

**CoCrMo ALAŞIMININ YÜZEYİNE SHS
YÖNTEMİYLE GÖZENEKLİ NiTi
KAPLANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Abdullah Melik ÖZEN

Yüksek Lisans Tezi

**Metalurji Eğitimi Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. İlyas SOMUNKIRAN**

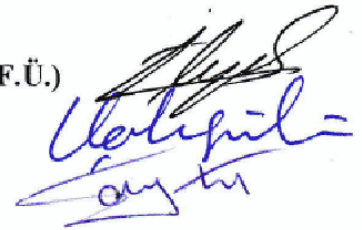
T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CoCrMo ALAŞIMININ YÜZEYİNE SHS YÖNTEMİYLE GÖZENEKLİ NİTi
KAPLANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Abdullah Melik ÖZEN
(092122102)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 05 Haziran 2014
Tezin Savunulduğu Tarih: 25 Haziran 2014

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. İlyas SOMUNKIRAN (F.Ü.)
Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Uğur ÇALIGÜLÜ (F.Ü.)
Yrd. Doç. Dr. Aydın DİKİCİ (F.Ü.)



HAZİRAN - 2014

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmamda fikir ve önerileriyle beni yönlendiren ve her konuda yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. İlyas SOMUNKIRAN' a, Seramik Ana Bilim Dalı öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Soner BUYTOZ'a ve Üretim Metalurjisi Ana Bilim Dalı öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Nuri ORHAN'a yürekten teşekkür ederim.

Ayrıca deney numunelerinin üretimi esnasında bilgi ve tecrübesiyle her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Fethi DAĞDELEN'e ve Sayın Arş.Gör.Dr. Mediha KÖK'e teşekkür ederim.

Deney numunelerimi temin ve hibe eden çalışmalarımnda beni destekleyen HİPOKRAT A.Ş. yetkililerine teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında her türlü desteğini benden esirgemeyen Elazığ O.S.B. Yönetim Kurulu Üyesi ve ÖZTOL SAN. TİC. LTD. ŞTİ. Yönetim Kurulu Başkanı Sayın İzzet ÖZEN'e saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Son olarak tez çalışması esnasında devamlı desteğini benden esirgemeyen sevgili saygıdeğer eşime, oğluma ve aileme teşekkürlerimi en içten dileklerle sunarım.

Abdullah Melik ÖZEN
ELAZIĞ – 2014

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	V
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
TABLolar LİSTESİ	XIII
KISALTMALAR LİSTESİ	XIV
SEMBOLLER LİSTESİ	XV
1. GİRİŞ	1
1.1. TOZ METALURJİSİ.....	3
1.1.1. T/M Parçaların Pazar Payları	3
1.1.2. Toz Metalurjisinin Geleneksel ve Yeni Uygulama Alanları	4
1.1.3. Toz Metalurjisinin Diğer Üretim Yöntemlerine Göre Avantajları.....	4
1.1.4. Toz Metalurjisinin Genel Avantajları.....	5
1.1.5. Metal Tozlarının Üretim Yöntemleri.....	5
1.1.5.1.Kimyasal Yöntemler.....	6
1.1.5.1.1. Gaz Altında Katının Ayrışması	6
1.1.5.1.2. Termal Ayrışma	6
1.1.5.1.3. Sıvı Fazdan Çöktürme	6
1.1.5.1.4. Gazdan Çöktürme.....	7
1.1.5.2.Elektrolitik Yöntemler.....	7
1.1.5.3.Mekanik Yöntemler.....	7
1.1.5.4.Atomizasyon.....	8
1.1.5.5.Ticari Yöntemler.....	9
1.1.5.5.1. Su Atomizasyonu.....	9
1.1.5.5.2. Gaz Atomizasyonu	9
1.1.5.5.3. Yağ Atomizasyonu	11
1.1.5.5.4. Vakum Atomizasyonu	11
1.1.5.5.5. Döner Elektrot Atomizasyonu	12
1.1.5.6.Yan Ticari Yöntemler.....	12

1.1.5.6.1. Ultrasonik Gaz Atomizasyonu.....	12
1.1.5.6.2. Döner Disk Atomizasyonu	13
1.1.5.6.3. Silindir Atomizasyonu	14
1.1.5.6.4. Santrifüj Yöntemi	14
1.1.5.6.5. Titreşim Elektrod Yöntemi.....	15
1.1.6. T/M Yöntemi ile Parça Üretim Süreci	15
1.1.7. Tozların Karıştırılması.....	16
1.1.8. Karışımın Preslenmesi.....	17
1.2. ŞEKİL HATIRLATMA OLAYI VE FAZ DÖNÜŞÜMLERİ.....	17
1.2.1. Şekil Hatırlatma Etkisi ve Süperelastiklik.....	18
1.2.2. Tek ve Çift Yönlü Şekil Hatırlatma Olayı	21
1.3. BİYOMALZEMELER	23
1.3.1. Metalik Biyomalzemeler	25
1.3.2. Metalik Biyomalzemelerin Mekanik Özellikleri.....	27
1.3.3. Metalik Malzemelerin Kimyasal ve Biyolojik Özellikleri	31
1.3.4. Metalik Biyomalzeme Çeşitleri	32
1.3.4.1. Cerrahi Paslanmaz Çelikler	32
1.3.4.2. Kobalt Bazlı Alaşımlar	33
1.3.4.3. Nikel Titanyum Alaşımları.....	34
1.3.4.4. Titanyum Titanyum Alaşımları	35
1.3.4.5. Dental Amalgam.....	37
1.4. GÖZENEKLİ NiTi ŞHA'IN TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİMİ VE CoCrMo ALAŞIMI ÜZERİNE LİTERATÜR İNCELEMESİ	37
2. MATERYAL VE METOD	42
2.1. CoCrMo ALAŞIMININ HAZIRLANMASI.....	43
2.2. NiTi TOZ KARIŞIMININ HAZIRLANMASI VE SOĞUK PRESLENMESİ	44
2.3. HAZIRLANAN NUMUNELERİN İNDÜKSİYON ERGİTME FIRININDA SHS YÖNTEMİ İLE BİRLEŞTİRİLMESİ	45
2.4. HAZIRLANAN VE BAĞLANAN NUMUNELERDEN DTA/DSC ÖLÇÜMLERİNİN ALINMASI	46
2.5. MİKROYAPI İNCELEMELERİ İÇİN NUMUNE HAZIRLANMASI VE MİKROYAPI ÇALIŞMALARI	47

2.6. MİKROYAPI İNCELEMELERİ İÇİN NUMUNELERİN DAĞLANMASI.....	47
2.7. OPTİK GÖRÜNTÜLERİN ALINMASI VE GÖZENEKLİLİK ORANININ TESPİT EDİLMESİ	48
2.8. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ VE EDX ANALİZİ.....	49
2.9. MİKROSERTLİK ÖLÇÜM İŞLEMİ.....	49
2.10. YOĞUNLUK ÖLÇÜMÜ VE GÖZENEKLİLİK ORANI.....	50
3. BULGULAR	52
3.1. DTA/DSC ÖLÇÜMLERİ.....	52
3.2. OPTİK GÖRÜNTÜLER VE GÖZENEKLİLİĞİN TESPİTİ	55
3.2.1. Dağlanmış ve Dağlanmamış NiTi Alaşımının Optik Görüntüleri ve Gözenek Oluşum Mekanizması	55
3.2.2. Dağlanmış CoCrMo Alaşımının Optik Görüntüleri	61
3.2.3. CoCrMo Alaşımının Yüzeyine SHS ile Difüzyon olan NiTi'un Optik Görüntüleri.	65
3.3. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPU (SEM) VE EDS - EDX SONUÇLARI	68
3.4. MİKROSERTLİK ÖLÇÜM SONUÇLARI	85
3.5. YOĞUNLUK ÖLÇÜM SONUÇLARI	87
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	90
5. ÖNERİLER	94
KAYNAKLAR.....	95
ÖZGEÇMİŞ	107

ÖZET

Bu çalışmada CoCrMo alaşımı yüzeyine SHS yöntemiyle gözenekli NiTi kaplanmıştır ve üretilen bu numunelerde mikroyapısal ve mekaniksel olarak incelemelerde bulunulmuştur. Atomik % olarak %50,5 Ni %49,5 Ti belirlenen metal tozları özel olarak tasarlanan bir karıştırıcıda seramik bilyalar eklenerek 24 saat boyunca homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan karışımlar özel olarak tasarlanan bir kalıpta 50-100-150-200 MPa basınçta soğuk preslendi. Soğuk preslenen numuneler indüksiyon ergitme fırınında argon gazı ortamında 950, 1050, 1100, 1150, 1200 °C'deki beş farklı sıcaklıkta 5 MPa basınç altında 30dk sürede difüzyon edilerek birleşmesi sağlandı.

Difüzyon sonrası üretilen numuneler metalografik işlemlerden geçip mikroyapı incelemeleri; OM, SEM, EDS, EDX ile, dönüşüm sıcaklıkları ve entalpileri ise DSC-DTA ile belirlendi. Daha sonra SHS yöntemi ile üretilen gözenekli NiTi'un yoğunluğu Arşiment prensibine göre hesaplanmış ve difüzyon olan numunenin mikro sertlikleri alınarak deneysel çalışmalar tamamlanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda difüzyon sıcaklığının artmasıyla birlikte daha etkin bir bağlanmanın gerçekleştiği ve daha etkin bir bağlanmaya karşın difüzyon uzunluğunun, Tamz ana alaşımında dikkate değer tane irileşmesinin, mikro sertliğin ve soğuk presleme basıncının artışına bağlı olarak yoğunluğun doğrusal olarak arttığı; buna karşın mikro çatlakların ve soğuk presleme basıncına bağlı olarak gözenekliliğin doğrusal olarak azaldığı gözlenmiştir.

Mikroyapı incelemeleri neticesinde 950 ile 1050 °C difüzyon sıcaklıklarda bağlanan arayüzler incelendiğinde belirgin açıklıkları yani mikro çatlakları bulunan kötü bağlanmış bir arayüz elde edildiğinden bu sıcaklıkların yetersiz olduğuna karar verilmiştir. Artan difüzyon sıcaklığıyla birlikte NiTi kısmının en üst bölgesinden alınan EDX sonuçları incelendiğinde nikelin yapıdaki varlığının az olması yani iç bölgelerde bileşik oluşturarak var olması biyomalzeme olarak düşünüldüğünde istenilen bir sonuç olduğu tespit edilmiştir. SHS yöntemiyle üretilen NiTi alaşımının 10 °C/dak ısıtma ve soğutma hızıyla alınan DSC ölçümüne göre Austenit başlama sıcaklığı (As) 92,1 °C, Austenit bitiş sıcaklığı (Af) 122,5 °C iken martensit başlama sıcaklığı (Ms) 61,6 °C, martensit bitiş sıcaklığı 43,2 °C dir. Austenit dönüşüm esnasındaki entalpi değişimi (ΔH) 4,58 J/g, martensit dönüşüm esnasındaki entalpi değişimi değeri (ΔH) 4,04 J/g olarak belirlenmiştir. TG ölçümlerine göre, yaklaşık 600 °C'ye kadar alaşımın kütlesinde herhangi bir artış yoktur. 600 °C'den

sonra kütlesinde logaritmik bir artış vardır. Bu artışın sebebi NiTi alaşımının oksitlenmesi dolayısıyla kütlesinde bir artış olması olarak açıklanabilir.

Bu çalışmada; CoCrMo alaşımı yüzeyine SHS yöntemiyle gözenekli NiTi kaplaması, 1200 °C’ deki difüzyon sıcaklığında en iyi mikroyapı ve bazı mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: CoCrMo alaşımı, SHS, Gözenekli NiTi, Difüzyon ile kaplama

SUMMARY

INVESTIGATION OF POROUS NiTi COATABILITY ON THE SURFACE OF Co-Cr-Mo ALLOY VIA SHS METHOD

In this study, porous NiTi was coated on the surface of Co-Cr-Mo alloy by using SHS method and microstructural and mechanical examinations were performed in these produced samples. Metal powders determined as 50.5% Ni and 49.5% Ti in terms of atomic percentage were mixed homogenously for 24 hours by adding ceramic balls in a specially designed mixer. Then the mixtures prepared were cold-pressed under 50-100-150-200 MPa pressure in a specially designed die. Cold pressed samples were joined by being diffused for 30 minutes under 5 MPa pressure at five different temperatures as 950, 1050, 1100, 1150, 1200 °C under argon gas atmosphere in the induction melting furnace.

While microstructure examinations of samples, which were produced after diffusion, following the metallographic process were determined by using OM, SEM, EDS, and EDX, their transformation temperatures and enthalpies were determined by using DSC-DTA. Then the density of porous NiTi produced by using SHS method was calculated according to Archimedes' principle and microstructures of diffused sample were taken and thus their experimental studies were completed. As a result of the experimental studies; it was observed that a more efficient bonding occurred together with the increase in the diffusion temperature and contrarily the density linearly increased based on the increase in the diffusion length, considerable grain coarsening in the Tamz main alloy, micro hardness and cold pressing pressure; whereas the porosity linearly decreased based on the micro cracks and cold pressing pressure.

When the interfaces bonded at 950 and 1050 °C diffusion temperatures were examined as a result of the microstructure examinations; it was decided that such temperatures were insufficient because a poorly bonded interface with significant openings, i.e. micro cracks was obtained. Examining the EDX results received from the top region of NiTi section together with the increasing diffusion temperature; it was determined that when low presence of nickel in the structure in other words, presence of nickel by forming components in inner regions is considered as biomaterial, it is a required result. According to the DSC measurement of NiTi alloy produced via SHS method that was taken by 10 °C/min. heating and cooling rates; while the Austenite start temperature

was (As) 92.1 °C and Austenite finish temperature was (Af) 122.5 °C; martensite start temperature (Ms) was 61.6 °C and martensite finish temperature was 43.2 °C. Enthalpy transformation during Austenite transformation (ΔH) was determined as 4.58 J/g and enthalpy change value during martensite transformation (ΔH) was determined as 4.04 J/g. According to the TG measurements, there was no increase in the alloy mass up to approximately 600 °C. There was a logarithmic increase in the mass after 600 °C. The reason of this increase can be explained as the increase in the mass due to the oxidization of the NiTi alloy.

In this study; it was seen that porous NiTi coating with SHS method on the Co-Cr-Mo alloy had the best microstructure and some mechanical properties at the diffusion temperature of 1200 °C.

Key words: *Co-Cr-Mo alloy, SHS, Porous NiTi, Coating with diffusion*

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. T/M parçaların pazar payları	4
Şekil 1.2. Elektrolitik çökelme	7
Şekil 1.3. Mekanik öğütme.....	8
Şekil 1.4. Su atomizasyonu	9
Şekil 1.5. Dikey gaz atomizasyonu	10
Şekil 1.6. Küresel şekilli gaz atomize kalay tozlarının genel yüzey görüntüleri.....	10
Şekil 1.7. Vakum atomizasyon düzeneği.....	11
Şekil 1.8. Döner elektrot atomizasyon yöntemi	12
Şekil 1.9. Ultrasonik gaz atomizasyonu işlemi	13
Şekil 1.10. Döner disk atomizasyon işlemi	13
Şekil 1.11. Silindir atomizasyon düzeneği	14
Şekil 1.12. Santrifüj yöntemi.....	15
Şekil 1.13. Titreşim elektrot yöntemi	15
Şekil 1.14. Toz metalurjisi işleminin şematik gösterimi	16
Şekil 1.15. Martensit ve austenit fazın dönüşüm sıcaklıkları eğrisi	18
Şekil 1.16. Şekil hatırlama etkisinin şematik gösterimi	19
Şekil 1.17. Süperelastik oluşumunun yük-sıcaklık faz diyagramı	20
Şekil 1.18. Şekil hatırlatma etkisi ve süperelastiklik etkisinin meydana geldiği gerilme ve sıcaklık alanları	20
Şekil 1.19. Tek ve çift yönlü şekil hatırlama olayının şematik görünümü.....	22
Şekil 1.20. Tek yönlü şekil hatırlama etkisi	22
Şekil 1.21. Çift yönlü şekil hatırlama etkisi	23
Şekil 1.22. Metalik biyomalzemelerin biyofonksiyonerlikleri.....	30
Şekil 1.23. Biyomalzemelerin elastisite modülü değerine gözenekliliğin etkisi.....	31
Şekil 2.1. Tepsi testere.....	43
Şekil 2.2. Tornaya takılmış toz karışım düzeneği	44
Şekil 2.3. Soğuk presleme kalıbı a-b.	45
Şekil 2.4. Soğuk preslenen numuneler	45

Şekil 2.5. İndüksiyon ergitme fırını.....	46
Şekil 2.6. Parlatma cihazları	47
Şekil 2.7. Bilgisayar kontrollü mikroskop ve elektron mikroskobu.....	48
Şekil 2.8. a) Taramalı elektron mikroskobu (SEM), b) EDX analiz cihazı.....	49
Şekil 2.9. Mikrosertlik cihazı	50
Şekil 2.10. Yoğunluk ölçüm düzeneği	51
Şekil 3.1 NiTi alaşımının 10 °C/dak ısıtma hızıyla alınan dsc eğrisi	52
Şekil 3.2. NiTi alaşımının değişik ısıtma hızlarında alınan DSC ölçümleri	53
Şekil 3.3. $C \ln \alpha/T_p^2$ nin $1000/T_p$ ye karşı grafiği.....	54
Şekil 3.4. NiTi alaşımının 20 °C / dak ısıtma hızıyla 20 ile 1100 °C aralığında alınan TG/DTA ölçüm sonuçları.....	54
Şekil 3.5. 950 °C’ de SHS ile üretilen NiTi alaşımının metalografik olarak hazırlanmış ancak dağlanmamış numunenin 50 büyütmedeki optik görüntüsü	55
Şekil 3.6. 1050 °C’ de SHS ile üretilen NiTi alaşımının metalografik olarak hazırlanmış ancak dağlanmamış numunenin 50 büyütmedeki optik görüntüsü	56
Şekil 3.7. 1100 °C’ de SHS ile üretilen NiTi alaşımının metalografik olarak hazırlanmış ancak dağlanmamış numunenin 50 büyütmedeki optik görüntüsü	56
Şekil 3.8. 1200 °C’ de SHS ile üretilen NiTi alaşımının metalografik olarak hazırlanmış ancak dağlanmamış numunenin 50 büyütmedeki optik görüntüsü	57
Şekil 3.9. SHS ile üretilen NiTi alaşımının metalografik olarak hazırlanmış ve dağlanmış numunenin 50 büyütmedeki optik görüntüsü	58
Şekil 3.10. SHS ile üretilen NiTi alaşımının metalografik olarak hazırlanmış ve dağlanmış numunenin 100 büyütmedeki optik görüntüsü	59
Şekil 3.11. SHS ile üretilen NiTi alaşımının metalografik olarak hazırlanmış ve dağlanmış numunenin 200 büyütmedeki optik görüntüsü	59
Şekil 3.12. SHS ile üretilen NiTi alaşımının metalografik olarak hazırlanmış ve dağlanmış numunenin 500 büyütmedeki optik görüntüsü	60
Şekil 3.13. SHS ile üretilen NiTi alaşımının metalografik olarak hazırlanmış ve dağlanmış numunenin 1000 büyütmedeki optik görüntüsü	60
Şekil 3.14. SHS ile üretilen NiTi alaşımının metalografik olarak hazırlanmış ve dağlanmış numunenin 1000 büyütmedeki optik görüntüsü	61
Şekil 3.15. $Co_{55}Cr_{40}Mo_5$ alaşımının 100 büyütmedeki optik görüntüsü	62

Şekil 3.16. CoCrMo alaşımının 100 büyütmedeki optik görüntüsü	63
Şekil 3.17. CoCrMo alaşımının 200 büyütmedeki optik görüntüsü	63
Şekil 3.18. CoCrMo alaşımının 500 büyütmedeki optik görüntüsü	64
Şekil 3.19. CoCrMo alaşımının 1000 büyütmedeki optik görüntüsü	64
Şekil 3.20. 950°C’de difüzyon olan numunenin 500 büyütmedeki optik görüntüsü	66
Şekil 3.21. 1050°C’de difüzyon olan numunenin 500 büyütmedeki optik görüntüsü	66
Şekil 3.22. 1100°C’de difüzyon olan numunenin 500 büyütmedeki optik görüntüsü	67
Şekil 3.23. 1150°C’de difüzyon olan numunenin 500 büyütmedeki optik görüntüsü	67
Şekil 3.24. 1200°C’de difüzyon olan numunenin 500 büyütmedeki optik görüntüsü	68
Şekil 3.25. 1200°C’de üretilmiş numunenin 30 büyütmede SEM cihazında alınan görüntüsü ve 1 nolu spektrum	69
Şekil 3.26. 1 nolu spektrumun EDS ve EDX analizleri	69
Şekil 3.27. 1200°C’de üretilmiş numunenin 30 büyütmede SEM cihazında alınan görüntüsü ve 2 nolu spektrum	70
Şekil 3.28. 2 nolu spektrumun EDS ve EDX analizleri	71
Şekil 3.29. 1200°C’de üretilmiş numunenin 30 büyütmede SEM cihazında alınan görüntüsü ve 3 nolu spektrum	72
Şekil 3.30. 3 nolu spektrumun EDS ve EDX analizleri	72
Şekil 3.31. 1200°C’de üretilmiş numunenin 30 büyütmede SEM cihazında alınan görüntüsü ve 4 nolu spektrum	73
Şekil 3.32. 4 nolu spektrumun EDS ve EDX analizleri	74
Şekil 3.33. 1100°C’de üretilmiş numunenin 250 büyütmede SEM cihazında alınan görüntüsü ve 1 nolu spektrum	75
Şekil 3.34. 1 nolu spektrumun EDS ve EDX analizleri	75
Şekil 3.35. 1100°C’de üretilmiş numunenin 250 büyütmede SEM cihazında alınan görüntüsü ve 2 nolu spektrum	76
Şekil 3.36. 2 nolu spektrumun EDS ve EDX analizleri	77
Şekil 3.37. 1100°C’de üretilmiş numunenin 250 büyütmede SEM cihazında alınan görüntüsü ve 3 nolu spektrum	78
Şekil 3.38. 3 nolu spektrumun EDS ve EDX analizleri	78
Şekil 3.39. 1200°C’de üretilmiş numunenin 200 büyütmede SEM cihazında alınan görüntüsü ve 1 nolu spektrum	79

Şekil 3.40. 1 nolu spektrumun EDS ve EDX analizleri	80
Şekil 3.41. 1100 °C’de üretilmiş numunenin 25 büyütmede SEM cihazında alınan görüntüsü.....	81
Şekil 3.42. 950 °C’de üretilmiş numunenin SEM cihazında alınan görüntüsü (a) 800X (b) 4000X	82
Şekil 3.43. 1200 °C’de üretilmiş numunenin SEM cihazında alınan görüntüsü (a) 95X (b) 500X	83
Şekil 3.44. 1200 °C’de üretilmiş numunenin SEM cihazında alınan görüntüsü (a) 40X (b) 800X (c) 1000X	84
Şekil 3.45. Mikrosertlik değerleri.....	86
Şekil 3.46. Mikrosertlik değerlerinin alındığı noktalar	86
Şekil 3.47. Soğuk presleme basıncı ile yoğunluk değişimi	88
Şekil 3.48. Soğuk presleme basıncı ile gözeneklilik değişimi	88

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Metallerin bazı tıbbi uygulamaları	27
Tablo 1.2. Metalik biyomalzemelerin kimyasal bileşimleri	28
Tablo 1.3. Metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri.....	28
Tablo 1.4. 316 ve 316L paslanmaz çeliğin mekanik özellikleri.....	29
Tablo 1.5. Farklı yüklemelerde biyomalzemelerin uygulanabilirlikleri.....	29
Tablo 1.6. Metalik biyomalzemelerin implant olarak özelliklerinin karşılaştırılması.	31
Tablo 1.7. Kobalt bazlı alaşımların kimyasal bileşenleri	34
Tablo 1.8. TiAl6V4 malzemesinin kompozisyonu.....	36
Tablo 1.9. TiAl6V4 malzemesinin mekanik davranışları	36
Tablo 2.1. Difüzyon parametreleri	46
Tablo 2.2. Dağlama parametreleri	48
Tablo 3.1. Yoğunluk ölçümü sonuçları	87

KISALTMALAR LİSTESİ

T/M	: Toz metalürjisi
ŞHA	: Şekil hatırlamalı alaşımlar
ŞHE	: Şekil hatırlama etkisi
SHS	: Kendi üreyen yüksek sıcaklık sentezi
PEG	: Polietilenglikol
PTEF	: Politetrafloroetilen
ŞHO	: Şekil hatırlama olayı
As	: Martensit → austenit dönüşümünde austenit başlama sıcaklığı
A_f	: Martensit → austenit dönüşümünde austenit yapının tamamlandığı sıcaklık
M_s	: Austenit → martensit dönüşümünde martensit başlama sıcaklığı
M_f	: Austenit → martensit dönüşümünde martensit yapının tamamlandığı sıcaklık
HA	: Hidroksiapatit
MR	: Manyetik rezonans
ASTM	: American Society for Testing and Materials
SPS	: Kıvılcım plazma sinterleme
HIP	: Sıcak izostatik presleme
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDX	: Energy dispersive x-ray
EDS	: Energy-dispersive
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	: Diferansiyel termal analiz
OM	: Optik mikroskop
HV	: Vickers sertlik ölçümü
ΔH	: Entalpi değişimi
fcc	: Yüzey merkezli kübik yapı
TAMZ	: Difüzyon yanbağ arabirimi

SEMBOLLER LİSTESİ

Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Mo	: Molibden
Ni	: Nikel
Ti	: Titanyum
Fe	: Demir
Al	: Alüminyum
W	: Volfram
µm	: Mikron metre
Mg	: Magnezyum
Pd	: Palladyum
Cu	: Bakır
Au	: Altın
Zn	: Çinko
Be	: Berilyum
MPa	: Megapaskal
SiC	: Silisyum karbür
HF	: Hidroflorik asit
HNO₃	: Nitrik Asit
HCl	: Hidroklorik asit
FeCl₂	: Demir iki klorür
°C	: Santigrat derece
mesh	: Tane büyüklüğü

1. GİRİŞ

Günümüzde büyük gelişmelerin yaşandığı biyomalzemeler; canlı dokuya doğrudan temas halinde bulunan ve vücudun herhangi bir organıyla yer değiştirip onun fonksiyonunu yerine getirmeye yarayan doğal yada sentetik malzemelerdir.

Biyomalzemelerin tarihçesi çok eskilere dayanmaktadır. Örneğin 1880’de fildişi protezler insan vücuduna yerleştirilmiştir. 1938 yılında üretilen ilk alaşım, “Sherman-Vanadyum Çeliğidir.” Kemik kırıklarında plaka ve vida malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu alaşımın vücut içerisinde korozyona uğradığı ve sağlık açısından sakıncalar yaratması üzerine 1960’lardan sonra kullanılmamıştır [1]. Biyomalzemeler, temel olarak tıbbi ve biyoteknolojik alanlarda kullanılmaktadır. Tıp alanındaki ilerlemeler, implantların kullanımını yaygınlaştırmıştır.

