrosion

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xii
BÖLÜM BİR-GİRİŞ.....	1
BÖLÜM İKİ-BİYOMALZEMELER	3
2.1 Biyomalzemeler.....	3
2.1.1 Biyomalzemelerin Temel Özellikleri	5
2.1.1.1 Biyouyumluluk	6
2.1.1.2 Mekanik Özellikler	6
2.1.1.3 Osseointegrasyon	7
2.1.1.4 Korozyon Direnci.....	8
2.1.1.5 Aşınma Direnci	9
2.1.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması.....	9
2.1.2.1 Metalik Biyomalzemeler.....	9
2.1.2.2 Seramik Biyomalzemeler	13
2.1.2.3 Polimerik Biyomalzemeler	14
2.1.2.4 Kompozit Biyomalzemeler	15
BÖLÜM ÜÇ-TİTANYUM VE ALAŞIMLARI.....	16
3.1 Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Kristal Yapısı.....	16
3.1.1 α Titanyum Alaşımları.....	18

3.1.2 $\alpha+\beta$ Titanyum Alaşımları	18
3.1.3 β Titanyum Alaşımları	19
3.2 Titanyum-Niyobyum Alaşımları	21
3.2.1 Titanyum-Niyobyum Sistemi	21
3.3 Titanyum Alaşımlarında Bor katkısının Etkileri	25
BÖLÜM DÖRT-DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
4.1 Alaşımların Üretimi.....	27
4.1.1 Peletlerin Hazırlanması.....	28
4.1.2 Peletlerin Ergitilmesi	29
4.2 Termal İşlemler	32
4.2.1 Homojenleştirme Tavlama.....	32
4.2.2 Su Verme (Hızlı Soğutma)	33
4.2.3 Çökelme Sertleşmesi (Çözeltiye alma ve Yaşlandırma)	33
4.3 Karakterizasyon Çalışmaları	34
4.3.1 X-ışınları Difraktometresi (XRD).....	34
4.3.2 Optik Mikroskop.....	35
4.3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılım Spektrometresi.....	35
4.4 Mekanik Ölçümler.....	36
4.4.1 Mikro Vickers Sertlik Cihazı.....	36
4.4.2 Dinamik Ultra Mikro Sertlik (DUH) Cihazı.....	36
4.5 Korozyon Deneyi	36
BÖLÜM BEŞ-DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	39
5.1 Üretilen Alaşımlarının Karakterizasyonu.....	39
5.1.1 XRD Sonuçları.....	39
5.1.2 Optik Mikroskop Görüntüleri	44
5.1.3 SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları.....	48
5.2 Üretilen Alaşımlarının Mekanik Test Sonuçları	57
5.2.1 Sertlik Sonuçları	57

5.2.2 DUH Sonuçları	59
5.2.3. Süperelastisite Sonuçları.....	61
5.3 Korozyon Çalışmaları.....	66
BÖLÜM ALTI-SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR	72



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 İmplant malzemenin hasara uğramasına sebep olan etkenler	5
Şekil 2.2 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan ticari alaşımların elastisite modülü değerleri	7
Şekil 3.1 α ve β kristal yapıları ve allotropik dönüşüm	17
Şekil 3.2 Alaşım elementlerinin faz diyagramına etkisi	17
Şekil 3.3 Ti-Nb faz diyagramı	22
Şekil 3.4 Ti-Nb sisteminin denge dışı faz diyagramı	23
Şekil 3.5 Niyobyum miktarının hızlı soğutulmuş Ti-Nb alaşımlarının elastisite modülü üzerindeki etkisi.	24
Şekil 3.7 Ti-B faz diyagramı	25
Şekil 4.1 Peletleme işleminde kullanılan (a) hidrolik pres ve (b) paslanmaz çelikten yapılmış pres kalıp parçaları	29
Şekil 4.2 VAM cihazının (a) şematik gösterimi ve (b) su soğutmalı bakır potaların fotoğrafı.	30
Şekil 4.3 (a) Çubuk şeklindeki temsili Ti-40Nb ingotu (b) aynı ingottan kesilen plaka şeklindeki parça	31
Şekil 4.4 Termal işlemler sırasında kullanılan (a) kutu ve (b) tüp fırınlar	32
Şekil 4.5 Kuvars cam kapsül içine alınan numuneler	33
Şekil 4.6 Faz analizlerinde kullanılan XRD cihazı	34
Şekil 4.7 Mikroyapı incelemelerinde kullanılan (a) optik mikroskop ve (b) SEM/EDS.	35
Şekil 4.8 (a) Mikro Vickers ve (b) Dinamik Ultra Mikro Sertlik cihazları	36
Şekil 4.9 Korozyon deney düzeneği	38
Şekil 5.1 Alaşım numunelerinin tavlama sonrası (TS) faz analizleri	40
Şekil 5.2 Haddemeleme (H) sonrası numunelerin faz analizleri	41
Şekil 5.3 Şekil 5.3 (a) 1000°C sıcaklıktan ve (b) 850°C sıcaklıktan hızlı soğutma (HS) sonrası numunelerin faz analizi; HS-2 numunesinin uzun tarama sonrasındaki XRD desenleri (c) 30°-60° aralığı ve (d) 60°-80° aralığı	42

Şekil 5.4 (a)Yaşlandırma (Y) sonrası numunelerin faz analizleri; Y-2 numunesinin uzun tarama sonrasındaki XRD desenleri (b) 30°-60° aralığı ve (c) 60°-80° aralığı	43
Şekil 5.5 Homojenleştirme tavlaması sonrası (a) B ilavesiz (b) % 0,05 B, (c) % 0,1 B, (d) % 0,2 B, (e) % 0,5 B, (f) % 1 B, (g) % 2 B ilaveli alaşımların optik görüntüleri (x10).....	45
Şekil 5.6 Titanyum ve niyobyum borürlerin ΔG^0 -T diyagramı	47
Şekil 5.7 Homojenleştirme tavlaması sonrası (a) B ilavesiz (b) % 0,05 B, (c) % 0,1 B, (d) % 0,2 B, (e) % 0,5 B, (f) % 1 B, (g) % 2 B ilaveli alaşımların SEM/BE görüntüleri (x100)	49
Şekil 5.8 Homojenleştirme tavlaması sonrası (a) B ilavesiz (b) % 0,05 B, (c) % 0,1 B, (d) % 0,2 B, (e) % 0,5 B, (f) % 1 B, (g) % 2 B ilaveli alaşımların SEM/BE görüntüleri (x1000)	50
Şekil 5.9 Homojenleştirme tavlaması sonrası (a) B ilavesiz (b) % 0,1 B ilaveli alaşımlarında EDS cihazı ile analiz edilen bölgeler	52
Şekil 5.10 Homojenleştirme tavlaması sonrası (a) % 1 B ve (b) % 2 B ilaveli alaşımlarda EDS cihazı ile analiz edilen bölgeler	53
Şekil 5.11 HS 1000°C/30dk ve 850°C/30dk SEM görüntüleri: Hızlı soğutma sonrası (a) B ilavesiz (1000°C/30dk) (b) B ilavesiz (850°C/30 dk) (c) % 0,05 B, (1000°C/30dk), (d) % 0,05 B, (850°C/30dk) (e) % 0,1 B, (1000°C/30dk) (f) % 0,1 B (850°C/30dk) ilaveli alaşımların SEM/BE görüntüleri (x2500)..	54
Şekil 5.12 Yaşlandırma sonrası (a) B ilavesiz (b) % ağ. 0,05 B, (c) % ağ. 0,1 B, (d) % ağ. 0,2 B, (e) % ağ. 0,5 B, (f) % ağ. 1 B, (g) % ağ. 2 B ilaveli alaşımların SEM/BE görüntüleri (x1000)	56
Şekil 5.13 Sertlik ölçümleri ortalaması	58
Şekil 5.14 Farklı sıcaklıklarında hızlı soğuma yapılan numunelerin karşılaştırmalı sertlik değerleri	59
Şekil 5.15 Tavlama sonrası Micro Vickers ve DUH cihazı ile ölçülen sertlik değerleri	60
Şekil 5.16 B miktarına ve ısı işlemlere göre değişen Elastisite Modülü değerleri ...	61
Şekil 5.17 Genel bir kuvvet-derinlik (F-S) grafiği	62
Şekil 5.18 Tavlama sonrası kuvvet-derinlik grafikleri	64

Şekil 5.19 Yaşlandırma sonrası kuvvet-derinlik grafikleri	64
Şekil 5.20 Tavlama sonrası $F/F_{\max}$ - $h/h_{\max}$ grafikleri	65
Şekil 5.21 Yaşlandırma sonrası sonrası $F/F_{\max}$ - $h/h_{\max}$ grafikleri	65
Şekil 5.22 Korozyon deneyleri sonucunda elde edilen potansiyodinamik eğrileri....	68



TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 İmplant olarak en çok kullanılan biyomalzemeler.....	4
Tablo 2.2 Paslanmaz çeliklerin tıbbi uygulamaları.....	10
Tablo 2.3 Alaşım elementlerinin etkileri	12
Tablo.2.4 Ortopedik implantlar için geliştirilen titanyum ve alaşımlarının genel mekanik özellikleri	13
Tablo 3.1 α -stabilizatör ve β -stabilizatör Titanyum alaşımları	17
Tablo 3.2 α , $\alpha+\beta$ ve β Ti alaşımlarının karşılaştırılması	20
Tablo 4.1 Yedi farklı kompozisyon için hazırlanan toz karışım ağırlıkları	28
Tablo 4.2 Farklı iki kompozisyon için temsili çubukların ve numunenin boyutları ve ağırlıkları	31
Tablo 4.3 Korozyon deneylerinde kullanılan Hanks çözeltisinin kimyasal içeriği (g/l olarak).....	37
Tablo 5.1 Şekil 5.9’da belirtilen bölgelerden alınan analiz sonuçları.....	52
Tablo 5.2 Şekil 5.10’da belirtilen bölgelerden alınan analiz sonuçları.....	53
Tablo 5.3 Süperelastik geri kazanım oranları	66
Tablo 5.4 Korozyon deneyleri sonucunda elde edilen elektrokimyasal parametreler	66

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Biyomalzemeler, insan vücudunda canlı doku ile temas halinde bulunan, canlı sisteminin görev ve fonksiyonlarını yerine getirmek için uzun yıllardan beri kullanılan doğal ve sentetik malzemelerdir (Chen ve Thouas, 2015). Günümüzde metalik, seramik, polimerik ve kompozit biyomalzemeler vücudun çeşitli bölgelerinde kullanılmaktadır. Tüm biyomalzemelerin yaklaşık % 70'ini oluşturan metalik biyomalzemeler, yüksek mekanik dayanımı ve şekil alabilirliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Ancak diğer malzeme gruplarına göre düşük biyouyumluluk ve korozyon direnci, alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salınımı gibi bazı olumsuz özellikleri metalik biyomalzemelerin üzerinde çalışma yapılarak geliştirilmesini gerektirmektedir (Li ve diğer., 2014).

Diğer metalik biyomalzemelere (paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları) kıyasla Titanyum (Ti) ve alaşımları inert ve hafif olması, mekanik özelliklerinin iyi olması, biyouyumluluğu, yüksek korozyon direnci, elastisite modülünün kemiğinkine yakın olması gibi özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ticari saflıktaki Titanyum (CP-Ti) ve Ti-6Al-4V (Ti64) alaşımı biyomedikal uygulamalarda kullanılan ve en bilinen Titanyum esaslı biyomalzemelerdir. Ticari saflıktaki Ti mekanik dayanımı düşük olduğu için; Ti64 alaşımı ise V, Al gibi toksik element içermesi sebebi ile bu tür malzemelere alternatif biyomalzemelerin üretimi üzerine literatürde çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Chen ve Thouas, 2015).

Son yıllarda Ti metaline Zr, Nb, Mo gibi geçiş metallerinin ilave edilmesi ile çeşitli β -Ti alaşımları üretilmektedir (Yongzhong, Chunliu ve Wenping, 2012). Düşük elastisite modülüne sahip olması ve biyouyumluluk sergilemeleri nedeniyle β -Ti alaşımları diğerlerine (α ve $\alpha+\beta$ Ti alaşımlarına) göre tercih edilmektedir (Martins, Osorio, Souza, Caram ve Garcia, 2008). Bunlar arasında Ti-Nb alaşımları, şekil hafıza ve süperelastik özellik göstermektedir.

B elementi, geçmiş yıllardan beri çeşitli alaşımlara mikroyapı kontrolünü sağlamak amacıyla eklenmektedir. Termomekanik yöntemler ile de tane küçülterek mikroyapı kontrolünü sağlamak mümkündür ancak bu işlemler maliyet ve zaman gerektirir. Literatürde Ti64 alaşımına az miktarda B ilave edilerek alaşımın mekanik dayanımını iyileştirmeye yönelik çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Tamirisakandala ve diğer., 2005c). Ancak β -Ti alaşımlarına B ilavesinin malzeme özelliklerine etkisi ile ilgili çalışmalar sınırlı sayıdadır.

Bu çalışma kapsamında β fazı bakımından zengin, farklı miktarda B içeren Titanyum-Niyobyum-Bor alaşımları üretilmiş ve B miktarlarının alaşımların mekanik ve korozyon özelliklerine etkileri incelenmiştir. Titanyum-Niyobyum sistemi ile ilgili literatürde karşılaşılan diğer bir konu ağırlıkça % 40,5 Nb içeren alaşımların şekil-hafıza ve süperelastik özellik göstermesidir. Bu nedenle bu çalışmada da özellikle bu kompozisyon seçilerek üretilen alaşımlarda B ilavesinin süperelastik özelliğe etkisi de incelenmiştir.

Sonuç olarak, belli oranlardaki B ilavesinin (% 0,2, 0,5 ve 1) tane küçültmeye olumlu etkisi olduğu görülmüştür. Alaşımın elastisite modülünün (E) ve sertliğinin ilave edilen B miktarı ile arttığı gözlenmiştir. En yüksek E değeri % 2 B içeren alaşımda yaklaşık 102 GPa olarak ölçülmüştür. Korozyon deneyi sonuçlarına göre B ilavesinin korozyon direncini arttırmada etkili bir faktör olmadığı sonucuna varılmıştır. B ilaveli ve ilavesiz tüm alaşımlarda uygulanan yaşlandırma işleminin alaşımların süperelastik özelliklerini az da olsa arttırdığı görülmüştür.

BÖLÜM İKİ

BİYOMALZEMELER

2.1 Biyomalzemeler

Canlı doku ile yakın temas halinde bulunan, canlı sisteminin görev ve fonksiyonlarını yerine getirmek ve desteklemek için kullanılan doğal ve sentetik malzemelere biyomalzeme denilmektedir. Farklı malzemelerden (seramik, polimer, metal ve kompozit) üretilen biyomalzemeler;

- Vücutta hasar görmüş veya hastalıklı bölümlerin yerine kullanılmak (diyaliz, protezler),
- İyileşmeye yardımcı olmak (ameliyat ipliği, vida ve tel),
- Fonksiyonelliği artırmak (lens, kalp pili, işitme cihazı),
- Estetik görünüme destek olmak (diş teli, deri implantasyonu, silikon),
- Tedaviye yardımcı olmak (kateter, direnç),
- Hastalığın teşhisine yardımcı olmak (biyolojik sensörler, endoskopi, enjektör),
- Fonksiyon bozukluklarını düzeltmek (omurga fiksasyonları) gibi çeşitli kullanım alanlarına sahiptir (Güven, 2010).

Biyomalzeme kullanımı tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler en ilkel implant örnekleridir. Altının dişçilikte kullanımına dair kanıtlar 2000 yıl öncesine kadar; bronz ve bakır kemik implantların kullanımına dair kanıtlar ise milattan önceye kadar uzanmaktadır. (Gümüşderelioğlu, 2002). 1900'li yılların başlarında uzun kemik kırıklarının sabitlemesine destek olması için kemik plakaları kullanılmaya başlanmıştır. Kullanılan kemik plakalarının birçoğu çok ince olmaları ve gerilim yoğunluğu yüksek köşelerinin bulunması gibi hatalı mekanik tasarımları nedeniyle kırılmıştır. Ayrıca, bu kemik plakaları, iyi mekanik özelliklerinden dolayı vanadyum çeliklerinden üretilmiş, fakat vücut içinde hızlı bozulması iyileşme sürecini olumsuz yönde etkilemiştir. 1930'larda paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlarının

kullanılmasıyla ilk başarılı eklem değiştirme ameliyatı gerçekleştirilmiştir (Park ve Lakes, 2007).

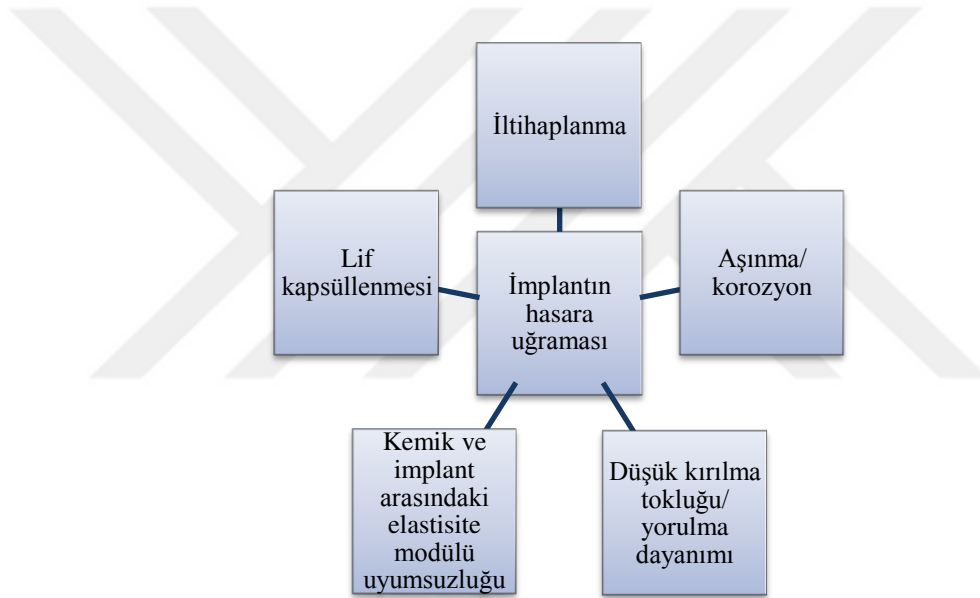
İkinci dünya savaşı sırasında polimer bir biyomalzeme olan polimetil metakrilat (PMMA) ile yaralanan savaş pilotlarının vücutlarında herhangi bir yan etki veya iltihap meydana gelmediği için, PMMA malzemesi kornea ve zarar görmüş kafatası kemiklerinin değişiminde kullanılmaya başlanmıştır. Malzeme ve cerrahi tekniğin geliştirilmesinin ardından 1950'lerde kan damarları protezi, 1960'larda ise kalp kapağı protezi geliştirilmiştir (Park ve Lakes, 2007). 1970'li yıllarda alümina ve zirkonya vücutta herhangi bir biyolojik olumsuzluk yaratmadığı için kullanılsa da inert yapıdaki bu seramik malzemelerin dokuya bağlanmaları oldukça zayıftır. Aynı yıllarda geliştirilen biyocam ve hidroksiapatit gibi biyoaktif seramik malzemeler ile bu problem giderilmiştir (Gümüşderelioğlu, 2002). 2000'li yıllarda "Doku Mühendisliği" alanında ve biyomalzeme alanında geliştirilen "Nanomalzemeler" ile bu gelişmeler devam etmiştir.

Tablo 2.1 İmplant olarak en çok kullanılan biyomalzemeler (Gümüşderelioğlu, 2002).

UYGULAMA ALANI	MALZEME TÜRÜ
İskelet Sistemi	
Eklemler	Titanyum, Titanyum-Alüminyum-Vanadyum alaşımları
Kırık kemik uçlarını tespitite kullanılan ince metal levhalar	Paslanmaz elik, kobalt-krom alaşımları
Kemik dolgu maddesi	Poli (metil metakrilat) (PMMA)
Kemikte oluşan şekil bozukluklarının tedavisinde	Hidroksiapatit
Yapay tendon ve bağlar	Teflon, poli (etilen teraftalat)
Dış implantları	Titanyum, alümina, kalsiyum fosfat
Kalp-damar Sistemi	
Kan damarı protezleri	Poli (etilen teraftalat), teflon, poliüretan
Kalp kapakçıkları	Paslanmaz elik, karbon
Kataterler	Silikon kauçuk, teflon, poliüretan
Organlar	
Yapay kalp	Poliüretan
Duyu Organları	
İç kulak kanalında	Platin elektrotlar
Gz içi lensler	PMMA, silikon kauçuk, hidrojeller
Kontakt lensler	Silikon-akrilat, hidrojeller
Kornea bandajı	Kolajen, hidrojeller

Geçmişten günümüze implant olarak kullanılan biyomalzemeler ve kullanım alanları Tablo 2.1’de verilmektedir (Gümüşderelioğlu, 2002).

Biyomalzemelerin vücut içinde uzun süreli kullanımı, malzeme özelliklerine, malzemenin tasarımına, malzemenin biyouyumluluğuna (vücut ile uyuşabilirlik), hastanın durumuna ve cerrahın kullandığı tekniğē bağılıdır (Park ve Bronzino 2003). Biyomalzemeler kullanım yerlerinin gerektirdiğı uygun özellikleri taşımadıkları, uygun şekilde tasarlanmadıkları zaman hasara uğrarlar ve bu durum yeni bir ameliyat gerektirir. Bir implant malzemenin hasara uğramasında en sık rastlanan etkenler Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmektedir (Li ve diğē., 2014).



Şekil 2.1 İmplant malzemenin hasara uğramasına sebep olan etkenler (Li ve diğē., 2014).

2.1.1 Biyomalzemelerin Temel Özellikleri

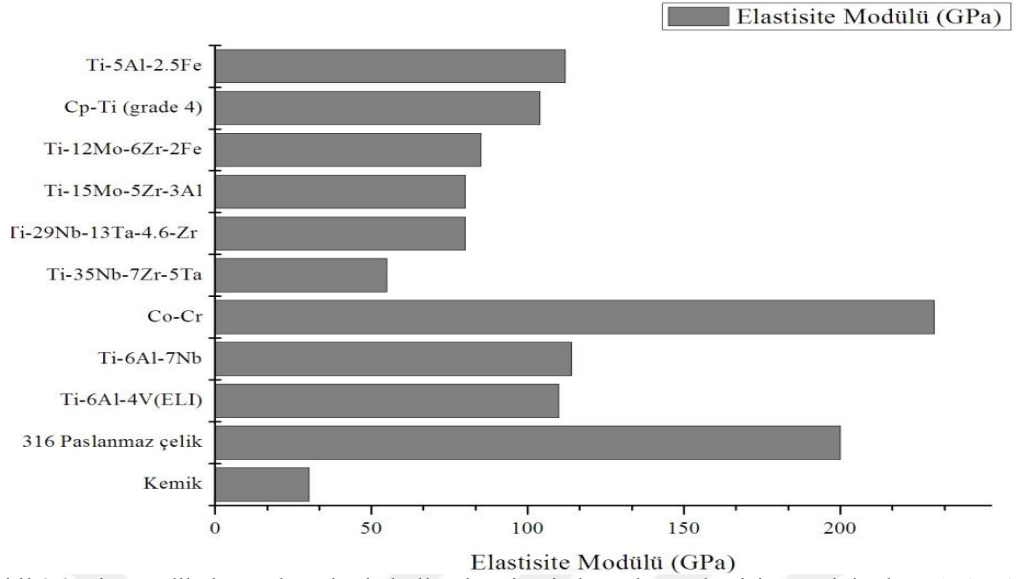
Biyomalzemelerin sorunsuz bir şekilde uygulanması ve uzun süre kullanılabilmesi için, insan vücudunun bazı ihtiyaçlarını karşılaması gerekmektedir. Bu ihtiyaçlar; biyouyumluluk, osseointegrasyon, mekanik özellikler, korozyon direnci ve aşınma direnci olarak sıralanabilir (Geetha, Singh, Asokamani ve Gogia, 2009).

2.1.1.1 Biyouyumluluk

Biyomalzemenin problemsiz kullanımı insan vücudunun implant malzeme ile reaksiyonuna bağlıdır. İmplant olarak kullanılan biyomalzemelerin insan vücudunda herhangi bir alerjik reaksiyon göstermemesi ve toksik içerikte olmaması beklenmektedir (Geetha ve diğer., 2009). Malzemenin vücut sistemine uygun cevap verebilme yeteneği biyouyumluluk olarak tanımlanmaktadır (Pasinli, 2004). Malzemenin biyouyumluluğunu etkileyen iki ana faktör vardır; bunlardan birincisi malzemenin vücuda verdiği tepki, ikincisi ise vücut ortamında malzemenin bozunmasıdır. İnsan vücuduna verdiği tepkiye göre biyomalzemeler; biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur malzemeler olarak gruplandırılır (Güven, 2010).

2.1.1.2 Mekanik Özellikler

Biyomalzemelerin mekanik özellikleri arasında birincil öneme sahip özellikler sertlik, çekme mukavemeti, elastisite modülü (E) ve uzama miktarıdır. İmplantın yetersiz mekanik dayanımı ve implant ile kemik dokusu arasında elastisite modülü uyumsuzluğu nedeni ile implantın hasara uğraması biyomekanik uyumsuzluk olarak adlandırılır. Bu sebeple kemik yerine kullanılacak olan implant malzemesinin elastisite modülünün kemik ile eşdeğer olması gerekmektedir (Geetha ve diğer., 2009). Örneğin kemiğin elastisite modülü yükleme yönü ve kemik cinsine göre 4 ila 30 GPa aralığında iken Co-Cr alaşımının elastisite modülü 210–253 GPa civarlarındadır. Yüksek elastisite modülü farkından dolayı kemik ile implant arasında homojen olmayan gerilim geçişi (stress shielding) meydana gelir. Bu durum implantın ve implant çevresindeki kemiğin aşınmasına neden olarak kemik ile implantın birbirine kaynaşmasını engellemektedir. Biyomalzeme olarak kullanılan ticari metal alaşımlarının elastisite modülü değerleri şematik olarak Şekil 2.2’de verilmektedir (Li ve diğer., 2014).



Şekil 2.2 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan ticari alaşımların elastisite modülü değerleri (Li ve diğer., 2014).

2.1.1.3 Osseointegrasyon

“Osseointegrasyon” terimi ilk kez 1983 yılında Branemark tarafından kemik ile titanyum yüzey arasındaki bağı tanımlamak için kullanılmıştır. Canlı doku ve implantın statik ve fonksiyonel olarak bu birleşme işlemine, osseointegrasyon (kemik ile bütünleşme) denilmektedir (Pasinli, 2004; Köktaş, 2015). İmplantın kemik ve dokular ile yetersiz etkileşimi implant kayıplarına neden olmaktadır. Osseointegrasyonun meydana gelmesi implant yüzeyinin vücutla ilk temasına bağlıdır, bu yüzden implantın yüzey kimyası, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey topografyası önemli bir rol oynamaktadır. Kemik dokusu ve implantın birbiri arasında iyi bir şekilde bütünleşmesi implantın verimliliğini ve ömrünü önemli ölçüde etkilemektedir (Köktaş, 2015). Örneğin Titanyum malzemeler yüzey özellikleri ile kemik-implant etkileşimi açısından büyük önem taşımaktadır. Ancak kemik-titanyum bütünleşme (entegrasyon) yüzdesi ($\leq \% 65$) idealin ($\% 100$) çok altında kalmaktadır (Mohammed, Khana, ve Siddiquee, 2012). Yüzey bütünleşme problemlerinin çözümü için biyoaktif malzemeler geliştirilmiştir. Bu malzemeler, ara yüzeyde implant ile doku arasında meydana gelebilecek olan hareketi engelleyecek ve doğal dokular gibi davranabilen kendine özgü bir biyolojik bağ oluştururlar. Bu sayede malzeme ve dokular arasında kemik oluşumu gerçekleşir. Bu gruptaki

malzemelere Hidroksiapatit, Biyocam, Cam-seramik ve bu malzemelerle yapılan kapmalar örnek verilebilir (Gümüşderelioğlu, 2002).