Tıbbi uygulamalarda kullanılan en önemli biyomalzemeler, bazı metal ve alaşımlarından üretilen metalik biyomalzemeler, biyoseramikler, polimer biyomalzemeler ve kompozit malzemelerdir [1]. Özellikle nanoteknoloji, bilişim teknolojileri ve imalat yöntemlerindeki gelişmelere paralel olarak mükemmel biyomalzemelerin geliştirilmesine çalışılmaktadır [2].

Biyomalzemelerin kullanım yerlerine göre uygun özellikleri taşıması gerekmektedir. Ortopedik uygulamalarda biyomalzemelerin, mekanik dayanımlarının olması, vücut sıvılarını bünyelerine alıp şişmemeleri, deforme olmamaları, korozyona uğramamaları aşınmamaları, alerjik reaksiyonlara neden olmamaları ve zehirli ürünler salgılamamaları, kolay şekillendirilebilir olmaları ve sterilizasyon işlemlerinde özelliklerini bozmamaları da büyük önem arz etmektedir [1,2,3].

Metallerin sağlamlıkları, şekillendirilebilir olmaları ve aşınmaya dayanıklı olmaları bazı uygulamalarda tercih nedeni olmakla birlikte biyoyumluluklarının az olması, korozyona uğrayabilmeleri, dokulara göre çok sert olmaları, yoğunluklarının yüksekliği ve metal iyonu vererek alerjik doku reaksiyonlarına sebep olmaları da kullanım alanlarını sınırlamaktadır [1]. İnsan vücudunda kullanılan metalik implantların yüzeylerinde oluşan pasif filmler, yüzeydeki oksitlenme reaksiyonlarını yavaşlatmakta, vücut sıvısı içinde metalin, minimum düzeyde çözünmesini sağlamak ve vücut içinde kullanım süresini de uzatmış olmaktadır [4].

Toz Metalürjisi (T/M) teknolojisi kullanılarak metalik malzemelerden implant üretimi ile ilgili ilk çalışmalar 1960'lı yıllara dayanmakta olup, Co-Cr-Mo alaşımından gözenekli kalça protezi üretimi üzerine yapılmıştır [5]. Co-Cr-Mo alaşımı döküm alaşımı olup, implantların mekanik ve korozyon özelliklerini mükemmelleştirmek amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [6]. Co-Cr-Mo alaşımları ağırlıkça % 65 Co içerirler. Co esaslı alaşımlar genellikle iyi aşınma, korozyon ve ısı dayanımı gerektiren yerlerde kullanılırlar [7]. Mo ince taneli bir yapı sağlayarak mekanik özellikleri iyileştirmektedir. Cr'da katı çözelti yaparak dayanımı artırır. Bu alaşım diz ve kalça gibi çok yük taşıyan eklem yerlerindeki protezlerde kullanılmaktadır.

Şekil hatırlatmalı alaşımlar (ŞHA); martenzit fazında iken yeni bir şekle kolaylıkla deforme edebilen ve austenit sıcaklığı üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında tekrar eski şeklini alabilen alaşımlardır. Kural olarak bütün malzemeler soğutma ve ısıtma hızı yeteri kadar yüksek tutulduğunda difüzyonsuz dönüşüme uğrayabilirler [8].

NiTi alaşımı şekil hatırlatma etkisi (ŞHE) ve biyouyum özelliği olan bir alaşımdır. Genellikle implant malzemelerin dizaynı için iki temel mekaniksel talep vardır. Birincisi malzeme kullanılırken oluşacak gerilmenin akma gerilmesinin altında olması, ikincisi ise çevrimli yüklerde malzeme üzerinde oluşacak gerilmenin malzemenin yorulma limitinin altında bulunmasıdır. NiTi alaşımının mekanik özellikleri alaşımın belirli sıcaklıktaki faz durumuna ve kompozisyona bağlıdır [9]. Isıl işlem gibi diğer faktörler de mekanik özellikler üzerinde rol oynar. NiTi alaşımının düşük elastik modülü (diğer implant materyallere göre kemiğinkine daha yakındır) özel uygulamalarda yarar sağlayabilir. NiTi alaşımı onun martensitik dönüşümü ile ilgili olan yegâne yüksek dayanıklılık ve haddeleme özelliğine sahiptir. Aynı zamanda yüksek korozyon direncine sahiptir. NiTi magnetik özelliği olmayan (non-magnetic) bir alaşımdır. Elektriksel direnci ve akustik yalıtımı sıcaklığın değişmesi ile değişir.

Gözenekli NiTi ŞHA'nın üretiminde kendi üreyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi geleneksel toz metalürji yöntemleri ile karşılaştırıldığında daha fazla avantajlar sunar. Sistemi kurmak daha basit ve masrafsızdır. SHS işleminde numune tutuşturularak yanma dalgası oluşturulur. Bu dalga numune boyunca ilerlerken uçucu kirlilikleri dışarı atar [10]. Tutuşturma, ürünün ve reaksiyonun yüksek termal iletkenliğinden dolayı ürün formolojisinde önemli bir rol oynar.

Bu tez çalışmasında Co-Cr-Mo alaşımı yüzeyine SHS yöntemiyle gözenekli NiTi kaplanarak biyomalzeme üretildi. Üretilen numuneler üzerinde ara tabakanın, difüzyon sıcaklığı, difüzyon basıncı, difüzyon süresi ve soğuk pres basıncı parametreleri ile değişiminin metalografik ve mikroyapı özellikleri üzerinde etkisi incelendi.

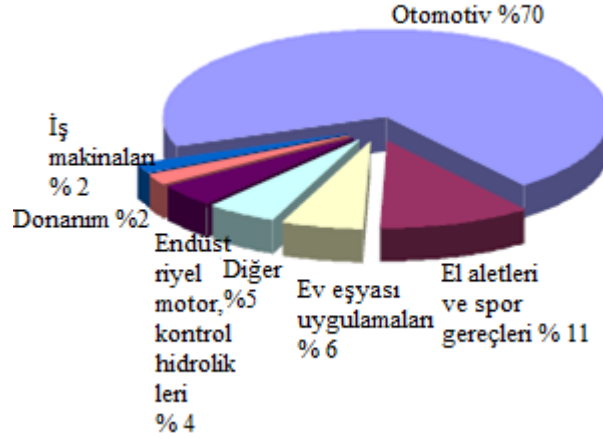
1.1. TOZ METALURJİSİ

Toz metalurjisi (T/M), mekanik ve fiziko-kimyasal yöntemlerle metal ve metalik alaşımlarını toz haline getirmek ve tozları ergitmeden basınç ve sıcaklık yardımıyla iş parçası üretmektir [11]. Bu yöntemde toz halindeki saf metaller, karbon, seramik ve plastik malzemeler birbirleriyle karıştırıldıktan sonra basınç altında preslenir. Daha sonra toz tanelerinin temas yüzeyleri arasında kuvvetli bir bağ oluşturmak ve istenilen özellikleri sağlamak amacıyla, sinterlem olarak ta bilinen, kullanılan metal tozlarının ergime noktasının altındaki bir sıcaklıkta yapılan bir işleme tabi tutulur [12]. Eğer toz karışım halindeyse, karışımdaki en yüksek ergime noktasına sahip tozun ergime sıcaklığının altında yapılır [13]. Toz metalurjisi (T/M), çeşitli metal işleme teknolojileri arasında en farklı üretim tekniğidir. Yüksek kaliteli ve karmaşık parçaların ekonomik olarak üretilebilmesi, toz metalurjisinin kullanımı etkili kılmaktadır. T/M farklı boyut, şekil ve paketlenme özelliğine sahip metal tozlarının önce preslenmesi ve daha sonra taneciklerin sinterleme yoluyla birleştirilerek sağlam, hassas ve yüksek performanslı parçalara dönüştürülmesidir. T/M düşük enerji tüketimine, yüksek malzeme kullanımına ve düşük maliyete sahip otomatikleşmiş işlemleri verimlice kullandığı için, sahip olunan bu özellikler ile T/M verimlilik, enerji ve hammadde gibi günümüz kaygılarını ortadan kaldırır. Toz metalurjisi küçük, karmaşık ve boyutsal hassasiyeti yüksek parçaların imalatına oldukça uygundur. Malzeme kaybı yok denecek kadar azdır. Bu yöntemde malzeme kayıpları yoktur ve elde edilen toleranslar isteğe uygun olmakla birlikte düzgün yüzeyler elde edilmektedir [12].

1.1.1. T/M Parçaların Pazar Payları

Toz metalurjisi yöntemi, kompleks şekilli parçaların yüksek kalite ve düşük boyutsal toleransta üretimine olanak sağladığı için diğer metal üretim tekniklerine göre avantajlı bir işlemdir. Bu nedenle toz metalurjisi yöntemi ile üretilen malzemelerin pazar

payları hızlı bir şekilde artmakta ve bu malzemeler bir çok sektörde kullanım alanı bulmaktadır. Şekil 1.1’de toz metalurjisi yöntemi ile üretilen malzemelerin kullanım alanları verilmektedir.



Şekil 1.1. T/M parçaların pazar payları

1.1.2. Toz Metalurjisinin Geleneksel ve Yeni Uygulama Alanları

İmalat endüstrisinde kullanılan toz metalurjisi parçaları büyük ölçüde demir, çelik ve alaşımları, bakır ve bakır esaslı alaşımlar (pirinç, tunç ve nikel, gümüş), alüminyum, paslanmaz çelik, nikel, kalay esaslı tozlardan elde edilen alaşımlardır. Dünya çapında üretilen tüm metalik tozlardan imal edilen sinter parçaların pazar paylarında en büyük kısmı % 86 ile demir-çelik esaslı sinter parçalar almaktadır. Demir esaslı ürünlerden sonra ikinci sırada %11 pazar payı toplamı ile bakır ve bakır esaslı sinter parçalar, üçüncü sırada %1,4 ile paslanmaz çelik parçalar yer almakta ve bunları sırasıyla % 0,6 ile kalay ve % 0,5 ile alüminyum takip etmektedir. Metal esaslı tozların ve sinter parçaların veya başka bir deyişle toz metalurjisinin önemli uygulama alanları; uzay-havacılık, otomotiv, tarım ve gıda sektörü, ordu donatım, elektrik / elektronik ve manyetik, kimya mühendisliği, aşınma sert metal kaplama, tıp ve diş hekimliği, makine, beyaz eşya, işyeri, metalurji mühendisliği gibi alanlar olarak sıralanabilir.

1.1.3. Toz Metalurjisinin Diğer Üretim Yöntemlerine Göre Avantajları

Kıymetli metaller ve demir esaslı alaşımların üretiminde ergitme esnasında pisliklerin gaz absorpsiyonu veya pota malzemesinin reaksiyonu önlenerek üretimde limit

saflık elde edilir. Mekanik ve fiziksel özellikler iyileşir. İstenilen alaşım terkipleri kolaylıkla yapılabilir.

Fe-Ni-Al ve kalıcı mıknatıslar, demir esaslı malzemelerle Ni-Mo ve de Co-W guruplarının oluşturduğu alaşımlar ile sıcaklığa dayanıklı Fe-Cr-Al alaşımları üretiminde ince yapı ve çekme mukavemeti iyidir. Bazı ölçüler dahilinde dövülebilme ve haddeleme kabiliyeti yüksektir. Optimum malzeme sarfiyatı nedeniyle randıman yüksektir.

1.1.4. Toz Metalurjisinin Genel Avantajları

- Büyük miktarda seri ve birbirine yakın parça üretimi.
- Çeşitli işleme operasyonlarının kaldırılması.
- Hassas toleranslarda çalışabilme imkanı.
- Yüzey kalite hassasiyeti.
- Hurda malzemenin asgariye inmesi.
- Kendinden yağlama.
- Kontrollü sürtünme özellikleri.
- Diğer metotlarla elde edilemeyen özellikler (Gözeneklik, metal-seramik bileşimi gibi) [14].

1.1.5. Metal Tozlarının Üretim Yöntemleri

Belirli özellikteki tozların üretiminde farklı üretim yöntemleri kullanılmaktadır. T/M imal teknikleri ve metal tozları imalat teknolojisi arasında kuvvetli bir bağ vardır. Kullanılan yöntemler üretilen tozun fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Bu bakımdan planlanan parça üretimine göre uygun toz seçimi yapılmalıdır [15]. Toz üretim yöntemleri başlıca 4 gruba ayrılır:

- a- Kimyasal Yöntemler
- b- Elektrolitik Yöntemler
- c- Mekanik Yöntemler
- d- Atomizasyon.

Günümüzde ise endüstride kullanılan tozların % 60' dan fazlası atomizasyon yöntemi ile üretilmektedir [16].

1.1.5.1. Kimyasal Yöntemler

Kimyasal yöntemlerle sentezlemede, katı, sıvı veya buhar tepkimeleri ile toz üretimi gerçekleştirilebilir. Bu sentezleme yöntemlerini:

- a) Gaz altında katının ayrışması
 - b) Termal ayrışma
 - c) Sıvıdan çöktürme
 - d) Gazdan çöktürme
- olmak üzere dörde ayırmak mümkündür.

1.1.5.1.1. Gaz Altında Katının Ayrışması

Metal toz üretiminin en klasik şekli metal oksitleri indirgeyici gaz ortamında indirgeyerek ayrıştırmaktır. Bu yöntemle saf metal oksit tozları gerek karbonmonoksit gerekse de hidrojen gazı ile tepkimeye sokularak yüksek sıcaklıklarda metal oksit indirgenmesi gerçekleşir.

1.1.5.1.2. Termal Ayrışma

Buhar fazında ayrışma ve yoğunlaşma süreçlerinin birleşimiyle metal tozlarını üretmek mümkündür. Prosesin termal ayrışması için gereken yüksek enerji gereksinimi ile karbondioksit sirkülasyonunun beraberinde getireceği potansiyel tehlikelerden ve çok pahalı bir yöntem olmasından dolayı tam olarak benimsenmemiştir.

1.1.5.1.3. Sıvı Fazdan Çöktürme

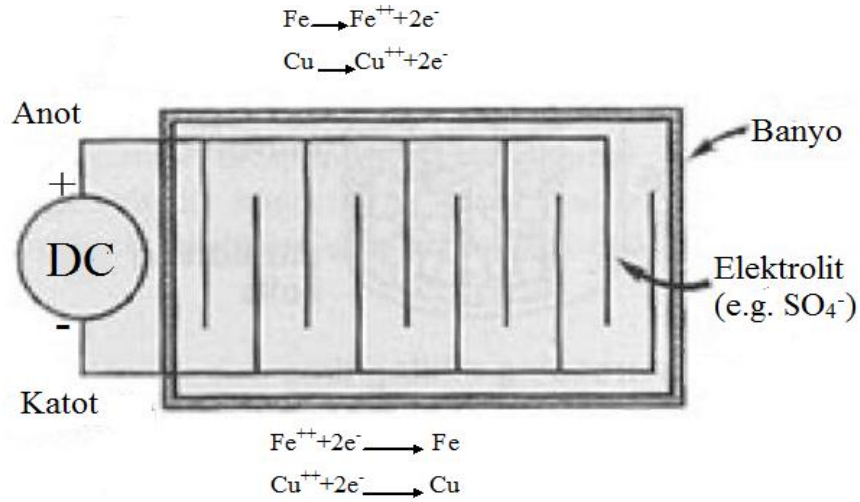
Sıvı çözeltide nitrat, klorür ve sülfatlar olarak bulunan metalik tuzlar, metalik çözelti veya çökelti oluşturan metali üretmek için işleme tabi tutulurlar. Çökeltilen yada çökelti fazı haline getirilen metalik tuzlar, toz üretimi için uygun kaynak teşkil ederler. Tuz suda eritilir. İkinci bileşik yardımıyla çökeltirilir. Sıvı fazdan çökeltiyle gerçekleştirilen toz üretim teknikleri özellikle kompozit tozların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.1.5.1.4. Gazdan Çöktürme

Gaz bileşiklerinin oluşturduğu kimyasal tepkimeler sonucu reaktif metallere nano ölçekli partiküllerden tozlar üretilir. Gaz esaslı tepkimelerin en büyük avantajı; tepkime sırasında toz üretiminde ergitmenin ortadan kalkması sonucu potanın kirlenmemesi ve yeniden kullanılabilir olmasıdır [17].

1.1.5.2. Elektrolitik Yöntemler

Genellikle iyi preslenebilen ve sinterlenebilen yüksek saflıktaki metal tozlarının üretiminde bu yöntem kullanılır [18]. Bu yöntemle elde edilen tozlar % 99.99 ve üzerinde saflıktadır [19]. Bu yöntemde tozu elde edilecek malzeme anot olarak, elektrolitik banyo içerisine yerleştirilir. Gerilim uygulandığında anot elektrolitik banyo içerisinde çözünür ve katot üzerinde toplanır. Daha sonra katot alınır ve temizlenir. Katot üzerindeki tozlar sıyrılarak alınır. Öğütülerek ince toz haline getirilir. Tozlar indirgeyici bir atmosfer altında tavlansak oksitten arındırılır ve bu işlem sayesinde tanelerin daha iyi sıkıştırılabilmesi sağlanmış olur. Elektrolitik yöntemle elde edilen toz, dentritik, süngerimsi ve gözenekli bir yapıdadır [11]. Şekil 1.2’de elektrolitik yöntem şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Elektrolitik çökelme [19].

1.1.5.3. Mekanik Yöntemler

Kırılgan ve gevrek yapıya sahip, kimyasal bağları zayıf ve kayma sistemi az olan karışık kristalli yapılara sahip metal alaşım ve seramik malzemelerin çarpışma sonucu ufalanarak toz haline getirilmesi işlemidir. Tozu elde edilecek malzeme iri tanecik

parçacıklar halinde bilyeli silindirik fiçı içerisine konulur. Fiçı içerisinde yer alan aşınmaya dayanıklı bilyelerle birlikte döndürülür. Bilyelerle çarpışan malzeme ince toz haline gelir. Bu yöntemde sünek malzemelerin kullanımı tercih edilmez. Bunun nedeni sünek malzemenin kırılmayarak taneciklerin birbiri üzerine sıvanmasıdır [16]. Bu yöntem metal tozlarının öğütülmesinde yaygın olarak kullanılmakla birlikte, düşük hızlarda çalıştıklarından öğütme süresi uzundur [20]. Şekil 1.3.'de bir mekanik yöntem gösterilmiştir.

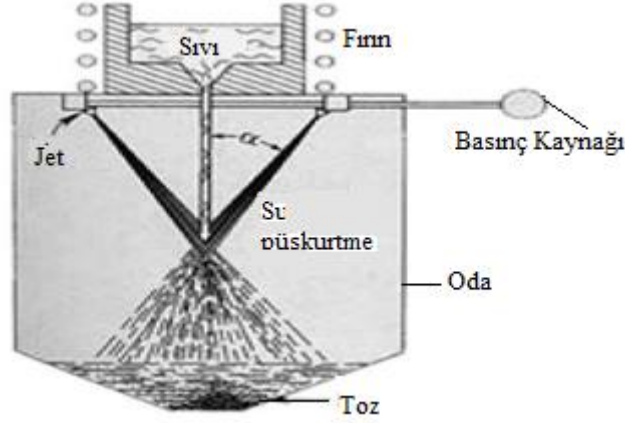
Şekil.1.3. Mekanik öğütme [19].

1.1.5.4. Atomizasyon

1.1.5.5. Ticari Yöntemler

1.1.5.5.1. Su Atomizasyonu

Uygulamanın genel prensibi; ergiyik metal tandiş denilen depodan nozul sayesinde, yüksek basınçlı su püskürtülen atomizasyon tankına aktarılır. Yüksek basınçlı su ortamında çarpışmanın etkisiyle oluşan toz tanecikleri tankın dibine çöker. (Şekil 1.4.)

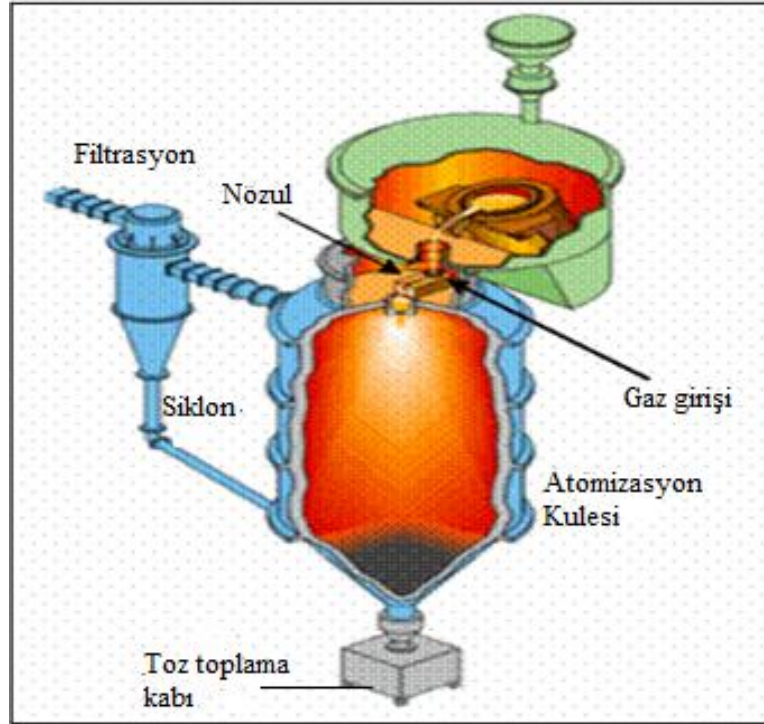


Şekil 1.4. Su atomizasyonu [24].

Su atomize tozlar genel olarak karmaşık şekilli olup, bu tozların sıkıştırılabilirlikleri ve sıkıştırılma sonrası ham mukavemetleri yüksektir. Su atomizasyon yöntemiyle elde edilen tozların ortalama tane boyutu 30 – 1000 μm arasındadır [22].

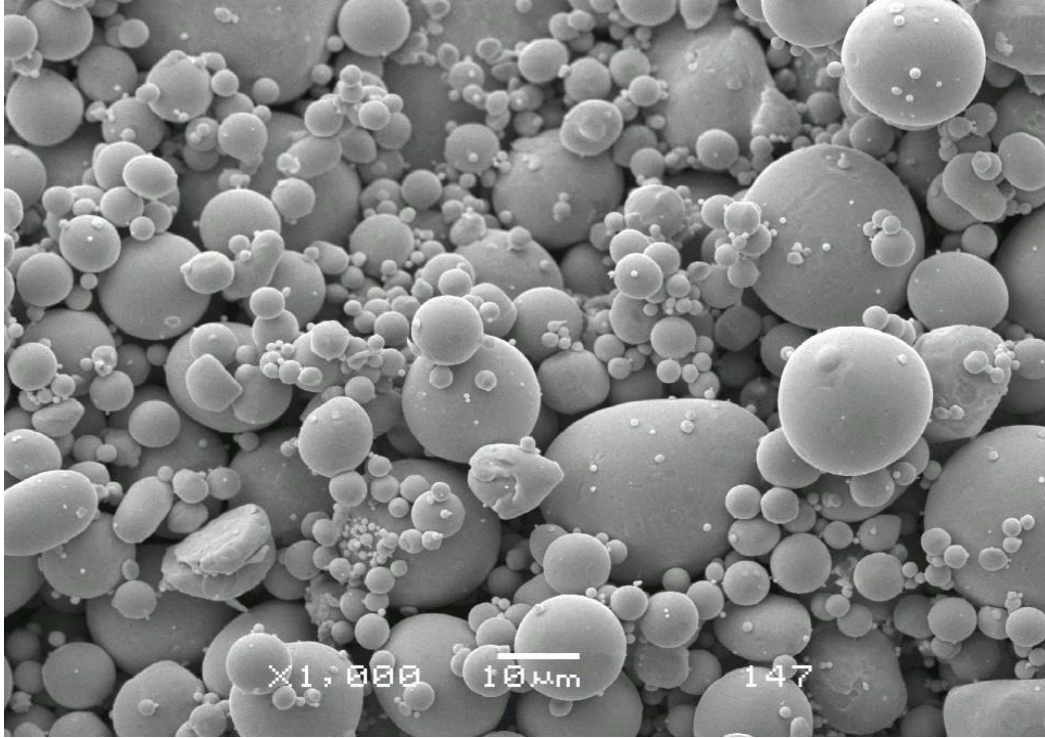
1.1.5.5.2. Gaz Atomizasyonu

Gaz atomizasyonu, hava, nitrojen, argon ve helyum gibi yüksek hıza sahip gazlar yardımıyla ergimiş metalin dağıtılmasıdır. Gaz atomizasyonu ile Al, Ni, Mg, Co, Pd, Cu, Fe, Au, Zn ve Be alaşımlarının tozları üretilmektedir [17]. Su atomizasyonunda olduğu gibi bu uygulamada da serbest düşme düzenekleri kullanılmaktadır. (Şekil 1.5.) Bu düzeneklerde yüksek basınçlı su pompaları yerine yüksek basınçlı gaz pompaları yer alır. Gaz atomizasyonunda ergiyik metali parçalara ayırmak için hava ve nitrojen kullanılmaktadır. Reaktif ergiyik metallerde kirlenmeyi azaltmak için argon kullanılması önerilir. Buna ilave olarak atomize olan damlacıkların soğutma hızını arttırmak için atomizasyon ortamına helyum ilave edilebilir.



Şekil 1.5. Dikey gaz atomizasyonu [25].

Gaz atomize tozlar küresel veya küresele yakın şekillidirler (Şekil 1.6.). Bu yöntemle üretilen tozların tane boyutu 20 – 300 μm arasındadır [26].



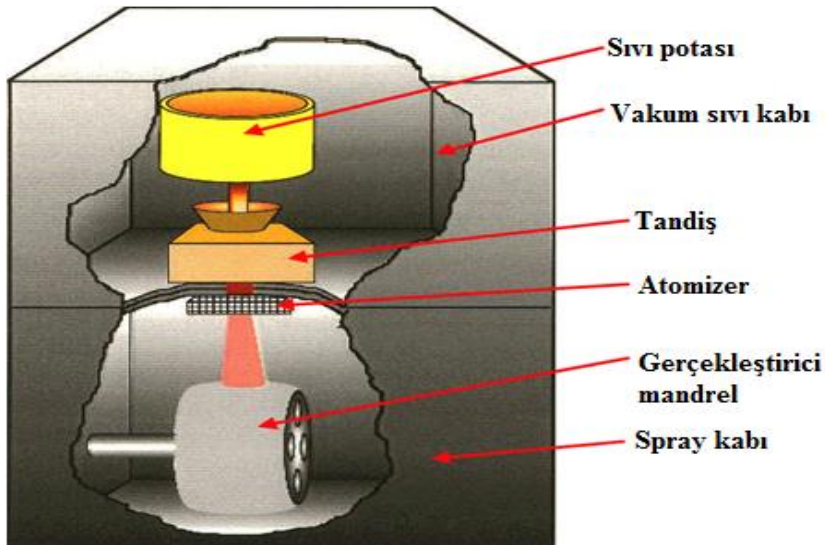
Şekil 1.6. Küresel şekilli gaz atomize kalay tozlarının genel yüzey görüntüleri [25].

1.1.5.5.3. Yağ Atomizasyonu

Atomizasyon da suyun dışında kullanılan diğer sıvılar Hidrokarbonlardır. Su atomizasyonundaki oksidasyon problemi gibi yağ atomizasyonunda da bu problemten kaçınılmalıdır. 1980'li yıllarda Sumitomo Metal, düşük oksijenli yüksek kalite çeliklerin üretimi için yağ atomizasyon işlemini geliştirmiştir.