2.1.1.4 Korozyon Direnci

Korozyon, metal ve alaşımların çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal etkileşimleri sonucunda bozunmasıdır. Metalik implantların korozyonu, biyouyumluluğu ve mekanik bütünlüğü olumsuz etkilediği için oldukça önemlidir. Bu sebeple kullanılan biyomalzeme, vücut içinde olumsuz etki yaratacak biyolojik bir reaksiyona yol açmamalı ve vücut sıvısı içinde fonksiyonel özelliklerini koruyan kararlı bir malzeme olmalıdır (Mohammed ve diğer., 2012; Chen ve Thouas, 2015).

İnsan vücudu, farklı pH değerleri ve farklı oksijen konsantrasyonları içermektedir. Bunun yanında vücut sıvısı içinde yine korozyonu hızlandıracak çözünmüş çeşitli anyonlar ve katyonlar bulunmaktadır. Normal koşullar altında insan vücut sıvısı yaklaşık olarak % 0,9 tuz, çoğunlukla Na^+ , Cl^- iyonları, amino asit ve suda çözünen proteinlerden oluşmaktadır. Bu nedenle implant malzemesi çevre koşullarında iyi performans gösterse de vücut içinde yüksek oranda korozyona maruz kalabilir (Mohammed ve diğer., 2012; Chen ve Thouas, 2015).

Zamanla korozyona uğrayan implant malzemeleri iyon salınımına yol açmaktadır. Salınan iyonlar, kemik ve kemik çevresindeki dokuya zarar vermektedir. Bunun yanında implantın korozyon dayanımının düşük olması, yorulma ömrü ve çekme mukavemeti gibi mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden implant malzemesinin korozyondan korunması temel bir gerekliliktir (Mohammed ve diğer., 2012). Malzemenin korozyon davranışı büyük oranda oluşturduğu pasif koruyucu oksit tabakasına bağlıdır. Pasif tabakanın koruyucu etkisi malzemenin hem korozyon hızını hem de iyon salınımını azaltır. Ayrıca oluşan pasif oksit tabakası biyolojik doku ile doğrudan temas halinde bulunacağı için yüzey kompozisyonun karakterizasyonu da oldukça önemlidir (Gonzalez ve Mirza-Rosca, 1999). Örnek olarak titanyum yüzeyinde oluşan TiO_2 oksit tabakası ile korozyon direnci önemli ölçüde geliştirilmiştir (Lopez, Gutierrez ve Jimenez, 2002).

2.1.1.5 Aşınma Direnci

Aşınma, birbiriyle temas eden iki malzeme arasındaki hareket nedeniyle sürekli bir malzeme kaybı içeren yüzey hasarı olarak adlandırılır (Mohammed ve diğer., 2012). Aşınma, malzeme türü gözetmeksizin her eklem protezinde karşılaşılan kaçınılmaz bir problemdir (Chen ve Thouas, 2015). Düşük aşınma direnci implant kayıplarına, depolanan aşınma artıkları ise doku içinde reaksiyonlara neden olabilir (Geetha ve diğer., 2009).

İskelet sistemi; kalça, omuz, diz gibi hareketli eklemleri ve daha durağan diş, kafatası ve ayak bileği eklemlerini içerir. İmplant malzemesinin seçimi eklem türüne göre değişiklik göstermektedir. Özellikle kalça, diz, ayak bileği gibi hareketli eklemlerde kullanılan seramik biyomalzemeler ile aşınma oranı azaltılmıştır ve iyon salınım miktarı ihmal edilebilir seviyelere düşmüştür. Diş, bilek, kafatası gibi daha durağan eklemlerde ise metalik ya da sert polimerik malzemeler tercih edilmektedir (Chen ve Thouas, 2015).

2.1.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler yapay ve doğal biyomalzemeler (jelatin, kollajen, kitin, kitosan) olmak üzere 2 gruba ayrılmaktadır. Yapay biyomalzemeler ise 4 ana grup altında sınıflandırılabilir;

- Metalik biyomalzemeler
- Seramik biyomalzemeler
- Polimerik biyomalzemeler
- Kompozit biyomalzemeler

2.1.2.1 Metalik Biyomalzemeler

Metalik biyomalzemelerin biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunluklara sahip olmaları ve

alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salımı gibi dezavantajlarına vardır. Ancak bu dezavantajlara rağmen kristal yapıları ve çok güçlü metalik bağları ile üstün mekanik özellikler taşıyan metal ve alaşımları; kas-iskelet sistemimizin mekanik koşullarına en iyi uyum gösteren malzemelerin başında gelmektedir (Gür ve Taşkın, 2004; Pasinli, 2004). Bu nedenle metalik biyomalzemeler tüm biyomalzemelerin yaklaşık % 70'ini oluşturmaktadır (Li ve diğer., 2014).

Metalik biyomalzemeler; eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak ortopedik uygulamalarda, yüz ve çene cerrahisinde (örneğin diş implantı) ve kalp-damar cerrahisinde yapay kalp parçaları, kateter, vana, kalp kapakçığı olarak kullanılmaktadır (Gür ve Taşkın, 2004).

Metalik biyomalzemeler saf metal veya alaşım elemanlarına göre 3 farklı şekilde sınıflandırılabilir. Bunlar; paslanmaz çelikler, Co-Cr alaşımları, titanyum ve titanyum alaşımlarıdır. Şekil hafızalı alaşımlar olarak bilinen Ni-Ti alaşımı da metalik biyomalzemelere örnektir.

Paslanmaz çelik, değişen miktarlarda nikel ve yüksek oranda (% ağırlık 11–30) krom içeren demir esaslı çeliklerin genel adıdır. Paslanmaz çelikler mikroyapılarına göre martenzitik, ferritik, östenitik ve dubleks çelikler olarak sınıflandırılırlar. Dubleks paslanmaz çelik dışındaki diğer paslanmaz çelikler tıbbi uygulamalarda kullanılır (Tablo 2.2) (Chen ve Thouas, 2015). Östenitik paslanmaz çelik 316 ve 316L implant olarak en yaygın kullanılan paslanmaz çelik türüdür (Park ve Lakes, 2007).

Tablo 1.2 Paslanmaz çeliklerin tıbbi uygulamaları (Chen ve Thouas, 2015).

Malzeme türü	Uygulama Sınıfı	Örnekler
Martenzitik	Dental ve cerrahi aletler	Ortodontik pense ve neşter.
Ferritik	Bazı cerrahi aletler	Kılavuz pimleri, bağlantı elemanları
Östenitik	İmplant edilemeyen çok sayıda tıbbi cihaz Kısa vadeli implantlar Kalça protezleri	Kılavuz pimleri, derialtı iğneleri, enjeksiyon şırıngaları
Dubleks	Biyomedikal alanda kullanılmıyor.	

Paslanmaz çelikten üretilmiş ilk metalik biyomalzeme 18/8 Cr/Ni paslanmaz çelik implantıdır. Bu tip biyomalzemeler dayanıklılığı ve yüksek korozyon dayanımından dolayı Vanadyum çeliğinden imal edilmiştir. Vanadyum çeliğinin vücut içindeki şartlarda korozyon dayanımı yetersiz olduğu için implant olarak uzun süre kullanımı uygun değildir. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak için 18/8sMo paslanmaz çeliğinin % Mo oranı bir miktar artırılmıştır ve alaşımın korozyon dayanımı tuzlu su solüsyonuna karşı artmıştır. Bu alaşım ASTM 316 (American Society For Testing And Materials) paslanmaz çeliği olarak bilinen alaşımdır. 1950’de 316 paslanmaz çeliği içerisindeki karbon (C) maksimum % 0,08’den % 0,03’e indirilmiş ve alaşımın korozyon dayanımının tuzlu su solüsyonunda daha iyi sonuç göstermiştir. C oranı % 0,03’e düşürülmüş olan 18/8 CrNi paslanmaz çeliğine ASTM 316 L çeliği adı verilir (Park ve Lakes, 2007).

Paslanmaz çeliklerde korozyon dayanımını etkileyen ana alaşım elementi Cr’dur ve Cr miktarının en az % 11 olması gerekmektedir. Krom aktif olmayan bir elementtir. Fakat saf Cr ve alaşımlarının malzeme yüzeylerinde aktif ama koruyucu krom oksit tabakasını oluştur. Östenitik 316 ve 316L tipi alaşımlarına sıcak sertleştirme işlemi uygulanamaz, ancak bu malzemelere soğuk sertleştirme uygulanabilir. Bu grup paslanmaz çelikler manyetik değildir ve diğer paslanmaz çeliklere göre in-vivo ortamda yüksek korozyon direncine sahiptir. Alaşıma Mo katılarak alaşımın tuzlu su ortamındaki çukurcuk korozyonuna karşı olan direnci artırılır. Bu nedenle ASTM biyomalzeme olarak kullanmak amacıyla, 316 L tipi paslanmaz çeliği 316 paslanmaz çeliğinden daha fazla önermektedir.(Park ve Lakes, 2007).

Kobalt-Krom (Co-Cr) alaşımlarının iki tipi biyomalzeme alanında kullanılır. Bunlar; döküm CoCrMo ve dövme CoNiCrMo alaşımlarıdır. CoCrMo alaşımları, dişçilikte ve yeni geliştirilen yapay eklemlerde kullanılmaktadır. CoNiCrMo alaşımı ise CoCrMo alaşımlarına nazaran daha ağır yükler taşıyan, kalça ve diz eklemlerinde protez sapı malzemesi olarak kullanılmaktadır (Park ve Lakes, 2007).

ASTM, CoCr alaşımlarını cerrahi alanındaki uygulamalarına göre 4 gruba ayırmıştır. Bunlar; CoCrMo (F75), CoCrWNi (F90), CoNiCrMo (F562), CoNiCrMoWFe (F563), alaşımlarıdır (Park ve Lakes, 2007). Co-Cr esaslı alaşımlar, kimyasal kompozisyonlardan dolayı deniz suyu gibi klor iyonları barındıran çevre koşullarında, paslanmaz çeliklere göre daha yüksek korozyon direnci sergilerler. Cr ve kullanılan diğer alaşım elementlerinin etkileri Tablo 2.3’de belirtilmiştir (Chen ve Thouas, 2015).

Tablo 2.2 Alaşım elementlerinin etkileri (Chen ve Thouas, 2015).

Elementler	Korozyon direncine etkileri	Mikroyapıya etkileri	Mekanik özelliklere etkileri
Cr	Cr ₂ O ₃ pasif oksit tabakası oluşturur	Cr ₂₃ C ₆ oluşturur	Aşınma direncini geliştirir
Mo	Korozyon direncini artırır	Tane inceltir	Katı eriyik mukavimleşmesi
Ni	Korozyon direncini artırır		Katı eriyik mukavimleşmesi Dökülebilirliği artırır
W	Korozyon direncini azaltır	Çekinti boşluğu, gaz boşluğu ve tane sınırı segregasyonunu azaltır	Katı eriyik mukavimleşmesi Yorulmalı korozyonu azaltır
C		Cr ₂₃ C ₆ oluşturur	Aşınma direncini geliştirir Dökülebilirliği artırır

Titanyum ve titanyum alaşımları, 1930’dan beri biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Titanyum fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler göstermektedir. Titanyum, paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir (Titanyum alaşım 4,5 g/cm³, paslanmaz çelikler 7,9 g/cm³, döküm CoCrMo alaşımlar 8,3 g/cm³, dövme CoNiCrMo alaşımları 9,2 g/cm³ özgül ağırlığına sahiptir). Titanyumun inert özellikte olması, toksik olmaması, hafifliği, iyi mekanik özellikleri, küçük boyutlu numunelerinin kolay üretilebilmesi, yüksek biyoyumluluğu, korozyon dayanımı, elastisite modülünün kemiğinkine yakın olması gibi özellikleri biyomalzeme olarak kullanılmasını yaygınlaştırmaktadır. Titanyum maliyetli bir işleme teknolojisi gerektirse de yukarıda bahsedilen üstün özellikleri nedeniyle havacılık, uzay, uçak, tıp (kalça ve diz implantları, kalp valfi, diş dolgu maddesi v.s.), el aletleri ve hatta golf sopasına kadar birçok kullanım alanına sahiptir (Park ve Lakes, 2007). Ortopedik implantlar için geliştirilen titanyum ve alaşımlarının genel mekanik özellikleri Tablo 2.4’de verilmektedir.

Tablo 2.3 Ortopedik implantlar için geliştirilen titanyum ve alaşımlarının genel mekanik özellikleri (Chen ve Thouas, 2015).

Alaşım	Çekme Mukavemeti (MPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Uzama %	Elastisite Modülü (GPa)	Alaşım Fazları
ASTM grade 1	240	170	24	115	α
ASTM grade 2	340	280	20	115	α
ASTM grade 3	450	380	18	115	α
ASTM grade 4	550	480	15	115	α
Ti-6Al-4V	930	860	10-15	110	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-7Nb	860	795	10	105	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-2,5Fe	900	820	6	110	$\alpha + \beta$
Ti13Nb13Zr	970-1040	840-910	10-16	79-84	β
TMZF (Ti-12Mo-6Zr2Fe)	1060-1100	1000-1060	18-22	74-85	β
Ti15Mo	800	655	22	78	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al	880-980	870-970	17-20	75-88	β
21 SRx (Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si-0,26O)	980-1000	950-990	16-18	83	β
Ti-(10-80)Nb	900-1030	760-930		65-93	β
Ti-16Nb-10Hf	850	730-740	10	81	β
Ti-Zr-Nb-Ta	650-1000		5-15	46-58	β
316L	500-1350	200-700	10-40	200	
Co- alaşımları	900-1800	500-1500	10-50	240	

2.1.2.2 Seramik Biyomalzemeler

İnsan vücudunun hasarlı, hastalıklı ve aşınmış kısımlarında kullanılmak için tasarlanan ve üretilen seramik malzemelere “biyoseramikler” denir. Seramiklerin biyomalzeme alanında kullanımı çok geniştir. İnsan vücudunda çeşitli şekillerde ve değişik bölgelerde kullanılan biyoseramikler, özellikle diş protez uygulamalarında ve ortopedik protezlerde kullanılmaktadır (Gümüşderelioğlu, 2002).

Biyoseramikler, biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur olmak üzere 3 grupta incelenebilir. Biyoinert seramiklerde implant ile doku arasında değişik kalınlıklarda fibröz doku oluşumu gerçekleşir. Bu ipliksi doku implanta karşı bir duvar örmek veya implantı izole etmek için üretilir. Alümina ve zirkonya gibi seramikler biyoinert seramiklere örnektir. Hidroksiapatit (HA), biyoaktif cam, cam seramikler gibi biyoaktif seramiklerde ise implant ile doku arasındaki ara yüzeyde bağlanma gerçekleşir. Bu yüzey “biyoaktif yüzey” olarak adlandırılır. Bağlanma, implantla doku arasındaki hareketliliği ve implantın vücut tarafından dışlanması engeller. Biyobozunur seramikler, vücut içindeki onarım işlemini tamamlandığında çözünür ve

kendisini çevreleyen doku tarafından emilerek yok edilir. Bu nedenle emilebilir (rezorbe edilebilir) cinste biyomalzeme kullanıldığında, bu malzemenin vücut sıvılarınca kimyasal açıdan parçalanabilir yapıda olmasına ve zehirli olmamasına dikkat edilmelidir. Trikalsiyum fosfat (TCP) seramikleri biyobozunur malzemelerdir (Gümüşderelioğlu, 2002).

Yukarıdaki özelliklerin aksine biyoseramiklerin kırılğan olmaları, düşük mukavemet sergilemeleri ve düşük işlenme kabiliyetleri gibi dezavantajları vardır. Bu sebeple mekanik özelliklerin yetersiz olduğu durumlarda metalik biyomalzemeler ile birlikte kullanılmaları gerekmektedir (Köktaş, 2015).

2.1.2.3 Polimerik Biyomalzemeler

Polimerler, doğal ve yapay (sentetik) polimerler olarak iki gruba ayrılır. Nişasta, selüloz, doğal kauçuk ve DNA (genetik materyal), doğal polimerler grubuna girerler. Günümüzde çok sayıda sentetik polimer de bulunur. Sentetik polimerlere örnek olarak polietilen (PE), poliüretan (PU), politetrasoroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET), silikon kauçuk (SR), polisülfon (PS), poliaktik asit (PLA) ve poliglikolik asit (PGA) gibi çok sayıda polimer örnek gösterilebilir. (Gümüşderelioğlu, 2002).

Metal ya da seramik malzemelere göre polimerik malzemelerin başlıca özellikleri çeşitli şekillerde üretim kolaylığı (film, levha, fiber... gibi), düşük maliyet, ikinci defa işlenebilme kolaylığı sağlamalarıdır. Özellikle esnek olmaları nedeniyle yumuşak doku ve kıkırdak gibi yerlerde en çok kullanılan malzemelerdir (Park ve Bronzino 2003). Ancak bazı uygulamalar için örneğin; ortopedik alanda mekanik dayanımları yetersiz kalır, sıvıları yapısına alarak şişebilir ya da istenmeyen zehirli ürünler (monomerler, antioksidanlar gibi) salgılayabilirler (Pasinli, 2004).

2.1.2.4 Kompozit Biyomalzemeler

Kompozit, kimyasal yapıları farklı olan iki ya da daha fazla malzemenin, özelliklerini koruyarak oluşturduğu malzeme olarak adlandırılır. Dolayısıyla kompozit malzeme, kendisini oluşturan iki farklı malzemenin de özelliklerine sahip olur. Kompozit malzeme, “matris” olarak tanımlanan malzeme içerisine çeşitli güçlendirici malzemelerin ilavesiyle elde edilir. Matris olarak çeşitli polimerler, güçlendirici olarak ise polimer lifler, cam, karbon, mika ve toz seramikler kullanılabilir (Gümüşderelioğlu, 2002).

Kompozit malzemeler, homojen malzemelerle kıyaslandığında daha avantajlıdır. Çünkü kompozit malzemelerin hafiflik, sertlik, dayanım gibi özellikleri malzeme bileşimi değiştirilerek özellikleri kontrol edilebilir. Biyomalzeme olarak bakıldığında kompozit malzemeyi oluşturan bileşenler biyouyumlu olmalıdır. Biyomalzeme alanındaki bazı kompozit uygulamalara örnekler verilebilir: dental dolgu malzemeleri, ultra-yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE), poroz yüzeyli ortopedik implantlar (Park ve Bronzino, 2003).

BÖLÜM ÜÇ

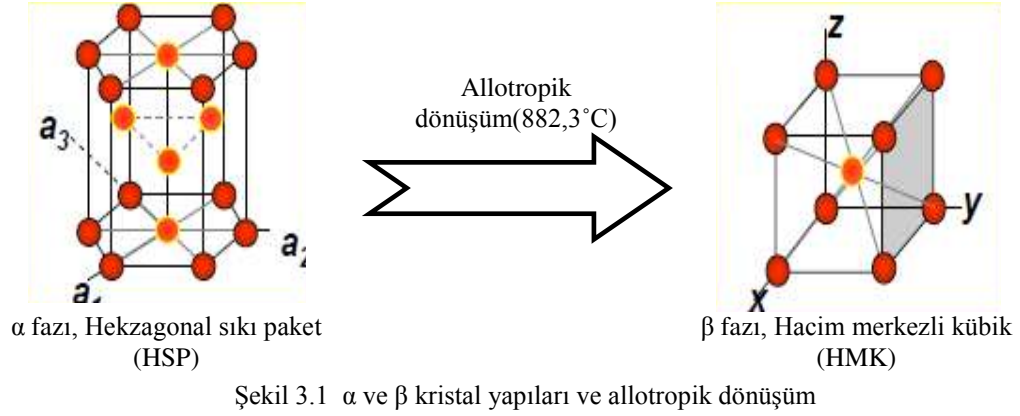
TİTANYUM VE ALAŞIMLARI

Titanyum, dünyada alüminyum ve demirden sonra en çok rastlanan metallerden biridir. Son 50 yıl içinde teknik ve ekonomik açıdan oldukça önem kazanmıştır. Titanyum; yaklaşık 110 GPa elastisite modülü, 1235 N/mm² ye varan yüksek akma değeri ve 18/8 krom nikel çelikleri gibi kısmen yüksek korozyon mukavemetine sahiptir. Ayrıca yüksek ergime noktası (1727°C), düşük özgül ağırlığı (4,53 g/cm³) ve düşük sıcaklıkta (<540°C) mükemmel korozyon direnci diğer özellikleridir. Deniz suyu ortamında Ti, östenitik paslanmaz çeliğe göre daha dayanıklıdır. Bu nitelikleri sayesinde Ti ve alaşımlarının, kimya, denizcilik, havacılık ve uzay endüstrilerinde, motor ve türbin imalatında ve askerî endüstri dallarında önemi her geçen gün artmaktadır (Oğuz, 1989).

Yukarıda sayılan kullanım alanlarının dışında Ti ve alaşımları biyomalzeme olarak da kullanılmaktadır. Diğer metalik biyomalzemeler (paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımları) ile karşılaştırıldığında tribolojik açıdan zayıf olsa da yüksek biyouyumluluk, düşük elastisite modülü ve yüksek korozyon direnci gibi üstün özelliklere sahiptir (Chen ve Thouas, 2015).

3.1 Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Kristal Yapısı

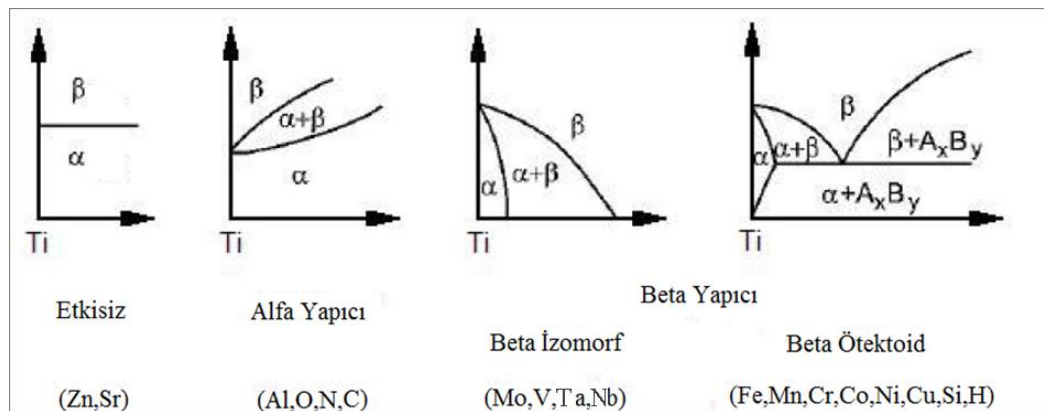
Titanyum farklı sıcaklık aralıklarında farklı kristal yapılar göstermektedir. Saf titanyumda allotropik dönüşüm yaklaşık olarak 885°C'de gerçekleşir (Şekil 3.1). Bu sıcaklığın altında Ti α fazı olarak bilinen kararlı hekzagonal sıkı paket (HSP) yapıdadır. Bu sıcaklığın üstünde ise β fazı olarak bilinen hacim merkezli kübik (HMK) yapıya dönüşür (Chen ve Thouas, 2015).



Titanyumun allotropik dönüşüm sıcaklığı, alaşım elementlerinin ilavesi ile değişir. Titanyuma ilave edilen alaşım elementleri Tablo 3.1 de verildiği gibi 3 grupta sınıflandırılabilir. α ve β stabilizatörlerin eklenmesi ile Ti alaşımları farklı mikroyapılar göstermektedir. Mikro yapılarına göre titanyum alaşımları; α alaşımları, $\alpha+\beta$ alaşımları ve β alaşımları olarak isimlendirilir (Şekil 3.2) (Chen ve Thouas, 2015).

Tablo 3.1 α -stabilizatör ve β -stabilizatör Titanyum alaşımları (Chen ve Thouas, 2015).

	Görevi	Örnek
α -stabilizatör	Allotropik dönüşüm sıcaklığını arttırarak α fazını stabilize ederler	Al, O, N, B, Ga, Ge
β -stabilizatör	Allotropik dönüşüm sıcaklığını azaltarak β fazını stabilize ederler	Nb, Ta, Mo, Mg, V, W, Fe, Ni, Cr, Co, Mn, Cu
Nötr	Allotropik dönüşüm sıcaklığında bir değişiklik yaratmazlar	Zr, Sn ve Si



Şekil 3.2 Alaşım elementlerinin faz diyagramına etkisi (Köktaş, 2015).

3.1.1 α Titanyum Alaşımları

Saf Ti, ticari olarak kullanılan Ti-5Al-2,5Sn ve deneysel çalışmalar sonucu elde edilen Ti-Al-Ga alaşımları; alfa stabilizatör elementlerini tek veya bir arada içerirler ve oda sıcaklığında kararlı hekzagonal sıkı paket (HSP) kristal yapısına sahip oldukları için α Titanyum alaşımları olarak sınıflandırılırlar. (Welsch, Boyer ve Colling, 1994). Titanyum alaşımlarına yüksek oranda Al ilavesinin, alaşımın oksidasyon direncini (300-600°C aralığında) ve mekanik dayanımını arttırdığı bilinmektedir (Park ve Lakes, 2007).

α Ti alaşımlarının mukavemetini arttırmak için yapılacak işlemler çok sınırlıdır ve pratikte zordur. α Ti alaşımları ısıtılma işlemi ile sertleştirilememektedir. Ancak, soğuk işlem sonrası oluşan artık gerilmeleri ortadan kaldırmak amacıyla tavlama işlemi yapılabilmektedir. Dövülebilme kabiliyetleri çok düşüktür ve dövme sıcaklık aralığı $\alpha + \beta$ alaşımları veya β Ti alaşımlarından daha dardır. Dövme sırasında oluşan yüzey çatlaklarını ve hasarı önlemek için uygulanan deformasyon miktarının daha düşük seçilmesi ve malzemenin sık sık ısıtılması gerekmektedir (Köktaş, 2015).

Düşük miktarda β stabilizatör içeren α alaşımları “süper- α ” veya “alfaya yakın” olarak adlandırılır. Bu alaşımlar az miktarlarda β fazı içerdikleri için ticari saflıktaki (CP) titanyuma benzer davranış gösterirler. α alaşımlarının mekanik dayanımları $\alpha + \beta$ ve β alaşımlarıyla karşılaştırıldığında düşüktür, bu yüzden tıbbi uygulamalarda daha çok yük taşımayı gerektirmeyen alanlarda kullanılır (Tablo 3.2) (Chen ve Thouas, 2015).

3.1.2 $\alpha+\beta$ Titanyum Alaşımları

α ve β fazını kararlı hale getiren alaşım elementlerinin uygun oranlarda beraber kullanılmasıyla oda sıcaklığında her iki fazın da bulunduğu bir mikroyapı elde edilebilmektedir. Bu tip alaşıma verilebilecek en temel örnek Ti-6Al-4V alaşımıdır (Welsch ve diğer., 1994).

$\alpha + \beta$ alaşımları; iyi işlenme kabiliyetleri ve yüksek sıcaklıktaki mekanik davranışlarından dolayı tercih edilmektedir. $\alpha + \beta$ alaşımları oda sıcaklığında % 10-50 arasında β fazı içerirler, eğer bu değer % 20'den fazlaysa kaynak edilebilme özellikleri olumsuz yönde etkilenir (Welsch ve diğer., 1994).

α alaşımlarının aksine, $\alpha + \beta$ alaşımlarının mukavemeti, elastisite modülü ve yorulma dayanımı gibi mekanik özellikleri ısıtma işlemi (çözeltiye alma, yaşlandırma) ile iyileştirilebilir. Isıtma işlemi sonrası ürünün mikroyapısı; alaşım kompozisyonuna, çözeltiye alma sıcaklığına, soğutma hızına göre farklılık gösterir (Chen ve Thouas, 2015).

Ti-6Al-4V ve Ti-6Al-4V ELI tıbbi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Vanadyum elementinin toksik özelliğinden dolayı geliştirilen Ti-6Al-7Nb ve Ti-5Al-2,5Fe alaşımları da Ti-6Al-4V benzer özellikler göstermektedir. (Chen ve Thouas, 2015).

3.1.3 β Titanyum Alaşımları

Yapılarında yüksek miktarda β yapıcı elementler (Nb, Mo, Ta ve Cr gibi) bulunduran bu grup, alfa alaşımlarına göre düşük elastisite modülüne ve yüksek işlenebilirlik özelliğine sahiptir. β titanyum alaşımına; yaygın olarak bilinen Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF) ve Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TiOsteum) alaşımları örnek gösterilebilir (Chen ve Thouas, 2015; Welsch ve diğer., 1994).

β titanyum alaşımlarının ortopedik uygulamaları 1990'larda başlamıştır. β titanyum alaşımları, Ti-6Al-4V ve diğer $\alpha + \beta$ alaşımlarına göre düşük elastisite modülü, iyi korozyon direnci ve yüksek biyouyumluluk gösterirler. Literatür çalışmalarında 450-650°C sıcaklık aralığında uygulanan yaşlandırma işleminden sonra ince α partiküllerinin β fazı boyunca dağıldığı görülmüştür. Bu durum sertleştirilebilirlik açısından tercih edilen bir mikro yapıdır (Chen ve Thouas, 2015).

Tablo 3.2 α , $\alpha+\beta$ ve β Ti alaşımlarının karşılaştırılması(Chen ve Thouas, 2015; Udomphol, 2007)

Titanyum alaşımları	Avantajları	Dezavantajları	Medikal uygulamaları
α	1. Korozyon direnci 2. Biyouyumluluk 3. Kaynak edilebilirlik	1. Isıl işlem ile sertleştirilemez 2. β geçiş sıcaklığı altında zayıf dövülebilirlik 3. Oda sıcaklığında düşük mekanik dayanım 4. Dar dövme geçiş sıcaklığı	1. Dental implantlar 2. Çene implantlar 3. Omurga cerrahisi için vidalar Genel olarak; yük taşıyıcı olmayan, korozyon dayanımı gerektiren uygulamalarda kullanılır.
$\alpha+\beta$	1. Isıl işlem ile sertleştirilebilir		Ti-6Al-4V ve Ti-6Al-4V ELI 1. Kalça ve diz protezleri Ti-6Al-7Nb 1. Kırık sabitleme plakaları 2. Omurga parçaları 3. Bağlantı Elemanları; çivi, çubuklar, vidalar ve teller
β	1. İyi süneklik ve tokluk 2. Mükemmel dövülebilirlik 3. Çözeltiye alma koşullarında iyi şekil alabilme 4. Düşük elastisite modülü 5. Yüksek yorulma dayanımı 6. Isıl işlem kolaylığı	1. Yüksek yoğunluk 2. Düşük sürünme dayanımı 3. Yaşlandırma halinde düşük çekme sünekliği 4. Düşük aşınma direnci	Ti-13Nb-13Zr (ASTM F1713) Cerrahi implant uygulamalarında

β titanyum alaşımlarında, çözeltiye alma ısıl işlemini takiben oda sıcaklığından hızlı soğutmayla β fazı elde edilir. Bu ısıl işleme maruz kalan β titanyum alaşımları iyi işlenebilirlik ve yüksek dövülebilirlik sergilerler (Chen ve Thouas, 2015).

$\alpha+\beta$ ve β titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler ve Co-Cr alaşımları ile karşılaştırıldığından geniş kullanım alanına sahiptir (Tablo 2.4). 316L paslanmaz çeliklerin çekme dayanımı, $\alpha+\beta$ ve β titanyum alaşımlarına göre daha düşüktür, fakat Co alaşımlarının çekme dayanımı oldukça yüksektir. $\alpha+\beta$ titanyum alaşımlarının yorulma dayanımlarına bakıldığında 316L paslanmaz çelikten yüksek, Co alaşımlarına ise yakın değerdedir. Ancak β titanyum alaşımlarının yorulma dayanımları Co alaşımlarınıninkinden düşüktür. Yorulma dayanımı ve zayıf aşınma direnci β titanyum alaşımlarının dezavantajlarıdır (Chen ve Thouas, 2015).

3.2 Titanyum-Niyobyum Alaşımları

Ticari saflıktaki titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımı biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerin mekanik dayanımlarının düşük olması, yüksek elastisite modülüne sahip olmaları ve Ti-6Al-4V alaşımının V, Al gibi toksik element içermesi sebebi ile daha gelişmiş özelliklere sahip biyomalzemelerin üretimi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Li ve diğer., 2014).

Son yıllarda Ti metaline Zr, Nb, Mo gibi geçiş metallerinin ilave edilmesi ile çeşitli β -tip Ti alaşımları üretilmektedir (Yongzhong ve diğer., 2012). Bunlar arasında Ti-Nb alaşımları; düşük elastisite modülüne sahip olmaları, yüksek mekanik dayanım göstermeleri, şekil hafıza ve süperelastik özelliklerinin olması ve yüksek biyouyumluluk sergilemeleri nedeniyle üzerinde yoğun çalışmalar yapılan Ti alaşım grubudur. (Martins ve diğer., 2008). Bazı araştırmacılara göre % ağı. 20-50 aralığında Nb içeren Ti-Nb alaşımları, yaklaşık olarak 60 GPa elastisite modülüne sahiptir. Bu değer ticari olarak uygulanan ortopedik implantlar ile karşılaştırıldığında kemiğe yakın bir değerdir (Li ve diğer., 2014). Aynı zamanda Nb miktarı arttıkça akma dayanımının arttığı ve % uzama miktarının azaldığı görülmüştür (Martins ve diğer., 2008). Ayrıca, tok ve sünek olmaları nedeniyle hassas ve çeşitli geometrideki tıbbi cihazların üretilmesine elverişlidir (Bönisch ve diğer., 2013).

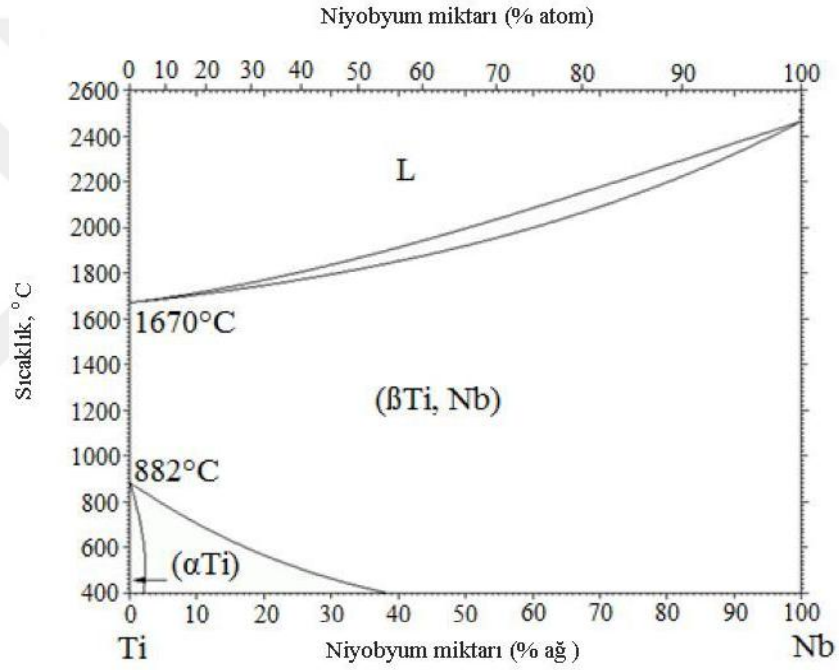
Ticari olarak kullanılan Ti-6Al-4V alaşımına göre Ti-Nb alaşımlarının korozyon direncinin daha üstün olduğu görülmüştür. Ti-Nb alaşımları, yüzeylerinde Ti_2O_3 , TiO_2 ve Nb_2O_5 pasif oksit filmi oluşturarak korozyona karşı direnç sağlar ve bu oksit film biyouyumluluk açısından da oldukça önemlidir (Martins ve diğer., 2008).

3.2.1 Titanyum-Niyobyum Sistemi

Titanyum-Niyobyum denge diyagramına (Şekil 3.3) bakıldığında hekzagonal sıkı paket- α ve hacim merkezli kübik- β fazı olarak bilinen iki kararlı katı fazın olduğu görülmektedir. Faz diyagramından metallerin ergime sıcaklıkları $Ti_{\beta \rightarrow L}=1670^\circ C$ ve

$Nb_{\beta \rightarrow L} = 2469^{\circ}\text{C}$; titanyumun allotropik dönüşüm sıcaklığı ise 882°C 'de olarak bilinmektedir (Zhuravleva, 2014).

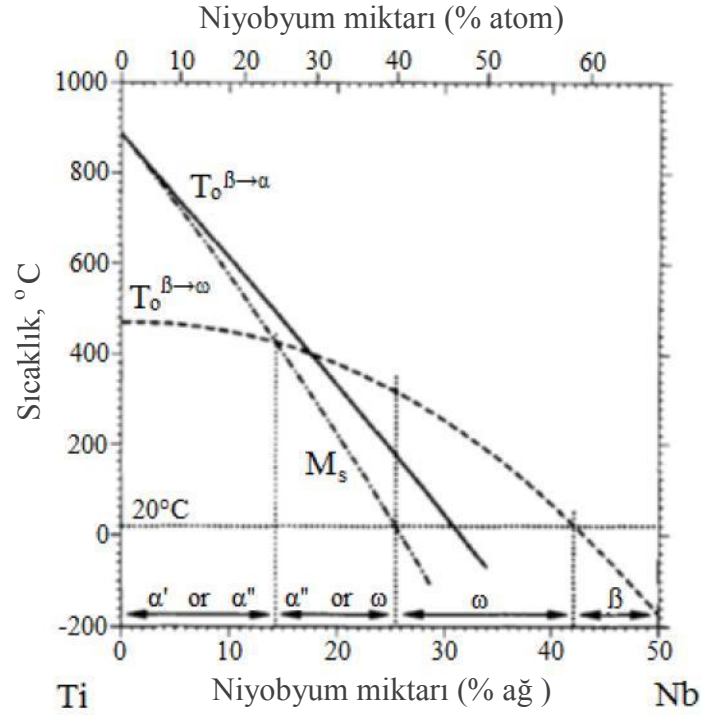
Faz diyagramından % at. 3 Nb içeriğine kadar oda sıcaklığındaki kararlı faz α fazıdır. Niyobyum miktarı arttıkça oda sıcaklığında $\alpha + \beta$ mikroyapısı kararlı hale gelir ve yüksek Nb içeriğindeki alaşımlarda β fazının oranı artar. Niyobyum miktarı % at. 40 olduğunda β fazı oda sıcaklığında kararlı hale gelir. Normal şartlarda β fazı yüksek sıcaklık fazıdır fakat Nb içeriği allotropik dönüşüm sıcaklığını azaltmakta ve β fazını stabilize etmektedir (Zhuravleva, 2014).



Şekil 3.3 Ti-Nb faz diyagramı (Zhuravleva, 2014).

Şekil 3.4'te Ti-Nb sisteminin denge dışı faz diyagramı gösterilmektedir. Denge dışı koşullarda (döküm sonrası, hızlı soğuma gibi) Ti-Nb sisteminde hekzagonal martenzitik α' , ortorombik martenzitik α'' ve hekzagonal ω yarı kararlı fazları oluşmaktadır. Bu yarı kararlı fazların varlığı alaşım kompozisyonuna (Nb miktarına) ve sistemin soğuma hızına bağlıdır (Zhuravleva, 2014). Şekle göre, Nb içeriği % at. 14,3'den az olan alaşımda β fazı bölgesinden oda sıcaklığına hızlı soğuma sonrasında martenzitik yapı oluşur. Yarı kararlı fazlardan ω çökelti fazı β fazı bölgesinden oda sıcaklığına soğuma ya da izotermal yaşlandırma ile oluşmaktadır. Niyobyum içeriği

% at. 14,3-25,5 arasında olan alaşımlar oda sıcaklığına yavaş soğutulursa ω çökelti fazı, hızlı soğutulursa martenzitik α fazları oluşur. Alaşım % at. 25,5 den fazla Nb içerirse oda sıcaklığında martenzitik yapı göstermez. Alaşımda % at. 25,5-42,2 arasında Nb var ise dengesiz soğuma koşullarında ω çökeltileri oluşur. % at. 42,2 Nb içeren alaşımlar oda sıcaklığında β fazı içerirler (Zhuravleva, 2014).



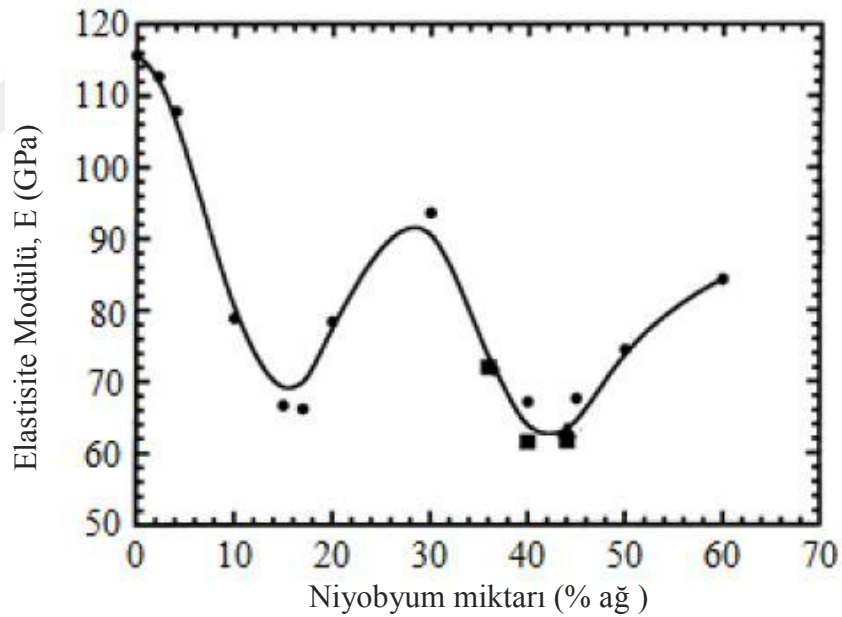
Şekil 3.4 Ti-Nb sisteminin denge dışı faz diyagramı (Zhuravleva, 2014).

Kararlı ve yarı kararlı fazlar farklı Elastisite modülü (E) değerlerine sahiptir. β -tipi faz en düşük E değeri sergilerken, ω fazının E değeri en yüksektir. Zhuravleva, (2014) çalışmasında Nb içeriği ve Elastisite modülü arasındaki ilişkiyi incelemiştir (Şekil 3.5). Şekildeki eğri, Cu kalıpların içinde hızlı soğuma sonrası elde edilen Ti-Nb alaşımlarından alınan veriler ile çizilmiştir. Düşük Nb içeriğine sahip alaşımların E değeri, saf Ti metalinin E değerine (110 GPa) çok yakındır. Niyobyum içeriği arttıkça hızlı soğuma sonrası martenzitik α' ve α'' fazlarının yapıda bulunması nedeniyle E değeri azalır. Eğride en düşük E değeri 70 GPa dır. Bu değer ağırlıkça.% 15 Nb içeren alaşımda görülür. Niyobyum içeriğindeki artış ile (yaklaşık ağırlıkça % 30 Nb) E değeri 90 GPa kadar artmıştır. Bu aralıkta hızlı soğutulmuş alaşımlarda ω

çökeltileri mevcuttur ve bu faz E değerini arttırmaktadır. Bu yüzden ağırlıkça % 30'dan daha düşük Nb içeren alaşımlar biyomedikal uygulamalarda şekil hafıza özelliğine sahip olmalarından dolayı gelecek vaat etmektedir.

Eğrideki ikinci minimum E değeri ağırlıkça % 40 Nb içeren alaşımdan ölçülen 62 GPa'dır. (Zhuravleva, 2014). Farklı araştırmacıların yaptığı çalışmalara göre Ti-Nb sisteminde kararlı ve yarı kararlı fazların mekanik özellikleri;

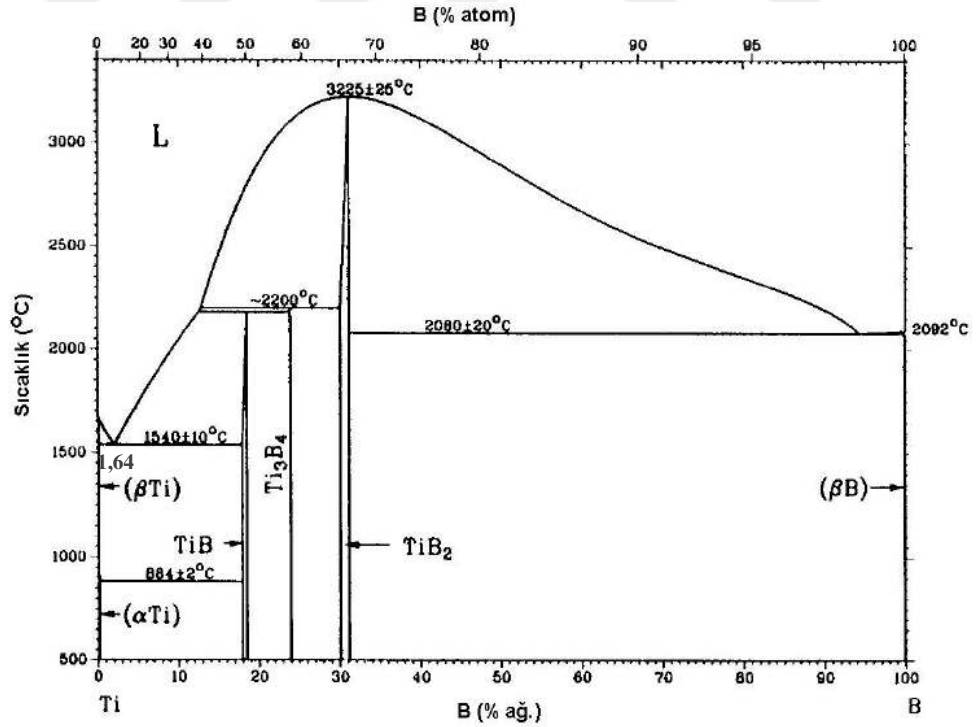
- Eğme modülü $\omega > \alpha$ (saf Ti.) $> \alpha' > \alpha'' > \beta$
- Sertliği $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$ (saf Ti)
- Eğme dayanımı $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$ (saf Ti.)
- Elastisite modülü $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta$ şeklinde olduğu belirtilmiştir (Lee, Ju, ve Chern Lin, 2002; Panigrahi ve diğer., 2015).



Şekil 3.5 Niobyum miktarının hızlı soğutulmuş Ti-Nb alaşımlarının elastisite modülü üzerindeki etkisi (Zhuravleva, 2014).

3.3 Titanyum Alaşımlarında Bor katkısının Etkileri

β -tipi Ti alaşımları mikroyapısal olarak β taneleri, birincil ve ikincil α partikülleri ve α tane sınırları içerirler. Bu alaşımların hacim oranları, morfolojileri, tane boyutları ve dağılımları alaşımların özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. B elementinin Ti alaşımlarına eklenmesinin sebebi mikroyapı kontrolünü sağlamaktır (Tamirisakandala ve diğer., 2005a, 2005b). Geçmişten beri kullanılan bu yöntemle B, Ti alaşımlarında ikinci faz olan TiB intermetalik bileşiğinin oluşumuna yol açar ve bu yapılar yüksek sıcaklık gerektiren işlemlerin uygulanmasında tane sınırları hareketini kısıtlayarak tane büyümesini engeller. Böylece göreceli olarak ilave edilen düşük miktardaki B istenmeyen kaba tane oluşumunu engellemektedir. Ancak yüksek miktarda ilave edilen B ikinci faz partikülü boyutunun ve hacim oranının artmasına sebep olarak sünekliği olumsuz yönde etkilemektedir. B'un Ti ile oluşturması olası diğer intermetalik fazlar Ti-B faz diyagramında (Şekil 3.7) görülmektedir (Colombo, 2010).



Şekil 3.7 Ti-B faz diyagramı (Colombo, 2010)

Bir arayer atomu olan bor, oksijen ve hidrojen gibi diğer arayer atomlarından farklı olarak Ti alaşımlarında daha az çözünür ve bu yüzden kafesi gevrekleştirmez (Tamirisakandala ve diğer., 2005a). Sınırlı katı çözünürlüğünü (< % ağı. 0,02) aşması halinde daha fazla B ilavesi ile oluşan TiB fazı, Ti alaşımlarının mekanik dayanımını arttırmada etkilidir (Colombo, 2010; Tamirisakandala ve diğer., 2005c). B içeren Ti alaşımları TiB bileşiğinden dolayı daha yüksek elastisite modülüne sahiptir, B ilavesi ile beraber sertlik ve mukavemet artışı beklenmektedir (Zhu, Kamiya, Yamada, Shi, ve Naganuma, 2003; Bermingham, McDonald, Nogita, St. John, ve Dargusch, 2008). Literatürde geleneksel $\alpha+\beta$ Ti alaşımlarına (Ti-6-4 ve Ti-6-2-4-2S) az miktarda B ilavesi sonrasında tanelerin 10 kat daha küçüldüğü görülmüştür (Tamirisakandala ve diğer., 2005c).

Borun metal implant alaşımları yüzeyine uygulanan kaplamalarda da kullanılması ile ilgili çeşitli çalışmalar mevcuttur ve bu çalışmalar sonucunda borun biyomedikal uygulamalar için vücut içinde uygulanabilir olduğu görülmüştür (Colombo, 2010).

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmaların amacı implant malzemesi olarak sıkça kullanılan ticari saflıktaki Ti (CP-Ti) metali ve Ti6Al4V (Ti64) alaşımından farklı olarak biyomalzeme alanında kullanılmak üzere ikili Ti-Nb ve üçlü Ti-Nb-B alaşımlarını üretmek ve özelliklerini incelemektir. Ti-Nb alaşım sisteminin incelenmesinin nedeni, yakın zamanda yapılan çalışmalarda bu sistemin yüksek korozyon direnci, düşük elastisite modülü ve yüksek biyouyumluluk gibi özelliklere sahip olduğuna dair sonuçların literatürde yer almasıdır. Bunun yanı sıra α -Ti ve α + β -Ti alaşımlarından özellikle CP-Ti ve Ti64 alaşımına B ilavesi ile tane inceltmesi ve buna bağlı mekanik özellikleri geliştirmek ile ilgili çalışmalar da literatürde bulunmaktadır. Ancak β -Ti alaşımlarına B ilavesinin malzeme özelliklerine etkisi ile ilgili çalışmalar sınırlı sayıdadır. Bu yüzden bu çalışma kapsamında β fazı bakımından zengin olup farklı miktarda B katkısı içeren Ti-Nb-B alaşımlarının üretilmesi ve ilave edilen B miktarlarının alaşımların mekanik ve korozyon özelliklerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Titanyum-Niyobyum sistemi ile ilgili literatürde karşılaşılan diğer bir konu ağırlıkça % 40,5 Nb içeren alaşımların şekil-hafıza ve süperelastik özellik göstermesidir. Bu nedenle bu çalışmada da özellikle bu kompozisyon seçilerek üretilen alaşımlarda B ilavesinin süperelastik özelliğe etkisi de incelenmiştir.

4.1 Alaşımların Üretimi

Bu çalışma kapsamında ikili Ti-Nb ve üçlü Ti-Nb-B alaşım sisteminden toplam 7 farklı kompozisyon seçilerek alaşımlar hazırlanmıştır. Üretim süreci kısaca tozların tartılması, karıştırılması, peletlenmesi ve peletlerin ergitilmesi şeklindedir. Üretilen alaşımlardan karakterizasyon çalışmalarında ve diğer deneylerde kullanılmak üzere numuneler kesilmiş ve yüzeyleri hazırlanmıştır.

4.1.1 Peletlerin Hazırlanması

Alaşımların ağırlıkça yüzdeleri (% ağı.) Ti-(40-x)Nb-xB (x=0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1 ve 2) olarak belirlenmiştir. Alaşımların hazırlanmasında daha önceden Alfa Aesar firmasından temin edilen -325 mesh tane boyutuna sahip, % 99,95 saflıktaki toz hammaddeler kullanılmıştır. Hassas terazi yardımıyla hazırlanan metal toz karışımlarının ağırlıkları Tablo 4.1’de verilmektedir.

Tablo 4.4 Yedi farklı kompozisyon için hazırlanan toz karışım ağırlıkları

Seri No	Ti-(40-x)Nb-xB Bor miktarı (x) (%Ağı)	Alaşım Elementi	Pelet 1	Pelet 2	Pelet 3	Pelet 4	Pelet 5
1	0	Ti	2,9734	2,9721	2,9723	2,9726	2,9729
		Nb	2,0257	2,0228	2,0223	2,0228	2,0227
		B	0	0	0	0	0
2	0,05	Ti	2,9715	2,9714	2,9712	2,9715	2,9715
		Nb	2,0261	2,0262	2,0262	2,0262	2,0262
		B	0,0026	0,0026	0,0026	0,0026	0,0026
3	0,1	Ti	2,9707	2,9706	2,9702	2,9706	2,9705
		Nb	2,0252	2,0257	2,0252	2,0252	2,0251
		B	0,0052	0,0053	0,0052	0,0051	0,0052
4	0,2	Ti	2,9669	2,9667	2,9669	-	-
		Nb	2,0231	2,0233	2,0231	-	-
		B	0,0102	0,0102	0,0100	-	-
5	0,5	Ti	2,9580	2,9580	2,9581	-	-
		Nb	2,0176	2,0172	2,0173	-	-
		B	0,0254	0,0254	0,0254	-	-
6	1	Ti	2,9437	2,9435	2,9432	-	-
		Nb	2,0072	2,0071	2,0074	-	-
		B	0,0503	0,0504	0,0506	-	-
7	2	Ti	2,9134	2,9136	2,9136	-	-
		Nb	1,9875	1,9876	1,9875	-	-
		B	0,1008	0,1004	0,1003	-	-

Tablodan da görüldüğü gibi ilk üç kompozisyon için 5'er adet 5 gramlık pelet, diğer dört kompozisyon için 5'er gramlık 3 pelet hazırlanmıştır. Plastik kutular içine koyulan metal tozları, toz karıştırma cihazında 300 devir/dakika da 3 saat süreyle karıştırılmıştır. Ergitme cihazında direk olarak toz numune ergitilemediği için toz

karışımı pelet haline getirilmiştir. Hazırlanan peletler ergitildikten sonra bir araya getirilerek çubuk ingotlar üretilmiştir.