1.1.5.5.4. Vakum Atomizasyonu

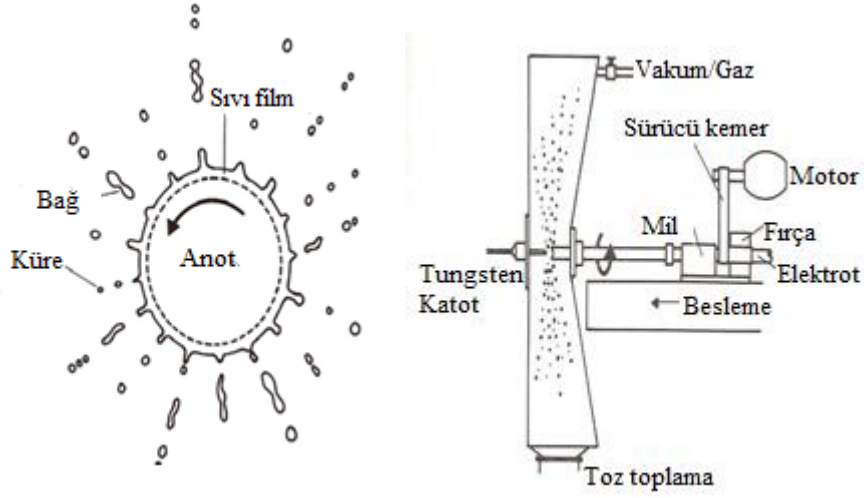
Bu yöntem oksidasyona karşı duyarlı nikel, kobalt, demir ve alüminyum alaşımları için geliştirilmiştir [17]. Ergiyik metal basınçlı hava ile doyurulduğunda aniden vakum etkisine maruz kalır. Gaz genişşerek ergiyik metalle birlikte çözelti gibi davranır. Ergiyik metal enerji yüklendiği için gazın basıncıyla birlikte püskürtülür. Düzenek şekil 2.6.'daki gibidir. Dikey çalışan iki tane oda vardır. Altta yer alan oda da metal ergitilir ve basınç altında tutulur. Seramik bir tüp vasıtasıyla atomizasyon kanalına iletilir. Bu iletim sonucu ani genişşen sıvı önce damlacıklara ayrılır daha sonra da bu damlacıklar ani ve aşırı soğuyarak toz haline gelir [17]. Üstteki oda da ise püskürtülen toz partikülleri vakum etkisiyle bir tanka toplanır. Alaşım ilk önce alt odada klasik bir fırın kullanılarak vakum altında ergitilir, ergiyik 1 ila 10 MPa basınç altında tutulur. Ergiyik daha sonra sifon şeklindeki tüpten sıvı olarak üst odaya püskürtülür. Yüksek hız ve gaz doygunluğu ergiyik metalin parçalanmasını sağlayacak bir enerji meydana getirir. İşlem şematik olarak Şekil 1.7'de gösterilmektedir.



Şekil 1.7. Vakum atomizasyon düzeneği [25].

1.1.5.5. Döner Elektrot Atomizasyonu

Uygulama, kendi etrafında dönen metal çubuğun serbest ucunun ergitilmesi esasına dayanmaktadır. Şekil 1.8.'de de gösterildiği gibi metal çubuğun ergitilen kenarı merkezkaç kuvveti sayesinde damlacıklar halinde tanecikleri dağıtır. Bu uygulamayla elde edilen tanecikler yüksek kalitede ve düzgün küresel şekle sahiptir.

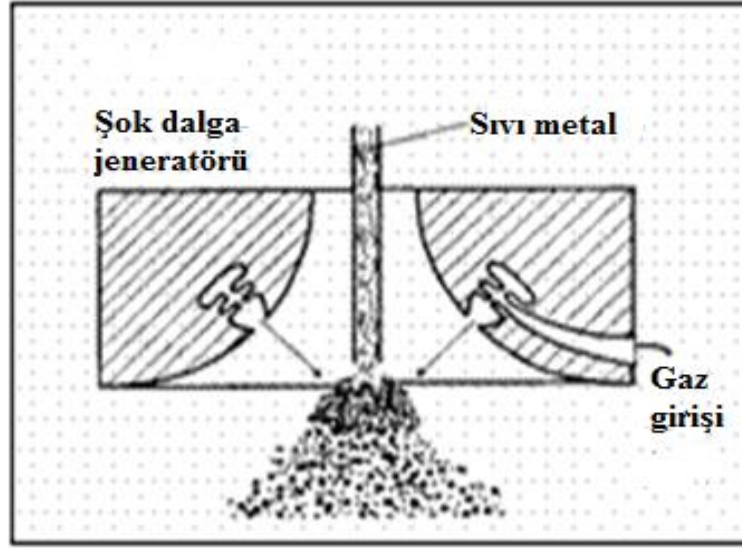


Şekil 1.8. Döner elektrod atomizasyon yöntemi [19].

1.1.5.6. Yan Ticari Yöntemler

1.1.5.6.1. Ultrasonik Gaz Atomizasyonu

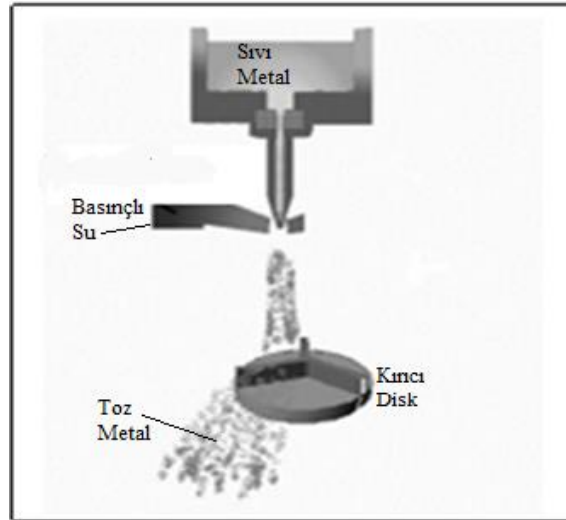
Metal ergiyik akımı, çok yüksek hızdaki gaz darbeleriyle atomize edilir(Şekil 1.9.). Yüksek hıza sahip gaz jetleri, metal ergiyik akımı üzerine Hartman şok dalga tüplerinin çarptırılmasıyla elde edildi.



Şekil 1.9. Ultrasonik gaz atomizasyonu işlemi [27].

Atomizasyon gazı olarak genellikle 1.4 ila 8.8 MPa basınca sahip argon gazı kullanılmaktadır.

1.1.5.6.2. Döner Disk Atomizasyonu

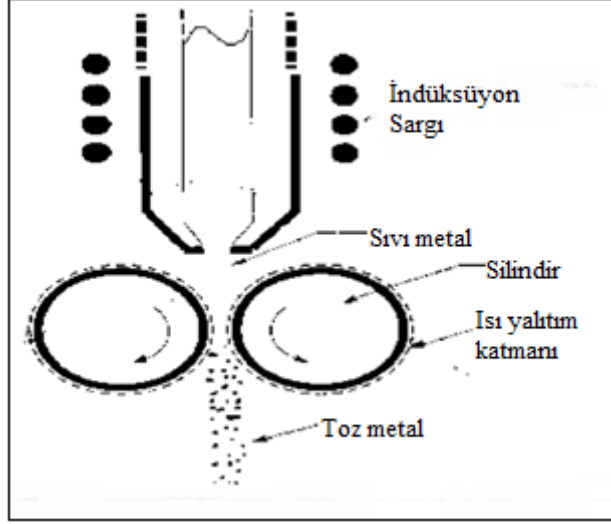


Şekil 1.10. Döner disk atomizasyon işlemi [25].

Döner disk üzerine sıvı metal ergiyik akımının çarptırılarak, merkezkaç kuvveti yardımıyla taneciklere ayrılmasıdır. Döner diskten uzaklaşan tanecikler Helyum jetleri aracılığıyla soğutulur ve siklon ayırıcılarla toplanır(Şekil 1.10).

1.1.5.6.3. Silindir Atomizasyonu

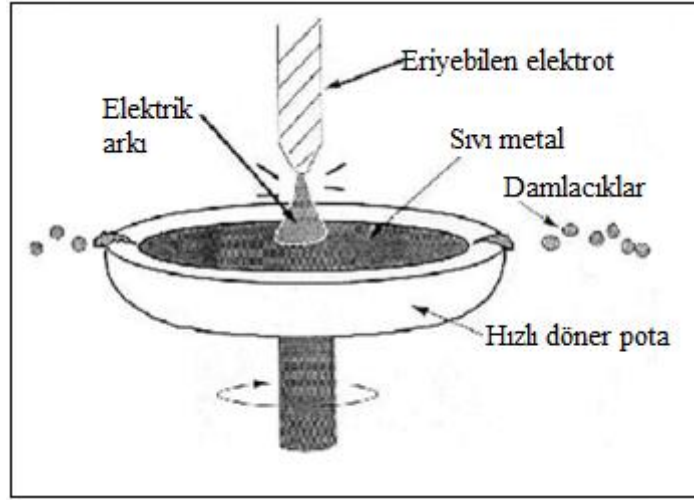
Silindir atomizasyon uygulaması 1970' li yıllarda Sinter tarafından bulunmuştur. Bu yöntemde, eriyik metalin hızla dönen iki silindir üzerine aktarılır(Şekil 1.11.).



Şekil 1.11. Silindir atomizasyon düzeneği.

1.1.5.6.4. Santrifüj yöntemi

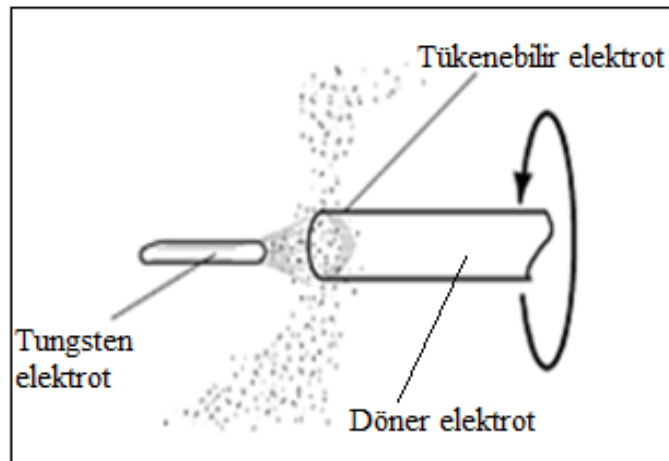
Bu yöntem 1970' li yıllarda Harwell tarafından geliştirilmiştir. Başlangıçta alümina ve uranyum monokarbid gibi nükleer yakıtlarda kullanılan refrakter tozların atomize edilmesinde kullanılmıştır. Daha sonra bir takım modifikasyonlar sayesinde demir, nikel, kobalt ve titanyum alaşımlarında da kullanımı söz konusudur. Şekil 1.12.'de görüldüğü gibi döner bir pota içerisine elektord eritilerek atomizasyon sağlanır. Bu yöntemle elde edilen taneler, düz yüzeylere sahip küre şeklindedir. Küresel parçacıklar 100-1500 μm çapındadır [28].



Şekil 1.12. Santrifüj yöntemi [19].

1.1.5.6.5. Titreşim Elektrod Yöntemi

Bu yöntemde tozlar, eriyen elektrodun titreştirilmesiyle elde edilmektedir. Döner elektrod uygulamasına benzemektedir. Tek fark, elektrod dönmek yerine bu uygulamada titreşmektedir. Şekil 1.13.'de görüldüğü gibi eriyebilen elektrod, atomizasyon döngüsünün devamlılığı için silindirler aracılığıyla beslenir. Bu uygulamada elde edilen toz küreseldir. Genellikle küçük miktarda refrakter metal tozların elde edilmesi için kullanılmaktadır [28].

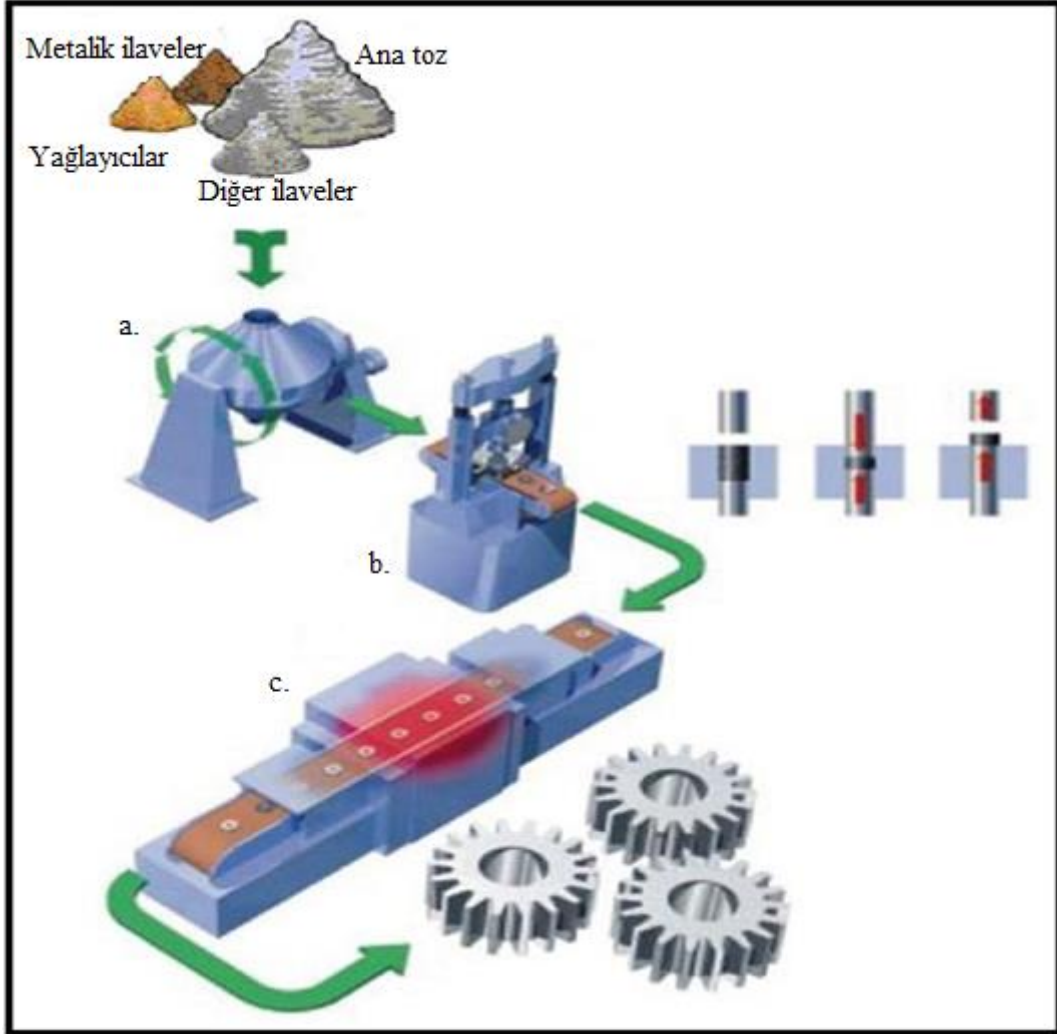


Şekil 1.13. Titreşim elektrod yöntemi [29].

1.1.6. T/M Yöntemi ile Parça Üretim Süreci

T/M yöntemiyle parça üretim süreci 4 aşamadır(Şekil 1.14.). Bu aşamalar;

- 1- Tozların karıştırılması
- 2- Karışımın preslenmesi
- 3- Sinterleme
- 4- İkincil işlemler



Şekil 1.14. Toz metalurjisi işleminin şematik gösterimi (a) Karıştırma, (b) Presleme (c) Sinterleme [12].

1.1.7. Tozların karıştırılması

Bu aşamada preslemeyi kolaylaştırmak amacıyla, metal toz ve yağlayıcı homojen olarak karıştırılmaktadır. Tozların karıştırılması V ve Y tipi çift konili karıştırıcılarda yapılmaktadır [30]. Karışımında yağlayıcı kullanılmasının en önemli nedeni, preseleme sırasında tanecikler arasında sürtünmeyi azaltmaktır ve kalıptan preslenen parçanın sıyrılmasını kolaylaştırmaktır. Sıvı yağlayıcılar tozun akma özelliğini bozduğu için

karışıma ilave edilen yağlayıcılar genellikle kuru toz şeklindedir [13]. En yaygın yağlayıcılar; metal stearatlar, parafin, sterik asit, polipropilen, polietilen glikol (PEG), çinko ve lityum sterat ve akravaks, politetrafloroetilen (PTFE) gibi sentetik mumlardır [31].

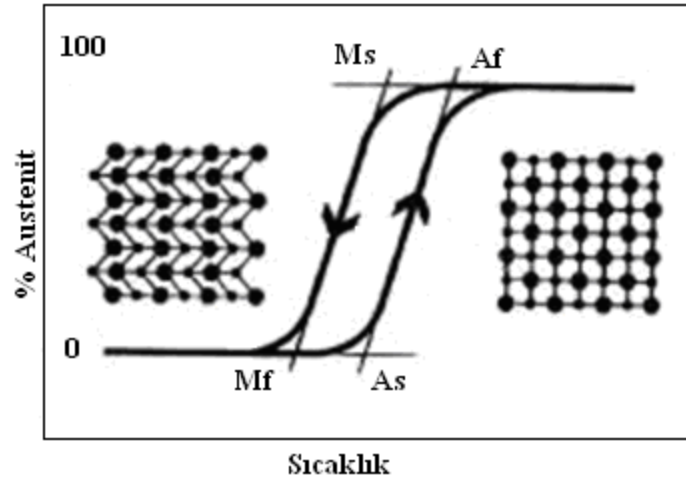
1.1.8. Karışımın Preslenmesi

Presleme genellikle oda sıcaklığında ve özel hazırlanmış çelik kalıplarda yapılmaktadır. Kalıplar sementit karbür esaslı ve ısıl işlemle sertleştirilmiş takım çeliğinden imal edilir [17]. Tozların preslenmesi sırasında preslenme basıncına göre gözenek miktarı değişmekte olup, basınç arttıkça gözenek miktarı azalmaktadır. Ayrıca artan presleme basıncına göre birbirine temas eden toz sayısı ve temas yüzey alanı artmaktadır. Gözenek miktarı arttıkça yoğunluk azalmaktadır.

1.2. ŞEKİL HATIRLATMA OLAYI VE FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Martensit fazında iken yeni bir şekle kolaylıkla deforme edilebilen ve austenit dönüşüm sıcaklığı üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında tekrar eski şeklini alabilen alaşımlara şekil hatırlamalı alaşımlar ve alaşımlardaki bu özelliğe de şekil hatırlama olayı denir. Bir başka ifadeyle; ana fazda belirli bir şekle sahip numunenin, martensit dönüşüm sıcaklığına kadar soğutulup, dış bir etki ile şeklinin değiştirilmesinden sonra, numunenin sıcaklığının ana fazın başlama sıcaklığına çıkartılmasıyla ilk şeklini alması Şekil Hatırlama Olayı olarak bilinmektedir.

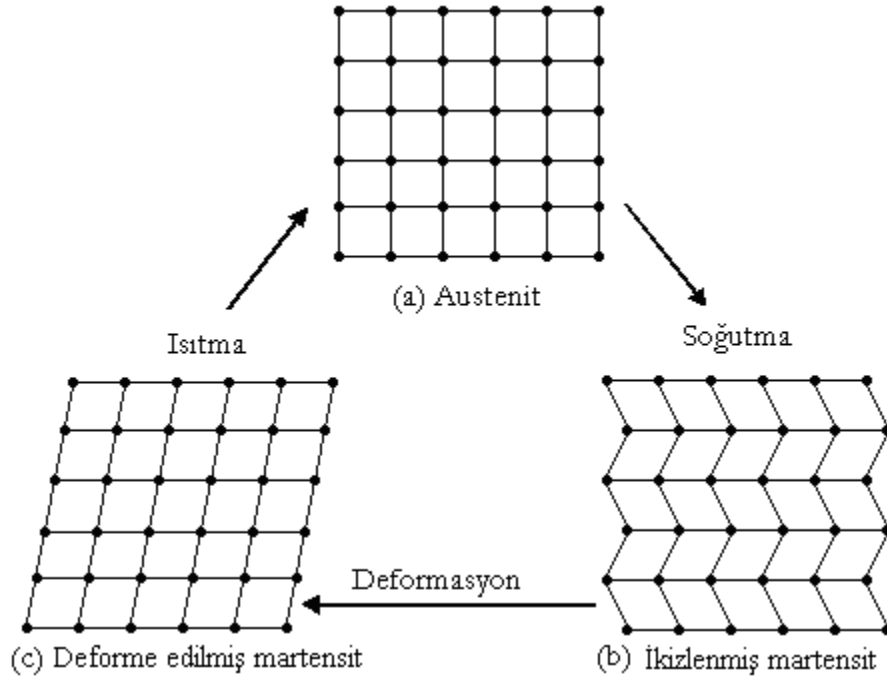
Şekil hatırlama özelliğine sahip NiTi alaşımı sıcaklığa bağlı olarak martensit ve austenit olmak üzere iki farklı kristal yapıya sahiptir. Martensit yapıya sahip NiTi alaşımı As sıcaklığı üzerine ısıtıldığında austenit yapıya dönüşür(Şekil 1.15). Dönüşümün başladığı andaki sıcaklık austenit başlama sıcaklığı (As), dönüşümün tamamen tamamlandığı andaki sıcaklık ise austenit bitiş sıcaklığı (Af) diye adlandırılır. Austenit yapıdaki NiTi soğutulduğu zaman, tekrar martensit yapıya dönüşmeye başlar. Bu dönüşümün başladığı andaki sıcaklık martensit başlama sıcaklığı (Ms), dönüşümün tamamlandığı andaki sıcaklık martensit bitiş sıcaklığı (Mf) olarak adlandırılır.



Şekil 1.15. Martensit ve austenit fazın dönüşüm sıcaklıkları eğrisi [32].

1.2.1. Şekil Hatırlama Etkisi ve Superelastiklik

Alaşımlardaki şekil hatırlama etkisi (ŞHE), alaşımların termoelastik martensit dönüşüm özelliği göstermelerinden kaynaklanır. Bu durumun mikro mekanizması Şekil 1,16'da gösterildiği gibidir. Düzenli austenit fazı M_s sıcaklığının aşağısına kadar soğutulduğu zaman martensit faz oluşur. Bu durumda, dönüşüme ikizlenme ve benzeri deformasyonlar eşlik etmelerinden dolayı makro şekil değişimi olmaz. Martensit, M_f sıcaklığının aşağısında bir dış gerilmeye uğradığı zaman ikizlenme sınırları hareket eder ve kaybolur. Deforme edilmiş martensit, ısıtıldığı zaman martensitten ana austenit faza ters dönüşüm gerçekleşir ve böylece orijinal şekil tekrar elde edilir [33].

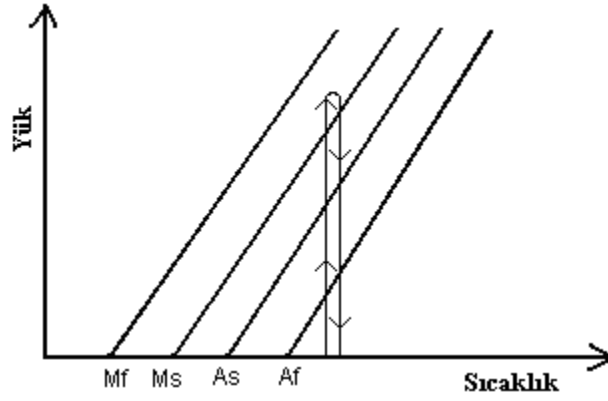


Şekil 1.16. Şekil hatırlama etkisinin şematik gösterimi [33].

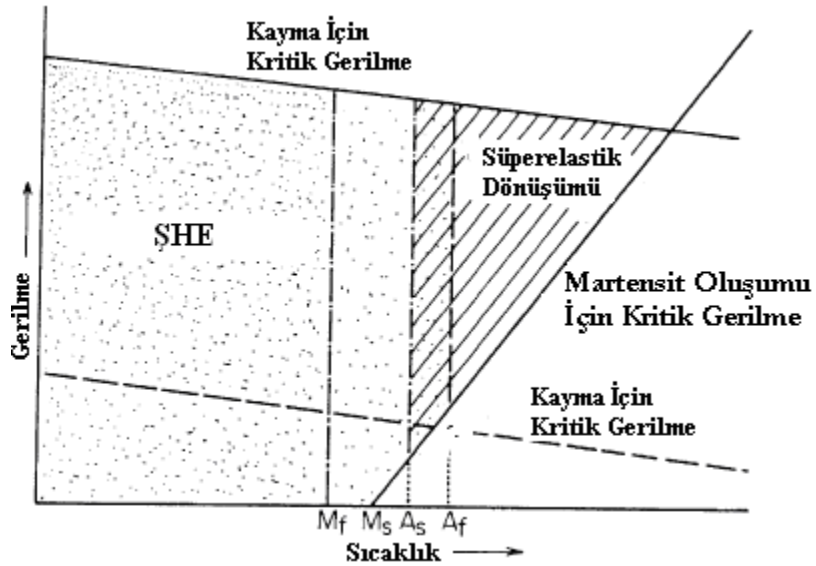
Süperelastiklik denilen olay gerilmenin neden olduğu bir martensitik dönüşümle meydana gelir. Austenit bitiş sıcaklığı üzerinde uygulanan bir gerilim, elastik deformasyonun enerjisini düşürür ve martensit dönüşüme neden olur. ŞHE'nin aksine süperelastiklik, sıcaklıkta bir değişme olmaksızın meydana gelir. Austenit bitiş sıcaklığı üzerinde bir ŞHA üzerine yük uygulanırsa yükün artması ile birlikte austenitten martensite dönüşüm gerçekleşir. Yük martensit fazı tarafından absorbe edilir, fakat yük kaldırıldığı zaman tekrar austenit faz oluşur. Çünkü malzemenin sıcaklığı halen A_f sıcaklığı üzerindedir ve malzeme orijinal şekline geri döner. Şekil 1.17 ve 1.18'de bir süperelastik etkisinin meydana geldiği gerilme ve sıcaklık alanlarını göstermektedir.

Bir numunede hem süperelastiklik hem de ŞHE sıcaklığa bağlı olarak oluşabilir. Bu durum Şekil 1.18'de gösterildiği gibi açıklanabilir. Şekilde, X-eksenine yaklaşık paralel olarak çizilen çizgiler kayma için gerekli olabilecek olası kritik gerilmeleri temsil etmektedir. Eğer kritik gerilme alt kesikli çizgideki gibi çok düşük olursa süperelastiklik tamamlanamaz. Çünkü kayma, zor-etkili dönüşüm için gerekli olan kritik gerilmenin aşağısında gerçekleşir. Şekil 1.18'de belirtildiği gibi A_f sıcaklığı ve kayma için kritik gerilmenin üzerinde bir kuvvet uygulanırsa zor-etkili dönüşüm oluşur. Buna rağmen oluşan martensit, A_f sıcaklığı üzerinde zor kaldırıldığı zaman tamamen kararsız olacağından ters dönüşüm gerçekleşir. Böylece ters dönüşüm kristalografik olarak tersinir olduğu sürece

süperelastiklik elde edilir. Benzer olarak A_s sıcaklığı altında deforme edilen martensit kararlıdır ve yük kaldırıldıktan sonrada martensit deforme edildiği gibi kalır. Zor, sadece ters bir dönüşümle giderilebilir. A_s ve A_f arasındaki sıcaklıkta martensit kısmen kararlıdır. Bu bölgede hem süperelastiklik hem de ŞHE bir arada var olur [34,35].