Peletleme işlemi için hazırlanan toz karışımları Tuscort marka hidrolik preste (Şekil 4.1a) yaklaşık olarak 150 bar basınç uygulanarak pelet haline getirilmiştir. Şekil 4.1b’de gösterilen paslanmaz çelikten üretilmiş peletleme aparatları her işlem öncesinde etil alkol ile ultrasonik olarak temizlenmiş ve kurutulmuştur. Bu işlem her kompozisyondaki toz karışımları için tekrarlanmıştır.



(a)

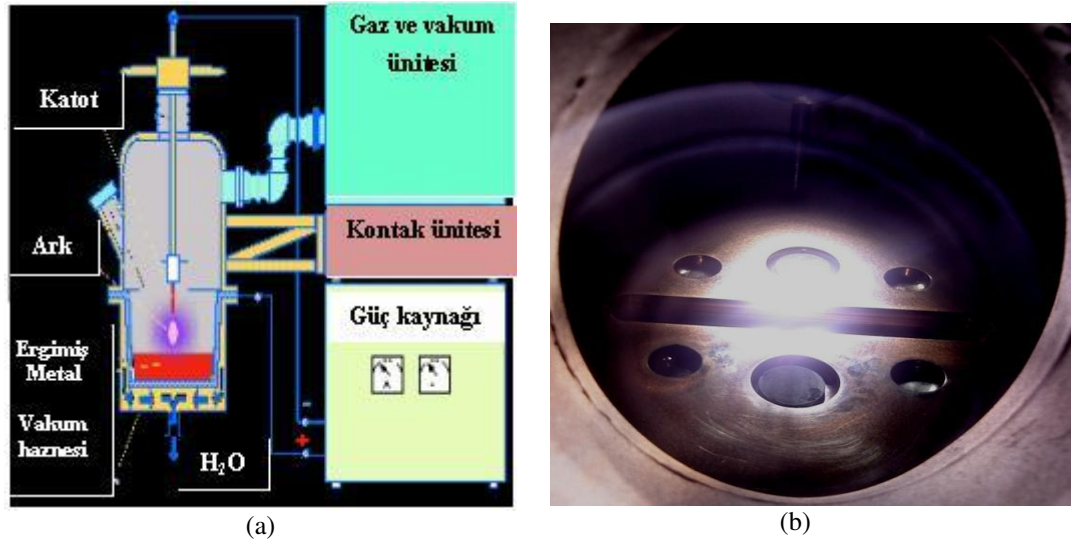


(b)

Şekil 4.1 Peletleme işleminde kullanılan (a) hidrolik pres ve (b) paslanmaz çelikten yapılmış pres kalıp parçaları

4.1.2 Peletlerin Ergitilmesi

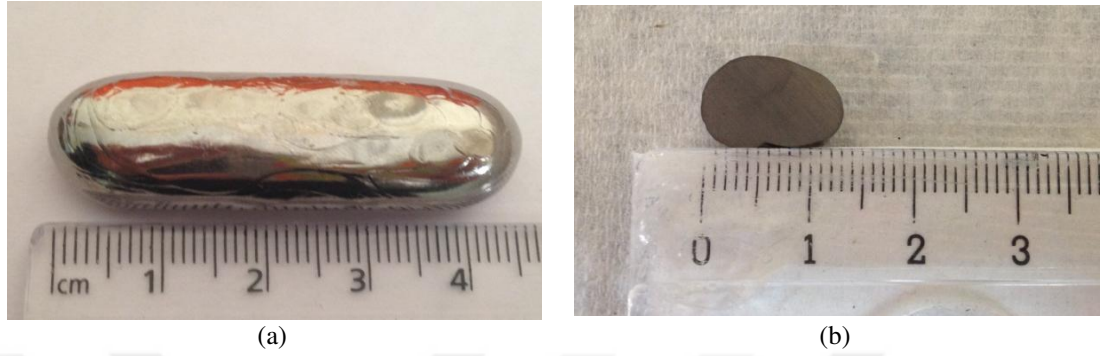
Peletlerin ergitme işlemi bölümümüzde bulunan Edmund Bühler Model Vakum Ark Ergitme cihazı (VAM) ile yapılmıştır. VAM cihazının şematik gösterimi ve su soğutmalı bakır potaların fotoğrafı Şekil 4.2’de verilmektedir. Vakum ark ergitme cihazı, yüksek ergime noktasına sahip malzemelerin Argon (Ar) gazı ile oluşturulan koruyucu bir ortamda oksitlenme olmadan ergitilebildiği bir fırındır. VAM cihazı dönel (rotary) ve difüzyon pompaları ile çalışmaktadır.



Şekil 4.2 VAM cihazının (a) şematik gösterimi ve (b) su soğutmalı bakır potaların fotoğrafı (Dokumacı, 2012).

Hazırlanan peletler ergitmek üzere cihazın potalarına yerleştirilmiş ve sistem vakuma alınmıştır. Vakuma alma işlemi dönel pompa ile fırın iç basıncı 1×10^{-2} mbar değerine düşene kadar gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, dönel pompa devre dışı bırakılmış ve fırın içerisine hazne basıncı 600 mbar olana kadar Ar gazı verilmiştir. Haznenin koruyucu Ar gazı ile temizlenme işlemi üç kez tekrarlandıktan sonra daha yüksek vakum gücüne sahip difüzyon pompası ile fırın iç basıncı 6×10^{-5} mbar değerine düşene kadar vakumlama işlemine devam edilmiştir. Sonrasında, difüzyon pompası devre dışı bırakılmış ve fırın içerisine hazne basıncı 800 mbar olana kadar Ar gazı gönderilmiştir. Ergitme işlemi tükenmeyen Tungsten (W) elektrotla yapılmıştır. Peletlerin ergitme işleminden önce fırın iç haznesinde kalan Oksijen (O_2) moleküllerini toplamak amacıyla saf Ti parçası 100 A akımı ile ergitilmiştir. Daha sonra büyük dairesel potalar içinde sırasıyla Ti-Nb ve Ti-Nb-B peletleri ergitilmiştir. Peletler öncelikle 60 A ile ısıtılmış ve 100 A'de 1 dk süreyle ergitilmiştir. Üretilen her ingot homojenliğin sağlanması amacıyla fırına bağlı bir çevirici kol yardımıyla çevrilerek 5'er kez ergitilmiştir. Tüm işlemler her kompozisyon için aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Çubuk haline getirilirken aralarında boşluk kalmayacak şekilde VAM cihazının ortasında bulunan uzun potaya dizilen ingotlar ilk önce ikili olarak 120 A'de 1 dk süreyle, daha sonrasında da tersi çevrilerek ergitilmiştir. Çubuk haline getirilen parça 190 A'de 1 dk daha ergitilmiştir. Homojen bir alaşımın sağlanması

açısından bu işlem 10 kez tekrarlanmıştır. Şekil 4.3 a'daki gibi çubuk haline getirilen parçalar etil alkol ile ultrasonik olarak temizlendikten sonra boyut ve ağırlıkları ölçülmüştür (Tablo 4.2).



Şekil 4.3 (a) Çubuk şeklindeki temsili Ti-40Nb ingotu (b) aynı ingottan kesilen plaka şeklindeki parça

Tablo 4.2 Farklı iki kompozisyon için temsili çubukların ve numunenin boyutları ve ağırlıkları

Alaşım (%ağ)	Kalınlık (mm)	En (mm)	Boy (mm)	Tartımı (g)
Ti-40Nb ingot (25 gr'lık ingot)	10,43	14,11	45,62	24,66
%0.2 B ilaveli ingot (15 gr'lık ingot)	9,02	13,94	30,81	14,79
Ti-40Nb ingotundan kesilen parça	3,50	8,62	13,68	1,90

4.1.3 Numune Hazırlama İşlemleri

Üretilen alaşımları karakterize etmek, mekanik ve korozyon özelliklerini incelemek amacıyla ingotlardan numuneler kesilip hazırlanmıştır. Bunun için Struers marka kesim cihazında elmas kesici disk kullanılarak 1-3,5 mm arasında değişen kalınlıklarda plakalar kesilmiştir. Şekil 4.3 b'de Ti-40Nb çubuğundan kesilen bir plaka örneği gösterilmiştir. Ayrıca Tablo 4.2'de farklı ağırlıklardaki ingotların ve ingottan kesilen bir numunenin boyut ve ağırlıkları örnek olarak verilmiştir. Diğer ingot ve plakalarda yaklaşık aynı fiziksel özelliklere sahiptir.

Numune yüzeyleri, kesim izlerinin giderilmesi amacıyla sırasıyla 800, 1000, 1200 ve 2000 gritlik SiC zımparalar ile zımparalanmıştır. Numuneler, zımparalama işlemi

sonrasında 50 nm kollodial silika ile parlatılarak hazırlanmıştır. Zımparalanan ve parlatılan numuneler 10-12 sn süre ile dağlanarak optik mikroskopta incelemeye hazır hale getirilmiştir.

4.2 Termal İşlemler

Döküm sonrasında alaşımların tamamına homojenleştirme tavlaması, ardından bazı numunelere ise su verme ve yaşlandırma işlemleri uygulanmıştır. Termal işlemler sırasında Kaleo marka kutu fırın ve Protherm Marka tüp fırın (Şekil 4.4) kullanılmıştır.



(a)



(b)

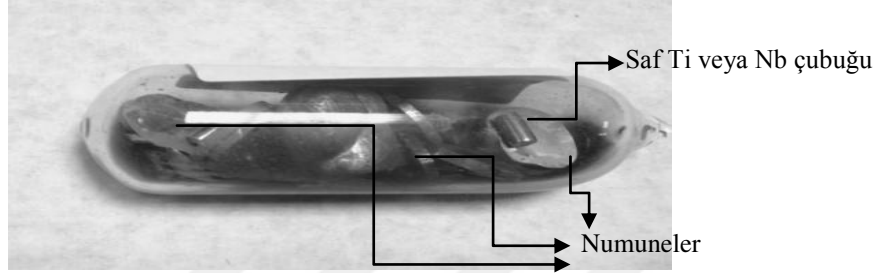
Şekil 4.4 Termal işlemler sırasında kullanılan (a) kutu ve (b) tüp fırınlar

4.2.1 Homojenleştirme Tavlaması

Döküm sırasında hızlı soğutmaya maruz kalan numunelerdeki iç gerilmelerin giderilmesi ve homojen bir yapının sağlanması için üretilen numunelere homojenleştirme tavlaması uygulanmıştır. Homojenleştirme tavlaması; katılaşma sırasında tanelerin içerisinde oluşan kimyasal bileşim farklarını (mikro segregasyon) difüzyon yoluyla gidermek için yapılır. Homojenleştirme tavlaması için malzeme sıvı faz oluşturmayacak yüksek bir sıcaklıkta uzun süre tavllanır.

Homojenleştirme tavlaması için çubuk ingottan kesilen numuneler bir ucu kapalı kuvars tüp içine yerleştirilip, Ar gazı ile 5 kez temizlenerek vakum altında

kapatılmıştır. Şekil 4.5'te kuvars kapsül, numuneler ve kuvars cam içinde oksijeni tutması için konulan saf Nb ve saf Ti çubukları görülmektedir. Kuvars kapsül içindeki numuneler, homojenleştirme işlemi için tüp fırına yerleştirilmiştir. Tavlama işlemi için numuneler 1000°C'de 24 saat süreyle fırın içinde tutulmuştur, daha sonrasında numuneler tüp fırın içinde yavaş soğutulmuştur.



Şekil 4.5 Kuvars cam kapsül içine alınan numuneler

4.2.2 Su Verme (Hızlı Soğutma)

Su verme işlemi malzemenin belli bir sıcaklığa kadar ısıtılması ve ani olarak soğutulması şeklinde tanımlanabilir. Homojenleştirme işleminin ardından tüm alaşım kompozisyonları içinden seçilen numuneler, kuvars kapaklı cam içinde 850°C ve 1000°C sıcaklıklarda 30 dakika süreyle fırında bekletilmiştir. Sonrasında fırından çıkarılıp, kuvars cam ile beraber oda sıcaklığındaki suya atılmıştır.

4.2.3 Çökelme Sertleşmesi (Çözeltiye alma ve Yaşlandırma)

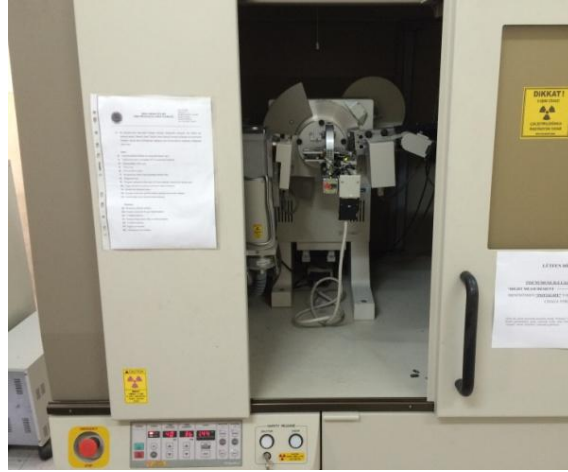
Demir içermeyen alaşımların sertlik ve mukavemetini artırmak için uygulanan yöntemlerin başında çökelme sertleştirme işlemi gelir. Çökelme sertleşmesi ısıl işlemi iki temel aşamadan oluşmaktadır. Bunlar çözeltiye alma ve yaşlandırma. Çözeltiye alma işleminde alaşım iki fazın birbiri içinde tamamen çözündüğü sıcaklığa getirilir o sıcaklıkta çözününceye kadar tutulur. Ardından hızlı bir şekilde su verme işlemi yapılır. Yaşlandırma ısıl işleminde su verilmiş numune, ikili faz bölgesindeki yani yayınmanın gerçekleşebileceği bir sıcaklığa ısıtılır. Bu sıcaklıkta yeteri kadar tutulduktan sonra soğumaya bırakılır.

Bu çalışmada, çökelme sertleşmesi için her alaşım kompozisyonundan birer numune seçilmiştir. Bunun için numuneler önce kutu fırında 900°C’de 30 dakika ısıtılmış daha sonra fırından çıkarılan numuneler su içinde hızlıca soğutulmuştur. Ardından 400°C’de 1 saat kutu fırın içinde ısıtılan numuneler fırından çıkarılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır.

4.3 Karakterizasyon Çalışmaları

4.3.1 X-ışınları Difraktometresi (XRD)

Bu çalışmada X-ışınları difraksiyon analizi yapan Rigaku D/MAX-2200/RC model XRD cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.6). X-ışını difraksiyon çalışmaları Cu-K α ($\lambda=1,5406$ Å) ışınması, 4°/dk. tarama hızı ve 1,44 kW güç kullanılarak yürütülmüştür. Üretilen alaşımların döküm sonrası ve tüm ısıt işlemler sonrası faz analizleri yapılmıştır. İlave edilen B miktarına ve uygulanan işlemlere göre numunelerin faz içeriği belirlenmiştir. Elde edilen difraksiyon desenlerinin değerlendirmeleri sırasında cihaza bağlı bilgisayarda bulunan veritabanından yararlanılmıştır.



Şekil 4.6 Faz analizlerinde kullanılan XRD cihazı

4.3.2 Optik Mikroskop

Döküm ve ısıl işlemler sonrası numune yüzeyleri genel olarak Olympus GX51 model optik mikroskop ile (Şekil 4.7 a) incelenmiştir. Optik mikroskopta mikroyapı incelemesi öncesinde numune yüzeyleri HNO_3 :% 15, HF :% 5, H_2O :% 80 dağlama solüsyonu kullanarak 10-12 sn arasında dağlanmıştır. Yapısal kusurlar ve yapıdaki fazların dağılımı belirlenmiştir.

4.3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılım Spektrometresi

Üretilen numunelerin optik mikroskop ile gözlenemeyen yapısal özellikleri, optik mikroskoptan daha yüksek çözünürlüğe ve yüksek büyütmelere sahip Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Bu amaçla JEOL JSM-6060 marka farklı iki dedektöre sahip cihazda (Şekil 4.7 b) özellikle Geri saçılmış elektron (BE) dedektörü ile incelemeler yapılmıştır. SEM cihazına takılan Enerji Dağılım Spektrometre (EDS) cihazı ile elementel analiz yapılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.7 Mikroyapı incelemelerinde kullanılan (a) optik mikroskop ve (b) SEM/EDS.

4.4 Mekanik Ölçümler

4.4.1 Mikro Vickers Sertlik Cihazı

Üretilen numunelerin sertlikleri Shimadzu HMV-1 model Mikro Vickers sertlik cihazı ile ölçülmüştür (Şekil 4.8 a). Ölçüm sırasında ~200 g. (1961 mN) yük uygulanmıştır. Numunelerin her birinden farklı bölgelerden 5 adet ölçüm alınmış ve ölçüm sonuçlarının ortalamaları hesaplanmıştır.

4.4.2 Dinamik Ultra Mikro Sertlik (DUH) Cihazı

Üretilen alaşımların sertlikleri, elastisite modülleri ve süperelastik özellikleri Shimadzu-W201S model Dinamik Ultra-mikro Sertlik cihazı (Şekil 4.8 b) kullanılarak 1000mN kuvvet altında yükleme-boşaltma (load-unload) testleri ile incelenmiştir. Kuvvetin uygulanma süresi 10 saniyedir.



(a)



(b)

Şekil 4.8 (a) Mikro Vickers ve (b) Dinamik Ultra Mikro Sertlik cihazları

4.5 Korozyon Deneyi

Korozyon deneyleri, GAMRY Reference 3000 Potansiyotat/Galvonastat/ZRA cihazıyla Capricorn firmasından temin edilen Hanks çözeltisi içerisinde 37 ± 2 °C

sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Hanks çözeltisinin kimyasal içeriği Tablo 4.3'te verilmiştir. Elektrokimyasal korozyon deneylerinde potansiyodinamik polarizasyon ölçüm tekniği kullanılmıştır.

Tablo 4.3 Korozyon deneylerinde kullanılan Hanks çözeltisinin kimyasal içeriği (g/l olarak)

Kimyasal Bileşen	g/l
NaCl	8
KCl	0,4
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,185
MgSO ₄	0,098
Na ₂ HPO ₄	0,048
NaHCO ₃	0,35
Glikoz	1
KH ₂ PO ₄	0,06

Elektrokimyasal korozyon deneyleri için, grafit referans elektrodu, Hg/HgCl karşıt elektrodu ve deney numunesini (çalışma elektrodu) içeren üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Korozyon deney düzeneği Şekil 4.9'da verilmektedir. Potansiyodinamik ölçümler öncesinde deney numuneleri 30 dakika boyunca çözelti içinde bekletilerek açık devre potansiyeli (OCP) değerleri ölçülmüştür. Daha sonrasında açık devre potansiyeline göre -0,2 V değerinden başlayarak 1 V değerine kadar 0,3 mV/sn tarama hızı ile potansiyel taraması yapılmıştır. Elde edilen potansiyel-akım grafiğinin korozyon potansiyeline yakın olan bölgesinde, anodik ve katodik kolların doğrusal kısımları Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle kesiştirilip korozyon akım yoğunluğu ve korozyon potansiyeli değerleri bulunmuştur. Korozyon hızı değerleri, korozyon akım yoğunluğunu ve alaşımların eşdeğer ağırlığını içeren denklem 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$CR = \frac{K_1 \times Equiv\ wt. \times i_{cor}}{d} \quad (4.1)$$

CR: Korozyon hızı (mpy)

K₁: sabit değer; 0,1288 (mpy g/μAcm)

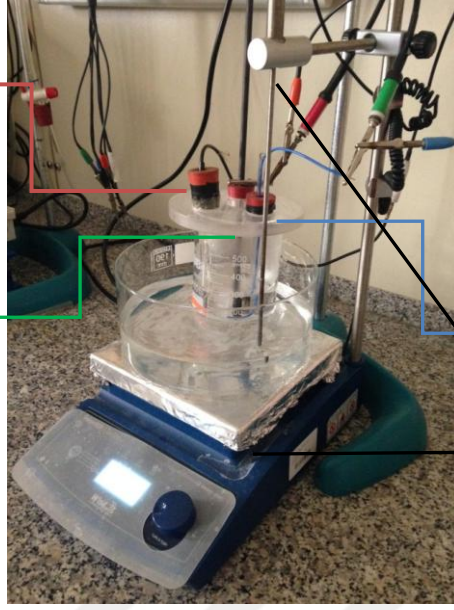
Equiv wt: Eşdeğer ağırlık (g)

d: yoğunluk (g/cm³)

i_{cor}: Korozyon akım yoğunluğu (μA/cm²)

Hg/HgCl
karşıtl
elektrot

Grafit
referans
elektrot



Deney
numunesi

Isıtıcı düzenek ve
ısı ölçer

Şekil 4.9 Korozyon deney düzeneği

BÖLÜM BEŞ

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 Üretilen Alaşımlarının Karakterizasyonu

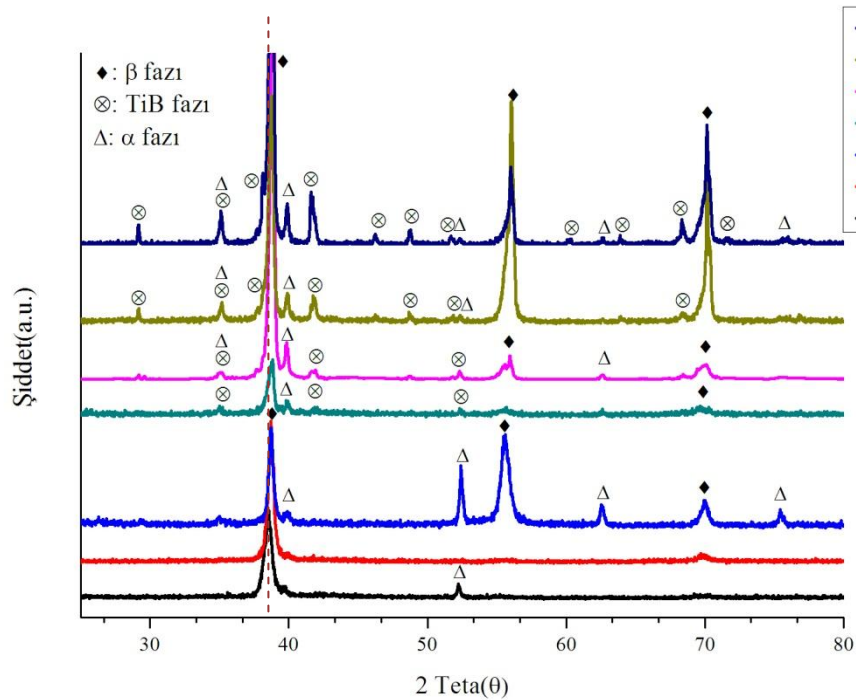
5.1.1 XRD Sonuçları

Üretilen alaşımlarda oluşan fazları belirlemek, eklenen B miktarının ve üretim sonrası uygulanan ısı işlemlerin (homojenleştirme tavlama, su verme, yaşlandırma) faz yapısına ve şiddetine etkisini incelemek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. XRD desenleri gürültülü olduğu için döküm sonrası (DS) analiz sonuçlarına burada yer verilmemiştir. Ancak bu sonuçlara bakıldığında, Ti-Nb numunesinde β fazı (JCPDS No. 044-1288) ve döküm sonrası hızlı soğuma sonucu oluştuğu düşünülen martenzitik α' fazının (JCPDS No. 017-0102) bulunduğu söylenebilir.

Martenzitik yapıdan bahsetmeden önce olası fazların kristal yapılarını anlatmak yararlı olacaktır. Ti-Nb ikili faz sisteminde (Şekil 3.3) bilindiği gibi kararlı hekzagonal sıkı paket- α ve hacim merkezli kübik- β fazları oluşmaktadır. Denge dışı durumlarda (döküm sonrası, hızlı soğuma gibi) yarı kararlı hekzagonal martenzitik α' , ortorombik martenzitik α'' ve hekzagonal ω fazlarına rastlanmaktadır. Bu yarı kararlı fazların varlığı alaşım kompozisyonuna (Nb miktarına) ve sistemin soğuma hızına bağlıdır. Alaşımın Nb miktarı 14,3-25,5 (% at.) arasında ise oda sıcaklığına yavaş soğuma sonrasında ω çökelti fazının ve hızlı soğuma sonrasında ise martenzitik fazın oluşması beklenir. Alaşım 25,5 (% at.)'den fazla Nb içerirse oda sıcaklığında martenzitik yapı göstermezler. 25,5-42,2 (% at.) aralığında Nb içeren alaşımlar hızlı soğutuldukları takdirde oda sıcaklığında ω çökeltileri içerirler. Nb miktarı 42,2 (% at.)'den fazla olan alaşımlar oda sıcaklığında kararlı β fazı içerirler (Zhuravleva, 2014). Alaşımdaki Nb içeriği 7 (% at.)'den düşük olursa yapıda hekzagonal martenzitik α' oluşması beklenir. Ancak bu çalışmada üretilen alaşımların Nb içeriği yüksek olduğu için XRD desenlerinde α' yapısına rastlanmamaktadır. Literatürde belirtildiği gibi ω (JCPDS No. 051-0631) çökelti fazı yüksek Nb içeren alaşımlarda görülmesi beklenen bir fazdır. Bu fazı XRD analizinde

düşük tarama hızlarında tespit etmek mümkündür. Bu fazı mikroyapıda belirlemek için incelemenin Geçirmeli Elektron Mikroskopunda (TEM) yapılması gerekmektedir.

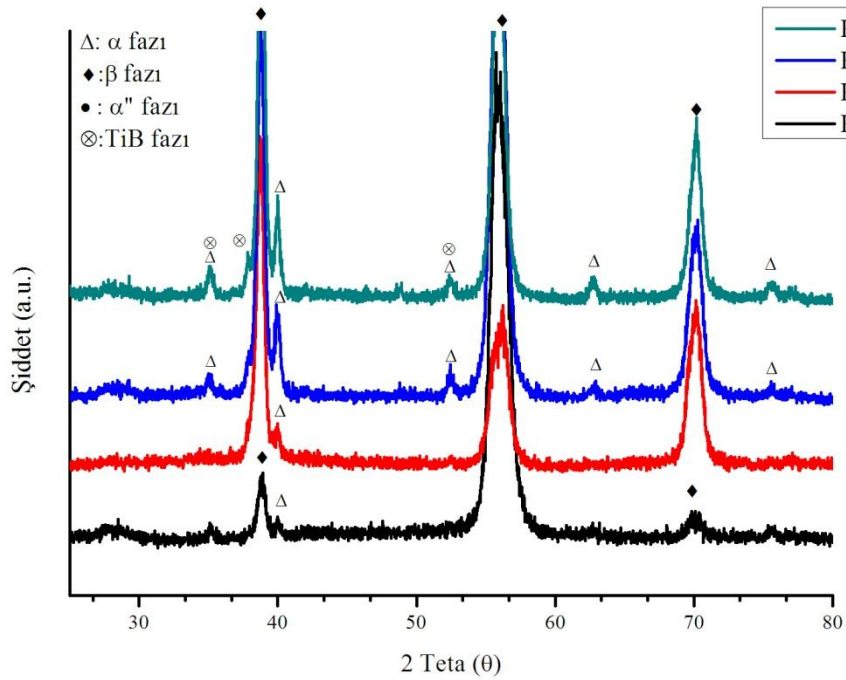
Şekil 5.1 de Ti-Nb ve Ti-Nb-B alaşım numunelerinin tavlama sonrası (TS) XRD desenleri verilmektedir. Deney sonuçları verilen numuneler, sırasıyla uygulanan ısıtıl işlemin kısaltması ve B miktarına bağlı olarak belirtilen seri numarası (Tablo 4.1) ile kodlanmıştır. Analiz sonuçlarına bakıldığında, Ti-Nb numunesinde kararlı β ve α fazları (JCPDS No. 044-1294) tespit edilmiştir. Diğer alaşım numuneleri ile karşılaştırıldığında bu fazların pik şiddetlerinin düşük olduğu görülmektedir. Ti-Nb alaşımına % 0,05 B ilavesi ile yapıda baskın olan β fazı pikleri sağa doğru kaymıştır. Bunun sebebinin, küçük atom çapına sahip borun % 0,02 çözünürlük sınırına kadar Ti-Nb ikili alaşım sistemi içinde çözünerek ara yer katı eriyiği oluşturması ve sonucunda kristal yapının bozulması olduğu söylenebilir (Tamirisakandala ve diğer., 2005c) B ilavesi % 0,1 olduğunda tüm fazların pik şiddetleri belirgin şekilde artmıştır. Daha öncede bahsedildiği gibi B, α yapıcı bir elementtir.