Şekil 1.17. Süperelastik oluşumunun yük-sıcaklık faz diyagramı. $A \rightarrow M$ (M_s , M_f noktaları) ve $M \rightarrow A$ (A_s , A_f noktaları) [36].



Şekil 1.18. Şekil hatırlatma etkisi ve süperelastiklik etkisinin meydana geldiği gerilme ve sıcaklık alanları [34].

1.2.2. Tek ve Çift Yönlü Şekil Hatırlama Olayı

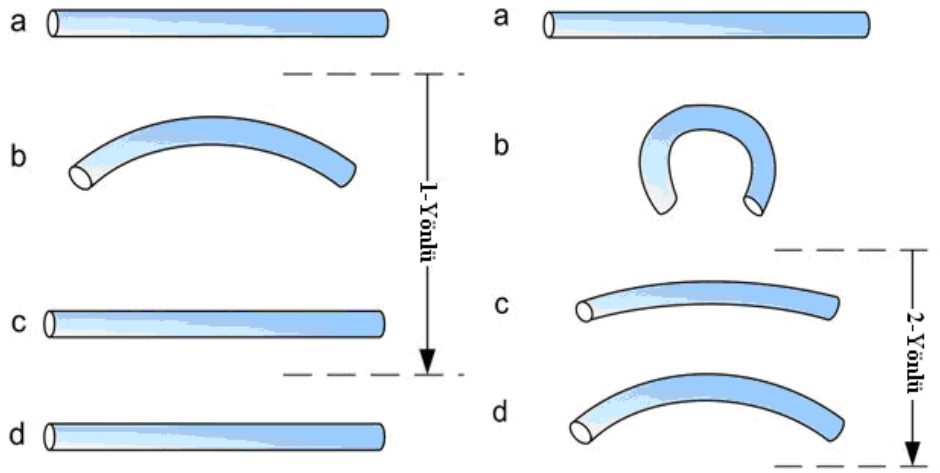
Martensit fazda ($T < M_f$ sıcaklığında) deformasyona uğratılan şekil hatırlamalı alaşımlarda şekli değişimi oluşur. Uygulanan zorun kaldırılması sonucu numune kendi orijinal şekline geri dönmez ancak ısıtma sonucu kritik bir sıcaklığın ($T > A_f$) üzerinde alaşım orijinal şekline geri döner. Eğer sıcaklık tekrar düşürüldüğünde, numune deforme edilmiş şeklini tekrar kazanamazsa, bu tür şekil hatırlama özelliğine tek yönlü şekil hatırlama olayı denir. Tek yönlü şekil hatırlama olayı NiTi, TiNb, NiAl, CuZn, CuZnSi, CuZnSn, FePt ve FeMnC gibi birçok alaşım sisteminde görülmektedir.

Bazı alaşımlarda ise sadece sıcaklığın fonksiyonu olarak ısıtma ve soğutma ile şeklini değiştirebilen çift yönlü şekil hatırlama olayı görülür. Yani; martensit fazda deformasyona uğratılan bir numune A_f sıcaklığı üzerine ısıtıldığında deformasyon kalkıyor, tekrar martensit faza soğutulduğunda deforme edilmiş şeklini alıyorsa bu tip şekil hatırlama olayı çift yönlü şekil hatırlama olayı olarak bilinir. Şekil 1.19, 1.20, 1.21’de tek ve çift yönlü şekil hatırlama olayları gösterilmektedir.

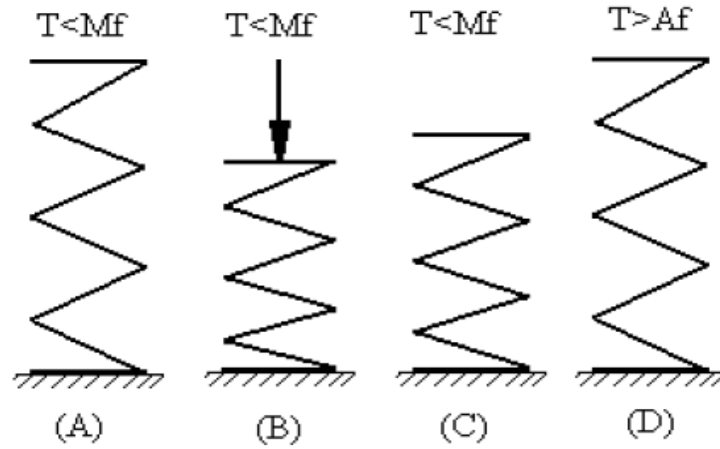
Çift-yönlü SHE iki farklı termomekanik eğitimle elde edilebilir. Birinci eğitimde, numuneler M_f sıcaklığı aşağısında soğutulur ve istenen şekilde bükülür. Sonra A_f üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılır ve austenit şeklini alması için serbest bırakılır. Bu işlem 20-30 defa tekrarlanır. Böylece numune eğitilmiş olur. Bundan sonra numune M_f sıcaklığı altına soğutmayla programlanmış şeklini alır ve A_f sıcaklığı üzerine ısıtmayla bir diğer şeklini alır.

İkinci eğitimde ise, numune, gerilim-etkili martensitin tercihli varyantlarını üretmek için tam M_s sıcaklığı üzerinde deforme edilir. Sonra A_f sıcaklığı üzerinde ısıtmayla numune orijinal şeklini alır. Bu işlem 20-30 defa tekrarlanır. Eğitim aynı zamanda dönüşüm sıcaklığında, histerize genişliğinde değişmeye ve makroskopik dönüşüm zorlanmasında azalmaya neden olur. Eğitim için optimal şartları belirlemek zordur. Çünkü eğitim çevriminin sayısı yetersiz ise iki yönlü “kararsız” SHE oluşur. Aşırı eğitim, eğitimin verimini azaltan istenmeyen etkiler oluşturur [9,37,38,39].

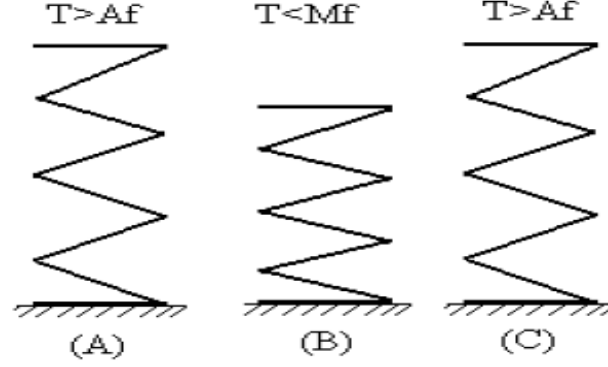
Çift yönlü SHE yüksek sıcaklıkta bir şeklin ve düşük sıcaklıktaki başka bir şeklin hatırlanması ile ilgili bir etkidir. Bu işlem ekstra bir kuvvet olmaksızın elde edilir. Normalde alaşım yüksek sıcaklıktaki şeklini hatırlar, düşük sıcaklıktaki şeklini hatırlamaz. Fakat yukarıda da belirtildiği gibi eğitilerek her iki sıcaklıktaki şekil de hatırlatılabilir.



Şekil 1.19. Tek ve çift yönlü şekil hatırlama olayının şematik görünümü. Şekilde işlemler birbirine çok benzerdir. Bir veya iki-yönlü SHE için martensit fazda deney numuneleri (a), numunelere kuvvet uygulanarak bükülmesi (b), numunelerin ısıtılması (c) ve numunelerin soğutulması (d). Bir-yönlü etkide yüksek sıcaklıkta soğutmayla numunede makroskobik şekil değişimi olmaz. Düşük sıcaklıktaki şekli oluşturmak için bir deformasyon gereklidir [40].



Şekil 1.20. Tek yönlü şekil hatırlama etkisi: Numune, M_f Sıcaklığı altında yük uygulanarak deformasyona uğratılmış (A–B) ve yük kaldırılmış (B–C). Kalıntı deformasyon, numunenin A_f sıcaklığı üzerine ısıtılmasıyla ortadan kalkar (C–D) [41].



Şekil 1.21. Çift yönlü şekil hatırlama etkisi: A_f Sıcaklığı üzerindeki bir numune M_f sıcaklığı altında soğutmayla daha önce programlanmış şeklini alır (A–B). Sonradan A_f sıcaklığı üzerine tekrar ısıtmayla numune ilk haline geri döner (B–C) [42].

1.3. BİYOMALZEMELER

Biyomalzemelerin tarihçesi çok eskilere dayanmaktadır. Örneğin 1880’de fildişi protezler vücuda yerleştirilmiştir. Günümüzde Biyomalzeme Bilimi’nde, büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların ve organların fonksiyonlarını yerine getirebilmeleri veya onları desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da yapay malzemelerdir. Biyomalzemeler, temel olarak tıbbi ve biyoteknolojik alanlarda kullanılmaktadır. Tıp alanındaki ilerlemeler, implantların kullanımını yaygınlaştırmıştır.

Tıbbi uygulamalarda kullanılan en önemli biyomalzemeler, bazı metal ve alaşımlarından üretilen metalik biyomalzemeler, biyoseramikler, polimer biyomalzemeler ve kompozit malzemelerdir [1]. Özellikle nanoteknoloji, bilişim teknolojileri ve imalat yöntemlerindeki (hızlı prototipleme) gelişmelere paralel olarak mükemmel biyomalzemelerin geliştirilmesine çalışılmaktadır [2].

Dokulara göre pH değeri 1 ila 9 arasında değişen vücut akışkanları ile sürekli olarak veya zaman zaman temas halindedir. Bu sebeple biyomalzemelerin korozyon dayanımları büyük önem taşımaktadır. Günlük aktiviteler sırasında çeşitli gerime değerlerine maruz kalırlar. Vücudun bu malzemelere verdiği tepkiler de farklı olmaktadır.

Bazı malzemeler vücut tarafından kabul görürken bazıları da reddedilebilmektedir. Dolayısı ile implant malzemelerin bu değişken koşullara dayanıklı olması ve biyouyumluluk göstermesi gerekmektedir. Biyouyumluluk bir biyomalzemenin en önemli özelliğidir. Biyouyumluluk; kullanım sürecinde malzemenin, vücut sistemine uygun cevap verebilme, vücutla uyuşabilir, kendini çevreleyen dokuların normal fonksiyonlarına engel olmama ve iltihaplanma oluşturmama yeteneği olarak tanımlanmaktadır. Biyouyumluluğu en yüksek olan biyomalzemeler, metaller, seramikler, polimerler ve kompozitlerdir [1].

Biyomalzemelerin kullanım yerlerine göre uygun özellikleri taşıması gerekmektedir. Ortopedik uygulamalarda biyomalzemelerin, mekanik dayanımlarının olması, vücut sıvılarını bünyelerine alıp şişmemeleri, deforme olmamaları, korozyona uğramamaları, aşınmamaları, alerjik reaksiyonlara neden olmamaları ve zehirli ürünler salgılamamaları, kolay şekillendirilebilir olmaları ve sterilizasyon işlemlerinde özelliklerini bozmamaları da büyük önem arz etmektedir [1,2,3].

Metallerin, sağlamlıkları, şekillendirilebilir olmaları ve aşınmaya dayanıklı olmaları bazı uygulamalarda tercih nedeni olmakla birlikte biyouyumluluklarının az olması, korozyona uğrayabilmeleri, dokulara göre çok sert olmaları, yoğunluklarının yüksekliği ve metal iyonu vererek alerjik doku reaksiyonlarına sebep olmaları da kullanım alanlarını sınırlamaktadır [1]. Metal protezlerin biyouyumluluğu, vücut içerisinde korozyona uğramaları ile ilgilidir. Korozyon, metallerin çevreleri ile istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek oksijen, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozulması ve hasara uğraması olarak tanımlanabilir. Daha da önemlisi, korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar vermektedir. İnsan vücudundaki akışkanlar; su, çözülmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir. Bu nedenle, insan vücudu, biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır [1,2].

Biyoseramik malzemelerin biyouyumlulukları yüksek olup, vücut sıvılarının etkilerine karşı dayanıklı olmalarının yanında, mekanik özellikleri düşük, kırılgan, esnek olmayan ve yoğunluğu yüksek malzemelerdir. Biyoseramiklerden biri olan ve klinikte en çok kullanılan; Hidroksiapatit (HA), kemik dokusunun inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fosfat esaslı bir seramik olup, biyouyumluluğu nedeniyle yapay kemik olarak çeşitli protezlerin yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarımında ve metalik

biyomalzemelerin kaplanması kullanılmaktadır [2]. Kalp-damar sistemi ve genel plastik cerrahi malzemeleri de biyouyumluluğu yüksek olan polimerlerden üretilmektedir. Keza, biyokompozit malzemelerin de biyouyumlulukları yüksektir.

Biyomalzemelerin; iskelet sistemi, eklemler, kemik dolgu malzemesi, yapay tendon ve bağları, diş implantları, kalp kapakçıkları, kan damarı protezleri, yapay kalp vanaları, duyu organları gibi daha bir çok tıbbi sahada uygulamaları bulunmaktadır [1].

1.3.1. Metalik Biyomalzemeler

Günlük aktiviteler sırasında, insan vücudundaki kemikler yaklaşık 4 MPa, tendonlar ise 40-80 MPa değerinde gerilmelerin etkisinde kalmaktadır. Çok hareketli durumlarda ise, bir kalça eklemine vücut ağırlığından 3-10 kat daha fazla yük gelebilmektedir. Biyomalzemelerin bu tür zor şartlara dayanıklı olması gerekmektedir. Metalik biyomalzemeler, kristal kafes yapılarının ve atomlararası sağlam metalik bağlarının olması sayesinde üstün mekanik özelliklere sahiptirler. İnsan vücudunda kullanılmak üzere, 1938 yılında üretilen ilk alımsı, “Şerman- Vanadyum çeliğidir”. Kemik kırıklarında plaka ve vida malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu alımsının vücut içerisinde korozyona uğradığı ve sağlık açısından sakıncalar yaratması üzerine 1960’lardan sonra kullanılmamıştır [1].

Metaller, kas-iskelet sisteminin biyomekanik koşullarına en iyi uyum gösteren malzemelerdendir. Metaller; belirli sınırlarda ağır, uzun süreli, değişken ve ani yüklenmelere karşı özelliklerini kaybetmeden dayanabilmeleri nedeni ile tercih edilmektedirler.

Metalik biyomalzemeler, yüksek gerilmelere dayanıklı implantların kullanımını mümkün kılmaktadır. Metalik biyomalzemelerin, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri büyük önem arz etmektedir. Ayrıca, metalik biyomalzemelerin yorulma dayanımları yüksek, uygun elastik modüllü, insan kemiği gibi izoelastik , yüksek çekme ve akma gerilmeli, kırılmada yeterli uzamaya sahip, kırılma tokluğu yüksek ve aşınmaya dayanıklı olma özellikleri vardır [3].

İnsan vücudunda kullanılan metalik implantların yüzeylerinde oluşan pasif filmler, yüzeydeki oksitlenme reaksiyonlarını yavaşlatmakta, vücut sıvısı içinde metalin, minimum düzeyde çözünmesini sağlamak ve vücut içinde kullanım süresinde uzatmış olmaktadır [4].

Metal protezlerin biyouyumluluğu, vücut içerisinde (in-vivo environment) korozyona uğramalarıyla ilgilidir [43]. Korozyon, metallerin çevreleriyle istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek oksijen, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozulmasıdır. İnsan vücudundaki akışkan, su, çözünmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir [44]. Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça koroziv bir ortamdır. Malzeme, korozyon sonucunda zayıflar, daha da önemlisi korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar verebilirler. Bu yüzden invivo kullanılacak metal protezlerin, serum, tükürük veya farklı sentetik tampon çözeltiler içinde test edilmeleri gereklidir [45].

Metalik biyomalzemeler, ortopedik uygulamalarda eklem protezi, kemik yenileme malzemesi, yüz ve çene cerrahisinde, dis implantlarında, yapay kalp parçalarında, kalp kapakçığında, kateter, fiksator malzemesi olarak, bel kemiği enstrümantasyonlarında, metal parçalarda, vidalarda, delikli vidalarda, vida pullarında, çivilerde, fiksator tellerinde, kalça plaklarında, anatomik plaklarda, açılı plaklarda, ve vücuda yerleştirilebilir cihazlarda v.b. yerlerde kullanılmaktadır [1,46].

En yaygın olarak kullanılan saf ya da alaşım halindeki biyometaller; Co, Ti, V, Al, Cr, W, Mo, Ni'nin farklı kombinasyonundaki alaşımları ile saf titanyum ve paslanmaz çelik çeşitleridir. Metallerin saf haldeki kullanımının uygunluğu çok nadirdir. Bir metalin tek başına sağlayamadığı bazı özellikler, diğerlerinin katkısıyla oluşturulabileceğinden metallerin alaşım olarak kullanımı tercih edilir. Buna rağmen, istenilen özelliklerin tümü tam olarak alaşımlarda bulunmayabilir. Ticari metalik malzemelerin de pek çoğu alaşım halindedir. Günümüzde başlıca üç metal grubu ve bunların değişik türevleri ortopedi ameliyatlarında fabrikasyon protez malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bunlar paslanmaz çelikler, kobalt-krom esaslı alaşımlar ve titanyum esaslı alaşımlardır. En yaygın olarak kullanılan saf ya da alaşım halindeki protezler ise; Co-Cr-Mo, Co-Ni-Cr-Mo-Ti, Co-Cr-W-Ni, Ti-Al-V alaşımları ile saf titanyum ve paslanmaz çelik çeşitleridir [47].

Tıp alanında oldukça geniş bir kullanım alanı bulan metaller şekillendirilmeleri ve üretilmelerindeki güçlüğe rağmen sert dokuları ve yüksek dayanımları nedeniyle kemik yerine kullanımları uygun bulunmuştur. Metallerden kırık kemik parçalarının birleştirilmesinde; plaka ya da vida olarak, parçalı veya tek parça halinde kalça kemiği veya diz kapağı protezleri olarak, dişçilikte ise protez ve dolgu malzemesi olarak yararlanılır [48].

Tablo 1.1. Metallerin bazı tıbbi uygulamaları [48].

Uygulamalar	Metal Alasımları
Dişçilik uygulamaları	Co-Cr Alasımları
Kırık plakları	Paslanmaz çelik (Ostenitik), Co-Cr
Kalp kapakçıkları	Co-Cr Alasımları
Mafsal parçaları Co-Cr Alasımları,	Ti alasımları
Vidalar Co-Cr Alasımları,	Ti alasımları

1.3.2. Metalik Biyomalzemelerin Mekanik Özellikleri

Metalik implantların mukavemeti ve elastisite modülü, kemiğin mukavemetinden çok daha yüksektir [1,3]. Metalik biyomalzemelerin elastisite modülleri çok yüksek (316L paslanmaz çelikte 200 GPa, titanyumda 110 GPa) seviyelerde iken, insan kemiğin de bu değer 10-15 GPa'dır [4,49]. Bu mekanik uyumsuzluk, implantların yapısal olarak insan kemiğinden daha sert olmasına sebep olur. Elastisite modülü, insan kemiğine daha yakın olan alasımlar daha az gerilme taşır. Metallerin sünek özellikte olmaları, onlara dövülebilme, tel çekilebilme özelliği kazandırmakta ve implantların şekillendirilmesini kolaylaştırmaktadır.

Metalik biyomalzemelerin rijitliği, elastisite modülleri ile ilgilidir. Paslanmaz çeliğin elastisite modülü titanyuma göre daha yüksek olduğu için paslanmaz çelik, titanyuma göre daha yüksek rijitliğe sahiptir [46].

Ortopedik uygulamalarda dikkat edilmesi gereken diğer bir husus da farklı metallerin birbirleri ile temas etmeleri halinde vücut sıvısı içinde galvanik pil oluşmasıdır. Eğer cerrahi paslanmaz çelik tel, kobalt veya titanyum bazlı alarım femur parçaya temas ederse galvanik pil oluşur ve galvanik korozyona uğrar [50]. Tablo 1.2’de, metalik biyomalzemelerin kimyasal bileşimleri, çizelge 1.3’de bazı metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri, tablo 1.4’de 316 ve 316L paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri verilmektedir.

Tablo 1.2. Metalik biyomalzemelerin kimyasal bileşimleri [51].

Biyomalzemeler	Ağırlıkça %									
	Al	Fe	V	C	O	Cr	Ni	Mo	N	Ti
Ti	0.005	0.095	-	0.04	0.056	-	-	-	0.045	kalan
Ti-5Al-4V	4.88	0.021	3.72	0.048	0.175	-	-	-	0.0153	kalan
Ti-6Al-4Fe	6.12	3.87	-	0.18	0.26	-	-	-	0.035	kalan
Paslanmaz Ç.V ₄ AS	-	kalan	-	0.03	-	16.5- 18	10.5- 13	2-2.5	-	-
Paslanmaz Ç.V ₂ AS	-	kalan	-	0.03	-	-	9-11	-	-	0.05
Paslanmaz Ç.DIN 14571	-	kalan	-	0.08	-	-	10.5- 13.5	2-3	-	0.4

Tablo 1.3. Metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri [3].

Malzeme	En yüksek Çekme Gerilmesi (MPa)	Yorulma Dayanımı (MPa)	Kırılma Uzaması (%)	BF (10 ⁻³)
CrNi- çelikleri	490-690	200-250	> 40	1-1.2
CoCr- alarımları	800-1200	550-650	8-40	1.5-2.3
Saf Ti	390-540	150-200	22-30	1.4-1.9
Ti6Al4V	930-1140	350-650	8-15	3.0-5.6

Tablo 1.4. 316 ve 316L Paslanmaz çeliğin mekanik özellikleri [46].

Malzeme	Min.Çekme Dayanımı [MPa]	Min, Akma Dayanımı [MPa]
Tavlanmış (316)	515	205
Soğuk Bitirilmiş (316)	620	310
Soğuk İşlenmiş (316)	860	690
Tavlanmış(316L)	505	195
Soğuk Bitirilmiş(316L)	690	295
Soğuk İşlenmiş(316L)	860	690

Tablo 1.5. Farklı yüklemelerde biyomalzemelerin uygulanabilirlikleri [3].

Yükleme Çeşidi	Metal	Seramikler	Polimerler
Statik Yükleme			
Çekme	↑	↓	→
Basma	↑	↑	→
Eğme	↑	↓	→
Burulma	↑	↓	→
Dinamik Yükleme			
Çekme-Basma	↑	↓	→
Çekme	↑	↓	→
Basma	↑	↑	→
Eğme	↑	↓	→
Darbeli Yükleme	↑	↓	→
↑ -uygun ↓ -- uygun değil → - düşük gerilmelerde uygun			

Metalik biyomalzemelerin biyofonksiyonellikleri; yorulma dayanımının, elastisite modülüne oranı ile tanımlanmaktadır. Metalik biyomalzemelerin biyofonksiyonellikleri (BF), eşitlik 1’de görülmektedir [3].

$$BF = \sigma_f / E \quad (1)$$

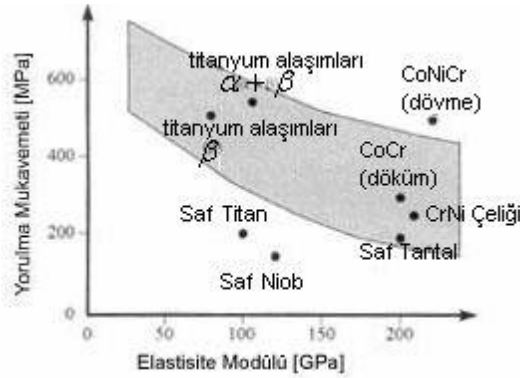
Burada :

σ_f : yorulma dayanımı (MPa)

E : elastisite modülü (MPa)

Titanyum alaşımlarının biyofonksiyonelliklerinin yüksek olması, düşük elastisite modülüne sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Z-stabilizatör elementler ile anlamlandırılarak titanyum alaşımlarında daha küçük elastisite modülü elde edilebilir.

Örneğin, Z- titanyum grubuna yakın Ti30Ta alasımı, saf titanyum ile karşılaştırıldığında elastisite modülünde %80 azalma görülür. Ayrıca, yüksek sıcaklıktan alasıma su verme ile martenzit bir yapı elde edilebilir. Bu elde edilen elastisite modülü elde etmek için gözenekli sinterlenmiş implantlara ihtiyaç vardır. Metalik biyomalzemelerin, biyofonksiyonellikleri Şekil 1.22.'de verilmektedir.



Şekil 1.22. Metalik biyomalzemelerin biyofonksiyonellikleri [3].

Dayanım ve elastisite açısından metalik biyomalzemeler içinde özellikle titanyum alaşımlarının önemi büyüktür. Paslanmaz çelikler daha az çekme dayanımı ve yorulma dayanımı gösterirler ama yüksek sineklığe sahiptirler. Saf titanyum, tantal ve niob düşük yorulma dayanımına ve kırılmada yüksek uzama değerine sahiptir. Gözenekliliğin bir fonksiyonu olarak elastisite modülündeki azalma, eşitlik 2 ile hesaplanmaktadır. Sekil 1.23'de, biyomalzemelerin elastisite modülü değerine gözenekliliğin etkisi gösterilmektedir [52].

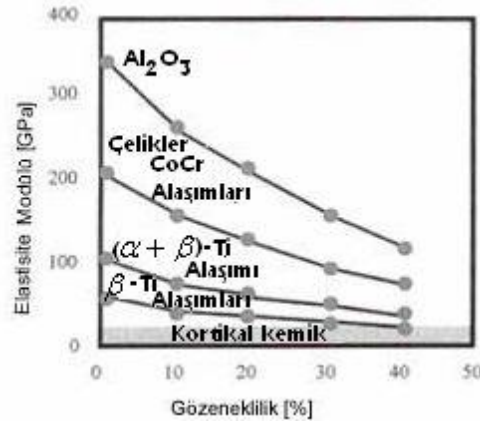
$$E_p = E_o (1 - 1.21 * p^{2/3}) \quad (2)$$

Burada :

E_p : gözenekli sinterlenmiş malzemenin elastisite modülü (MPa)

E_o : gözeneksiz malzemenin elastisite modülü (MPa)

P : gözeneklilik (%)



Şekil 1.23. Biyomalzemelerin elastisite modülü değerine gözenekliliğin etkisi [3].

Şekil 1.23'den, gözenekliliğin artması ile birlikte biyomalzemelerde elastisite modülünün azaldığı ve titanyum alaşımlarının elastisite modüllerinin insan kemiğine en yakın değerlerde olduğu görülmekte ve arzu edilen izoelastik davranışı göstereceği de beklenmektedir.

Tablo 1.6. Metalik biyomalzemelerin implant olarak özelliklerinin karşılaştırılması [53].