Şekil 5.1 Alaşım numunelerinin tavlama sonrası (TS) faz analizleri

Numunelerin XRD desenlerine genel olarak bakıldığında β yapısının baskın olduğu görülse de α fazı da analiz edilmiştir. İlave edilen B miktarının artması ile α fazı pik şiddetlerinde artış olmaktadır. TiB fazı (JCPDS No. 005-0700) % 0,1 B ilavesi ile XRD desenlerinde düşük şiddette gözlenmeye başlamıştır. Düşük tarama hızında analiz gerçekleştirildiğinde TiB fazı net olarak görülmektedir. Döküm sonrası analiz sonuçlarında gürültüler arasında TiB pikleri belirlenemese de tavlama sonrasında yüksek şiddette belirlenmektedir. B ilavesinin artması ile TiB pik şiddetlerinin de arttığı görülmektedir (Şekil 5.1).

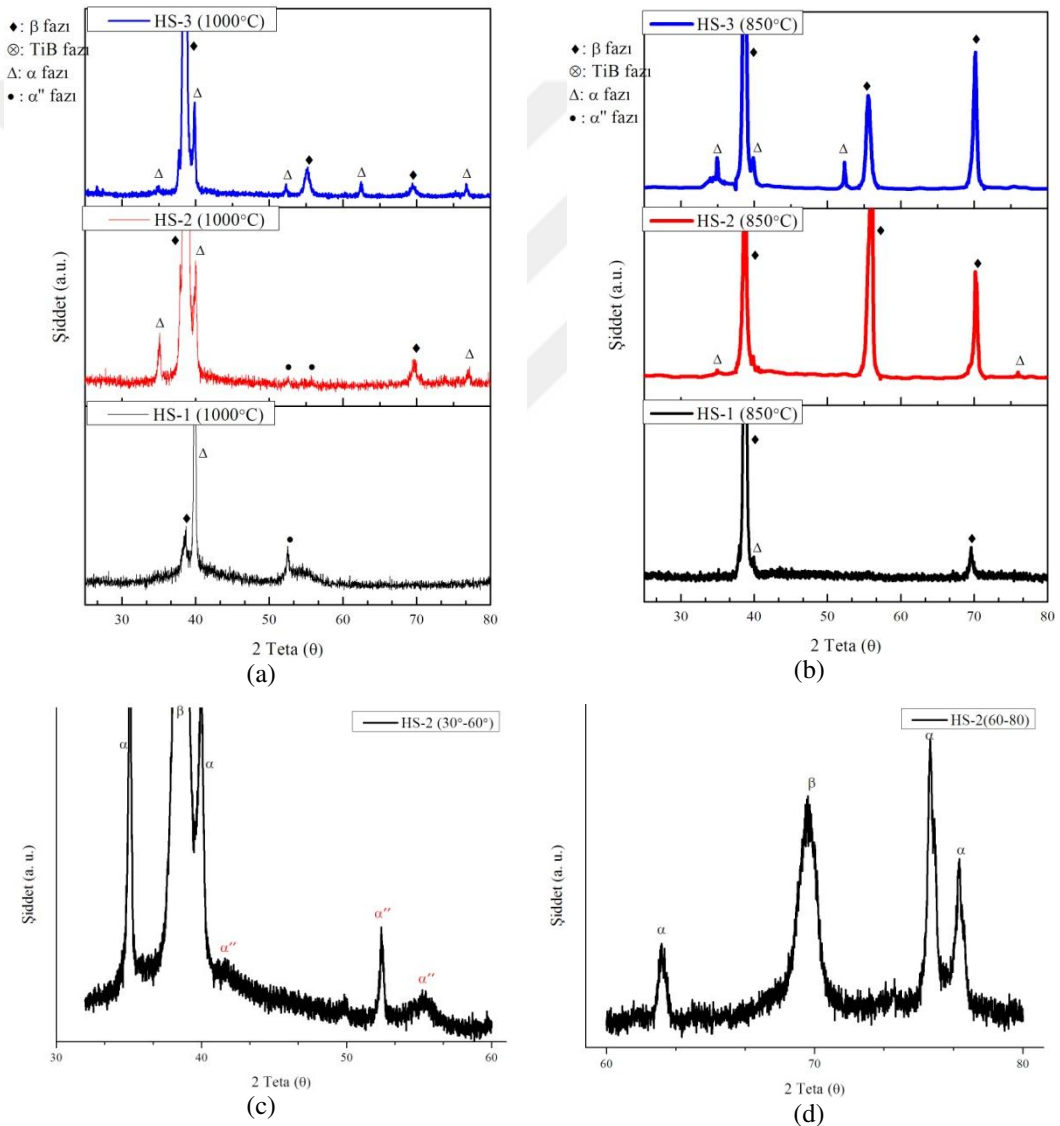
Haddeleme sonrası (H) XRD analiz sonuçlarına bakıldığında pik şiddetlerinde tavlama sonrası yapıya göre bir artış olduğu söylenebilir (Şekil 5.2). Haddeleme sonrası her alaşım numunesi için pik şiddetleri yüksektir. Bu durum kristal yapılarda yönelmenin meydana gelmesi ile açıklanabilir.



Şekil 5.2 Haddeleme (H) sonrası numunelerin faz analizleri

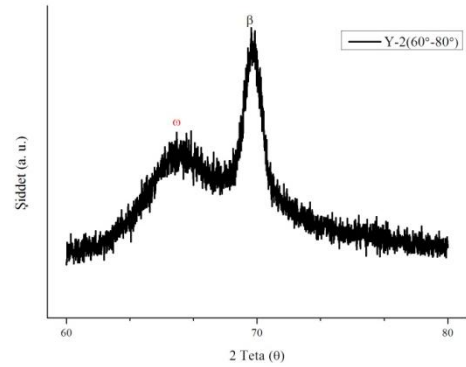
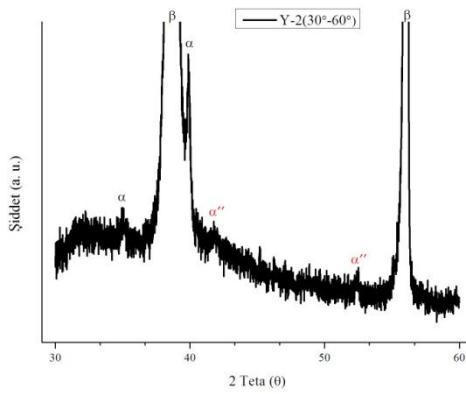
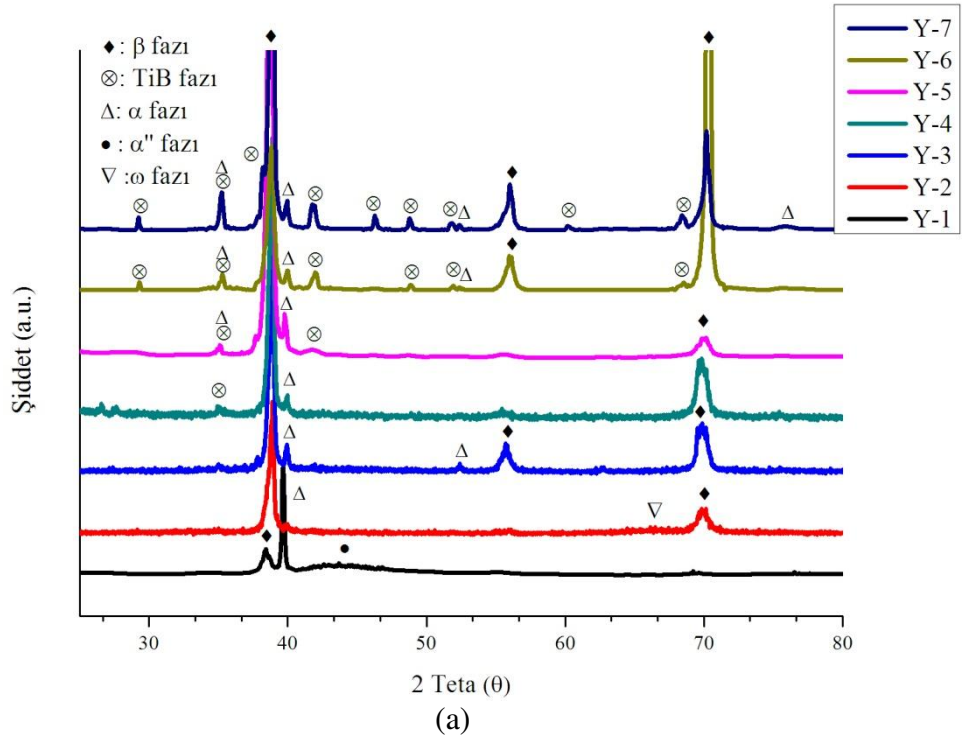
Su verme işlemi 850°C ve 1000°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıklarda fırın içinde 30 dakika bekletilen numuneler hızlıca oda sıcaklığındaki su içine atılmıştır. Şekil 5.3'te B ilavesiz, % 0,05 B ve

% 0,1 B ilaveli numuneler için her iki sıcaklıktan hızlı soğutma sonrasında elde edilen XRD desenleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre, XRD desenlerinde oluşması beklenen α'' fazı, HS-1 ve HS-2 numunelerinde 1000°C'den hızlı soğutma sonucunda gözlenmiştir. XRD analizinde 30°-80° aralığında uzun süreli taraması (0,2°/dk) gerçekleştirilen HS 2 numunesinde, α'' fazı tespit edilmiştir (Şekil 5.3 c ve d). Bu durum mikroyapı incelemelerinde daha detaylı değerlendirilecektir. Daha yüksek oranda B ($B > \% 0,1$) içeren numunelerde de su verme işlemi gerçekleştirilmiştir. Hızlı soğutma sonucunda bu numunelerde α'' fazına rastlanmamıştır.



Şekil 5.3 (a) 1000°C sıcaklıktan ve (b) 850°C sıcaklıktan hızlı soğutma (HS) sonrası numunelerin faz analizi; HS-2 numunesinin uzun tarama sonrasındaki XRD desenleri (c) 30°-60° aralığı ve (d) 60°-80° aralığı

Şekil 5.4 a’da farklı miktarlarda B ilaveli alaşımlardan elde edilen XRD analizi sonuçlarına göre yapıda α , β ve TiB fazları belirlenmiştir. Yaşlandırma sonrası beklenen yarıkararlı α'' ve ω fazlarının belirlenebilmesi amacıyla 0,2°/dk tarama hızında, 30°-80° aralığında Y-2 numunesi detaylı olarak analiz edilmiştir. Analiz sonucunda Şekil 5.4 b ve c’de görüldüğü gibi α'' ve ω fazlarının yaşlandırma sonrası yapıda var olduğu belirlenmiştir.

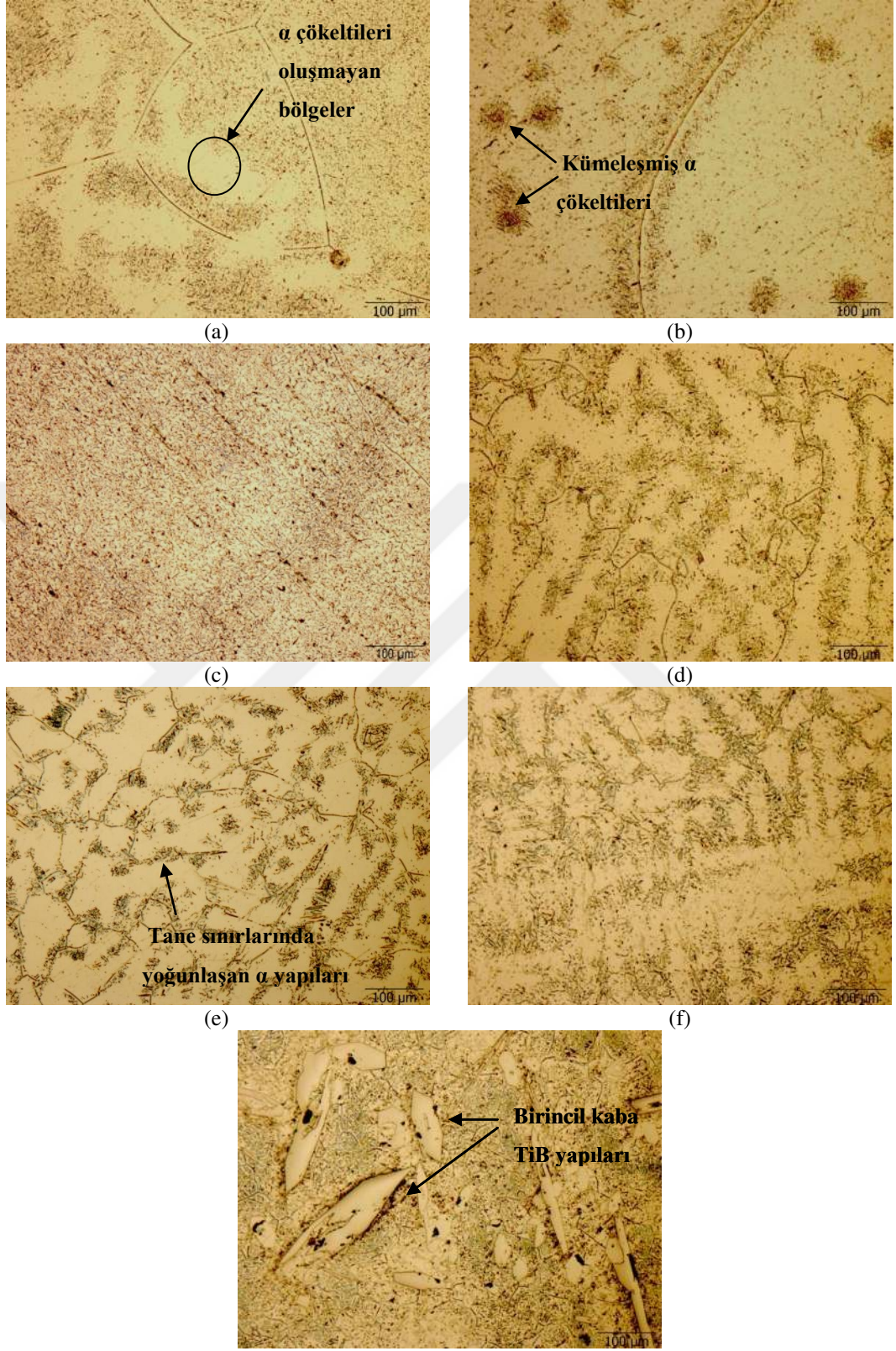


Şekil 5.4 (a)Yaşlandırma (Y) sonrası numunelerin faz analizleri; Y-2 numunesinin uzun tarama sonrasındaki XRD desenleri (b) 30°-60° aralığı ve (c) 60°-80° aralığı

5.1.2 Optik Mikroskop Görüntüleri

Ti-Nb ve Ti-Nb-B sistemlerine ait farklı kompozisyonlarda üretilen ingotlardan alınan numunelerin genel içyapıları optik mikroskop ile incelenmiştir. Bu görüntülerde tüm numunelere uygulanan çeşitli ısı işlemler sonrasında mikro yapılarda meydana gelen değişimler görülmektedir. Homojenleştirme tavlama sonrası tüm kompozisyonların mikroyapı görüntüleri sırasıyla Şekil 5.5'te verilmiştir. Şekilde B miktarlarındaki artışa bağlı olarak mikro yapıda meydana gelen değişimler görülebilir. Şekil 5.5a'daki B içermeyen Ti-40Nb alaşım numunesinde iri β taneleri mevcuttur. Mikro yapıda baskın olan β matrisi boyunca dağılmış ince α tanelerinin bulunduğu söylenebilir. Bu α taneleri β matrisi boyunca belli bölgelerde homojen olmayan bir şekilde dağılmıştır. Bu görüntüde α fazının çevresindeki çökelti oluşmamış bölgeler dikkat çekmektedir. Yapı içinde var olan α tanelerine komşu bölgeler β fazı bakımından oldukça kararlı bölgelerdir ve bu bölgelerde α fazının çökmesi zordur (Huang ve Chen, 2015a). B ilavesiyle beraber bu bölgeler kaybolmaktadır. Şekil 5.5b'de % 0,05 B ilaveli alaşım numunesi görülmektedir. Tane sınırları boyunca yoğunlaşan α taneleri aynı zamanda β matrisi içinde kümeleşmiş şekilde bulunmaktadır. Genel yapıda, α fazlarının tane sınırlarında dağıldığı tespit edilmiştir. Literatürde de α fazının bu çekirdeklenme karakteristiğinden bahsedilmiştir. Tane sınırlarında yer alan kusurlar α fazı için pek çok çekirdeklenme alanı sağlamaktadır. Bunun tam aksine, tane içinde kafes hatalarının az olması buralarda α fazını çökeltmek için gerekli itici gücün yetersiz olmasına, dolayısıyla α fazının az sayıda oluşumuna neden olmaktadır (Huang ve Chen, 2015a). Şekil 5.5c'de B miktarı arttıkça α fazı dağılımının yapı içinde homojen olduğu görülmektedir.

Küçük tane boyutu malzemenin mukavemet, hasar toleransı, süneklik gibi mekanik özelliklerini geliştirir ve mekanik işleme kabiliyetini artırır. β fazında hızlı tane irileşmesi ve kesit kalınlığına bağlı olarak meydana gelen tane büyümesi sebebiyle geleneksel döküm yöntemleri ile üretilen Ti alaşımlarında tane boyutu oldukça büyüktür. Termomekanik işlemler döküm yapısını ve tekstürünü dağıtmak (bozmak) ve tüm özelliklerini bir arada dengede sağlayabilmek için gereklidir.



Şekil 5.5 Homojenleştirme tavlaması sonrası (a) B ilavesiz (b) % 0,05 B, (c) % 0,1 B, (d) % 0,2 B, (e) % 0,5 B, (f) % 1 B, (g) % 2 B ilaveli alaşımların optik görüntüleri (x10)

Ancak bu işlemler maliyet ve zaman gerektirir. Bu sebeple birçok ergimiş metal alaşımının üretimi sırasında heterojen çekirdeklenme hızını arttırmak ve dolayısıyla tane inceltme etkisini geliştirmek için aşılaiıcı ilavesi ticari uygulamalarda yaygın olarak görölmektedir (Tamirisakandala ve diğeri., 2005b).

Literatürde de belirtildiğı gibi titanyum alaşımlarında B katkısı tane boyutunu küçöltmektedir (Huang ve Chen, 2015b). Bu çalışmada alaşımlara B katkısı ile tane sınırlarının keskinliğini kaybettiğı ve daha küçük tanelerin oluştuğı gözlemlenmiştir. B ilavesiz alaşıma göre, % 0,2 B ilaveli numunede B'un tane inceltme etkisi görölmektedir (Şekil 5.5d). B miktarının % 0,5 üzerine çıkması ile tane küçöltme etkisi artmaktadır (Şekil 5.5e).

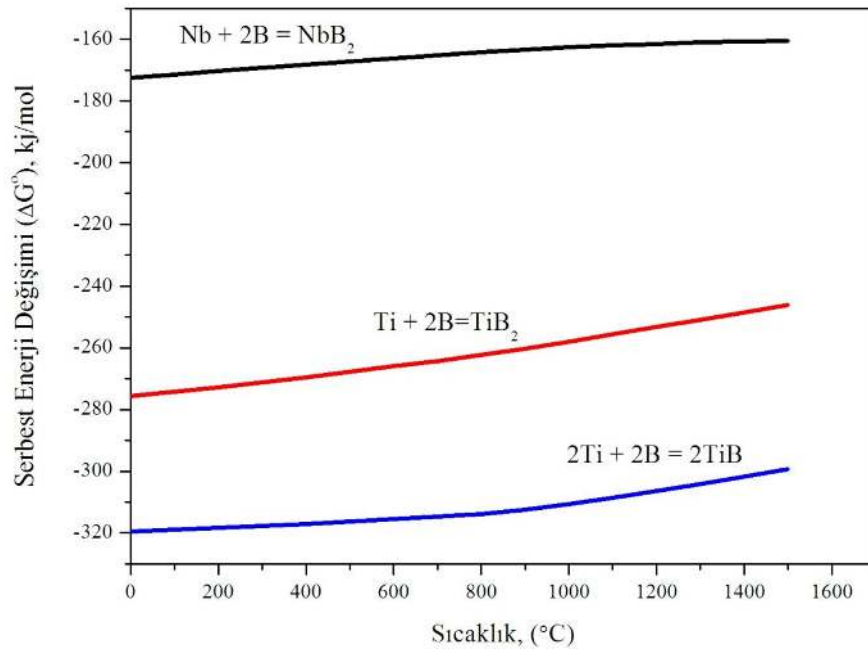
Titanyum alaşımlarına B ilavesi sonucu tane küçöltme etkisi yapısal aşırı soğuma ile açıklanabilir. Yapı içinde β fazı çekirdeklenirken B elementi sıvı faza itilir. Bu durum katı-sıvı ara yüzeyi önündeki sıvı fazın çözönen madde bakımından zenginleşmesine yol açar. Bunun sonucu olarak yapısal aşırı soğuma meydana gelir. Yapısal aşırı soğuma katı sıvı ara yüzeyinde kararsızlığa ve daha çok çekirdek oluşumuna yol açar. Çekirdekler oluşmaya başlayınca B bakımından zengin ara tabaka tane büyümesine engel olarak çevrede daha fazla tane oluşumuna izin verir. (Chandravanshi, Sarkar, Kamat ve Nandy, 2011).

Bilindiğı gibi, B elementinin Ti alaşımlarındaki çözönlölüğü ihmal edilebilir düzeydedir ve literatürde 700-1300°C sıcaklık aralığında çözönlölük değeri % ağı. 0,05'den daha azdır (Majumdar, Singh ve Chakraborty, 2010). Alaşımdaki B miktarının çözönlölük sınırını aştığı durumlarda B elementinin alaşım içindeki diğeri elementler (Ti ve Nb) ile borür fazlarını oluşturması beklenmektedir. Bu çalışmada B miktarındaki artışa bağılı olarak % 0,5, % 1 ve % 2 B içerikli alaşımların mikroyapılarında TiB fazına rastlanmaktadır. Yüksek büyütmelerde bu yapılar daha net olarak gözlenmektedir. Bunun için SEM'de ayrıntılı incelemeler yapılmıştır.

Şekil 3.7'de verilen Ti-B faz diyagramına bakıldığında Ti elementinin B ile reaksiyona girerek termodinamik olarak kararlı TiB, TiB₂, Ti₃B₄ fazlarını

oluşturduğu söylenebilir. Niyobyum elementinin de aynı şekilde B ile kararlı borür yapılarını (NbB , NbB_2 , Nb_2B_3 , Nb_3B_2 , Nb_5B_6 , Nb_3B_4) oluşturduğu literatürden bilinmektedir (Borisovi ve diğer., 2007). “HSC Chemistry 6” programı kullanılarak bazı Ti ve Nb borürlerin oluşum serbest enerjileri karşılaştırılmalı olarak çizilmiştir. Şekil 5.6 da verilen ΔG -T diyagramına bakıldığında TiB fazının oluşum serbest enerji eğrisinin diyagramın en altında olduğu görülmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda TiB fazının grafikte belirtilen diğer borür fazlarına göre daha kararlı olduğu söylenebilir. XRD analiz sonuçlarında da sadece TiB fazına rastlanması bu durumu desteklemektedir.

TiB çökeltileri α fazı için çekirdeklenme bölgeleri oluşturur (Majumdar ve diğer., 2010) TiB partikülleri katılaşmanın en son aşamasında B ve Ti elementlerinin tane sınırlarında ötektik reaksiyonu ile oluşur (Huang ve Chen, 2015b). En yüksek katkı (% 2 B) numunede kaba birincil borür çökeltileri ve matrise dağılmış ince ötektik borür çökeltileri görülmektedir. Bu yapılar Taramalı Elektron Mikroskopunda incelemeler sonrasında ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

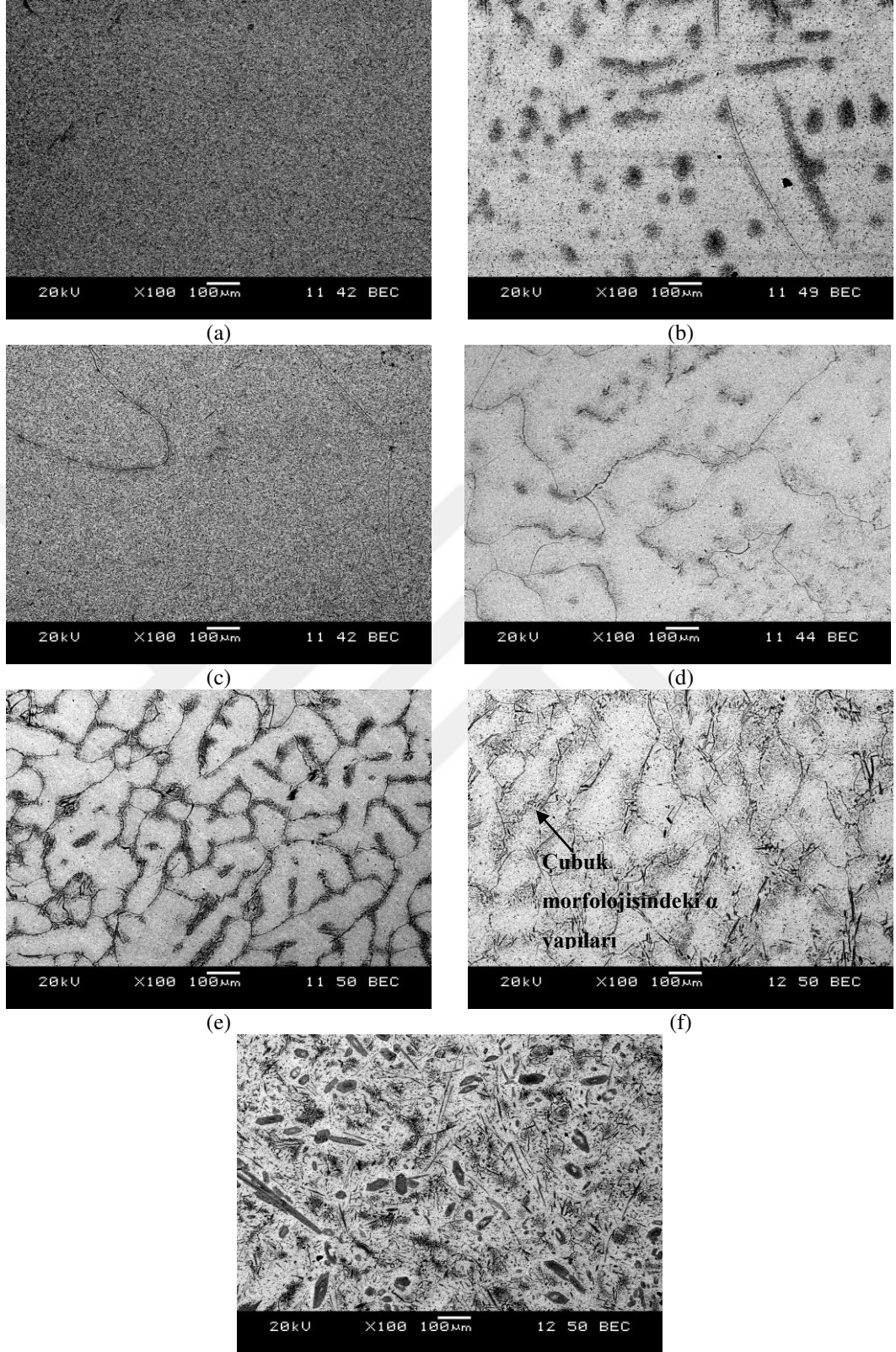


Şekil 5.6 Titanyum ve niyobyum borürlerin ΔG° -T diyagramı

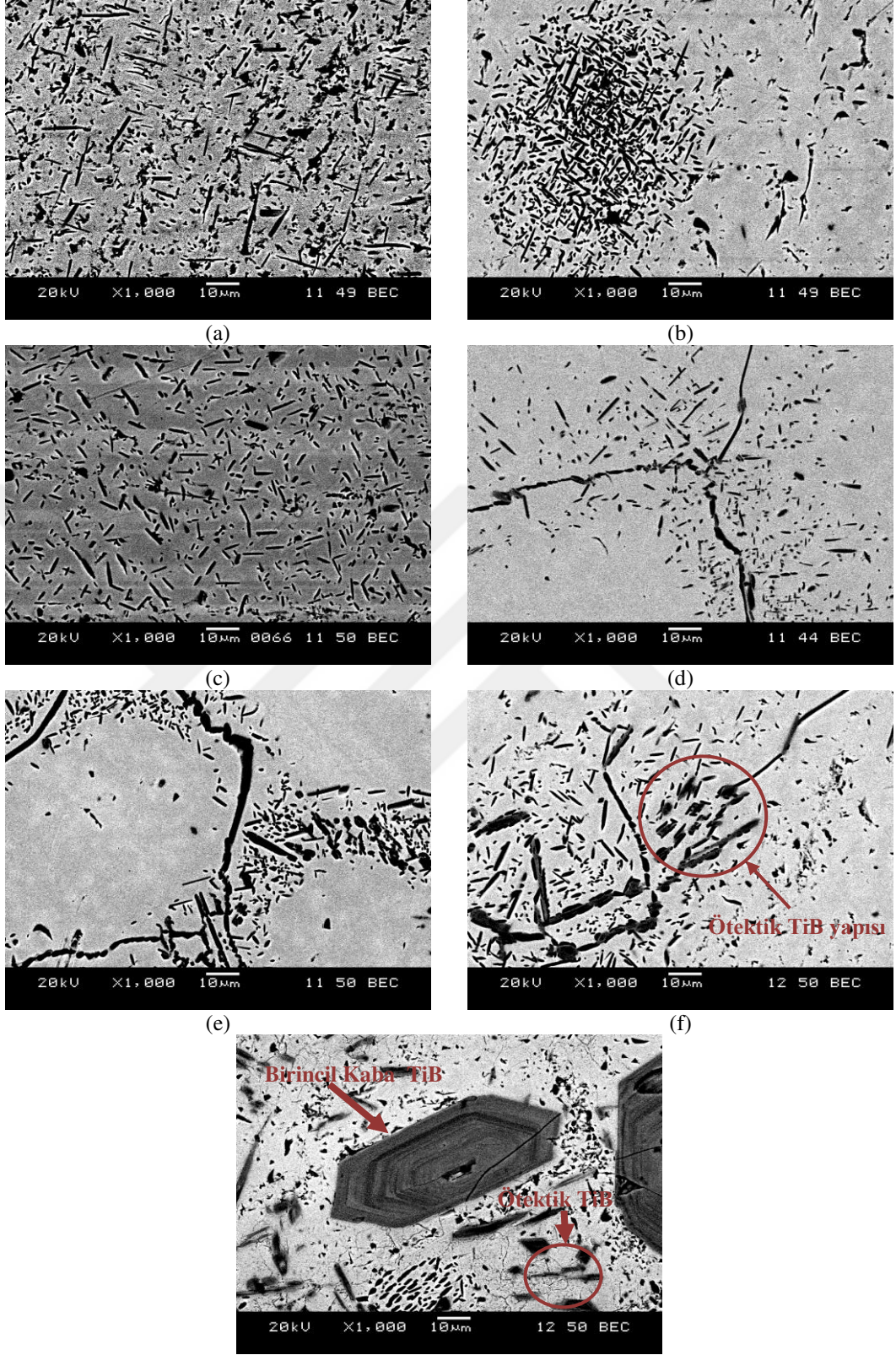
5.1.3 SEM Görüntüleri ve EDS Sonuçları

Şekil 5.5'te optik mikroskop görüntüleri verilen alaşım numunelerinin mikroyapıları SEM ile daha detaylı olarak incelenmiştir. Şekil 5.7'de alaşım numunelerinin tavlama sonrası 100x büyütmede SEM genel görüntüleri verilmektedir. Optik mikroskop görüntülerinde olduğu gibi burada da tane küçültme etkisi görülmektedir (Şekil 5.7 d, e, f). Şekil 5.5'te optik görüntüsünden farklı olarak tane sınırlarındaki α kümeleşmeleri daha net olarak gözlenmektedir. Bu kümeleşmeler B ilavesindeki artış ile Şekil 5.7 f'de görüldüğü gibi çubuk morfolojide karşımıza çıkmaktadır. Şekil 5.8'de alaşım numunelerinin SEM'de incelenen tavlama sonrası mikroyapıları detaylı olarak sunulmuştur. SEM'de yüksek büyütmelerde fazların morfolojileri hakkında yorum yapmak mümkündür. Şekil 5.8 a'da α fazının kısa çubuk yapılar ve daha yuvarlak şekillerde mikroyapı içinde dağıldığı görülmektedir. % 0,05 B ilavesi ile bu yapıların kümeleştiği (Şekil 5.8 b), % 0,1 B ilavesi (Şekil 5.8 c) ile de tekrar homojen şekilde yapı içine dağıldığı daha önceden belirtilmiştir. Ancak bu % 0,1 B ilaveli yapı B ilavesiz yapıdan farklı olarak sadece kısa çubuk morfolojideki α fazının dağılımını içermektedir.

Ötektik altı Ti-B alaşımlarında liküdüs ve ötektik sıcaklıklar arasında soğuma ile β taneleri çekirdeklenir ve büyür. Ötektik sıcaklık altında, β taneleri arasında kalan sıvı reaksiyon sonucu $\beta\text{Ti} + \text{TiB}$ ötektik yapısı şeklinde katılaşır. β geçiş sıcaklığı altına soğutma ticari titanyum alaşımlarında olduğu gibi β dan α fazına allotropik dönüşümü hızlandırır ve oda sıcaklığında önceden oluşmuş β_{Ti} tane sınırları değişmeden kalır. Ötektik altı kompozisyonlarda birincil β_{Ti} -dan sonra TiB meydana geldiğinden TiB partikülleri β_{Ti} oluşumu için çekirdeklenme alanları oluşturmaz ve aşılama ile tane küçülmesi beklenmez. Bundan yola çıkarak tane küçültme etkisi farklı bir mekanizma ile açıklanmaktadır (Tamirisakandala ve diğer., 2005b). Yukarıda da bahsedildiği gibi, düşük miktardaki B ilaveleri ek bir itici güç oluşturarak ve/veya sıvı/katı arayüzey karakteristiğine etki edip büyüme hızını azaltarak çekirdeklenme hızını arttırmaktadır (Huang ve Chen, 2015 b).



(g)
Şekil 5.7 Homojenleştirme tavlaması sonrası (a) B ilavesiz (b) % 0,05 B, (c) % 0,1B, (d) % 0,2 B, (e) % 0,5 B, (f) % 1 B, (g) % 2 B ilaveli alaşımların SEM/BE görüntüleri (x100)

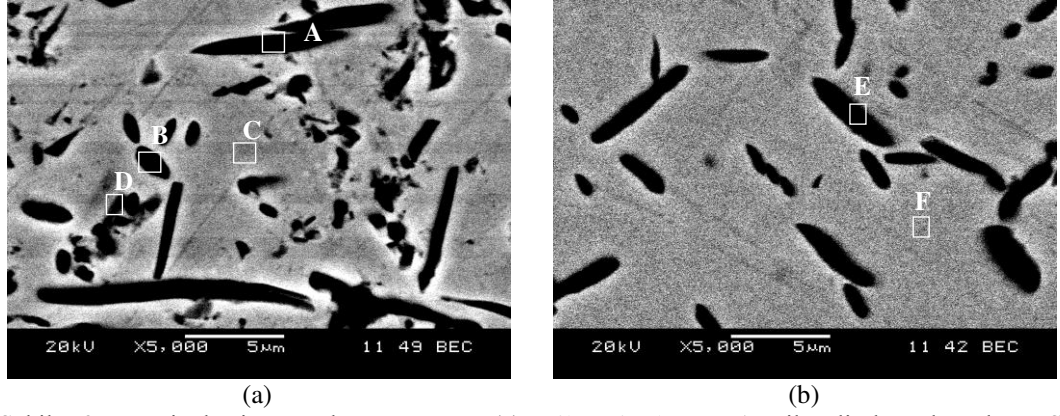


(g)
Şekil 5.8 Homojenleştirme tavlama sonrası (a) B ilavesiz (b) % 0,05 B, (c) % 0,1 B, (d) % 0,2 B, (e) % 0,5 B, (f) % 1 B, (g) % 2 B ilaveli alaşımların SEM/BE görüntüleri (x1000)

Literatürde TiB fazının ince iğnemsisi (200 nm çap, 15 µm uzunluk), kaba iğnemsisi (3 µm çap ve 50 µm uzunluk) ve plakalı (1 µm kalınlık, 3 µm en ve 15 µm boy) olmak üzere üç farklı morfolojide olduğu söylenmektedir. TiB yapıları aynı kompozisyonda fakat farklı iki fazda; kararlı B₂₇ ve yarı kararlı B_f kristal yapısında bulunabilir (Kooi, Pei ve De Hosson, 2003). Şekil 5.8 d numunesinde B ilavesine bağlı olarak iğnemsisi morfolojisiye sahip ötektik TiB yapıları tane sınırlarında ortaya çıkmaya başlamıştır. Şekil 5' e ve f'de süreksiz tane sınırları çevresindeki α fazı ve tane sınırlarında ötektik TiB yapıları görülmektedir. Bu tane sınırlarındaki TiB yapılarının B ilavesine bağlı olarak içyapıdaki dağılımı ve boyutunun arttığı söylenebilir. Şekil 5.8 g'de ötektik TiB yapılarının yanı sıra altıgen şekilli birincil TiB olarak isimlendirilen yapılar bulunmaktadır. α taneleri içinde oluşmaya başlayan plaka şeklindeki TiB yapıları B miktarındaki artışla yerini birincil (kaba) borür çökeltilerine bırakır.

Şekil 5.9'da B ilavesiz ve % 0,1 B ilaveli numunelerin tavlama sonrası SEM/BE mikroyapı görüntüleri ve aynı görüntüler üzerinden EDS cihazı ile elementel analiz edilen bölgeler görülmektedir. Elementel analiz sonuçları Tablo 5.1 de verilmiştir. Her iki numunenin analiz sonuçlarına bakıldığında koyu renkli bölgelerin ağırlıkça yaklaşık % 75 Ti, % 25 Nb elementlerini içerdiği söylenebilir.

Bilindiği gibi, SEM/BE görüntüsünde koyu renkli bölgeler atom ağırlığı küçük elementler bakımından zengindir. Niyobyum elementine göre daha düşük atom ağırlığına sahip olan Ti elementinin koyu bölgelerde fazla olmasından dolayı koyu bölgelerin Ti bakımından zengin olduğu genellemesi yapılabilir. Ti-Nb faz diyagramından da bilindiği gibi Ti bakımından zengin olan faz α fazıdır. Açık renkli bölgeler alaşımın matris yapısı olan β fazını ifade eder. Şekil 5.9 b'de içyapısı gösterilen düşük B ilaveli alaşıma bakıldığında içerdiği B miktarı ilave edilen B oranından fazla görülmektedir. Bu durum, B elementi gibi düşük atom numaralı elementlerin yarıkantitatif bir analiz yöntemi olan EDS ile zor analiz edilmesinden kaynaklanmaktadır. Benzer yapılar 3, 4, 5, 6 kodlu numunelerde de görüldüğü için bu alaşımlar ile ilgili EDS analiz sonucu bilgisi verilmemiştir.

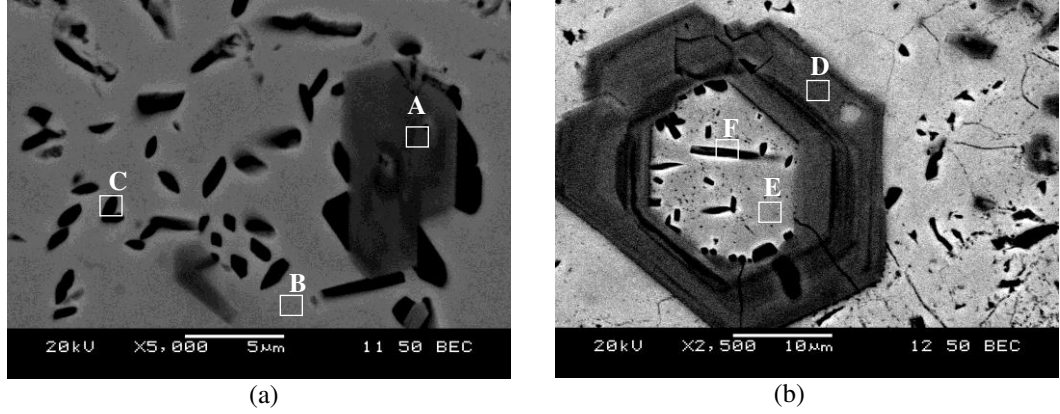


Şekil 5.9 Homojenleştirme tavlama sonrası (a) B ilavesiz (b) % 0,1 B ilaveli alaşımlarında EDS cihazı ile analiz edilen bölgeler

Şekil 5.10'da β matrisi, TiB ve α yapılarının yüksek büyütmelelerdeki mikroyapıları ve EDS analizi alınan bölgeler gösterilmiştir. Şekil 5.10 a'da görüldüğü gibi TiB yapıları α fazlarının bulunduğu bölgelerde oluşmaktadır. B miktarı arttıkça TiB yapıları Şekil 5.10 b'de görüldüğü gibi β matrisi içine doğru büyüyerek geniş altıgen yapıları oluşturmaktadır. Tablo 5.2'de EDS analiz sonuçları verilmiştir. TiB yapısı üzerinde olduğu düşünülen A ve D bölgelerinin EDS analiz sonucuna bakıldığında B miktarı (% ağırlık) beklenildiği gibi yüksek çıkmıştır. Ancak bu bölgede aynı zamanda Nb oranı da yüksektir. Bu durumun; EDS analizi sırasında yüzeyden 1 μ m derinliğe kadar veri alınmasından kaynaklandığı söylenebilir. TiB yapısı altındaki Ti-Nb katı eriyiğinden de veri alındığı için Nb miktarının yüksek çıktığı düşünülmektedir.

Tablo 5.1 Şekil 5.9'da belirtilen bölgelerden alınan analiz sonuçları

% Kompozisyon	Analiz Edilen Bölge					
	A	B	C	D	E	F
Ti	74	74	53,2	46,5	72,5	51
Nb	26	26	46,8	53,5	25,3	47,9
B	-	-	-	-	2,1	1,1

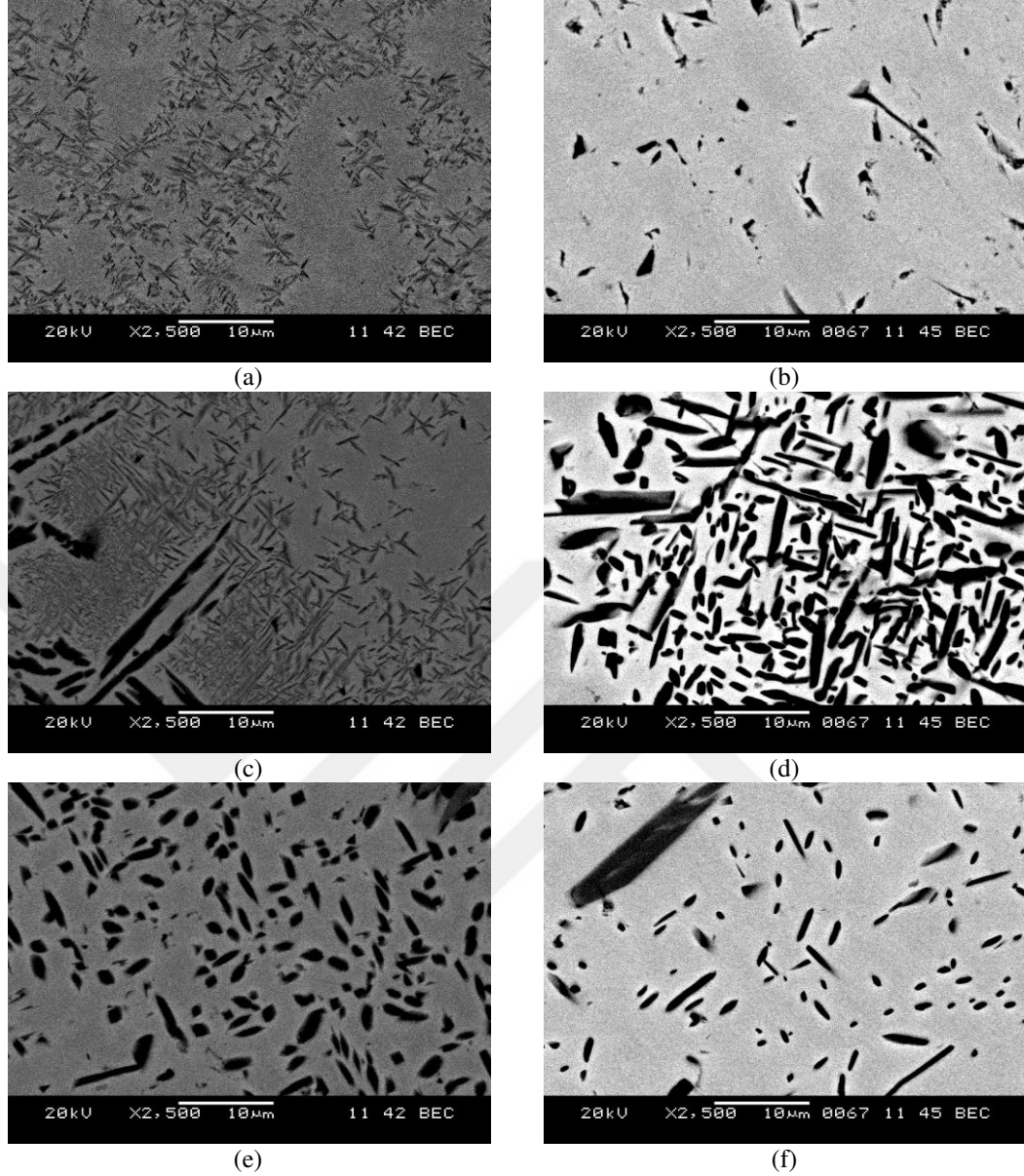


Şekil 5.10 Homojenleştirme tavlaması sonrası (a) % 1 B ve (b) % 2 B ilaveli alaşımlarda EDS cihazı ile analiz edilen bölgeler

Tablo 5.2 Şekil 5.10’da belirtilen bölgelerden alınan analiz sonuçları

% Kompozisyon	Analiz Edilen Bölge					
	A	B	C	D	E	F
Ti	41,2	49,2	65,4	32,7	53,3	54,5
Nb	55,8	48,4	34,6	64,8	42,2	45,3
B	2,9	2,4	0	2,5	1,5	0,2

Şekil 5.11’de B katkılı ve B katkısız numunelerin hızlı soğutma sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.11 a’da 1000°C sıcaklıktan su verilmiş numunenin mikroyapı görüntüsü görülmektedir. Hızlı soğutma sonrası mikroyapıda çok ince α'' tanelerinin β matris içine homojen olarak dağıldığı görülmüştür. Şekil.5.11 b’de ise 850°C sıcaklıktan hızlı soğutma sonrası mikroyapı görüntüsü verilmektedir. Ancak bu mikroyapıda sadece β taneleri ve kaba tane içi (intragranüler) α taneleri yer almaktadır. 1000°C sıcaklıktan su verilmiş % 0,05 B içeren numunenin mikroyapısında çok ince α'' çökeltilerini gözlenmiştir (Şekil 5.11 c). Aynı numunenin 850°C sıcaklıktan hızlı soğutma sonrası mikroyapısında bu ince α'' çökeltilerine rastlanmamıştır. Titanyum-Niyobyum denge dışı faz diyagramına göre 1000°C’de 30dk sonrası su vermede beklenen yapının martenzitik α'' yapısı olduğu söylenebilir. Bu durum XRD desenleriyle de desteklenmiştir ve iki farklı sıcaklıktan hızlı soğutma sonrasında XRD piklerinde kayma görülmüştür (Şekil 5.3). Ancak 850°C’de 30 dk sonrası su vermede yeterince yüksek sıcaklıktan hızlı soğutma yapılmadığı için aynı sonuç elde edilmemiştir. % 0,1 B ilaveli numune de aynı şekilde hızlı soğutma işlemlerine maruz kalmıştır. Ancak iki farklı sıcaklıktan hızlı soğutma sonrasında benzer mikroyapılar elde edilmiştir.



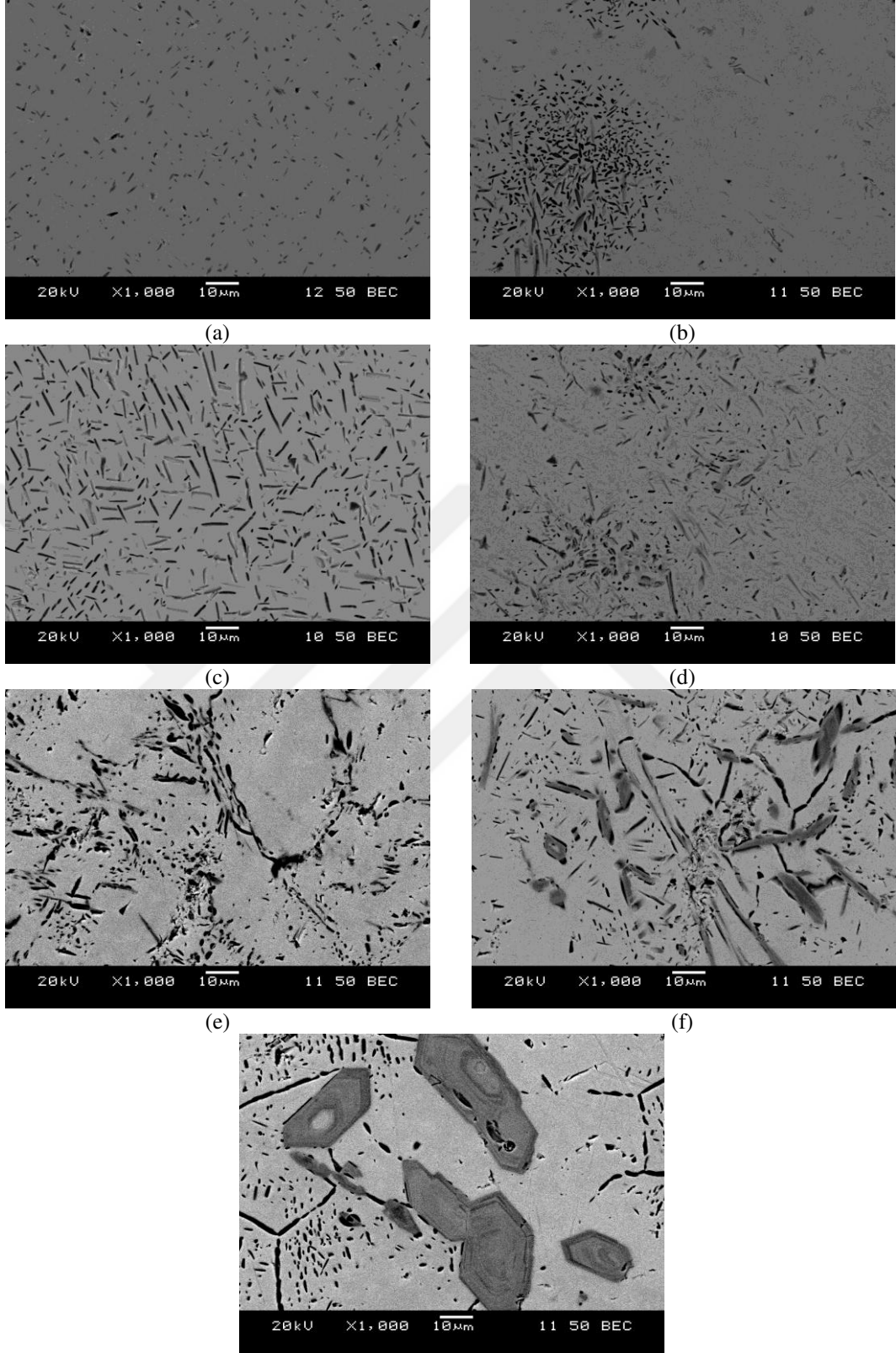
Şekil 5.11 HS 1000°C/30dk ve 850°C/30dk SEM görüntüleri.: Hızlı soğutma sonrası (a) B ilavesiz (1000°C/30dk) (b) B ilavesiz (850 °C /30 dk) (c) % 0,05 B, (1000 °C /30dk) , (d) % 0,05 B, (850 °C /30dk) (e) % 0,1 B, (1000 °C /30dk) (f) % 0,1 B (850 °C /30dk) ilaveli alaşımların SEM/BE görüntüleri (x2500)

Arayer atomu olarak bilinen O, C ve B elementlerinin α - β geçiş sıcaklığına etkileri üzerine literatürde çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalara göre, ilave edilen arayer atomlarının Ti alaşımlarının α - β geçiş sıcaklığına arttırıcı yönde etki ettiği sonucuna varılmıştır. Ancak daha düşük çözünürlük limitine ($< \% 0,02$) sahip olması nedeniyle B elementinin alaşıma ilave edilmesi ile α - β geçiş sıcaklığında önemli ölçüde artış gözlenmemektedir önemli ölçüde artış gözlenmemektedir

(Tamirisakandala ve diğer., 2005c). Bu çalışmada da benzer şekilde B ilavesi ile α - β geçiş sıcaklığının arttığı düşünülmektedir. B'un α - β geçiş sıcaklığını etkilediği mikroyapılardan yola çıkarak söylenebilir. Ancak α - β geçiş sıcaklığındaki değişim miktarını DTA veya Dilatometre ile belirlenmemiştir. B miktarındaki artış ile mikroyapıda oluşan TiB çökeltilerinin α - β geçiş sıcaklığına etkisinin olmadığı literatürde belirtilen bir başka konudur (Tamirisakandala ve diğer., 2005c).