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

1.3.3. Metalik Biyomalzemelerin Kimyasal ve Biyolojik Özellikleri

Metalik biyomalzemelerin kimyasal ve biyolojik özelliklerinin, insan vücudundaki organ ve dokular arasında korozyon sonucu oluşabilecek reaksiyonları, insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Vücuttaki metalik bir implantta korozyon oluşursa, metaldeki elektronların akışı, iyonların oluşumu, temas da oldukları doku ve hücrelerde bir harabiyete sebep olur. İnorganik korozyon reaksiyonları ile açığa çıkan metal iyonları böbrek ve karaciğer gibi organlara taşınır ve orada toplanırlar. Buda çeşitli hastalıklara sebep olmakta ve zehirlilik limitinde artışa yol açmaktadır. Organik reaksiyon proteinleri

ile bir metalin teması, metali çevreleyen dokuda alerjik iltihaplı reaksiyonlara sebep olmaktadır. İltihaplı hücreler, hidrojen peroksit üretirler ve hidroksil radikaller, çevreleyen dokuda ağır harabiyete sebep olur. Titanyum ve titanyum alaşımları yüksek polarizasyon direnci gösterirler ve korozyon etkilere karşı dayanıklı olup, hücreler üzerine olumsuz bir etkisi yoktur. Kobalt, bakır, nikel ve vanadyumda zehirleyici etkiler görülmüştür. Nikel, hücrelerin yaşamını azaltmaktadır. Titanyum ve titanyum alaşımlarının biyolojik özellikleri iyi olup, düşük elektrik iletkenliği vardır. Bu alaşımların oda sıcaklığında, yüzeyinde kısa sürede yoğun bir oksit tabakası oluşmaktadır. Bu oksit tabakası yoğun elektron akışını ve iyonların geçişini önler. Metalik biyomalzemeler için düşük çözünürlük ve yüksek termodinamik denge arzu edilir [3,52].

1.3.4. Metalik Biyomalzeme Çeşitleri

1.3.4.1. Cerrahi Paslanmaz Çelikler

Çelikler genel olarak iki ana gruba ayrılırlar. Demir, karbon, silisyum, manganez ve az miktarda fosfor ve kükürtten oluşan çelik, karbon çeliği olarak adlandırılır. % 1'den daha düşük karbon içeriğine sahip ve diğer metaller ve ametalleri de içerecek şekilde hazırlanan çelik ise alaşımlı çelik olarak isimlendirilir. Bu gruptaki çelikler, karbon çeliğine göre daha pahalıdır ve işlenmeleri de daha zordur.

Ancak, korozyon ve ısıl dirençleri çok daha yüksektir. Alaşımlı çelikler; alüminyum, krom, nikel, kobalt, manganez, molibden, silisyum, titanyum, tungsten, vanadyum ve az oranda da bakır, kükürt ve fosfor içerebilirler. Alüminyum, aşınmaya karşı direnci artırırken, yüksek miktarlarda eklenen krom, korozyon direncini ve ısıl direnci artırır. Bu tür çelikler, “paslanmaz çelik” olarak adlandırılırlar.

Biyomalzeme olarak yaygın kullanılan paslanmaz çelik 316L olarak bilinir. “L”, karbon içeriğinin düşük olduğunu belirtmek için eklenmiştir. Bu çelik, 1950’li yıllarda 316 paslanmaz çeliğin karbon içeriği, ağırlıkça % 0.08’den % 0.03’e düşürülerek hazırlanmıştır. 316L’nin, % 60-65’i demir olup, % 17-19 krom ve % 12-14 nikelden oluşur. Yapısında az miktarda azot, mangan, silisyum, kükürt, fosfor ve molibden de bulunur [2,52]. Cerrahi amaçlı paslanmaz çelikler Fe-Cr-Ni alaşımlarıdır. Krom hem korozyon direncini artırır hem de ısıl direnç kazandırır. Daha önceleri kullanılan 18/8 çeliğinin yerini bugün daha çok kullanılan 316L alaşımı almıştır. İmplant malzemesi olarak

yaygın biçimde kullanılan 316 ve 316L alaşımlarının iç yapısı östenittir. 316L daha az karbon içermektedir. Karbon oranı azaltılarak korozyon direnci iyileştirilmiştir. Yüzeyde oluşan kromoksit tabakası pasifleşmeyi sağlayarak, bu çeliğin kullanılabilirliğini yükseltmektedir. Yüzeyde oluşan pasif tabaka, titanyum ve kobalt alaşımlarındaki kadar kuvvetli değildir [52].

1.3.4.2. Kobalt Bazlı Alaşımlar

Bu alaşımlar incelendiğinde, Co-Cr-Mo alaşımı ve Co-Cr-Ni-Mo alaşımı olmak üzere iki tür alaşımdan söz edilir. Ağırlıkça % 65 kobalt içerirler. Kobalt alaşımlarından biyomedikal amaçlı malzemeler üretebilmek için döküm, dövme ve toz metalurjisi yöntemleri kullanılmaktadır [53]. Kobaltın döküm alaşımları yeterli korozyon direnci, biyoyumluluk ve iyi mekanik özellikleri nedeniyle çok uzun zamandan beri biyomalzeme olarak kullanılmaktadırlar [54]. Molibden ince taneli bir yapı sağlayarak dayanımı yükseltmiştir. Krom da, katı çözelti yaparak dayanımı arttırır.

Dökülebilir Co-Cr-Mo alaşımı uzun yıllardan beri dişçilikte ve son zamanlarda yapay eklemlerin üretiminde kullanılmaktadır. Kobaltın dövme alaşımları, plastik şekillenebilir özelliğiyle diğerlerine göre daha yakın zamanda ortaya çıkmıştır. Bu alaşımlar bir de nikel içermeleri ile bilinirler. Kobaltın dövme alaşımlarının kullanmanın avantajları; iyi mekanik özellikler ve iyi korozyon dayancıdır. Dezavantajları ise; yüksek maliyet, kompleks ve pahalı teknoloji ile üretim ve nikel içermesidir [53]. Co-Cr-Ni-Mo alaşımı ise diz ve kalça gibi daha çok yük taşıyan eklem yerlerindeki protezlerde kullanılmaktadır.

Tablo 1.7. Kobalt bazlı alaşımların kimyasal bileşenleri [55].

Element	Co-Cr-Mo (F75)		Co-Ni-Cr-Mo (F562)	
	Min.	Max.	Min.	Max.
Cr	27.00	30.00	19.00	21.000
Mo	5.00	7.00	9.00	10.500
Ni	-	2.50	33.00	37.000
Fe	-	0.75	-	1.000
C	-	0.35	-	0.025
Si	-	1.00	-	0.150
Mn	-	-	-	0.150
P	-	-	-	0.015
S	-	-	-	0.010
Ti	-	-	-	1.000
Co	Matris			

1.3.4.3. Nikel-Titanyum Alaşımları

Gözenekli yapıda olan nikel titanyum alaşımları biyomedikal uygulamalar için ümit verici biyomalzemelerdir. Bu alaşımlar, deforme edildikten sonra, ısıtıldıkları zaman ilk şekillerine dönebilme özelliğine sahiptirler. Bu malzemeler; şekil hatırlatma etkileri, süper elastikliği, iyi korozyon direnci ve yüksek darbe sönümlene kapasiteleri, canlı dokuların büyümesini sağlayan eşit dağılmış gözenekli yapıları ve özellikle biyoyumumlulukları nedeniyle sert doku implantı olarak tercih edilmektedirler. Buna ek olarak NiTi alaşımları hafiflik, süperelastiklik ve gözenekli yapının ayarlanabilir mekanik özellikleri sayesinde yük binen bölgedeki gerilimi azaltarak kemikle arasındaki uyumun sağlanmasıyla komşu kemikteki çatlama riskini azaltır [56,57]. Şekil hafıza etkisinin gerekli olduğu bazı biyomalzeme uygulamaları, diş köprüleri, kafatası içerisindeki damar bağlantıları, yapay kalp için kaslar ve ortopedik protezlerin üretiminde kullanılmaktadır [58].

1.3.4.4.Titanyum-Titanyum Alaşımları

Metalik biyomalzemeler arasında titanyum ve titanyum alaşımları biyomedikal uygulamalarda kullanılan en uygun biyomalzemedir. Titanyumun, biyomalzeme üretiminde kullanımı 1930'lu yılların sonlarıdır [59]. Fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren titanyum, 316 paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir. Özgöl ağırlığı 4.5 gr/cm^3 , Ergime sıcaklığı 1680°C olan ve oda sıcaklığında sıkı dizilmiş hekzagonal kafes yapısına sahip bir metaldir.

Adını Yunan mitolojisinin güçlü tanrıları titanlardan alır. Saf metalde oksitlenmenin ilerlemesini ve korozyon kimyasal maddelerle tepkimeyi engelleyici katı bir oksit tabakası oluşturması sonucu, titanyum korozyona karşı direnç kazanmıştır. Ti alaşımları kendisini çevreleyen doku ile çok az reaksiyona girer. Korozyon direnci, kararlı yüzey TiO_2 oksit tabakasından kaynaklanır [60]. Titanyum implant yüzeyinde oluşan oksit tabakasının, titanyum oksit (TiO_2)'ye benzediğı ve metal-oksit ara yüzeyindeki oksitlerin karışımını değıştirdiğı rapor edilmiştir [61,62]. Titanyumun elde edilmesi ve islenmesi çok zor olduğundan metal olarak kullanılması çok özel alanlarla sınırlandırılmıştır. Buna karşılık gerek titanyum mineralleri gerekse titanyum oksidin (TiO_2) geniş kullanım alanları vardır. En önemli titanyum mineralleri; rutil, anatase ve ilmenit'tir. TiO_2 (rutil ve anatase), tetragonal sisteme sahiptir. Fe_2TiO_3 (ilmenit) ise trigonal sistemde kristallenir.

Titanyumun avantajları:

- I. Uzun süreli implantasyonda (deri içine yerleřtirme) en iyi biyouyumluluk gösterir.
- II. Enjekte edilen maddelerle birlikte, kimyasal reaksiyona girme olasılığı en azdır.
- III. Manyetik olmadığından, MR (manyetik rezonans) için uyumludur.
- IV. Yoğunluğu düşük olduğundan dolayı, hafiftir.
- V. Hipoalerjiktir. (Alerjik özelliğı az)

Son yıllarda titanyum ve titanyum alaşımlarının, tıp ve dişçilikte uygulamasında ciddi bir artış görölmektedir. Geleneksel olarak titanyum kullanımı uzay, uçak ve deniz sanayi alanlarında yoğunlaşmıştır. Metalin, dayanıklılık ve rijit yapısı, düşük özgöl ağırlığı ve göreceli hafif oluşu, yüksek ısılara dayanıklılığı ve korozyona karşı direnci kullanımın bu özel alanlarda yaygınlaşmasına neden olmuştur. Son otuz yılda metalin yeni isleme yöntemlerinin gelişimine paralel olarak biyomedikal ürünlerdeki kullanımı artmaktadır. Bugün titanyum ve alaşımları protez eklem, cerrahi splint, damar stentler ve bağılayıcıları,

dental implant, kuron köprü ve kısmi protez yapımında kullanılmaktadır. Metalin mekanik özelliklerini geliştirmek için; örneğin, alüminyum, vanadyum ve demir gibi metallerle alaşımı yapılır. Uluslararası ASTM, dört çeşit ticari saf titanyumu ve Ti6Al4V, "Ti6Al4V ekstra az boşluklu" ve TiAlNb olmak üzere, üç titanyum alaşımını standart olarak tanımlamaktadır [63]. Titanyum çok reaktif bir metal olup, korozyona karşı yüksek direncini, hızla oluşan bu koruyucu oksit tabakasına borçludur. Kimyasal kompozisyonu Tablo 1.8'de mekanik özellikleri de Tablo 1.9'da verilen, düşük yoğunluklu ve yüksek dayanımlı titanyum, hafif protezlerin yapımında kullanılmaktadır.

Tablo 1.8. TiAl6V4 Malzemesinin kompozisyonu [64].

Element	V	Al	C	H	Fe	O	N	Ti	Diğer
%	3.5/4.5	5.5/6.5	0.08	0.0125	0.25	0.13	0.05	Kalan	0.1/0.4

Tablo 1.9. TiAl6V4 Malzemesinin mekanik davranışları [64].

Malzeme	Akma Ger. Mpa	Çekme Ger. Mpa	% Uzama Oranı	% Büz. Oranı
Ti6Al4V	795	860	10	25

Yüksek reaksiyona meyilli olma özelliği aynı zamanda titanyumun arzu edilen birçok özelliğinin oluşumuna neden olmaktadır. Neredeyse anında oksit olarak, metal yüzeyinde yaklaşık 10 nanometre kalınlığında dirençli ve stabil oksit katmanı oluşur. Bu oksit katmanı kıymetli metallerde olduğu gibi yüksek biyouyumlu bir yüzey ve korozyona karşı direnç özelliği sağlar. Ayrıca bu oksit katmanı porselene kaynaşma, polimere yapışma ve implantlarda plazma püskürtme veya çekirdek apatit ile kaplama yöntemlerine katkıda bulunmaktadır. Titanyum uzun süreden beri kemik içi implantı olarak kullanılmaktadır [65].

Kemik içi implantlar çubuk, post ve blade şeklinde saf veya alaşımlı titanyumdan yapılmaktadır, implant yüzeyindeki oksit tabakasının inert etkisi, fizyolojik sıvı, protein, sert ve yumuşak dokunun metal yüzeyini kavramasını sağlar. Canlı doku ve implantın statik ve fonksiyonel olarak bu birleşme işlemine, osteointegration denilmektedir [66]. Kemik ile titanyum yüzey arasındaki bağı tanımlamak için "osteointegration" terimini ilk

kez ortaya koymuştur. "Bio-integration", biyoaktif bir yzeyde kemik gelişimini tetiklemek anlamına gelir. Bu da kemik ile implant arasındaki bağı direk etkiler. Biyoaktivite, lifli doku arasına girmeksizin bir malzemenin canlı dokuya bağlanma özelliğidir [67]. Kemikle bağlanması iyi ve doku tarafından kabul edilirliliği yüksek olan titanyum, yerleştirildikten sonra vücudun bir parçası haline gelir. Bu da implanta maksimum dayanım sağlamaktadır.

1.3.4.5. Dental Amalgam

Amalgam; bakır, gümüş, kalay ve çinkodan oluşan alayımın civa ile karıştırılması sonucu hazırlanan sert ve dayanıklı bir malzemedir. Civa, oda sıcaklığında sıvı fazda olur ve diğler metallerle reaksiyona girmesi sonucu, bir oyuk içini doldurulabilecek plastik kütle halini alır. Bu özelliğinden dolayı diş dolgu malzemesi olarak kullanılır. Estetik olmaması ve civa içermesi, başlıca olumsuz yanlarıdır. Son yıllarda amalgamın içerdii civanın çevresel etkileri önem kazanmış ve civanın doğa için zararlı bir atık olmasından dolayı, bir çok Avrupa ülkesinde amalgam kullanımı, büyük ölçüde kısıtlanmıştır. Ancak, tüm tartışmalara karsın, diş dolgusunda kullanılan amalgamdaki civanın sistemik toksin etkisi gösterilebilmiş değildir. Altın soy bir metal olup, korozyon direnci yüksektir. Alayımlıma ile mekanik özellikleri yükseltilmektedir. Dişçilikte kaplama malzemesi olarak kullanılır. Platinin. korozyon direnci yüksektir, ama mekanik özellikleri düşüktür. Platin ve diğler soy metaller kalpte atınımların başlamasını uyaran otonom merkezde elektrot olarak kullanılmaktadır.

1.4. GÖZENEKLİ NiTi ŞHA'ın TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİMİ VE Co-Cr-Mo ALAYIMI ÜZERİNE LİTERATÜR İNCELEMESİ

NiTi alayımları SHE, süperelastikliliği, iyi korozyon direnci, mekaniksel özellikleri ve özellikle mükemmel biyoyumluluğu gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda TM ile gözenekli malzeme olarak üretilmektedir. Çünkü gözenekli malzeme hem canlı dokuların büyümesine imkân sağlar hem de hafiftir. Ayrıca gözenekli malzemeler çarpma ile gerçekleşen darbeleri de kolayca emer. Bu özelliklerinden dolayı da farklı alanlarda kullanılabilir [68,69]. Üretim yapılırken kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi SHS, kıvılcım plazma sinterleme SPS, sıcak izostatik presleme HIP ve metal injeksiyon

kalıplama gibi yöntemler kullanılmaktadır [70,71]. Yapılan literatür incelemelerde bu yöntemler içerisinde SHS ile daha hafif NiTi ŞHA'nın üretilebildiği, yani gözenek oranı fazla olan malzemenin üretilebildiği tespit edildi. SHS ile gözenekli NiTi ŞHA'nın üretimi ilk olarak tungsten bobinin ısıtılması ile yapıldı [72]. Daha sonraları aynı yöntemle tutuşturucu madde, mikro dalga ve lazer kullanılarak üretim gerçekleştirildi [68,73,74,75].

Daha sonra yapılan çalışmalarda eşit atomik oranda Ni (38 µm) ve Ti (21 µm) tozlarını 24 saat karıştırarak farklı ön ısıtma sıcaklığında SHS yöntemi ile gözenekli NiTi üretildi [76,77]. Ön ısıtma sıcaklığının artması ile yanma sıcaklığının arttığı, 400 °C ve üzerindeki ön ısıtma sıcaklıkları için yanma sıcaklığının yaklaşık 1262 °C olduğu belirlendi. Ön ısıtma sıcaklığının 200 °C'den 400 °C'ye çıkması ile genel gözenek oranının çok az arttığı ve 640 °C'ye çıkması ile genel gözenek oranının çok az azaldığı belirlendi. Yine farklı bir çalışmada farklı ön ısıtma sıcaklığı ile oluşan farklı gözenek oranına göre dönüşüm sıcaklıklarının değişip değişmediği incelendi. Dönüşüm sıcaklıklarının farklı gözenek oranı ile hemen hemen aynı olduğu ve dönüşümün gizli (latent) ısısının artan gözenek oranı ile arttığı belirlendi. Gözenek oranına göre basma gerilmesi incelendiğinde ise gözenek oranı ile ters orantılı olduğu belirtildi [31,78].

Metalik biyomateryaller, mekanik özelliklerinin daha yüksek olması nedeniyle sıklıkla yük taşıyıcı implant olarak kullanılır. Bunlar arasında cerrahi uygulamalarda çok yaygın kullanılanlar kobalt-krom alaşımları ile titanyum alaşımlarıdır [79]. Kobalt bazlı alaşımlar (Co-Cr-Mo); iyi mekanik özellikleriyle kombine edilen mükemmel biyouyumluluk ve korozyon ve aşınma direnci nedeniyle diz ve kalça eklem protezleri gibi pek çok tıbbi uygulamada yaygın bir biçimde kullanılır [80,81,82,83].

Genellikle ASTM F75 standardına uygun olarak ham döküm halde kullanılmakla birlikte, ortaya koyabilecekleri farklı kimyasal bileşimler nedeniyle elde edilen mekanik özellikleri ciddi biçimde farklılık gösterir. Bu tür alaşımların zor işlenebilir olması ve protezlerin şeklinin kompleks olması nedeniyle bu süreç, boyutları son parçaların boyutlarına yakın olan parçalar üreterek makine ile işleme işlemlerinin yüksek maliyetini düşürmektedir. Ancak bu imalat metodu, toz metalürjisi ya da demir dövme gibi diğer imalat işlemleri ile kıyaslandığında daha zayıf mekanik özellikler ortaya koyar [84]. Ham döküm halde karşılaşılan temel eksiklikler büzülme (çekmeler), kimyasal heterojenlik ve tane boyutunun büyük olmasıdır [85,86].

Co-Cr-Mo alaşımlarının aşınma dirençleri de oldukça iyidir ve tribolojik özellikleri mükemmeldir [87]. Bu üstün özellikler, Kobalt-krom alaşımların eklem protezlerinde ya da dişçilikte kullanılmasına imkan sağlamaktadır. Titanyum alaşımların dayanım/ağırlık oranları iyidir ve yaşayan organizma içerisinde (*in vivo*) bulunabilecek pek çok ortamda mükemmel korozyon direnci ortaya koyar [88]. Titanyum alaşımın esneklik modülü, paslanmaz çeliklerin ve kobalt-krom alaşımların esneklik modülünün yarısı kadardır. Mükemmel biyouyumlulukları ile birlikte titanyum alaşımlar, tıbbi cihazlar için gayet cezbedici malzemelerdir. Eklem protezi sapı, kalp pili kapağı, diş implantları vs. gibi uzun ömürlü implantlar için uygundur [89,90].

Mekanik özellik ve biyouyumluluk farklılıkları nedeniyle kobalt-krom alaşımları ile titanyum alaşımları implant olarak kullanıldığında farklı durumlara çoğunlukla uyum sağlarlar. Örneğin; kobalt-krom alaşımları, porselene yüksek oranda bağlanma sergilediklerinden dolayı kuron üretimine uygundur [91]. Titanyum alaşımlar en yaygın şekilde klinik uygulamalarda kemik içine, kemik dış zarı altı veya kemik boyunca (endosteal, subperiosteal ve transosteal) yapılan diş implantlarında kullanılır [92]. Tam bir dental restorasyona ihtiyaç duyulduğunda, bimetallik diş ya da protez damak tercih etmek idealdir. Bir diğer örnek ise kalça protezlerinin bimetallerden yapılabilmesidir. Daha düşük sürtünme katsayısına sahip kobalt-krom alaşımı, kalça eklemine top ve yuva olarak [79], daha düşük esneklik modülüne sahip titanyum alaşım ise kalça stemi olarak kullanılmaktadır [90]. Bu tür bimetallik donanımların iki yönden avantajı vardır: kobalt-krom alaşım kalça eklemine aşınmasını yavaşlatabilmekte, titanyum alaşım ise çevreleyen kemiğe kolaylıkla bağlanabilmektedir.

Döküm eksikliklerinin giderilmesi ile ilgili olarak, dökülmüş Co-Cr-Mo alaşımlara sıklıkla, söz konusu alaşımların mekanik özelliklerini iyileştirmek ve yorulma işgörmeliğini önlemek amacıyla tasarlanmış farklı ısıl işlemler uygulanır. Bu alaşımlara uygulanan ana ısıl işlemler, konvansiyonel izotermal çözündürme işlemi ya da homojenizasyonu, sıcak izostatik pres (sıkma) ve karbür inceltme işlemleridir [93].

Pek çok yazar, en iyi uzama değerlerinin sıkma (hipping) işlemlerini ve eriyik ilaveleri yoluyla karbür inceltme metotlarıyla elde edildiğini belirtmişlerdir [94,95,96,97,98]. Bununla beraber; en yaygın biçimde kullanılan metot, bu işlemle bağlantılı teknolojiler ve işlemin düşük maliyeti nedeniyle çözündürme işlemidir. Uygulanan sıcaklıklara ve sürelerle dair literatürün sunduğu veriler her ne kadar ciddi

farklılıklar gösterse de bu işlem türü sıklıkla 1200°C civarındaki sıcaklıklarda ve 1 ile 4 saat arasında değişen sürelerde gerçekleştirilir.

Co-Cr-Mo alaşımlarına uygulanan konvansiyonel çözündürme işlemlerinde tam bir karbür çözünmesine ulaşabilmek için uygun olan sıcaklık aralığı çok dardır. İnsanlarda kullanılan implantların gerektirdiği kaliteyi elde etmek için, işlemler, dahil edilen değişkenlerin özenli şekilde kontrol edilmesini gerektirir. Dallantılararası fazların erime noktası ile tespit edilen işlem sıcaklığı, söz konusu değişkenlerden biridir. Her ne kadar işlemin tümünün başarılı ya da başarısız olması bu işlem sıcaklığı seçimine bağlı olsa da, literatürde bildirilen değerler bu hususta da bir takım uyumsuzluklar ortaya koymaktadır.

Bazı yazarlar, karbürler erimeden önce karbürü oluşturan elementlerin bir katı hal difüzyonunun meydana geldiğini, bunun akabinde ise tırtıklı bir arayüzün geliştiğini ifade etmektedirler [99]. Düşük işlem sıcaklıklarında karbür irileşmesi, yumrulaşma [100,101,102] ve tamamlanmamış homojenizasyon gözlemlenmiş; bununla birlikte karbür çözündürme kinetiğinde yoğun biçimde azalmıştır [103]. Karbürlerin erime noktasının üzerindeki işlem sıcaklıkları $M_{23}C_6$ karbür füzyonuna yol açar [104]. Elementlerin difüzyonu bileşim gradyanlarını ortadan kaldırdığından sistemi bir termodinamik denge durumuna götürme eğilimi gösterir [99].

Lorentz ve ekibinin de kanıtlarla desteklediği üzere şu husus açıkça gözlemlenmiştir ki, kısmi karbür çözündürmesi sünekliğin yanı sıra çözündürme işlemi uygulanmış numunelerin alaşım yorulma dayanımlarını da büyük oranda iyileştirmektedir [94,105,106,107]. Ayrıca süneklik kazanımı diğer mekanik özellikler feda edilerek elde edilirken, kısa süreli işlemlerin mekanik özellikleri iyileştirdiği bildirilmiştir [108,109]. Weeton ve Signorelli, yaşlandırmanın akabindeki çözündürme işlemi, sertliği artırdığını ortaya koymuşlardır [110].

Clemow ve Daniell çözündürme işlemi ve karbür çözündürme kinetiğinin meydana getirdiği tepkimeleri değerlendirdiler ve çözündürme kinetiğinin döngünün başında nispeten yüksek olduğu ve ısıtılma işlem süresi geçtikçe azaldığı sonucuna vardılar [103]. Ayrıca yüksek sıcaklık altında kaldığı süre boyunca $M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ karbür dönüşümünün çözündürme kinetiğinde gerçekleşen düşüş ile bağlantılı olduğu sonucuna ulaştılar. Bunun yanında M_6C karbür oluşumuna işlem ısısındaki artışın neden olduğu gözlemlenmiştir. Diğer yandan; Caudillo ve ekibi $M_{23}C_6$ karbürlerinin önce M_6C karbürüne dönüşmeksizin doğrudan matris içerisinde çözüldüğünü ortaya koymuşlardır [108].

Ham döküm halindeki Co-Cr-Mo alaşımlarının mikroyapısı, kobalt açısından zengin fcc matrisinden, dendritik bölgelerdeki çökeltilerden ve tane sınırından oluşmaktadır. Söz konusu çökeltiler büyük ölçüde $M_{23}C_6$ karbürü, metallerarası faz σ ve $M_{23}C_6$ karbürleri ile α -fcc fazından oluşan bir ötektik katman çökeltisinden meydana gelir [104,111]. Bu perlitik yapının çökmesine, katılaşma esnasında ortaya çıkan düşük soğuma hızının bir sonucudur [112].

Karbür çökmesi, bu tür alaşımların ham döküm halde iken sahip olduğu başlıca güçlendirme mekanizması olmakla birlikte mekanik özelliklerin düşük olmasının da sebebidir. Tip, boyut ve karbür hacim oranı; kimyasal bileşimin yanı sıra katılaşma koşullarına da bağlıdır. Karbür oluşturan elementler, alaşım içerisinde mevcut olan karbon içeriği ile birlikte, çökelen karbürlerin bileşiminde ve morfolojisinde önemli rol oynar [99]. Her ne kadar çözündürme işleminin alaşımın mekanik özellikleri üzerindeki etkisi karbürün özellikleri ile ciddi biçimde bağlantılı olsa da, karbürlerin ve çözündürme işlemi esnasında oluşan diğer fazların karakterizasyonu üzerine yapılmış çalışmalar literatür içerisinde oldukça ender bulunmaktadır.

2. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada kullanılan Co-Cr-Mo alaşımı; 12 mm çapında Hipokrat A.Ş. şirketinden temin edildi. Ni (99.8 %) ve Ti (99.5%) saflıkta ve -325 mesh büyüklüğünde olan tozlar ise Alfa Aesar şirketinden temin edildi. Atomik % olarak (% 50,5 Ni % 49,5 Ti) belirlenen tozlar ağırlıkça %'ye (55,564 gr Ni, 44,436 gr Ti) 1/10000 hassasiyetli bir terazi ile hazırlandı. Daha sonra hazırlanan tozlar homojen bir karışım sağlamak için dönen bir kap içerisinde 16devir/dak. ile 24 saat süreyle karıştırıldı. Özel olarak tasarlanan bir kalıp içerisinde 50,100,150,200 Mpa basınçla soğuk preslendi. Kalıptan çıkartılan soğuk preslenmiş numuneler 12mm çapında ve 10mm boyundaki Co-Cr-Mo alaşımı üzerine bırakılarak 5 MPa difüzyon basıncı ve % 99,9 saflıkta argon gazı ortamında indüksiyon fırınında SHS yöntemi ile reaksiyona tabi tutuldu. Deneyler için 5 farklı difüzyon sıcaklığı (950, 1050, 1100, 1150, 1200 °C) ve 30 dk bekleme süresi seçilmiştir. Böylece gözenekli NiTi kaplamaya sahip Co esaslı CoCrMo biyomalzeme difüzyonla birleşmesi sağlandı ve üretilmiş oldu. Elde edilen gözenekli NiTi ile kaplanmış Co-Cr-Mo alaşımı farklı tane büyüklüklerine (80, 220, 400, 600, 800, 1000, 1200 mesh) sahip SiC zımpara kağıdıyla zımparalandı ve 3 mikron elmas pastayla parlatma işlemlerine tabi tutuldu.

Üretilen numunelerin genel gözeneklilikleri;

$f = 1 - m(dv)$ formülü ile belirlendi.

f : gözenek oranı

m: gözenekli numunenin kütlesi

v : gözenekli numunenin hacmi

d : teorik yoğunluk (6,21gr/cm)

Difüzyon sonrası üretilen numuneler parlatma işleminden sonra dağlanıp mikroyapıları optik mikroskop, SEM, EDX ve dönüşüm sıcaklıkları ile entalpileri DSC-DTA, mikro sertlikleri alınmış ve polarizde ile yeni üretilen gözenekli NiTi'nin yoğunluğu hesaplanmış böylelikle deneysel çalışmalar tamamlanmıştır. SHS yöntemiyle üretilen alaşımın dönüşüm sıcaklıkları belirlemek ve dönüşüm aktivasyon enerjisini hesaplamak için DSC ölçümleri 10,15,20 ve 25 °C/dak. Isıtma/soğutma hızıyla azot gazı atmosferinde Perkin Elmer Sapphire DSC ile alındı. Ayrıca, NiTi alaşımında dönüşüm sıcaklığının dışında yüksek sıcaklıkta meydana gelen değişimleri belirlemek için ise

TG/DTA ölçümleri Perkin Elmer Pyris TG/DTA cihazı kullanılarak 20 °C/dak. Isıtma hızı ile hava atmosferinde 20 ile 1100 °C aralığında yapılmıştır.

2.1. Co-Cr-Mo Alaşımının hazırlanması

HİPOKRAT A.Ş. tarafından temin edilen çapı 12mm ve boyu 500 mm olan çubuk, kesme esnasında ısı tesirinden mikroyapının korunması sağlamak için Şekil 2.1’de verilen Metkon marka bor yağı ve su karşımı ile çalışan tepsi testerede SiC kesici disk kullanılarak 10 mm boyunda numuneler hazırlanmıştır. Daha sonra difüzyona hazırlamak için kesilen numuneler 80, 220, 400, 600, 800, 1000, 1200 mesh SiC zımpara kağıdıyla zımparalandı ve 3 mikron elmas pastayla parlatma işlemlerine tabi tutuldu.



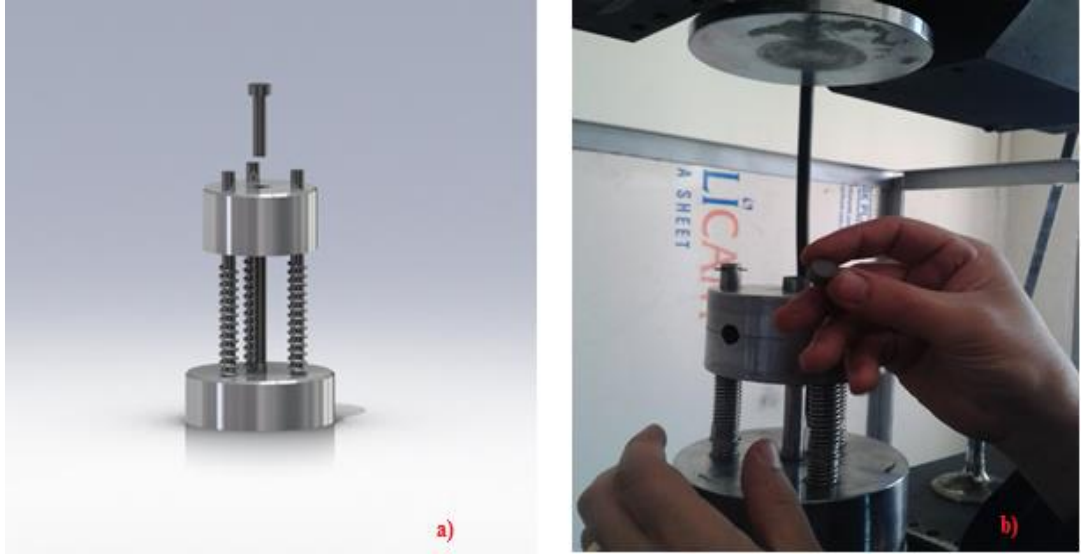
Şekil 2.1. Tepsi testere

2.2. Ni-Ti Toz Karışımının Hazırlanması ve Soğuk Preslenmesi

Ni (99.8 %) ve Ti (99.5%) saflıkta ve -325 mesh büyüklüğünde Alfa Aesar şirketinden temin edilen tozlar ise, Atomik % olarak (% 50,5 Ni % 49,5 Ti) ağırlıkça %'ye dönüştürülerek (55,564 gr Ni, 44,436 gr Ti) AND marka 1/10000 hassasiyetli bir terazi kullanılarak hazırlandı. Daha sonra hazırlanan tozlar homojen bir karışım sağlamak için dönen bir kap içerisinde Şekil 2.2'de verilen tornada 16 devir/dak. ile 24 saat süreyle seramik bilyeler kullanılarak karıştırıldı. Daha sonra hazırlanan karışım araştırmacı tarafından özel olarak tasarlanan ve Şekil 2.3'de verilen bir kalıp içerisinde 50,100,150,200 Mpa basınçla soğuk preslendi. Soğuk Preslenen Numuneler Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Tornaya takılmış toz karışım düzeneği



Şekil 2.3. Soğuk presleme kalıbı a-b



Şekil 2.4. Soğuk preslenen numuneler

2.3. Hazırlanan Numunelerin İndüksiyon Ergitme Fırınında SHS Yöntemi ile Birleştirilmesi

12 mm çapında yüzey pürüzsüzlüğü sağlanmış olan Co-Cr-Mo alaşımının yüzeyine, soğuk preslenerek T/M yöntemiyle üretilen NiTi alaşımı bırakılarak %99,9 saflıktaki argon gazı ortamında Şekil 2.5’de verilen indüksiyon ergitme fırınında birleşmeleri sağlandı. Difüzyon parametreleri Tablo 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.5. İndüksiyon ergitme fırını

Tablo 2.1. Difüzyon parametreleri

DİFÜZYON BASINCI	5 MPa
DİFÜZYON SÜRESİ	30 Dk
DİFÜZYON SICAKLIĞI	950-1050-1100-1150-1200°C

İndüksiyon ergitme fırınında birleşme bölgesinin sıcaklık kontrolü 1200°C'ye duyarlı pirometre tarafından sağlandı. 800°C civarında ateşlemenin gerçekleştiği gözlemlendi. 30 Dk difüzyon süresi dolduktan sonra argon gazı ortamında sıcaklık 200°C'ye düşene kadar numune fırında bekletilip daha sonra dışarı çıkarıldı.

2.4. Hazırlanan ve Bağlanan Numunelerden DTA / DSC Ölçümlerinin Alınması

SHS yöntemiyle üretilen alaşımın dönüşüm sıcaklıkları belirlemek ve dönüşüm aktivasyon enerjisini hesaplamak için F.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Laboratuvarlarında yaklaşık 5gr numuneler alınarak DSC ölçümleri 10,15,20 ve 25 °C/dak.

Isıtma/soğutma hızıyla azot gazı atmosferinde Perkin Elmer Sapphire cihazı ile DSC ölçümleri alındı. Ayrıca, NiTi alaşımında dönüşüm sıcaklığının dışında yüksek sıcaklıkta meydana gelen değişimleri belirlemek için ise TG/DTA ölçümleri Perkin Elmer Pyris TG/DTA cihazı kullanılarak 20 °C/dak. Isıtma hızı ile hava atmosferinde 20 ile 1100 °C aralığında yapılmıştır.

2.5. Mikroyapı İncelemeleri İçin Numune Hazırlanması ve Mikroyapı Çalışmaları

SHS yöntemi ile üretilen 12X10 boyutlarındaki numuneler mikroyapı incelemeleri için Metkon kesme cihazında uygun kalıp hazırlanarak simetrik olarak ikiye bölündü. Kesme diski 1mm kalınlığında olup elmas kesici uçtur. Uygun boyutlarda hazırlanan numuneler metalografik işlemlerden geçirilerek (80, 220, 400, 600, 800, 1000, 1200 mesh SiC zımpara kağıdıyla zımparalandı)(Şekil 2.6.) yüzey pürüzsüzlüğü sağlanmış oldu.



Şekil 2.6. Parlatma cihazları

2.6. Mikroyapı İncelemeleri İçin Numunelerin Dağlanması

Yüzey pürüzsüzlüğü sağlanan numunelerin birleşme ara yüzeyinin incelenmesi için Tablo 2.2’de verilen yöntemle yüzey dağlaması sağlandı. Dağlama çeker ocak ortamında

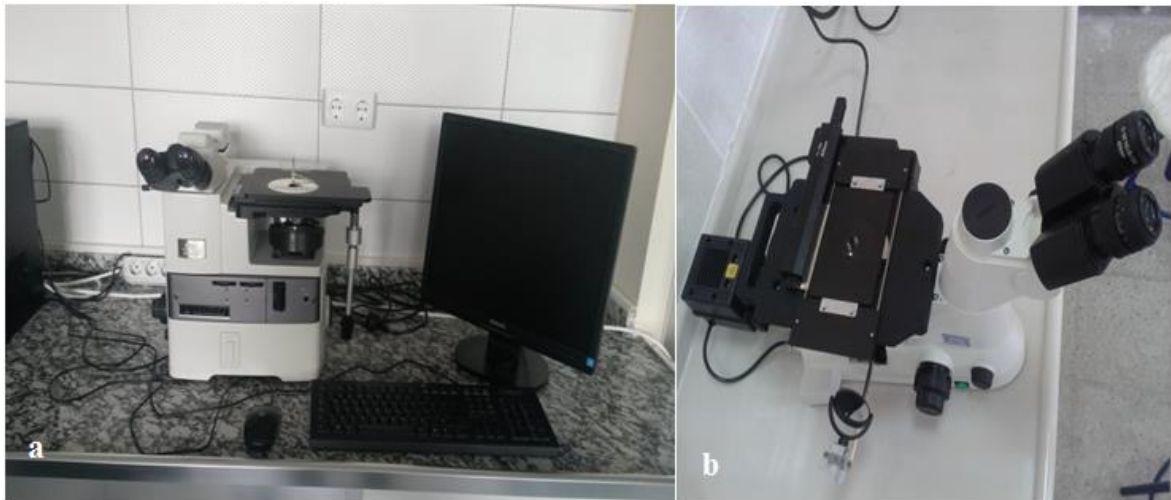
maske ve eldiven kullanarak yapıldı. Dağlama tek bir solüsyonla gerçekleşmediği için üretilen numunenin NiTi kısmı özellikle CoCrMo dağlayıcısından korunmasına özen gösterildi.

Tablo 2.2. Dağlama parametreleri

NiTi DAĞLAYICI	Co-Cr-Mo DAĞLAYICI
% 20 HF	5 ml HNO ₃
% 30 HNO ₃	200 ml HCl
% 50 H ₂ O	65 gr FeCl ₂ (Etüvde kurutma yapılmalıdır.)
PLASTİK KAP İÇİNDE HAZIRLANMALI	CAM KAP İÇİNDE HAZIRLANMALI
DAĞLAMA SÜRESİ : 15-20 sn	DAĞLAMA SÜRESİ : 45-60 sn

2.7. Optik Görüntülerin Alınması ve Gözeneklilik Oranının Tespit Edilmesi

Optik görüntülerin alınmasında Şekil 2.7’de görülen Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Metalografi Laboratuvarında ki Nikon marka optik mikroskop kullanıldı. 50/100/200/500/1000 büyütmede optik görüntüler incelendi.



Şekil 2.7. Bilgisayar kontrollü mikroskop ve elektron mikroskobu

2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri ve EDX Analizi

Hazırlanan numunelerin mikroyapılarını, artan difüzyon sıcaklığının neden olduğu değişimleri ve soğuk presleme basıncına bağlı olarak gözeneklilik miktarı ve difüzyyonun ne derece başarılı olduğunu incelemek için Fırat Üniversitesi Elektron Mikroskopi Laboratuvarında bulunan Şekil 2.8’de görülen Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazıyla görüntüler alınmıştır. SHS yöntemiyle üretilen numunenin bileşimini incelemek için yine Fırat Üniversitesi Elektron Mikroskopi Laboratuvarında bulunan Şekil 2.8.’deki görülen cihazda EDX analizi yapılmıştır. 100-1000 arasında görüntüler alınmıştır.



Şekil 2.8. a) Taramalı elektron mikroskobu (SEM), b) EDX analiz cihazı

2.9. Mikrosertlik Ölçüm İşlemi

Deney numunelerinin mikrosertlik ölçümleri Şekil 2.9’da görülen EMCOTEST cihazıyla alındı. Bu işlemde Vickers sertlik ölçüm (HV) ucu kullanılarak 500 gr baskı kuvveti 2 sn süre boyunca uygulanarak sertlik değerleri elde edilmiştir.



Şekil 2.9. Mikro sertlik cihazı

2.10. Yoğunluk Ölçümü ve Gözeneklilik Oranı

SHS yöntemiyle üretilen numunelerin Arşiment ilkesine göre yoğunluğu Şekil 2.10'da verilen 1/10000 hassasiyetli terazide kurulan düzenek ile önce havadaki sonra da saf suyun içindeki ağırlığı hesaplanarak aşağıda verilen formülle soğuk pres basıncına bağlı olarak yoğunluğu hesaplanmış ve su ve havadaki ağırlık farkı ile gözeneklilik oranı hesaplanmıştır.

$$P = \frac{A}{A - B} X (P_0 - d) + d$$

P = Numune Yoğunluğu

A = Havadaki Numune Ağırlığı

B = Saf Sudaki Numune Ağırlığı

P₀ = Saf Suyun Yoğunluğu

d = Havanın Yoğunluğu (Yaklaşık 0,001 gr/ cm³)

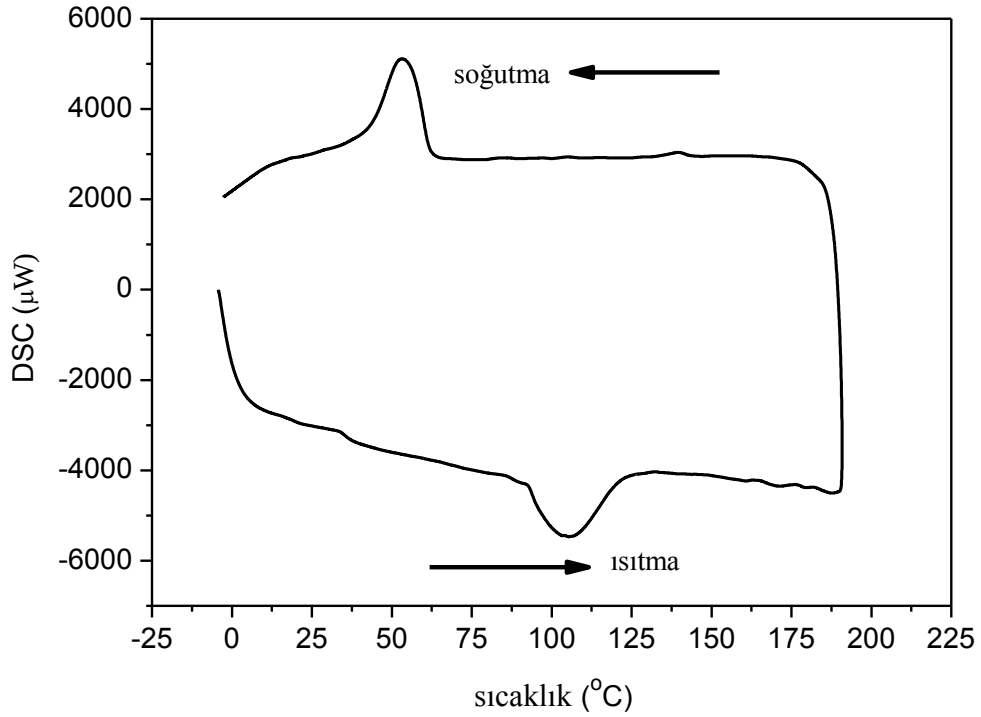


Şekil 2.10. Yoğunluk ölçüm düzeneği

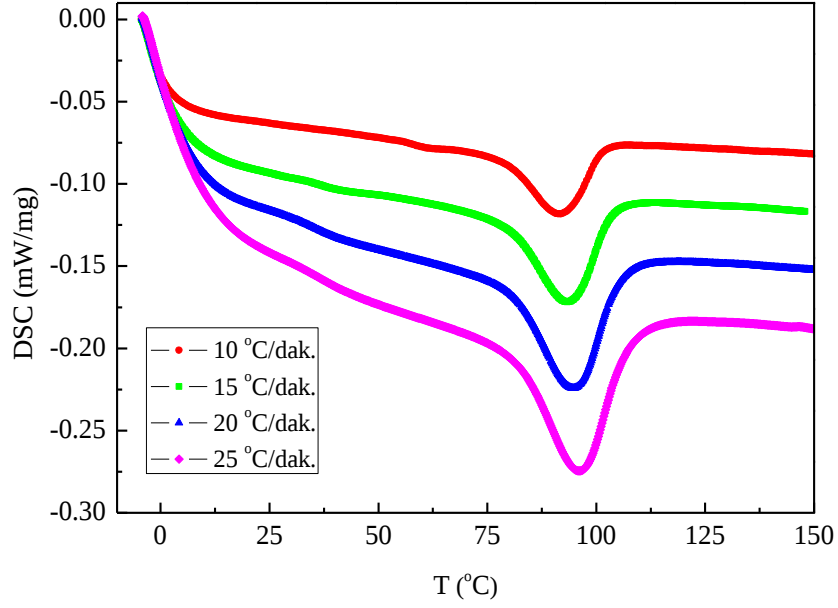
3. BULGULAR

3.1. DTA / DSC Ölçümleri

SHS yöntemiyle üretilen NiTi alaşımlarının 10 °C/dak ısıtma ve soğutma hızıyla alınan DSC ölçümü grafiği şekil 3.1 de verilmiştir. Bu grafiğe göre Austenit başlama sıcaklığı (As) 92,1 °C, Austenit bitiş sıcaklığı (Af) 122,5 °C iken martensit başlama sıcaklığı (Ms) 61,6 °C, martensit bitiş sıcaklığı 43,2 °C dir. Austenit dönüşüm esnasındaki entalpi değişimi (ΔH) 4,58 J/g, martensit dönüşüm esnasındaki entalpi değişimi değeri (ΔH) 4,04 J/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.1. NiTi alaşımlarının 10 °C/dak ısıtma hızıyla alınan DSC eğrisi



Şekil 3.2. NiTi alaşımasının değişik ısıtma hızlarında alınan DSC ölçümleri (10,15,20 ve 25 °C/dak.)

Değişik ısıtma hızlarında alınan DSC ölçümlerinden (10,15,20 ve 25 °C/dak.) (Şekil 3.2) faydalanarak SHS yöntemiyle üretilen NiTi alaşımasının austenit dönüşüm esnasındaki aktivasyon enerji Kissinger yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Kissinger yöntemine göre DSC eğrilerinden şöyle hesaplanır.

$$\frac{d(\ln(\alpha / T_p^2))}{d(\ln 1/T_p)} = -\frac{E}{R} \quad \text{Burada;}$$

R genel gaz sabiti (R=8,314 J/mol)

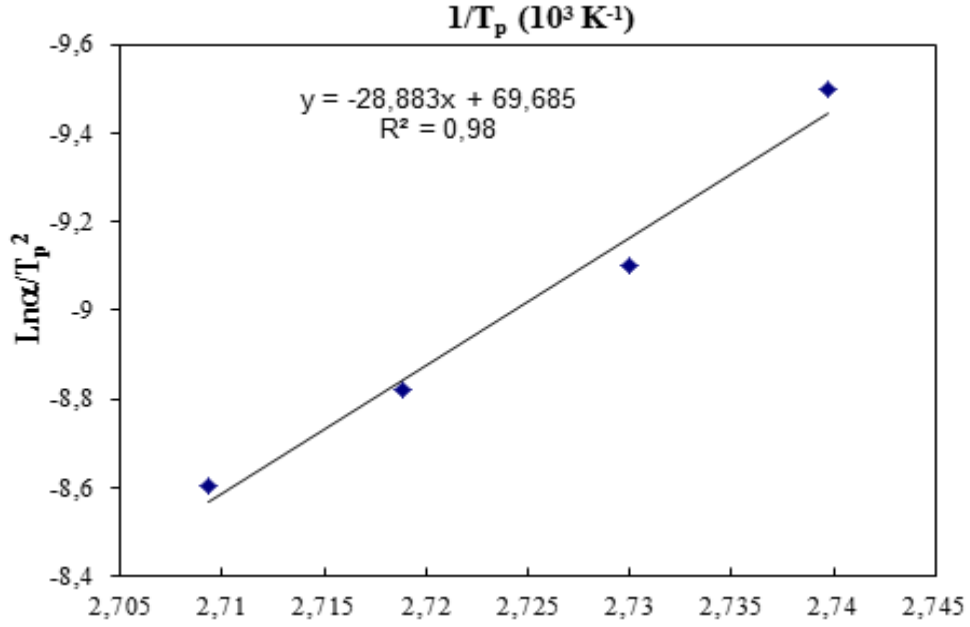
E kristalizasyon aktivasyon enerjisi,

α ısıtma hızı oranı

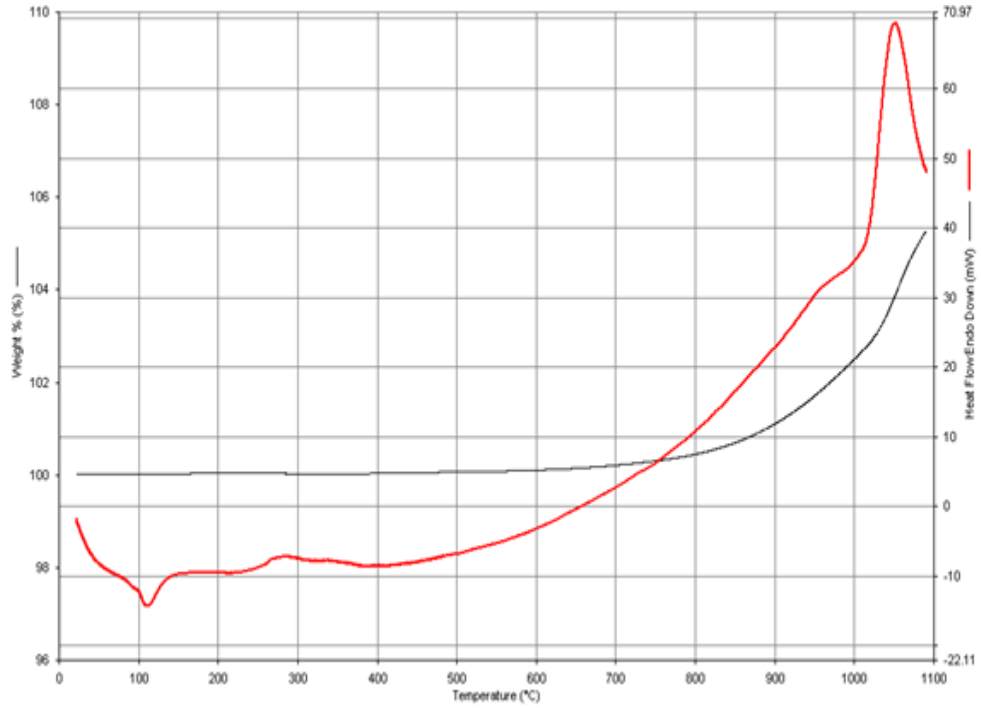
T_p DSC eğrisinde dönüşüm esnasındaki maksimum pike karşılık gelen sıcaklıktır.

Kissinger'e göre, Şekil 3.3 grafiğinde α ısıtma hızı, T_p erime esnasında pikin maksimum sıcaklığıdır. $\ln \alpha / T_p^2$ nin $1000/T_p$ ye karşı grafiği çizilir. T_p değerleri mutlaka

kelvin'e çevrilmelidir. Grafiğin eğimi ile 8.314 değeri çarpılarak aktivasyon enerjisi değeri ($28.883 \times 8.314 = 240,133$ kJ/mol) olarak bulunur.



Şekil 3.3. $\ln \alpha / T_p^2$ nin $1000/T_p$ ye karşı grafiği



Şekil 3.4. NiTi alaşımının 20 °C/dak ısıtma hızıyla 20 ile 1100 °C aralığında alınan TG/DTA ölçüm sonuçları

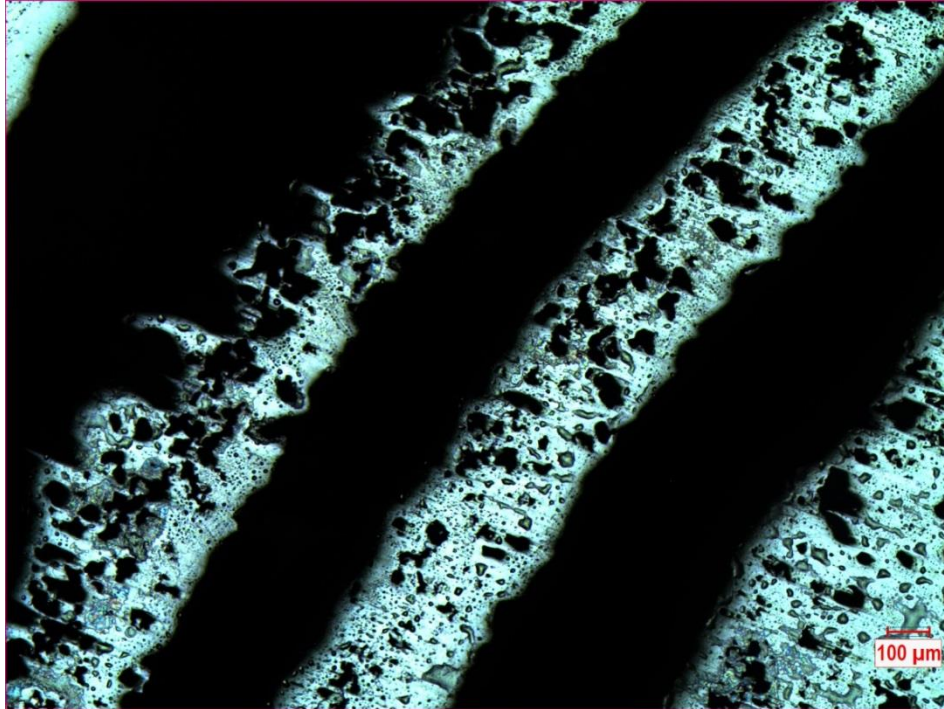
Şekil 3.4'e göre, kırmızı çizgi DTA sonuçlarını, siyah çizgi TG ölçüm sonuçları verir. DSC ölçümlerinde olduğu gibi, DTA faz analizi yapmamıza yardımcı olur. DTA'nın önemi daha yüksek sıcaklıklar için faz analizi yapabilmektir. DTA ölçümlerinde 100 °C civarı görünen endotermik pik, DSC den de elde ettiğimiz austenit dönüşümü gösteren faz eğrisidir. 200 ile 300 °C aralığında görülen ekzotermik pik ise NiTi alaşımının kristallenmesini ifade eder. Bunun dışındaki 1000 °C ile 1100 °C aralığında DTA eğrisindeki düşüşün sebebinin NiTi alaşımının erimeye başlaması olarak düşünülebilir.