Literatüre göre, β geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklardan hızlı soğutma sonrasında mikroyapıda martenzitik yapı oluşumu gözlenir. Dolayısıyla yaşlandırma sonrası yapıda α'' fazlarının oluşması beklenmektedir. Su verilmiş numunenin yaşlandırma işlemi sırasında martenzitik α'' fazı difüzyon kontrollü olarak α + β fazlarına ayrışır (Majumda ve diğer., 2010; Huang ve Chen, 2015a). Genellikle α fazlarının boyutları, hacim oranı ve morfolojisi yaşlandırma sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişmektedir. Eğer yaşlandırma süre ve sıcaklığı arttırılırsa α fazları büyür ve kaba yapılar oluşur. Ancak TiB'un morfoloji ve dağılımı çözeltiye alma ve yaşlandırma işleminden etkilenmemektedir. Likidüs sıcaklığı altında termodinamik olarak kararlı olan TiB fazı alaşımın ana matrisi ile tepkimeye girmemektedir (Huang ve Chen, 2015a).

Bu çalışmada literatür bilgilerinden yola çıkılarak seçilen sabit yaşlandırma süre ve sıcaklığında (400°C-1s) alaşıma ilave edilen B miktarının α tanelerinin oluşumuna etkisi incelenmiştir. Şekil 5.12'de yaşlandırma sonrası SEM görüntüleri verilmektedir. Homojenleştirme tavlama sonrası β tanelerinin sınırlarında ve çevresinde çubuklar ve kümeleşmiş yapılar şeklinde yoğunlaşan α taneleri, yaşlandırma işlemi sonrasında daha ince ve küçük şekilde β matris içinde homojen olarak dağılmıştır (Şekil 5.12 a). Tane sınırlarında yoğunlaşan α yapılarının difüzyon ile tane içine doğru yayıldığı düşünülmektedir. % 0,05 B ilaveli alaşımda tavlama sonrası daha sık ve yoğun olan α tanelerinin yaşlandırma sonrası seyrekleştiği görülmüştür. % 0, 0,05 B ve 0,1 B içeren numunelerin mikroyapıları karşılaştırıldığında; tavlama sonrasında da olduğu gibi B miktarındaki artışa bağlı olarak α fazı yoğunluğu artmıştır. % 0,05 B içeren numunenin belli bölgelerinden alınan mikroyapı görüntülerinde çökelen α fazlarının bazıları iğnemsî morfolojide



Şekil 5.12 Yaşlandırma sonrası (a) B ilavesiz (b) % ağı. 0,05 B, (c) % ağı. 0,1 B, (d) % ağı. 0,2 B, (e) % ağı. 0,5 B, (f) % ağı. 1 B, (g) % ağı. 2 B ilaveli alaşımların SEM/BE görüntüleri (x1000)

görülmektedir. B ilavesi % 0,1 değerine arttırıldığında bu α yapıları kısa çubuklar olarak bulunur.

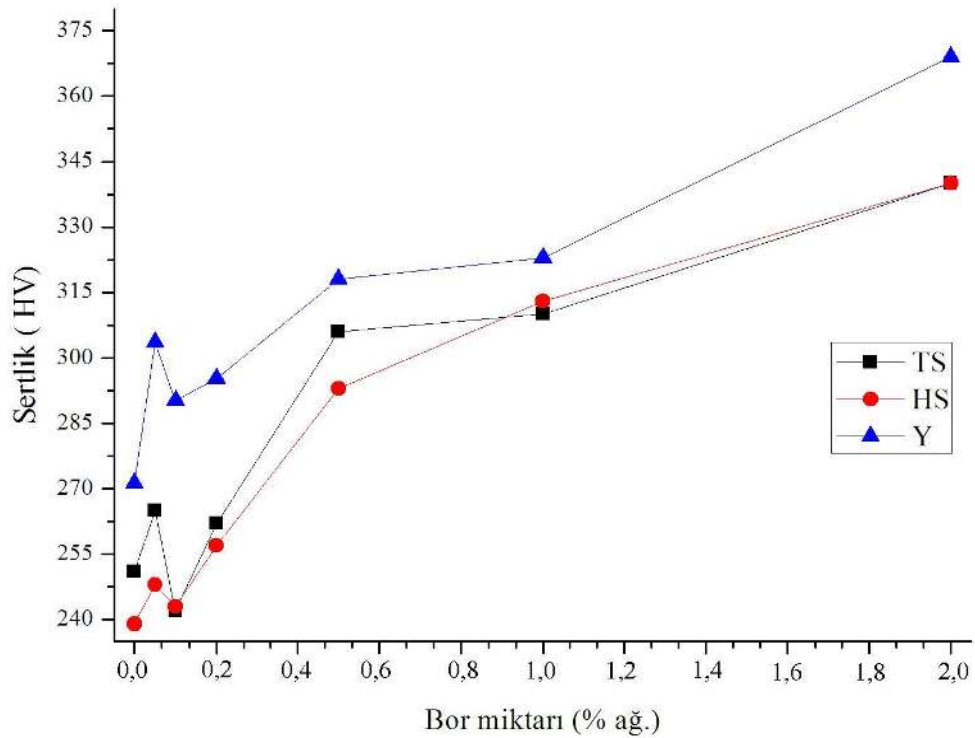
5.2 Üretilen Alaşımlarının Mekanik Test Sonuçları

5.2.1 Sertlik Sonuçları

Optik mikroskopta mikroyapı incelemesi için kalıba alınan numunelerin çeşitli yerlerinden Mikro Vickers sertlik cihazında alınan 5 adet sertlik ölçümünün ortalamaları Şekil 5. 13'te gösterilmektedir. Bu grafikte homojenleştirme tavlaması, 850°C'den hızlı soğutma ve yaşlandırma sonrası sertlik ölçümleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Grafiğe bakıldığında tüm işlemler sonrasında % 0,05 B ilaveli alaşımın sertliğinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Bu durum küçük atom çapındaki B elementinin yapı içine difüzyonu sonucu katı eriyik oluşturması ve sertliği arttırması ile açıklanabilir (Tamirisakandala ve diğer., 2005c). Sertlik değerindeki bu hızlı artışa α tanelerinin % 0,05 B ilaveli alaşımda Şekil 5.5 ve 5.8 de görüldüğü gibi homojen olarak yapı içinde dağılmaması ve belli bölgelerde kümeler oluşturmalarının da etki ettiği düşünülmektedir. Literatürde de α fazının β tane sınırlarında kümeler şeklinde oluşmasının sertliği arttırdığı yönünde sonuçlara rastlanmıştır (Afonso, Aleixo, Ramirez ve Caram, 2007).

B içeriği % 0,1 olan alaşımın sertlik sonuçlarına bakıldığında % 0,05 B'lu alaşıma göre daha düşük sertlik değerleri gösterse de; B ilavesiz alaşıma göre sertliği artmıştır. Genel olarak sertlik sonuçlarına bakıldığında % 0,2 B ilavesinden sonra B miktarı artıkça sertlik artmıştır. En yüksek sertlik değeri % 2 B içerikli alaşımda ölçülmüştür. Ölçülen bu değerler 350- 370 HV arasında değişmektedir. Bu değerlerin yüksek olmasının sebebi mikroyapıda sıkça görülen birincil kaba TiB tanelerinin bulunmasıdır. Şekil 5.13'teki grafikte % 0,2 altında B içeren numunelerin sertlik ölçümlerindeki tutarsızlık B'un düşük katı çözünürlüğü ile ilişkilendirilebilir. Bazı literatür çalışmalarında B elementinin Ti içindeki çözünürlük sınırının <0,02 olduğu belirtilse de bazı çalışmalarda bu değer 0,05 olarak belirtilmiştir (Tamirisakandala, ve diğer., 2005c; Bilous ve diğer., 2005). Tavlama ve su verme sonrası sertlik

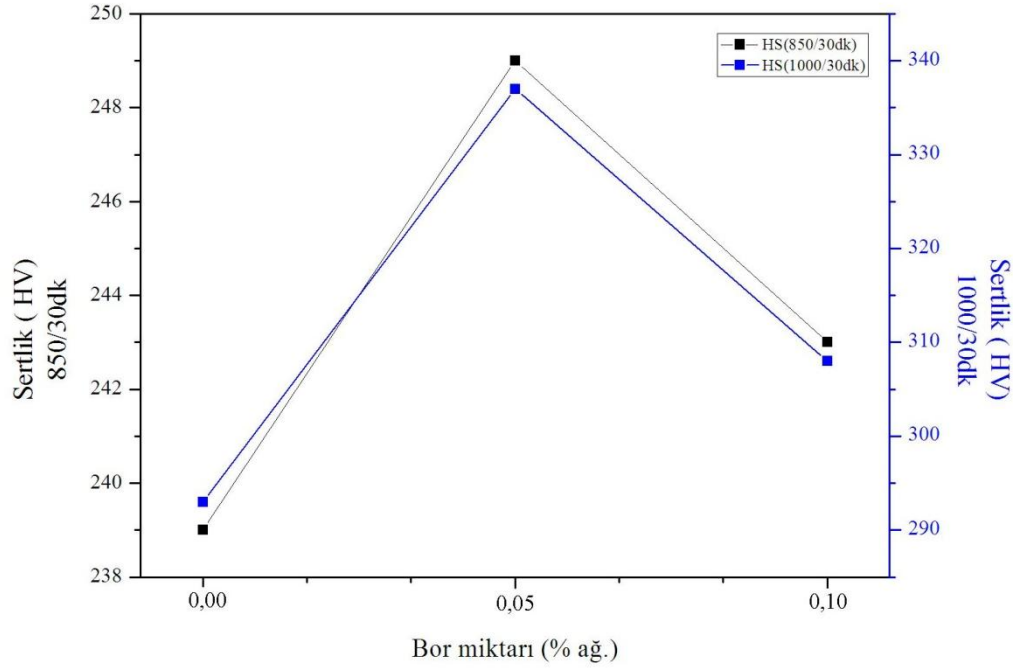
değerleri arasında yüksek farklılık olmasa da yaşlandırma sonrası sertlik değerlerinde artış gözlenmektedir. Yaşlandırma sonrasındaki bu sertlik artışı, mikro yapıdaki ince ve küçük α faz çökeltilerinin oluşumuna dayandırılmaktadır (Şekil 5.12). Sertliği arttıran bir diğer etken de XRD analiz sonucunda (Şekil 5.4) belirlenen α'' ve ω fazlarıdır. Literatür çalışmalarında bu fazların kararlı α ve β fazlarından daha sert olduğu belirtilmiştir.



Şekil 5.13 Sertlik ölçümleri ortalaması

Numunelere farklı sıcaklıklardan (850°C ve 1000°C) uygulanan su verme sonrasında mikroyapıdaki değişimlere bağlı olarak sertlik sonuçlarında da değişiklikler beklenmektedir. Şekil 5.14’de numunelerin su verme sonrası sertlik değerleri verilmiştir. Hızlı soğutma ile elde edilen yapıların sertlik değerlerinde B ilave edilmesiyle artış görülmektedir. Diğer yapılarda olduğu gibi % 0,05 B miktarlarındaki ani sertlik artışı bu durum için de gözlenmiştir (Şekil 5.13). Burada dikkat çeken önemli bir ayrıntı da iki farklı sıcaklıktan hızlı soğutma sonrası ölçülen sertlik farkıdır. 1000°C’de 30 dk sonrasında su verilen numunelerin sertlikleri daha yüksek değerlerde ölçülürken, 850°C’de 30 dk sonrasında su verilen numunelerin

sertlik değerlerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Literatür çalışmalarında α'' fazının yüksek sertliğe sahip olduğu ve oluşan fazların sertlik sıralamasının $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$ (saf Ti) şeklinde olduğu daha önceden belirtilmiştir. Bu bilgilere dayanarak 1000°C sıcaklıktan hızlı soğutma sonrasında mikroyapıda oluşan α'' çökelti fazlarının sertliği önemli ölçüde arttırdığı sonucuna varılmıştır.



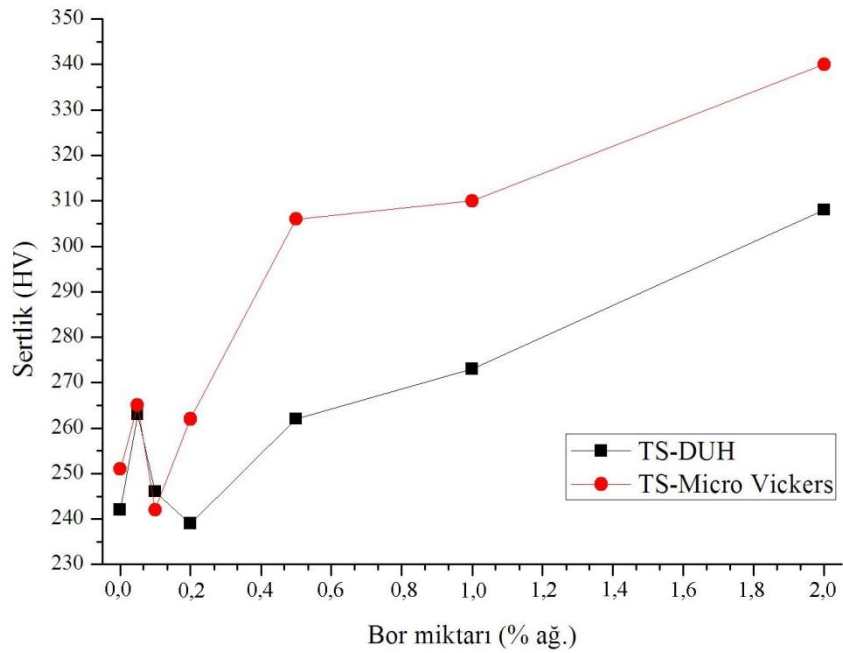
Şekil 5.14 Farklı sıcaklıklarında hızlı soğutma yapılan numunelerin karşılaştırmalı sertlik değerleri

5.2.2 DUH Sonuçları

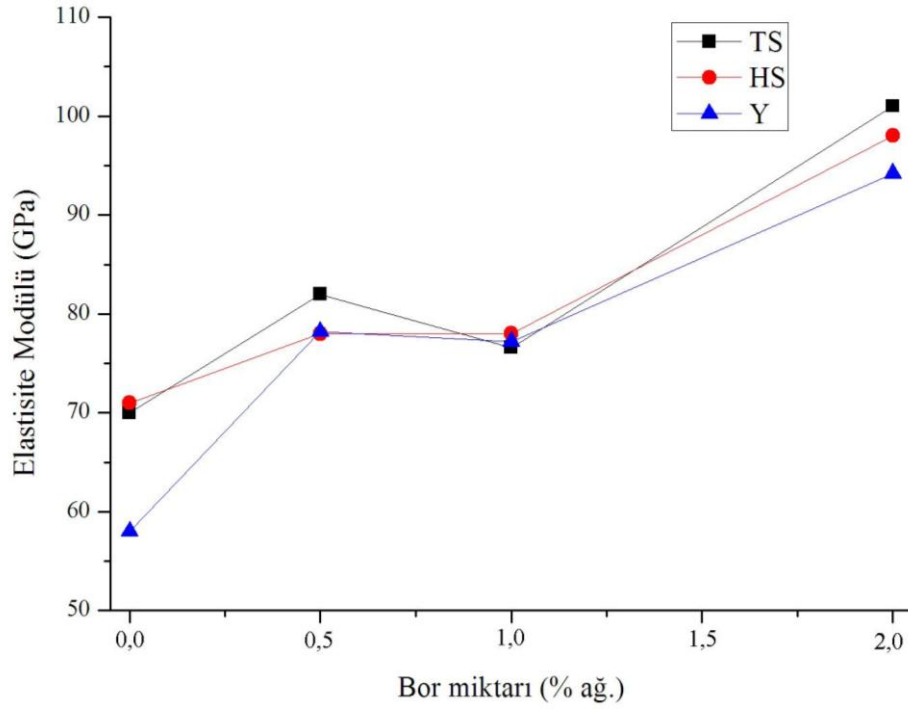
DUH ve sertlik ölçümleri sırasında üçgen piramit tipte Vickers batıcı uç (136° açılı) kullanılmıştır. Şekil 5.15'te tavlama sonrası alaşımların Mikro Vickers ve DUH cihazları ile ölçülen sertlik değerleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Grafiğe göre iki farklı cihazda ölçülen sertlik değerleri birbirileri ile orantılı olarak değişmektedir. Yüksek miktarda B içeren numunelerde TiB fazlarının varlığının sertliği arttırdığı iki farklı sertlik cihazında da test edilmiştir. % 0,5, 1 ve 2 B içeren numunelerin DUH ve Mikro Vickers cihazında ölçülen sertlik değerleri arasında yaklaşık 40 GPa kadar fark olduğu gözlenmektedir. İki cihazda da sertlik izleri ana fazdan alınmıştır. Ancak Mikro Vickers cihazında uygulanan yük, DUH cihazının yüküne göre daha büyüktür ve batıcı ucun oluşturduğu iz daha geniş bölgeye yayılıp TiB fazlarına denk

geldiği düşünülmektedir. DUH ve Mikro Vickers cihazında ölçülen sertlik değerleri arasındaki farkın bu durumdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışmada karşılaştırmalı grafiklerine yer verilmese de hızlı soğutma ve yaşlandırma sonucu ölçülen Mikro Vickers değerleri de DUH ile orantılı değişmektedir.

Alaşımın DUH cihazı ile ölçülen Elastisite Modülü (E) değerleri Şekil 5.16’da verilmektedir. Bilindiği gibi atomlar arasındaki düşük bağlanma kuvveti düşük mekanik dayanıma yol açmaktadır. Bu da o malzemenin düşük E değerine sahip olması demektir. Grafikte B miktarı arttıkça E değerlerinin arttığı gözlenmektedir. % 0,5 B ilavesinde hızlı E değeri artışı görülmektedir. Bunun sebebi mikroyapıdaki ani değişimlerdir. Grafikten, ısıl işlemin E değerlerinin değişiminde etkili olmadığı sonucuna varılmıştır.



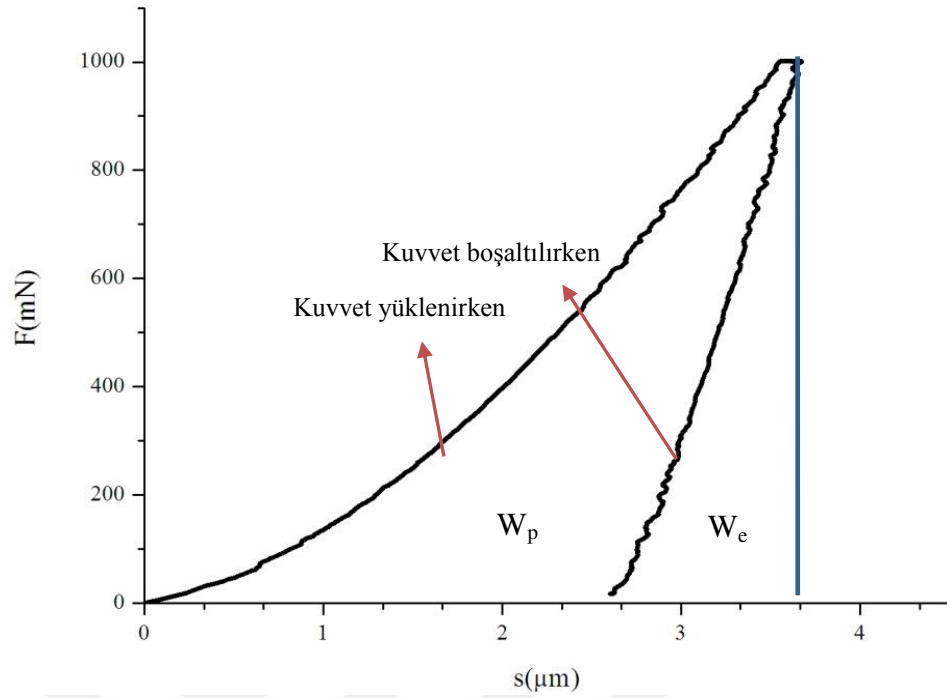
Şekil 5.15 Tavlama sonrası Micro Vickers ve DUH cihazı ile ölçülen sertlik değerleri



Şekil 5.16 B miktarına ve ısıt işlemlere göre değişen Elastisite Modülü değerleri

5.2.3 Süperelastisite Sonuçları

Üretilen Ti-Nb ve Ti-Nb-B alaşımlarının süperelastik özelliklerini belirlemek için Dinamik Ultra-Mikro Sertlik cihazından yararlanılmıştır. Numunelere 1000mN kuvvet altında, 2 mN/sn yükleme hızı ve 10 sn bekleme süresiyle yükleme-boşaltma testleri yapılmıştır. Deney sonucunda elde edilen veriler kuvvet–derinlik (F-s) grafiği olarak gösterilmiştir. Bu grafikler, ölçüm sırasında numuneye kuvvet yüklenirken ve boşaltılırkenki batıcı ucun numuneye batma derinliğini göstermektedir. Kuvvet–derinlik grafiklerinde, iki eğri arasındaki fark toplam işin geri alınabilir işe oranını vermektedir. Genel bir kuvvet–derinlik grafiği (Şekil 5.17) incelenecek olursa, kuvvetin yükleme ve boşaltma anındaki iki durumunu gösteren çizgi arasındaki alan, numunenin maruz kaldığı plastik deformasyon enerjisini (W_p) vermektedir. Grafiğin tepe noktasından ucun batma derinliği eksenine inilen dik çizgi ile yükün kaldırılmasını gösteren çizgi arasında kalan alan ise numunenin maruz kaldığı elastik deformasyon enerjisini (W_e) göstermektedir (İğdil, Tosun ve Trabzon, 2012).



Şekil 5.17 Genel bir kuvvet-derinlik (F-S) grafiği

Literatür çalışmalarında belirtildiği gibi, Ti-40Nb alaşımı süperelastik özellik göstermektedir. Son yıllarda Ti-Nb alaşımlarına ilave edilen Pd, Ta, Zr gibi katkıların alaşımın süperelastik özelliğine etkileri ile ilgili çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Miyazaki, Kim ve Hosoda, 2006). Bu çalışmada da farklı miktarlardaki B katkılarının ve farklı ısı işlemlerin Ti-Nb alaşımlarının süperelastik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.18’de tavlama ve Şekil 5.19’da ise yaşlandırma sonrası B ilavesiz ve seçilen bazı B ilaveli Ti-Nb alaşımlarının kuvvet-derinlik grafikleri verilmektedir. Elde edilen sonuçlar Ni-Ti ve Ti6Al4V (Ti64) alaşımı ile birlikte karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur. Grafiklerde gösterilen pembe renkli eğriler bu çalışmada üretilen alaşımlar ile benzer şekilde vakum ark ergitme sisteminde üretilen ve süperelastik özelliğe sahip olduğu bilinen Ni-45 Ti (% ağırlık) alaşımına (Eroğlu, 2010) yeşil renk ile gösterilen eğriler ise süperelastik özellik göstermediği bilinen ticari Ti64 (F136ASTM) alaşım numunesine aittir.

Kuvvet-derinlik grafiklerinde Ti64 alaşımının, üretilen alaşımlara ve Ni-Ti alaşımına göre elastik deformasyon enerjisinin az olduğu ve en yüksek elastik deformasyon enerjisine Ni-Ti alaşımının sahip olduğu görülmektedir. Titanyum-

Niyobyum alaşıma yüksek miktarlarda B ilavesinin (~%2 ağı.) süperelastik özellikleri olumsuz yönde etkilediği düşünülmektedir. Grafiklerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda düşük miktarlarda B ilavesinin (% 0,05 B) süperelastik özellikler açısından umut verici olduğu söylenebilir.

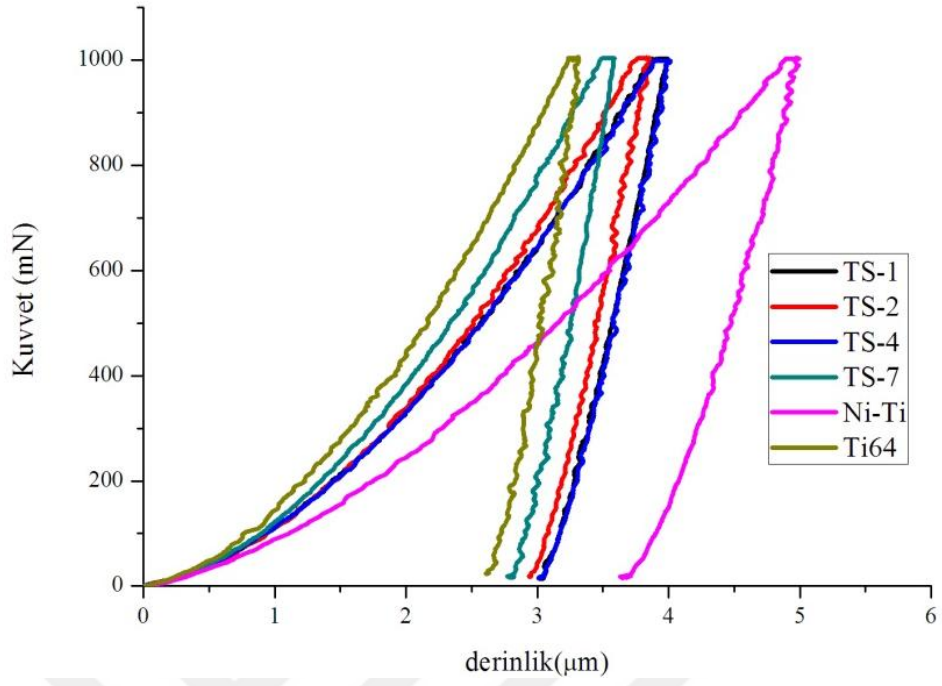
B miktarlarındaki değişimin ve ısıtma işlemlerin süperelastik özelliğe etkisini niceliksel olarak değerlendirebilmek amacıyla kuvvet-derinlik grafiklerinden yararlanarak $F/F_{\max}$ - $h/h_{\max}$ grafikleri (boyuttan bağımsız kuvvet-derinlik grafiği) elde edilmiştir. Bu grafikler Şekil 5.20 ve 5.21’de sunulmuştur. Alaşımların süperelastik özellikleri grafiklerde sunulan veriler doğrultusunda 5.1 denklemi kullanılarak hesaplanan derinlik geri kazanım oranları ile (η_h) niceliksel olarak irdelenmiştir.

Süperelastik derinlik geri kazanım oranı:

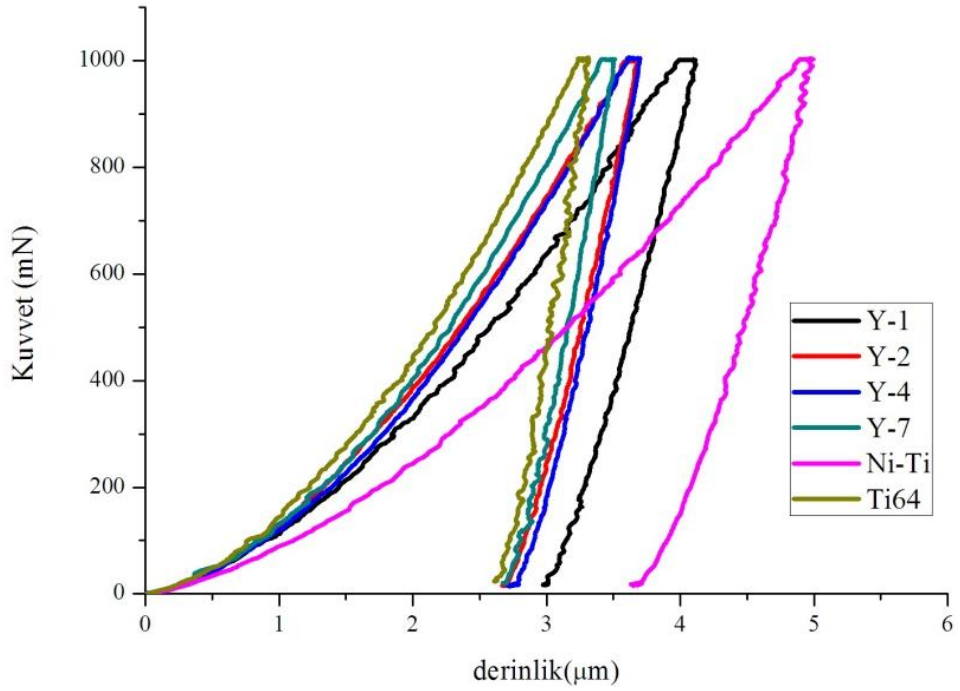
$$\eta_h = \frac{h_{\max} - h_r}{h_{\max}} \quad (5.1)$$

Denklemden $h_{\max}$, maksimum yükteki penetrasyon derinliği; h_r ise boşaltma sırasında yükün sıfır olduğu kalıntı derinlik olarak tanımlanır. Tüm durumlar için hesaplanan derinlik geri kazanım oranları Tablo 5. 3’de verilmektedir.