TG/DTA ölçümlerine göre, yaklaşık 600 °C ye kadar alaşımın kütlesinde herhangi bir artış yoktur. 600 °C den sonra kütlesinde logaritmik bir artış vardır. Bu artışın sebebi NiTi alaşımının oksitlenmesi dolayısıyla kütlesinde bir artış olması olarak açıklanabilir.

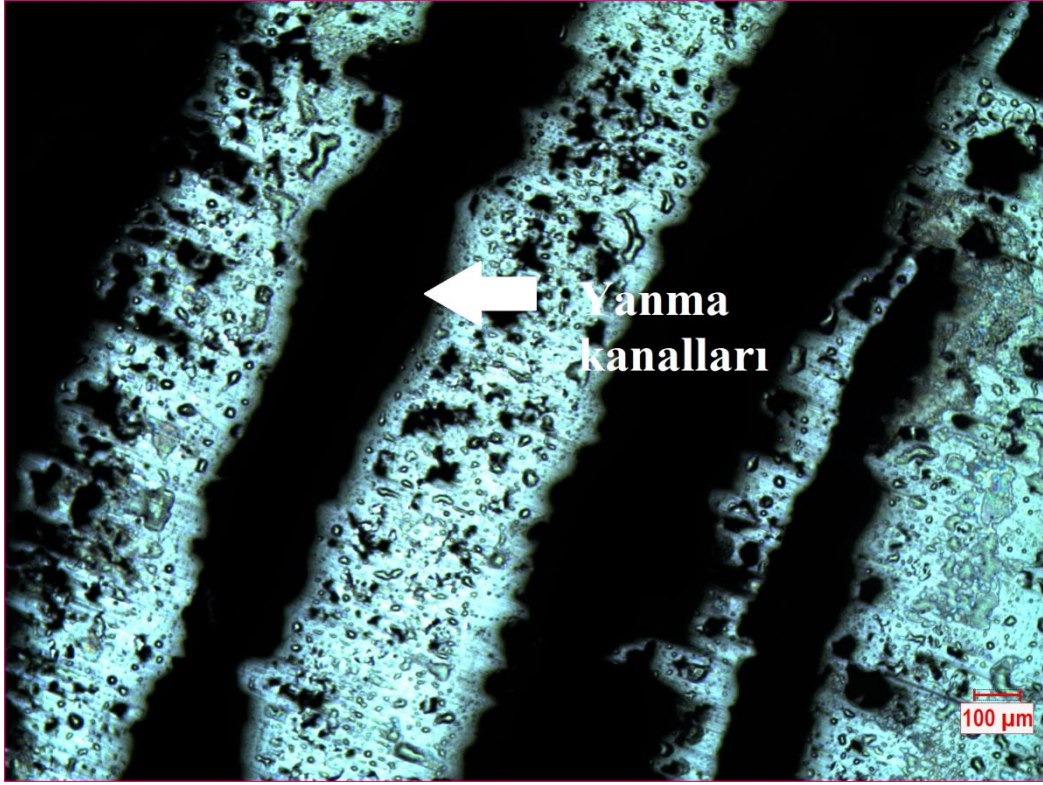
3.2. Optik Görüntüler ve Gözenekliliğin Tesbiti

3.2.1. Dağlanmış ve Dağlanmamış NiTi Alaşımının Optik Görüntüleri ve Gözenek oluşum mekanizması

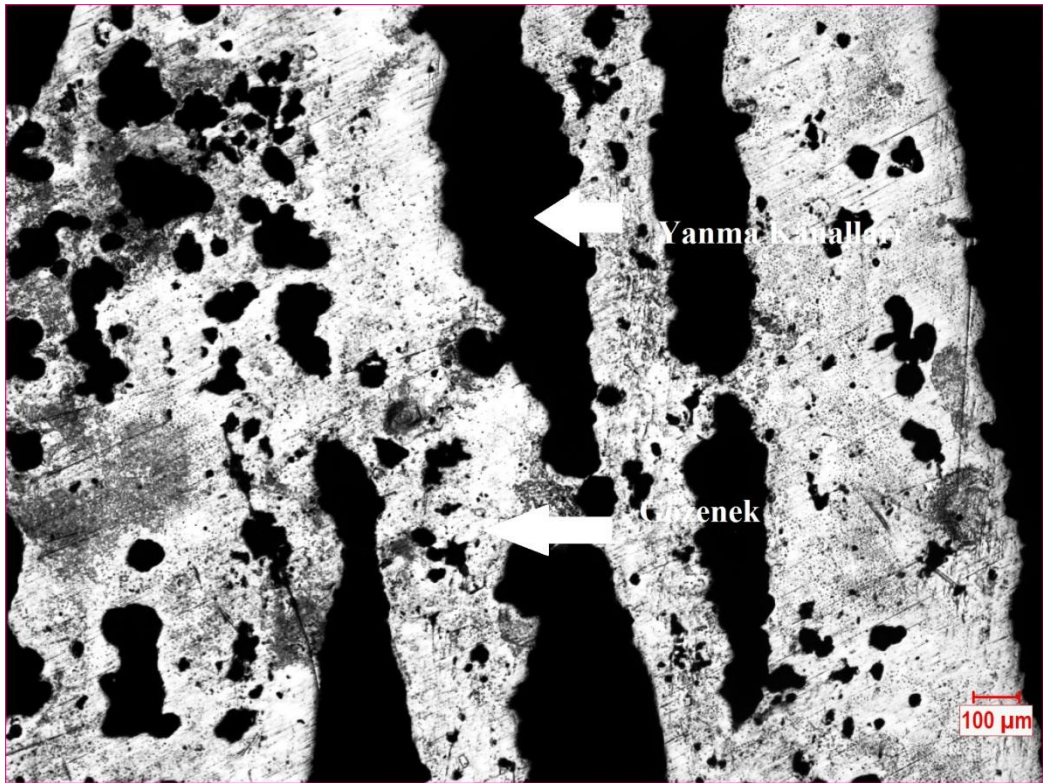
Gözeneklerin belirlenebilmesi için parlatılmış ama dağlanmamış NiTi numunelerinin optik mikroskopta 50 büyütmede çekilen fotoğrafları Şekil 3.6 - 3.8'de gösterilmiştir.



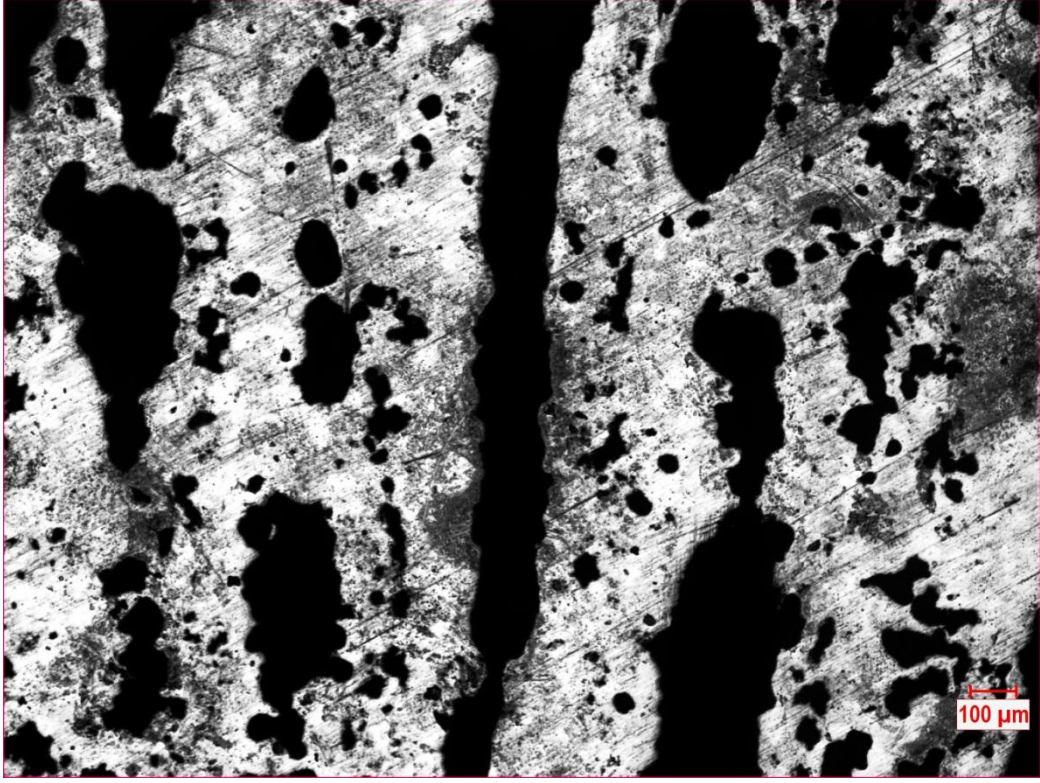
Şekil 3.5. 950 °C'de SHS ile üretilen NiTi alaşımının metalografik olarak hazırlanmış ancak dağlanmamış numunenin 50 büyütmedeki optik görüntüsü



Şekil 3.6. 1050 °C’de SHS ile üretilen NiTi alaşımasının metalografik olarak hazırlanmış ancak dağlanmamış numunenin 50 büyütmedeki optik görüntüsü



Şekil 3.7. 1100 °C’de SHS ile üretilen NiTi alaşımasının metalografik olarak hazırlanmış ancak dağlanmamış numunenin 50 büyütmedeki optik görüntüsü

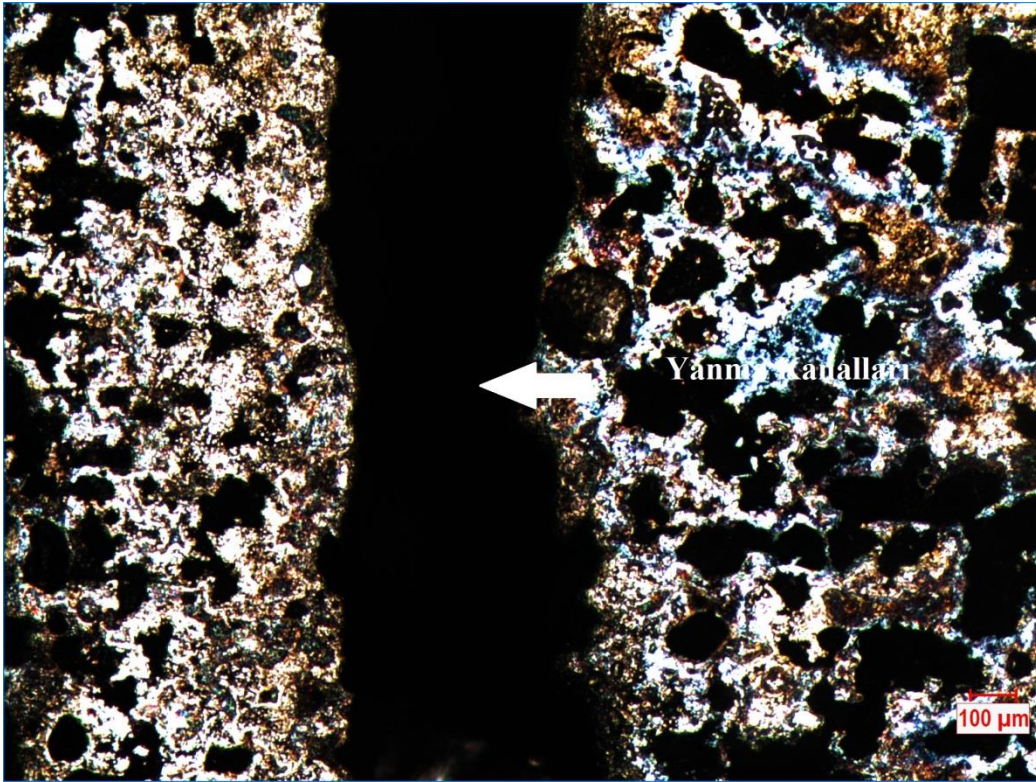


Şekil 3.8. 1200 °C’de SHS ile üretilen NiTi alaşımasının metalografik olarak hazırlanmış ancak dağlanmamış numunenin 50 büyütmedeki optik görüntüsü

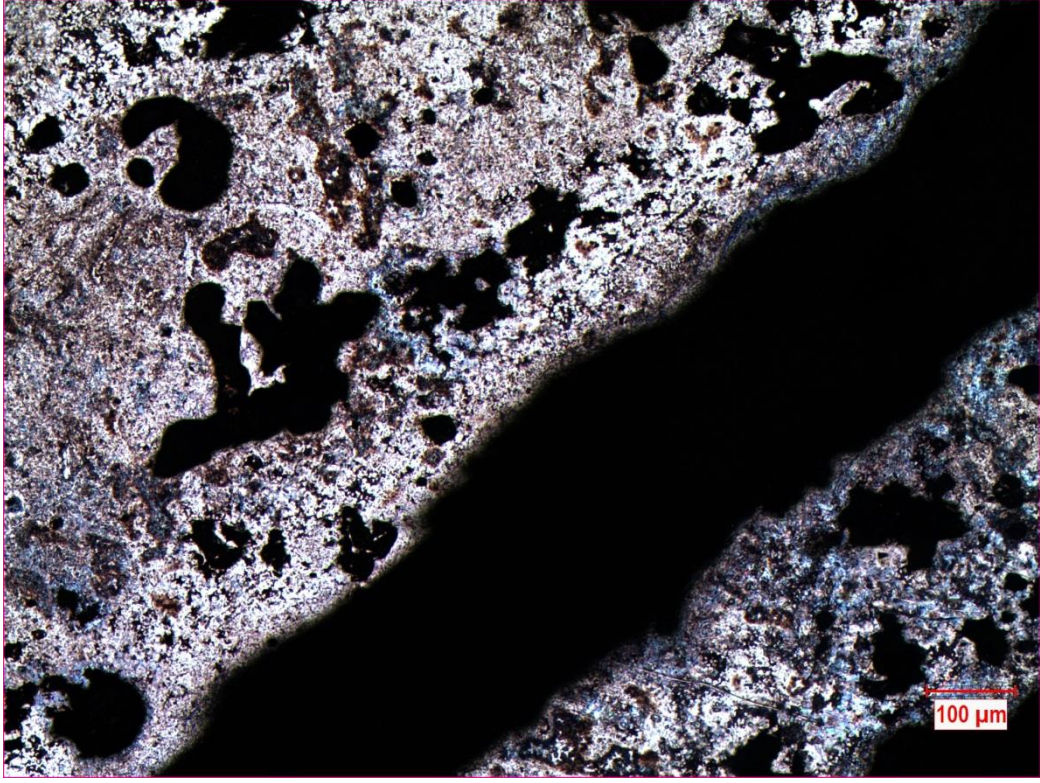
Numuneler tutuşturulduktan sonra bir ekzotermik reaksiyon gerçekleşerek NiTi alaşımı oluşur. Reaksiyon esnasında ısı açığa çıkar ve numune boyunca iletilir. Böylece oluşan ateş dalgası ısınan bölge boyunca ateşleme yönüne dik doğrultuda kendi kendine havuzdaki su dalgacıkları gibi ilerler. Reaksiyon sıcaklığı 1279 °C’ye kadar çıkabilir ve geçici bir sıvı faz oluşur [113]. Reaksiyon sırasında göz kamaştırıcı bir ışıkla yapı içerisinde hapsedilen gazların dışarı çıkması ve sıvı fazın oluşması ile de farklı gözenekler oluşur. Reaksiyon dalga şeklinde ilerlediği için yanma olukları kanallar şeklinde oluşur.

Ateşlemeden sonra oluşan reaksiyon yukarıda belirtildiği gibi durgun bir suya düşen taşın oluşturduğu dalgalara benzer şekilde ilerlemekte ve reaksiyona uğrayan kısımlarda büyük kanallar oluşmaktadır. Tutuşturulan bölgede bir takım kirliliklerle birlikte bir miktar Ni-Ti tozları da yanmakta ve ergime sonucu Ni-Ti tozları birleşerek başlıca NiTi alaşımını oluşturmaktadır. Böylece yanma ile büyük kanallar oluşurken yapı içerisinde sıkışmış gazların ve kirliliklerin yanarak dışarı çıkması ile de açık gözenekler oluşur. Ayrıca Ni-Ti tozlarının birleşmesi ile alaşım oluşurken tozların yerinde alaşım ile birlikte açık ve kapalı gözeneklerde oluşur. Oluşan alaşımda bir daha reaksiyon

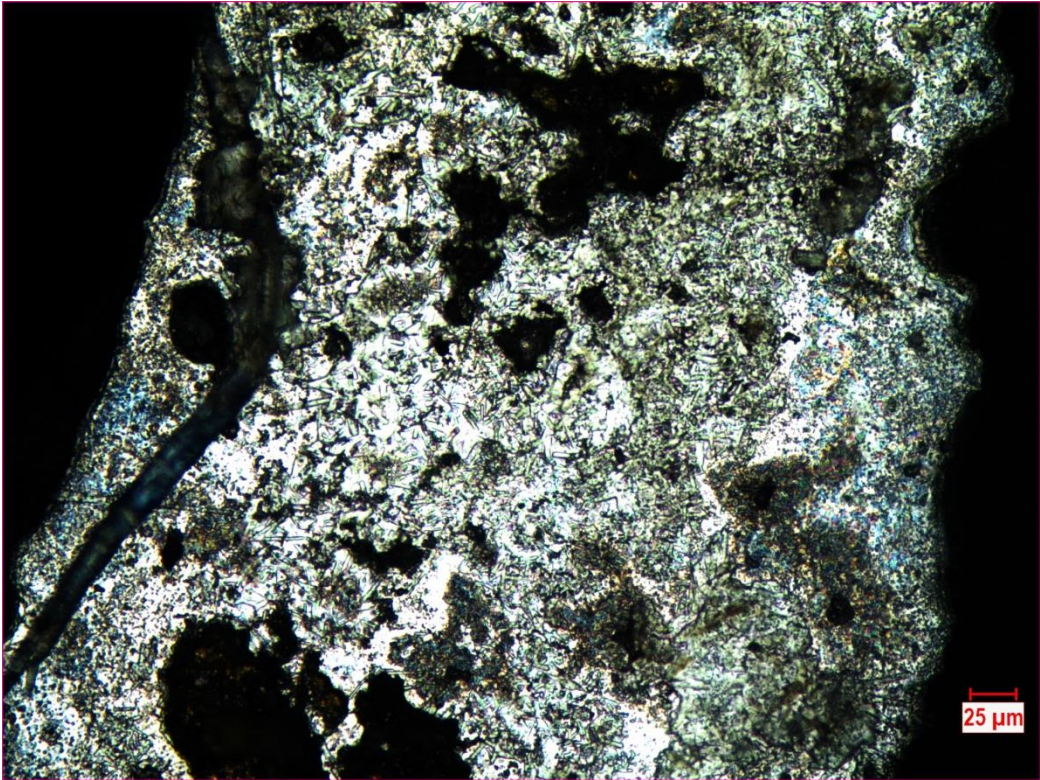
gerçekleşmez ve boşluk oluşmaz. Ancak alaşım oluşurken kendinden sonraki bölgenin sıcaklığını arttırarak benzer reaksiyonun gerçekleşmesine neden olur. Böylece bir kanal bölgesi ve ardından bir alaşım bölgesi ve tekrar bir kanal bölgesi olarak halkalar şeklinde reaksiyon devam eder [113]. Aşağıda verilen şekil 3.9 - 3.14’de dağlanmış NiTi alaşımının optik görüntüleri incelendiğinde ergimenin olduğu bölgelerde gözenekliliğin az olduğunu, yanma kanallarını ve NiTi alaşımının yerleştiği bölgeler görülmektedir.



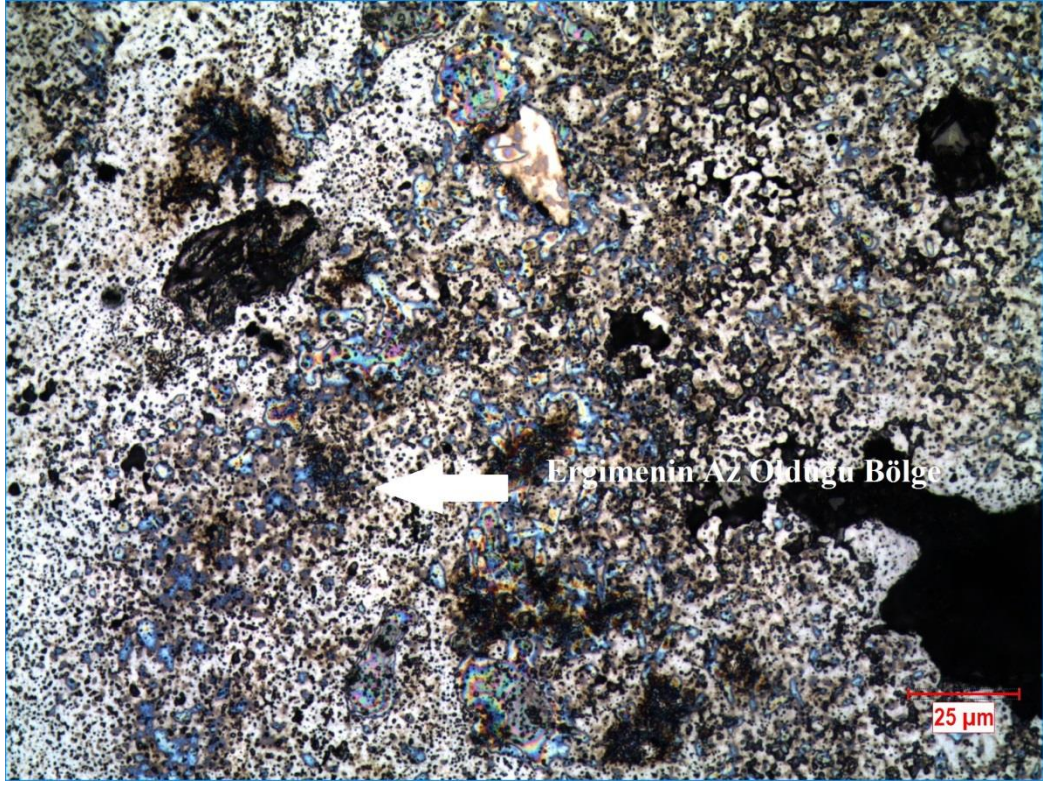
Şekil 3.9. SHS ile üretilen NiTi alaşımının metalografik olarak hazırlanmış ve dağlanmış numunenin 50 büyütmedeki optik görüntüsü



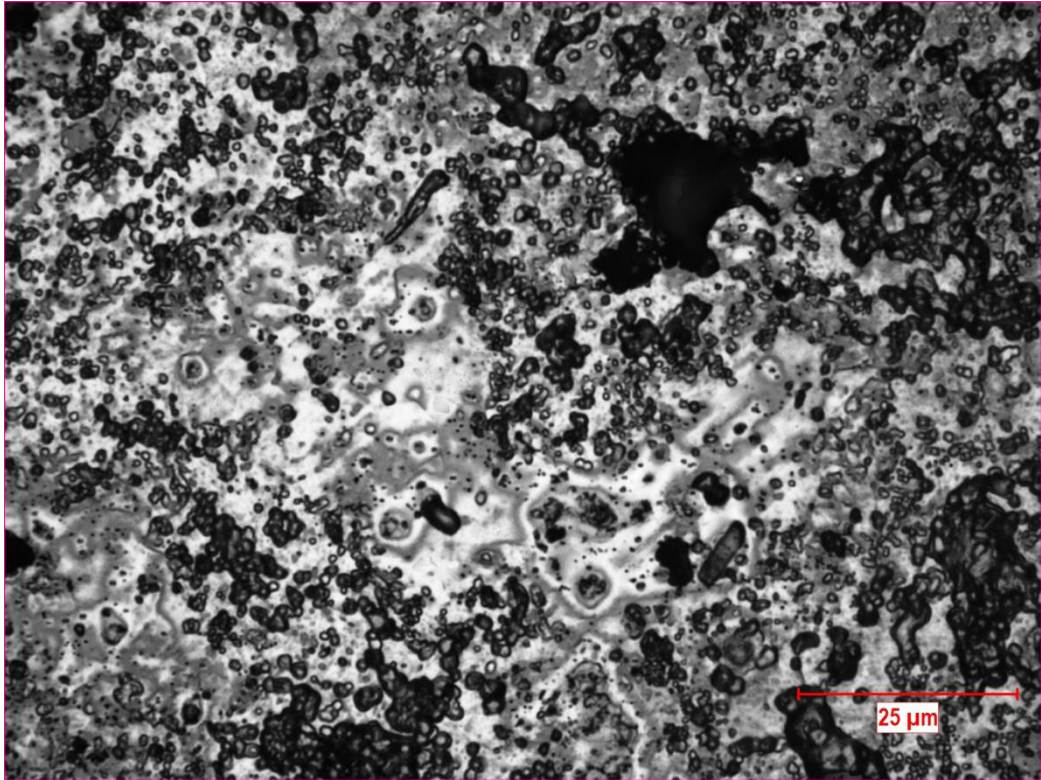
Şekil 3.10. SHS ile üretilen NiTi alaşımlarının metalografik olarak hazırlanmış ve dağlanmış numunenin 100 büyütmedeki optik görüntüsü