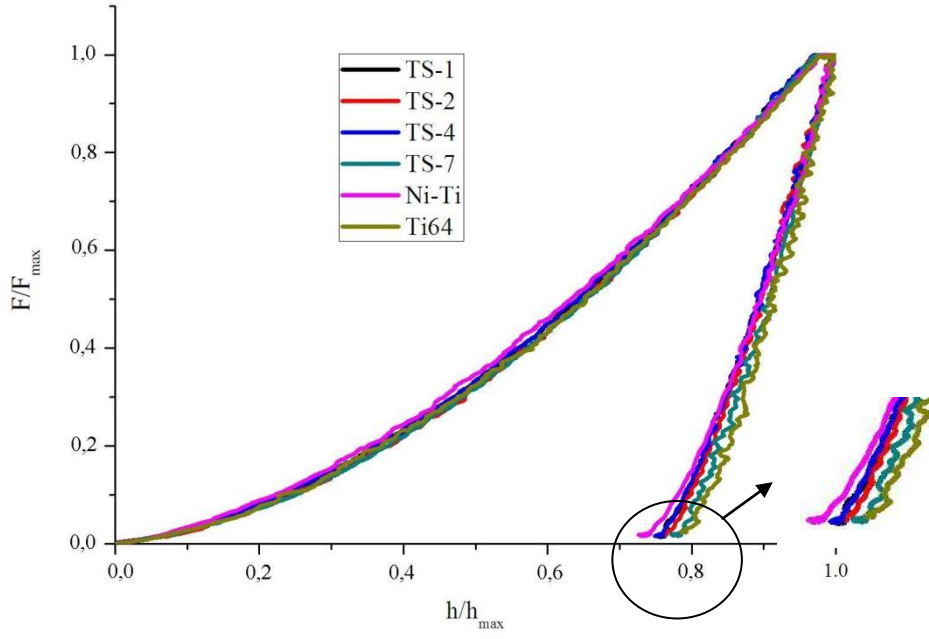
Gerilme esaslı martenzit dönüşümü olan süperelastik davranış kayma için gerekli olan kritik gerilmeye bağlıdır. Kayma için gerekli gerilmenin, martenzitik dönüşüm için gerekli gerilmeden fazla olması sonucunda süperelastik özellik ortaya çıkmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda yaşlandırma ve deformasyon sertleşmelerinin süperelastik özelliği olumlu yönde etkilediği belirtilmektedir. Kim ve diğer. (2006)’in yaptıkları çalışmada 573 ve 673 K sıcaklık aralığında yaşlandırma sırasında oluşan küçük ve yoğun ω çökeltilerinin Ti- % at. 26 Nb alaşımlarının kayma deformasyonu için gerekli olan kritik gerilme değerini arttırdığı sonucuna varmıştır.



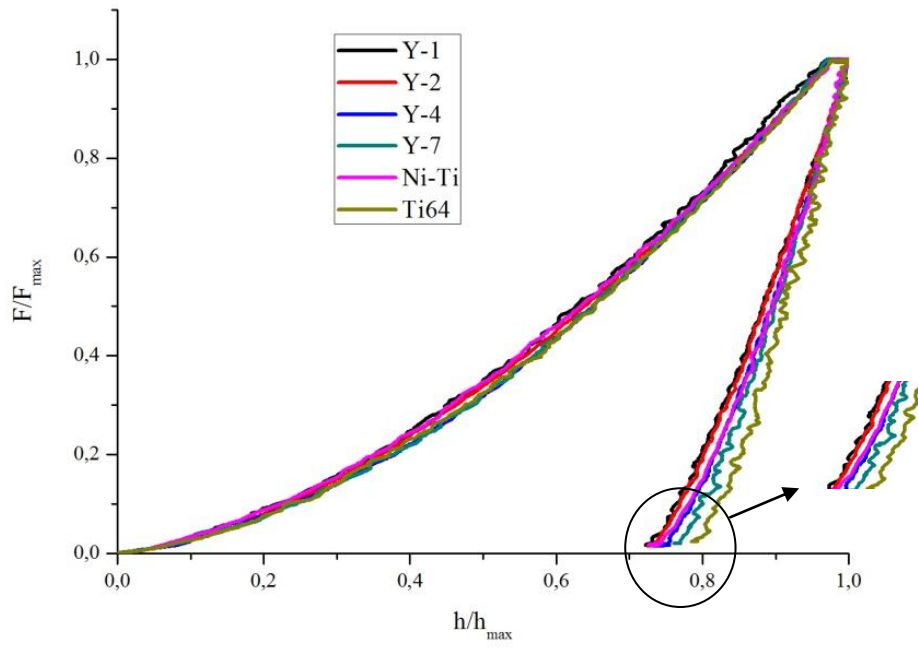
Şekil 5.18 Tavlama sonrası kuvvet-derinlik grafikleri



Şekil 5.19 Yaşlandırma sonrası kuvvet-derinlik grafikleri



Şekil 5.20 Tavlama sonrası $F/F_{\max}$ - $h/h_{\max}$ grafikleri



Şekil 5.21 Yaşlandırma sonrası $F/F_{\max}$ - $h/h_{\max}$ grafikleri

Süperelastik özelliği geliştirmek için kalıcı deformasyon miktarını azaltmak gerekir. Bilindiği gibi, kayma için gerekli olan kritik gerilme mukavemeti arttırmak yoluyla sağlanır. Literatürde süperelastik özelliği geliştirmek için uygulanan bir başka yöntem ise O, H ve B gibi arayer atomlarını alaşıma ilave ederek katı eriyik mukavimleşmesi ile kritik gerilme değerini arttırmaktır. Bunun için Horiuchi ve diğer. (2006)'ın TiNbAl alaşımına B ilave ederek alaşımın süperelastik özelliğini geliştirdiklerini söylemişlerdir

Bu çalışmada yapılan deneylerin neticesinde B ilavesi ve yaşlandırmanın Ti-40Nb alaşımının süperelastik özelliğine etkisi değerlendirilmiştir. Şekil 5.20 ve 21'den hesaplanan süperelastik derinlik geri kazanım oranlarına göre yaşlandırma sonrası süperelastik özelliklerin iyileştiği söylenebilir. B ilavesindeki artış ve yaşlandırmanın birlikte süperelastik davranışa etki etmediği görülmektedir.

Tablo 5.3 Süperelastik geri kazanım oranları

Numune kodu	h_{max}	h_r	η_h (%)	Numune kodu	h_{max}	h_r	η_h (%)
TS-1	3,995	3,022	24,36	Y-1	4,107	2,989	27,22
TS-2	3,842	2,951	23,20	Y-2	3,679	2,701	26,58
TS-4	4,014	3,024	24,66	Y-4	3,701	2,794	24,51
TS-7	3,589	2,799	22,01	Y-7	3,508	2,705	22,90
Ti64	3,309	2,633	20,43	Ni-Ti	4,973	3,671	26,18

5.3 Korozyon Çalışmaları

B ilavesinin Ti-40Nb (% ağı) alaşımlarının korozyon özelliklerine etkisini incelemek için B ilaveli ve ilavesiz 4 farklı alaşım numunesine korozyon deneyleri uygulanmıştır. Homojenleştirme tavlama sonrası 1, 4, 6, 7 kodlu numunelere uygulanan korozyon deneyleri sonucunda elde edilen elektrokimyasal parametreler Tablo 5.4'de verilmektedir.

DeneySEL sonuçlar incelendiğinde B katkısıyla birlikte korozyon hızının çok düşük miktarda değiştiği gözlenmiştir. Ancak genel itibariyle benzer korozyon hızları elde edildiği için B katkısının korozyon direncini arttırmada etkili bir faktör

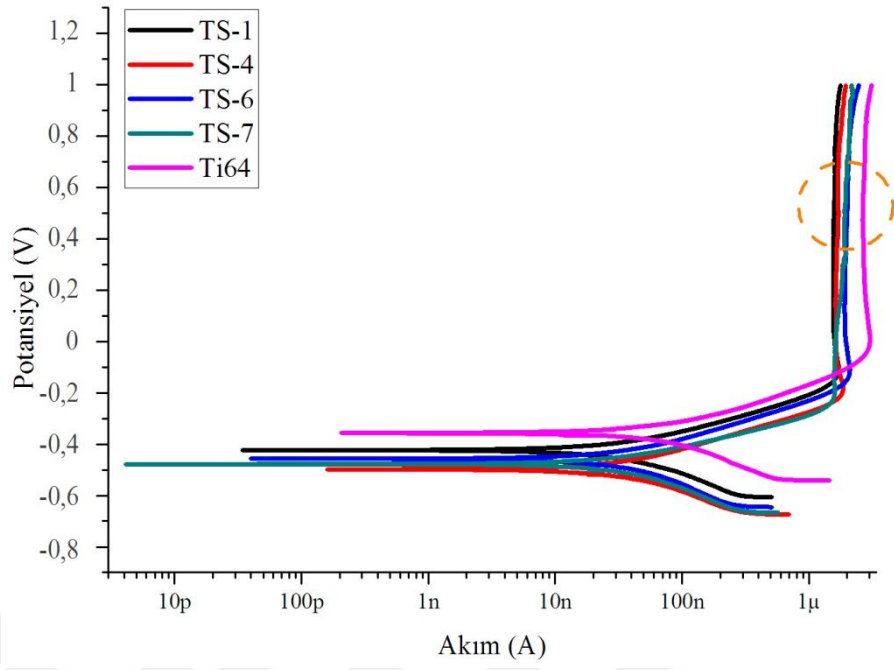
olmadığı söylenebilir. Literatürde ticari olarak kullanılan Ti64 alaşımına göre Ti-Nb alaşımlarının korozyon direncinin daha yüksek olduğuna değinilmiştir (Martins ve diğer., 2008). Korozyon hızlarına bakıldığı taktirde elde edilen sonuçlar bu bilgiyi desteklemektedir. Ancak ticari Ti64 alaşımının korozyon deneyi sonucunda elde edilen korozyon hızı ve I_{kor} değerleri, Ti-Nb numunesinin değerlerine çok yakındır.

Tablo 5.4 Korozyon deneyleri sonucunda elde edilen elektrokimyasal parametreler

Parametreler	Numune Kodu				
	1	4	6	7	Ti64
$E_{kor}(mV)$	-423	-497	-457	-477	-356
CR (korozyon hızı) (mpy)	$12,98 \times 10^{-3}$	$13,43 \times 10^{-3}$	$12,51 \times 10^{-3}$	$12,68 \times 10^{-3}$	$14,48 \times 10^{-3}$
I_{kor} (mA/cm ²)	$4,383 \times 10^{-5}$	$4,5517 \times 10^{-5}$	$4,319 \times 10^{-5}$	$4,471 \times 10^{-5}$	$4,184 \times 10^{-5}$
I_p (0,5V)	$1,57 \times 10^{-6}$	$1,70 \times 10^{-6}$	2×10^{-6}	$1,92 \times 10^{-6}$	$2,66 \times 10^{-6}$

Geleneksel metaller, agresif ortamlarda korozyon ve elektrokimyasal davranışları belirleyen kendiliğinden oluşan oksit film ile kaplanır (Ti için TiO_2). İnsan vücuduna nakledilen metalik malzeme yüzeyi ile ev sahibi canlı doku arasında ilk tepki gerçekleşir. Dolayısıyla oluşan yüzey oksit filmi sadece korozyona karşı değil aynı zamanda doku uyumluluğu içinde oldukça önemli rol oynar (Zhukova, Pustov, Konopatsky ve Filonov, 2014). Ti-Nb alaşımları ise yüzeylerinde Ti_2O_3 , TiO_2 ve Nb_2O_5 pasif oksit filmi oluşturarak korozyona karşı direnç sağlar ve bu oksit film biyoyuumluluk açısından önemlidir (Martins ve diğer., 2008).

Şekil 5.24'teki Potansiyodinamik grafiklerine bakıldığında pasif oksit tabakası oluşumu görülmektedir. Ti-Nb, Ti-Nb-B ve Ti64 numunelerinin potansiyodinamik polarizasyon testlerinde dielektrik kırılma potansiyeline ulaşamadığı tespit edilmiştir. Kırılma potansiyeline ulaşamadığı için karşılaştırma yapmak amacıyla deney sonucunda elde edilen verilerden numunelerin $I_{p(0,5)}$ (0,5 V'taki pasiflik akımı) değerleri okunmuştur. Eğride Ti-Nb ve Ti-Nb-B alaşımlarının Ti64 alaşımına göre daha düşük pasif akım yoğunluğuna sahip olduğu belirlenmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda Ti-Nb alaşımının üzerinde oluşan pasif filmin daha koruyucu olduğu söylenebilir.



Şekil 5.22 Korozyon deneyleri sonucunda elde edilen potansiyodinamik eğrileri

BÖLÜM ALTI

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

XRD analizleri sonucunda yapıda genel olarak kararlı α , β ve TiB fazları tespit edilmiştir. B miktarının % 0,1 olması ile birlikte yapıda TiB fazı belirlenmiştir. TiB ve α faz şiddetleri alaşımdaki B ilavesi ile artmaktadır. Hızlı soğuma sonrasında yarı kararlı α'' fazına; yaşlandırma sonrasında ise ω fazına rastlanmaktadır.

Optik ve SEM görüntülerine bakıldığında tüm alaşımların β bakımından zengin bir mikroyapıya sahip olduğu görülmektedir. β matrisi içinde özellikle tane sınırlarında yoğunlaşmış α yapıları mevcuttur. B miktarı % 0,05 olan alaşımda α yapıları kümeleşmiştir ve bu durum daha yüksek miktarlarda B ilavesi ile ortadan kalkmaktadır.

B miktarı % 0,2, 0,5 ve 1 olan alaşımlarda tane küçültme etkisi net olarak gözlenmektedir. Ayrıca bu alaşımlarda tane sınırlarında bulunan α fazı TiB çökeltileri için çekirdeklenme alanı oluşturur. TiB yapılarının B ilavesine bağlı olarak içyapıdaki dağılımı ve boyutunun arttığı söylenebilir. % 2 B ilaveli alaşımda kaba birincil borür çökeltileri ve matrise dağılmış ince ötektik borür çökeltileri görülmektedir.

B ilavesiz ve % 0,05 B ilaveli alaşımlarda 1000°C sıcaklıktan su verme sonrasında mikroyapıda martenzitik α'' çökeltileri gözlenmektedir. Yaşlandırma sonrasında ise α yapıları β matris içinde daha küçük boyutta homojen olarak dağılmıştır. Ancak uygulanan bu işlemler TiB yapılarının morfoloji ve dağılımını etkilememektedir.

En yüksek sertlik değeri % 2 B içerikli alaşımda 350-370 HV olarak ölçülmüştür. B miktarında artış ile yapıda sıkça gözlenen birincil kaba TiB tanelerinin sertliği arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Yaşlandırma sonrasında mikroyapıda homojen dağılan küçük α faz çökeltileri ve mikroyapıda gözlenemeyen ancak XRD ile uzun tarama sonrası tespit edilen α'' ve ω

fazları nedeniyle sertlik değerlerinde artış meydana gelmiştir. 1000°C sıcaklıktan su verme sonrasında mikroyapıda oluşan α'' çökelti fazlarının sertliği önemli ölçüde arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada SEM ile gözlemleyemediğimiz α'' ve ω yarı-kararlı fazları, daha sonraki çalışmalarda TEM ile daha detaylı incelenebilir. Ayrıca alaşımların süperelastik özellikleri farklı süre ve sıcaklıklarda uygulanan yaşlandırma işlemleri ile incelenebilir.

DUH ve Mikro Vickers cihazında ölçülen sertlik değerleri birbirileri ile orantılı olarak değişmekte ancak sertlik değerleri arasında fark batıcı ucun oluşturduğu izin daha geniş olup TiB fazlarına denk gelmesi nedeniyle Mikro Vickers cihazında alınan ölçüm değerleri daha yüksektir.

Alaşımin B miktarındaki artışla E değerinin arttığı gözlenmiştir. Isıl işlemin E değerlerinin değişiminde etkili olmadığı sonucuna varılmıştır. En yüksek E değeri % 2 B içeren alaşımda yaklaşık 102 GPa olarak ölçülmüştür.

Ticari Ti64 alaşıminın, üretilen alaşımlara ve Ni-Ti alaşımına göre elastik deformasyon enerjisinin az olduğu ve en yüksek elastik deformasyon enerjisine Ni-Ti alaşıminın sahip olduğu görülmektedir. Üretilen alaşımlara yüksek miktarlarda B ilavesinin (~% 2 ağı.) süperelastik özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir.

Hesaplanan süperelastik derinlik geri kazanım oranlarına göre yaşlandırma sonrası süperelastik özelliklerin iyileştiği söylenebilir. Ancak B ilavesindeki artış ve yaşlandırmanın etkisi birlikte değerlendirildiğinde süperelastik davranışa etki etmediği görülmektedir.

Korozyon deneyi sonuçlarına göre B ilavesinin korozyon direncini arttırmada etkili bir faktör olmadığı sonucuna varılmıştır. Ticari Ti64 alaşıminın korozyon deneyi sonucunda elde edilen korozyon hızı ve I_{kor} değerleri, Ti-Nb numunesinin değerlerine çok yakındır.

Üretilen alaşımların potansiyodinamik polarizasyon testlerinde dielektrik kırılma potansiyeline ulaşamadığı için numunelerin 0,5 V'taki pasiflik akım değerleri okumuştur. Ti-Nb ve Ti-Nb-B alaşımlarının Ti64 alaşımına göre daha düşük pasif akım yoğunluğuna sahip olduğu belirlenmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda Ti-Nb alaşımının üzerinde oluşan pasif filmin daha koruyucu olduğu görülmüştür.

Potansiyodinamik polarizasyon test uygulanan numuneler için daha yüksek volt aralıkları belirlenerek dielektrik kırılma potansiyelleri ölçülebilir. Biyomalzeme olarak kullanımı amaçlanan bu alaşımların yüzeylerinde oluşan pasif oksit tabakalarının biyouyumluluk testleri gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- Afonso, C. R. M., Aleixo, G. T., Ramirez, A. J. ve Caram, R. (2007). Influence of cooling rate on microstructure of Ti-Nb alloy for orthopedic implants. *Materials Science and Engineering C*, 27, 908–913.
- Birmingham, M. J., McDonald, S. D., Nogita, K., St. John, D. H. ve Dargusch, M. S. (2008). Effects of boron on microstructure in cast titanium alloys. *Scripta Materialia*, 59, 538–541.
- Bilous, O. O., Artyukh, L. V., Bondar, A. A., Velikanova, T. Y., Burka, M. P., Brodnikovskiy, M. P. ve diğer., (2005). Effect of boron on the structure and mechanical properties of Ti-6Al and Ti-6Al-4V. *Materials Science and Engineering A*, 402, 76–83.
- Borisovi, D. B., Artyukh, L. V., Bondar, A. A., Martsenyuk, P. S., Samelyuk, A. V., Tsiganenko, N. I. ve diğer., (2007). Titanium-boride eutectic materials structure of the Ti-Nb-B alloys and phase equilibria. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 46, 58-71.
- Bönisch, M., Calin, M., Waitz, T., Panigrahi, A., Zehetbauer, M., Gebert, A. ve diğer., (2013). Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti-Nb alloys. *Science and Technology of Advanced Materials* 14, 55004/1-9.
- Chandravanshi, V. K., Sarkar, R., Kamat, S. V. ve Nandy, T. K. (2011). Effect of boron on microstructure and mechanical properties of thermomechanically processed near alpha titanium alloy Ti-1100. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 5506–5514.
- Chen, Q. ve Thouas, G. A. (2015). Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering R*, 87, 1–57.

Colombo, G.(2010) *The effect of equal channel angular extrusion (ECAE) and boron additions on the mechanical properties of a biomedical Ti-Nb-Zr-Ta (TNZT) Alloy*. Doktora Tezi, Washington Üniversitesi-St. Louis, Saint Louis.

Dokumacı, E. (2012) . *Production and characterization of high temperature corrosion resistant materials*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

Eroğlu, E. Z. (2010). *Şekil bellekli alaşımların (nikel ve diğer element bazlı) ark ergitme yöntemiyle üretimi, metalurjik yapılarının tayini ve özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R. ve Gogia, A. K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, 54, 397–425.

Gonzalez, J. E. G. ve Mirza-Rosca, J. C. (1999). Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 471, 109–115.

Gümüşderelioğlu, M.(2002).Biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik*, 1-23.

Gür, A. K. ve Taşkın, M. (2004). Metalik biyomalzemeler ve biyoyum. *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları Dergisi*, 2, 106-13.

Güven, S. Y. (2010) Ortopedik malzemelerin biyoyumlulukları ve mekanik özelliklerine göre seçimi. 2. *Ulusal Tasarım İmalat ve Analiz Kongresi*, 472-484.

Horiuchi, Y., Inamura, T., Hosoda, H., Wakashima, K., Kim, H.Y. ve Miyazaki, S. (2006). Effect of boron addition on transformation behavior and tensile properties of Ti-Nb-Al alloy. *Materials Science and Engineering A*, 438–440, 830–834.

- Huang, L. ve Chen, Y. (2015). A study on the microstructures and mechanical properties of forged trace-boron-modified Ti-B20 alloy. *Materials and Design*, 66, 110–117.
- Huang, L. ve Chen, Y. (2015). A study on the microstructures and mechanical properties of Ti-B20-0.1B alloys of direct rolling in the $\alpha+\beta$ phase region. *Journal of Alloys and Compounds*, 646, 557-564.
- İğdil, M. C., Tosun, M. ve Trabzon, L. (2012).Plazma nitrürleme işleminin 316Löstentitik paslanmaz çeliğinin malzeme özelliklerine mikro ve nano etkisi. *TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi*, 53 (630), 54-68.
- Kim, H. Y., Ikehara, Y., Kim, J. I., Hosoda, H.ve Miyazaki, S. (2006). Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys. *Acta Materialia*, 54, 2419–2429.
- Kooi, B. J., Pei, Y. T. ve De Hosson, J. T. M. (2003). The evolution of microstructure in a laser clad TiB-Ti composite coating. *Acta Materialia*, 51, 831–845.
- Köktaş, S. (2015). *Ti6Al4V alaşımının içyapı ve yüzey özelliklerinin CaP bileşikleriyle doyurulmuş Mg içerikli MAO filmlerinin oluşumuna etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Lee, C. M., Ju, C. P. ve Chern Lin, J. H. (2002). Structure–property relationship of cast Ti-Nb alloys. *Journal of Oral Rehabilitation*, 29, 314–322.
- Li, Y., Yang, C., Zhao, H., Qu, S., Li, X. ve Li, Y. (2014). New developments of Ti-based alloys for biomedical applications. *Materials*, 7, 1709-1800.
- Lopez, M. F., Gutierrez, A. ve Jimenez, J. A. (2002). In vitro corrosion behaviour of titanium alloys without vanadium. *Electrochimica Acta*, 47, 1359–1364.

- Majumdar, P., Singh, S. B. ve Chakraborty, M. (2010). Fatigue behaviour of boron free and boron containing heat treated Ti-13Zr-13Nb alloy for biomedical applications. *Materials Characterization*, 61, 1394 – 1399.
- Martins, D. Q., Osorio, W. R., Souza, M. E. P., Caram, R. ve Garcia, A. (2008). Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications. *Electrochimica Acta*, 53, 2809–2817.
- Miyazaki, S., Kim, H. Y.ve Hosoda, H. (2006) Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys. *Materials Science and Engineering A*, 438–440, 18–24.
- Mohammed,T. M., Khana, A.Z, ve Siddiquee, A.N.(2012). Titanium and its alloys, the imperative materials for biomedical applications. *International Conference on Recent Trends in Engineering & Technology*, 91-95.
- Oğuz, B. (1989). *Oerlikon/Demir dışı metallerin kaynağı*.
http://www.oerlikon.com.tr/files/titanyum_ve_alasimlarinda_gerilim_giderme.pdf
- Panigrahi, A., Bönisch, M., Waitz, T., Schafler, E., Calin, M., Eckert, J. ve diğer., (2015). Phase transformations and mechanical properties of biocompatible Ti-16.1Nb processed by severe plastic deformation. *Journal of Alloys and Compound*, 628, 434–441.
- Park, B. J. ve Bronzino, J.D. (2003). *Biomaterials principles and applications*. Boca Raton: CRC Press.
- Park, J. ve Lakes, R. S. (2007). *Biomaterials-An introduction* (3). Iowa: Springer.
- Pasinli, A. (2004). Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4, 25-34.

- Tamirisakandala, S., Bhat, R. B., Miracle, D. B., Boddapati, S., Bordia, R., Vanover, R. ve diğer., (2005). Effect of boron on the beta transus of Ti-6Al-4V alloy. *Scripta Materialia*, 53, 217–222.
- Tamirisakandala, S., Bhat, R. B., Tiley, J. S. ve Miracle, D. B. (2005). Grain refinement of cast titanium alloys via trace boron addition. *Scripta Materialia*, 53, 1421–1426.
- Tamirisakandala, S., Bhat, R. B., Tiley, J.S. ve Miracle, D. B. (2005). Processing, microstructure, and properties of β titanium alloys modified with boron. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 14, 741-746.
- Udomphol, T. (2007). *Titanium and its alloys*. 20 Aralık 2015, http://eng.sut.ac.th/metal/images/stories/pdf/05_Titanium%20and%20titanium%20alloys.pdf.
- Welsch, G., Boyer, R. ve Collings, E.W. (Ed.). (1994). *Materials properties handbook: titanium alloys* (4. Baskı). Ohio: ASM International.
- Yongzhong, Z., Chunliu, L. ve Wenping, J. (2012). β -type Ti-10Mo-1.25Si-xZr biomaterials for applications in hard tissue replacements. *Materials Science and Engineering C*, 32, 1664–1668.
- Zhu, J., Kamiya, A., Yamada, T., Shi, W. ve Naganuma, K. (2003). Influence of boron addition on microstructure and mechanical properties of dental cast titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, 339, 53-62.
- Zhuravleva, K. (2014). *Porous β -type Ti-Nb alloy for biomedical applications*. Doktora Tezi, Dresden Teknoloji Üniversitesi, Dresden.

Zhukova, Y. S., Pustov, Y. A., Konopatsky, A. S. ve Filonov, M. R. (2014). Characterization of electrochemical behavior and surface oxide films on superelastic biomedical Ti Nb–Ta alloy in simulated physiological solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 586, S535–S538.