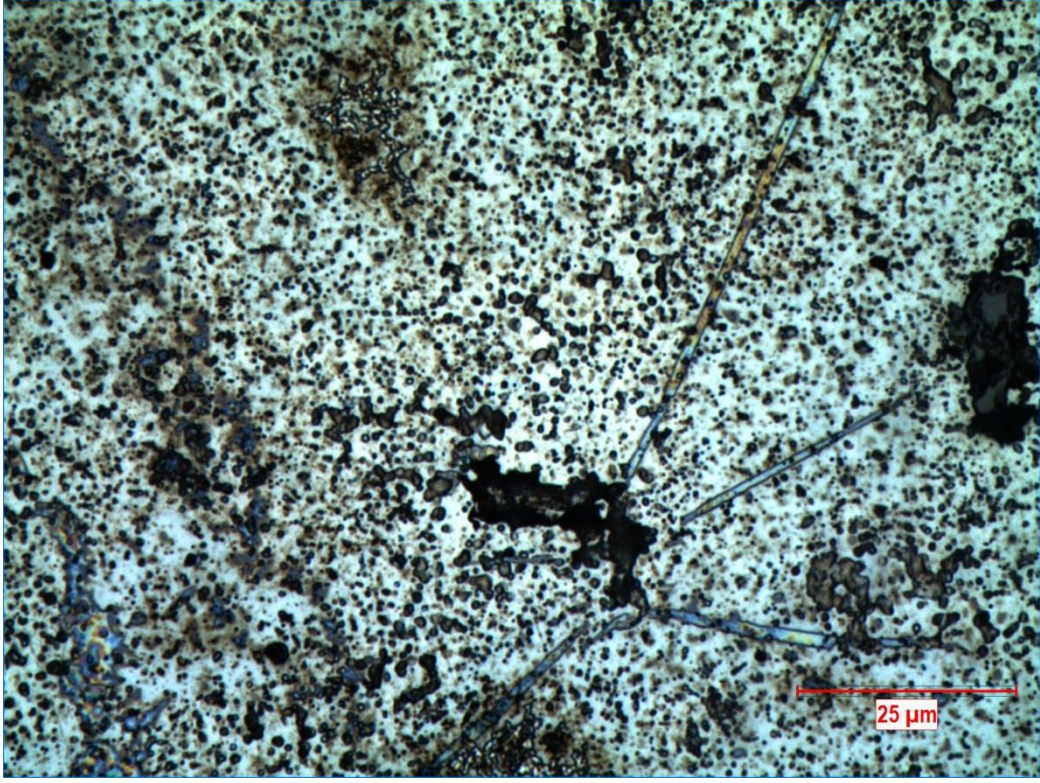
Şekil 3.11. SHS ile üretilen NiTi alaşımlarının metalografik olarak hazırlanmış ve dağlanmış numunenin 200 büyütmedeki optik görüntüsü



Şekil 3.12. SHS ile üretilen NiTi alaşımlarının metalografik olarak hazırlanmış ve dağlanmış numunenin 500 büyütmedeki optik görüntüsü



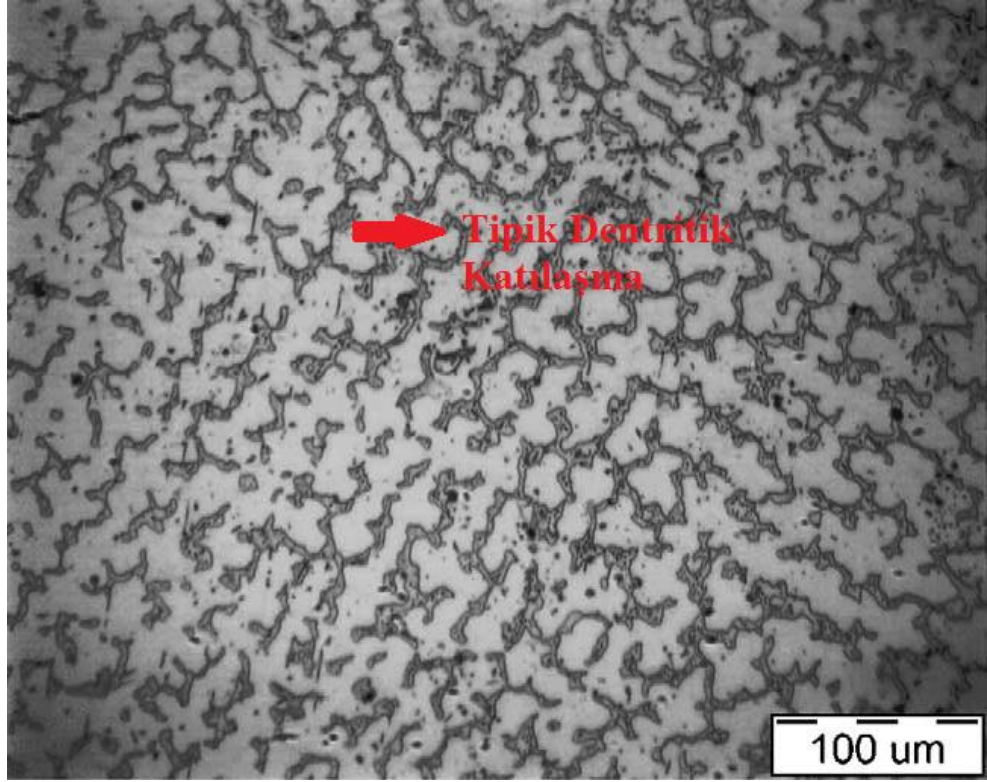
Şekil 3.13. SHS ile üretilen NiTi alaşımlarının metalografik olarak hazırlanmış ve dağlanmış numunenin 1000 büyütmedeki optik görüntüsü



Şekil 3.14. SHS ile üretilen NiTi alaşımasının metalografik olarak hazırlanmış ve dağlanmış numunenin 1000 büyütmedeki optik görüntüsü

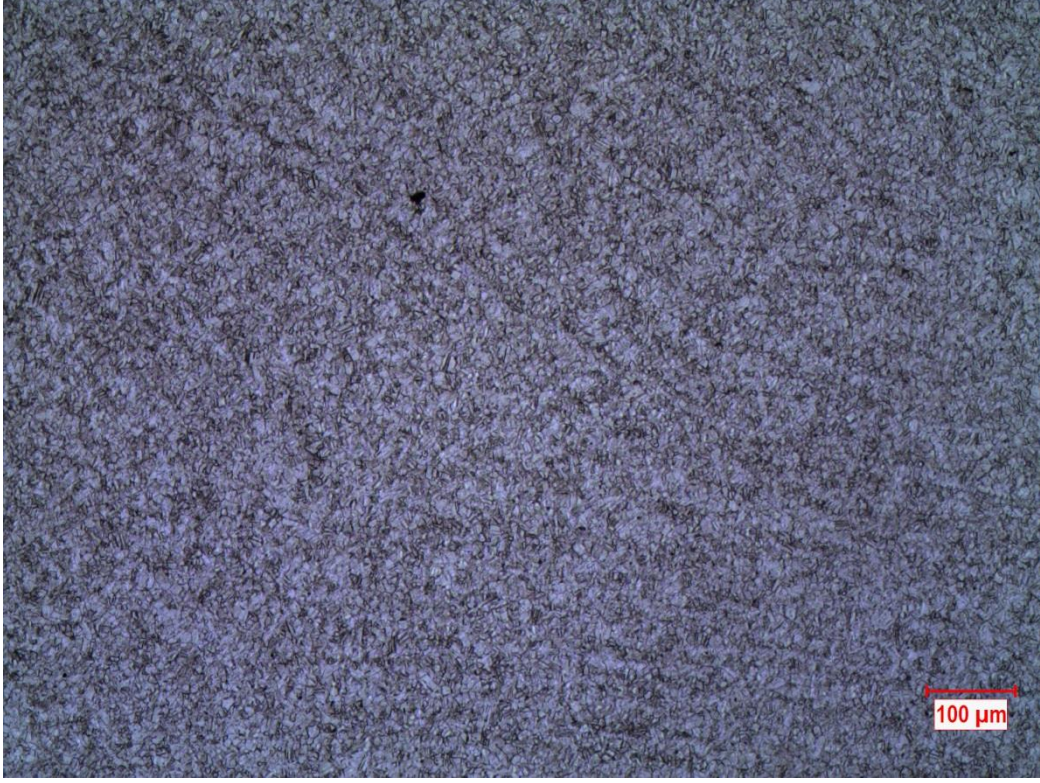
3.2.2. Dağlanmış CoCrMo Alaşımasının Optik Görüntüleri

Co-Cr-Mo alaşımlarının mikroyapısal incelemesi, benzer bileşime sahip alaşımlarının mikroyapısal incelemesi ile karşılaştırılmıştır. Co-Cr-Mo alaşımasının, diğer bir deyişle uygun bileşim olan Co60Cr30Mo10'a yakın olanların, tipik dendritik katılaşma iki fazlı mikroyapıya sahip olduğu ortaya konmuştur. Bu mikroyapı tipi Co55Cr40Mo5 alaşımasının şekil 3.15'deki mikrofotografında görülebilir. Söz konusu mikroyapı; yapısal (fcc, hcp), az miktarda bileşimsel ve son olarak da özelliksel açıdan birbirinden farklı olan iki Co-Cr-Mo katı çözültiden müteşekkil olmakla birlikte dendritlerde (açık renkli) ve dallantılararası (interdendritic) bölgeden (koyu renkli) meydana gelmektedir. "Açık renkli" faz fcc yapısına sahip olmakla birlikte daha tepkisiz bir faz olarak dağlanması zordur. Öte yandan; daha az tepkisiz ve hcp yapıları bir faz olan "koyu renkli" faz, daha kolay dağlanır [115].

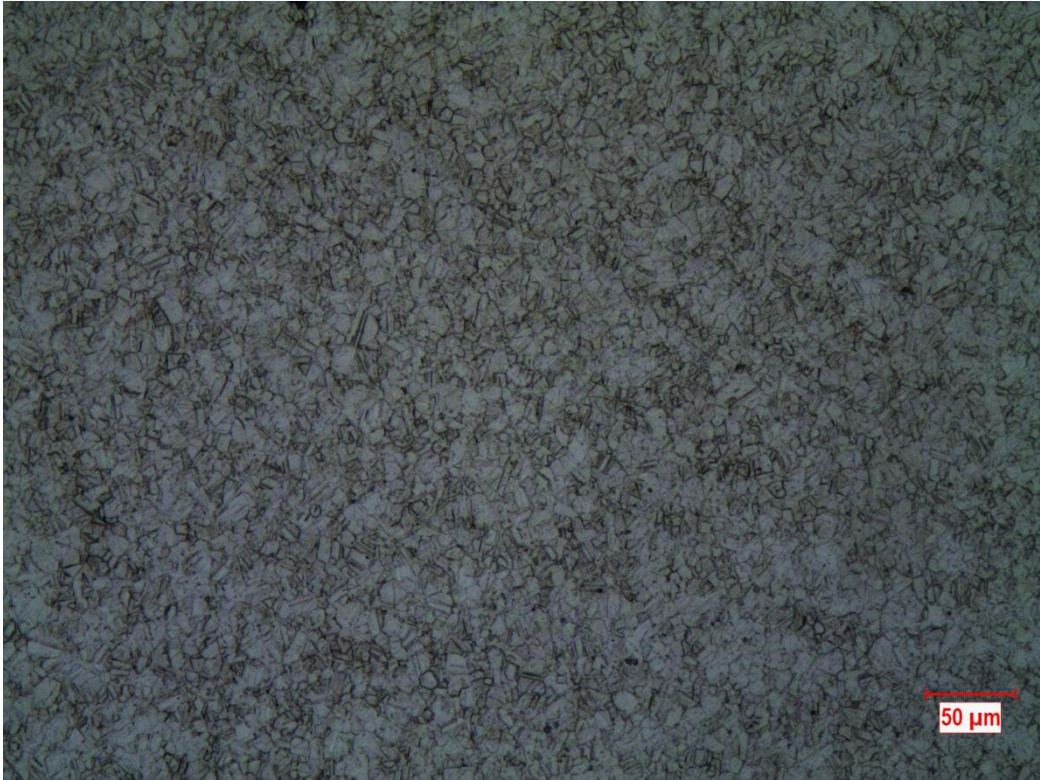


Şekil 3.15. Co₅₅Cr₄₀Mo₅ alaşımasının 100 büyütmedeki optik görüntüsü [114].

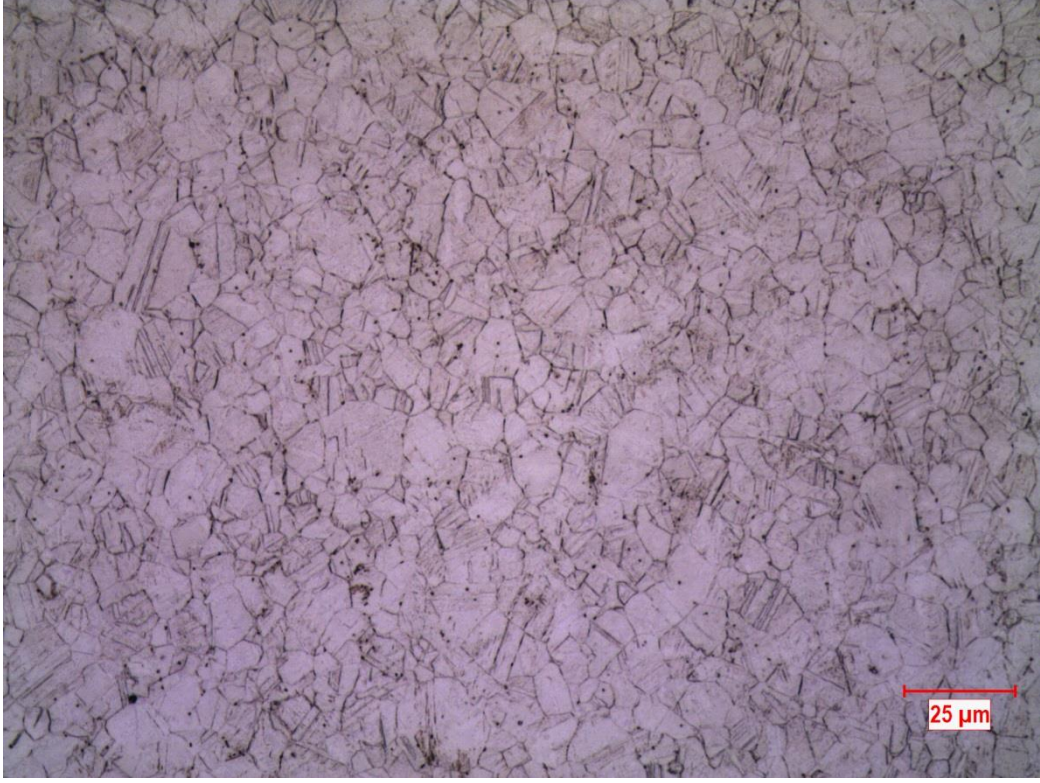
SHS ile üretilecek ve alt tabakası CoCrMo alaşımasının difüzyon edilmeden önceki optik görüntüleri şekil 3.16 – 3.19’da verilmiştir.



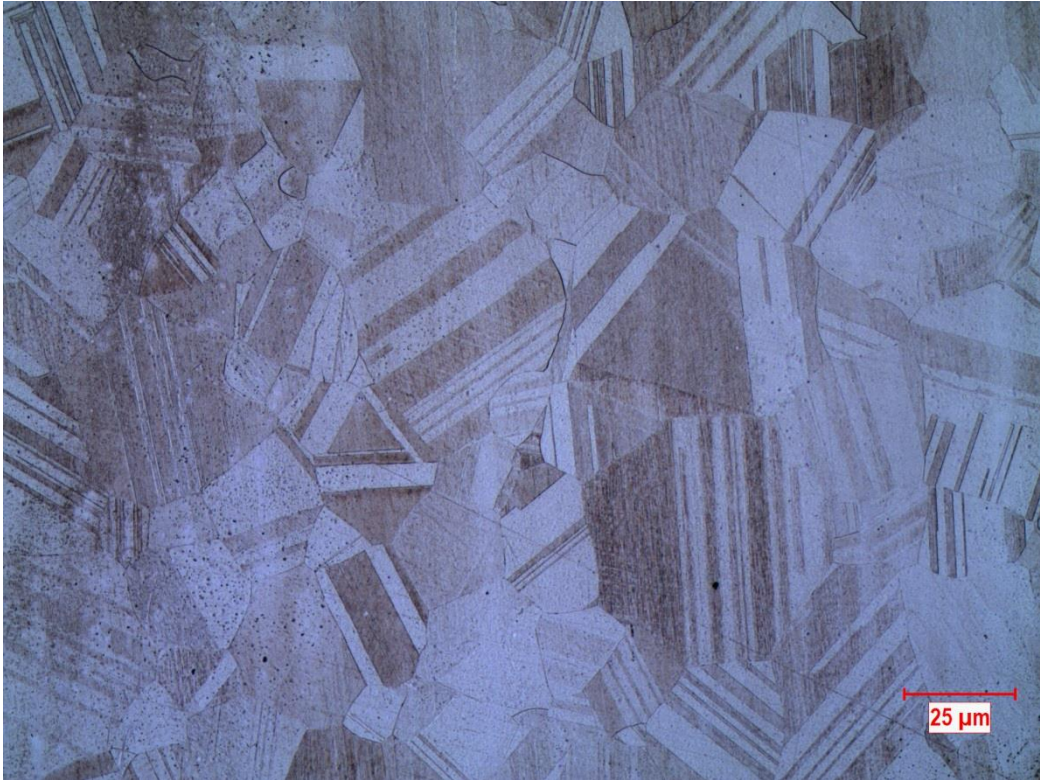
Şekil 3.16. CoCrMo alaşımının 100 büyütmedeki optik görüntüsü



Şekil 3.17. CoCrMo alaşımının 200 büyütmedeki optik görüntüsü



Şekil 3.18. CoCrMo alaşımlının 500 büyütmedeki optik görüntüsü

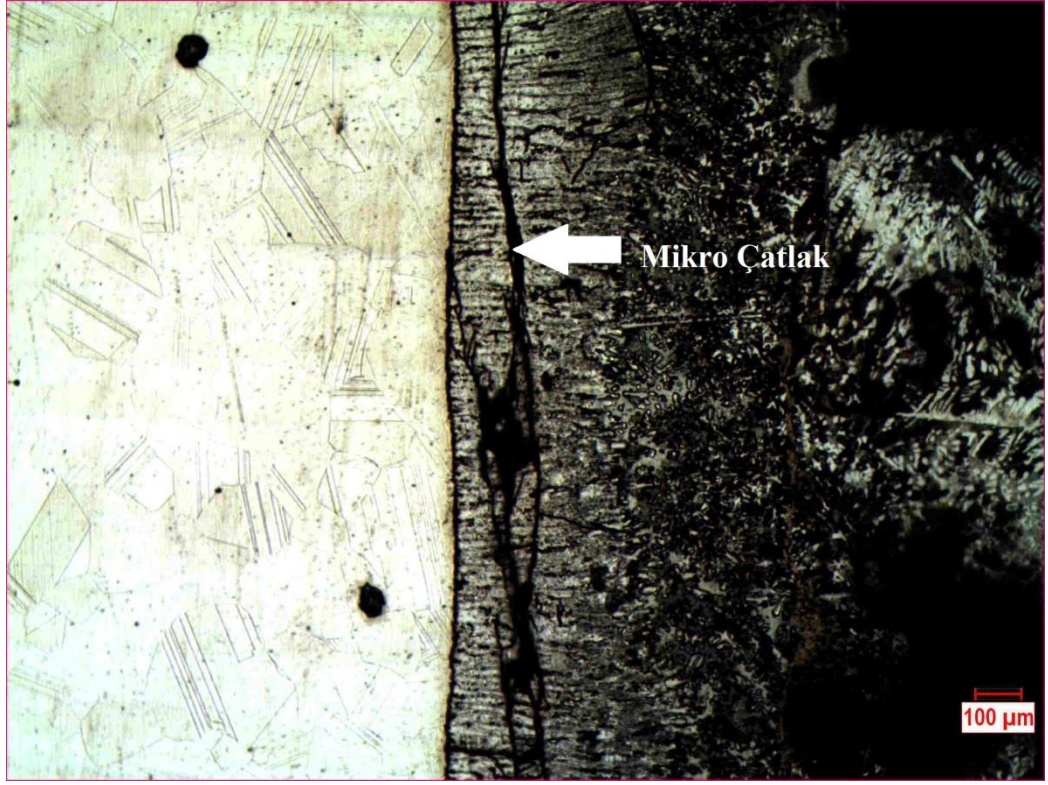


Şekil 3.19. CoCrMo alaşımlının 1000 büyütmedeki optik görüntüsü

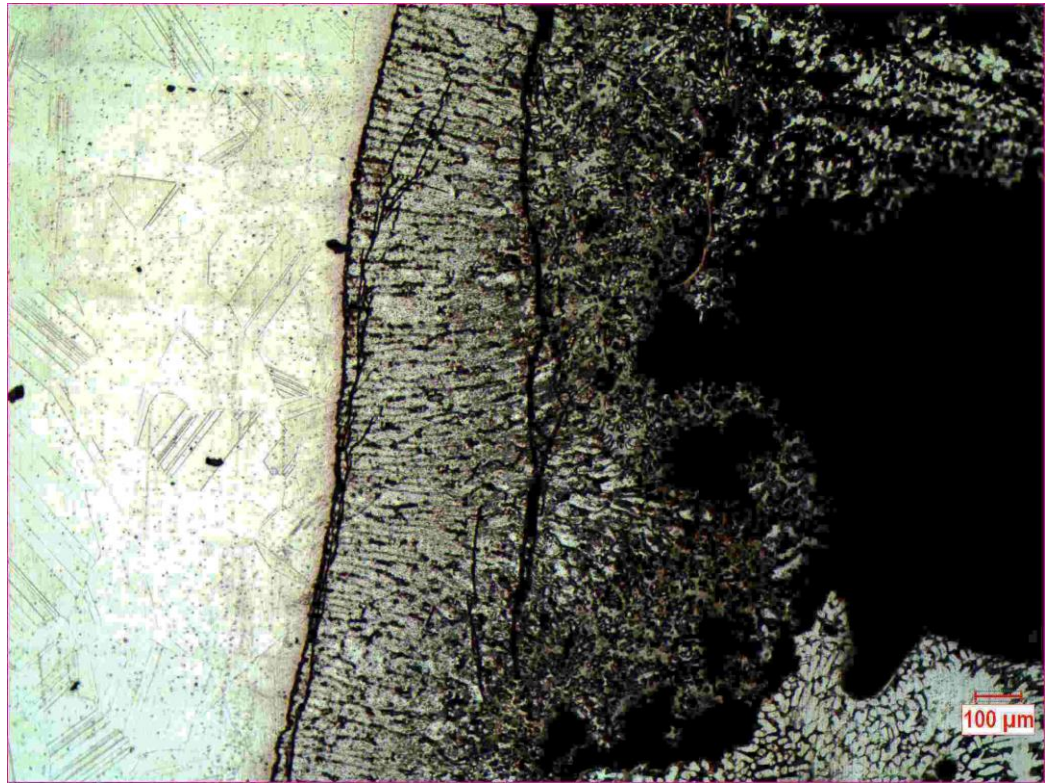
3.2.3. CoCrMo Alaşımının Yüzeyine SHS ile Difüzyon olan NiTi'nin Optik Görüntüleri

Bir numune grubu bağlanma sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla 5 farklı sıcaklıkta (950°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C) 30dk boyunca argon gazı ortamında indüksiyon ergitme fırınında 5MPa yük altında bağlanmıştır. Metalografik gözlem iki alaşım arasındaki katı haldeki atomların difüzyonunu açıkça ortaya koymaktadır. Bu veriler incelendiğinde difüzyon sıcaklığının, Şekil 3.20 ile 3.24'de gösterilen biçimde difüzyon sıcaklığı ile bağlanma süresi arasında neredeyse doğrusal bir ilişki görülebilmektedir. Bu elementler, karşı alaşımda çok farklı difüzyon hızları sergilemektedir. Tek boyutlu bir difüzyon için difüzyon uzunluğunun karesi (x), difüzyon süresi (t) ve difüzyon katsayısı (D) ile doğru orantılıdır [116].

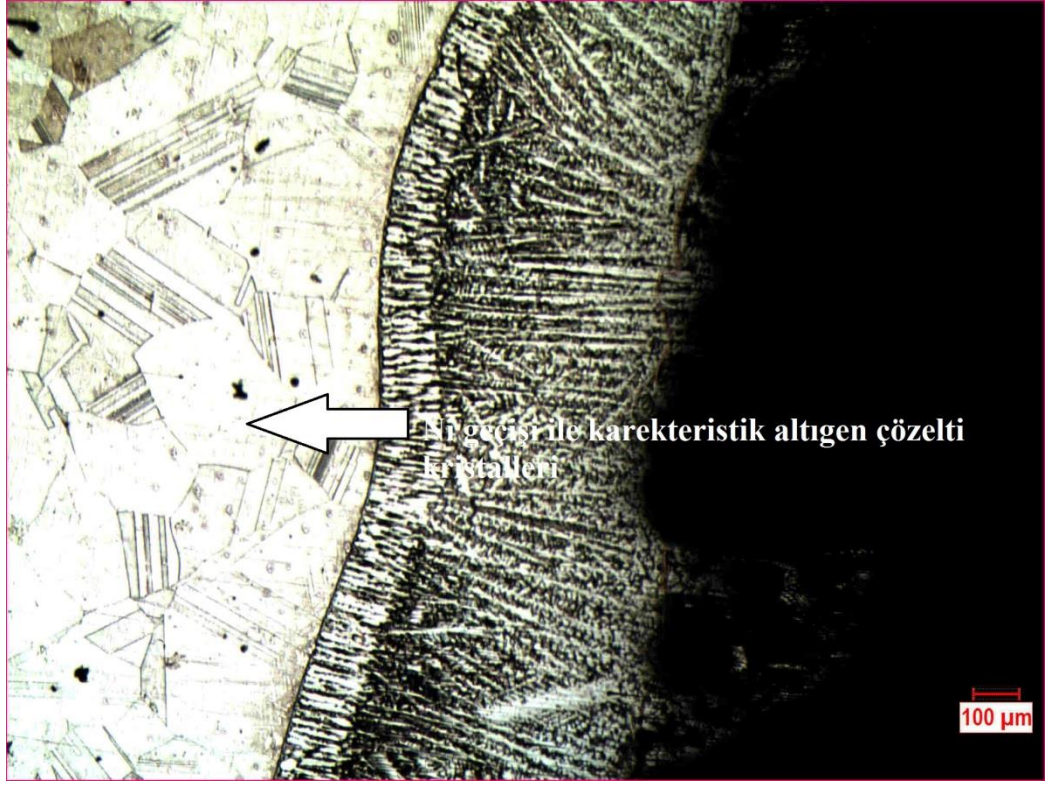
Bağlanan arayüzler incelendiğinde belirgin açıklıkları yani mikro çatlakları bulunan kötü bağlanmış bir arayüz, 950 °C ile 1050 °C'de bağlanmış numunelerde görülmektedir. Bu durum, etkin bir bağ oluşturmak için 950 °C'lik sıcaklığın yeterli olmadığını ortaya koymaktadır. 1100-1200°C gibi daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen bağlanmalar, daha sıkı bağlar meydana getirmektedir. Atomların difüzyonu, TAMZ'nin arayüze yakın olan tarafında önemli mikroyapı değışikliklerine neden olmuştur. Bu durum, atomların difüzyon uzunluğunu dolaylı olarak ortaya koyar. Daha yüksek sıcaklıklar daha büyük difüzyon uzunluklarına tekabül etmektedir. Bunun yanında; bağlanma işleminin yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesi, TAMZ ana alaşımında dikkate değer tane irileşmesine neden olmuştur. Sıcaklığın yükseltilmesi yeniden kristalleşmede ve tane büyümesinde iyileşmeye neden olduğundan dolayı, bağlanma sıcaklığının yükselmesi mikroyapıda irileşme anlamına gelmektedir. Diğer bir husus olarak difüzyon sıcaklığı arttıkça NiTi alaşımı tarafında gözeneklerin azaldığı gözlenmektedir.



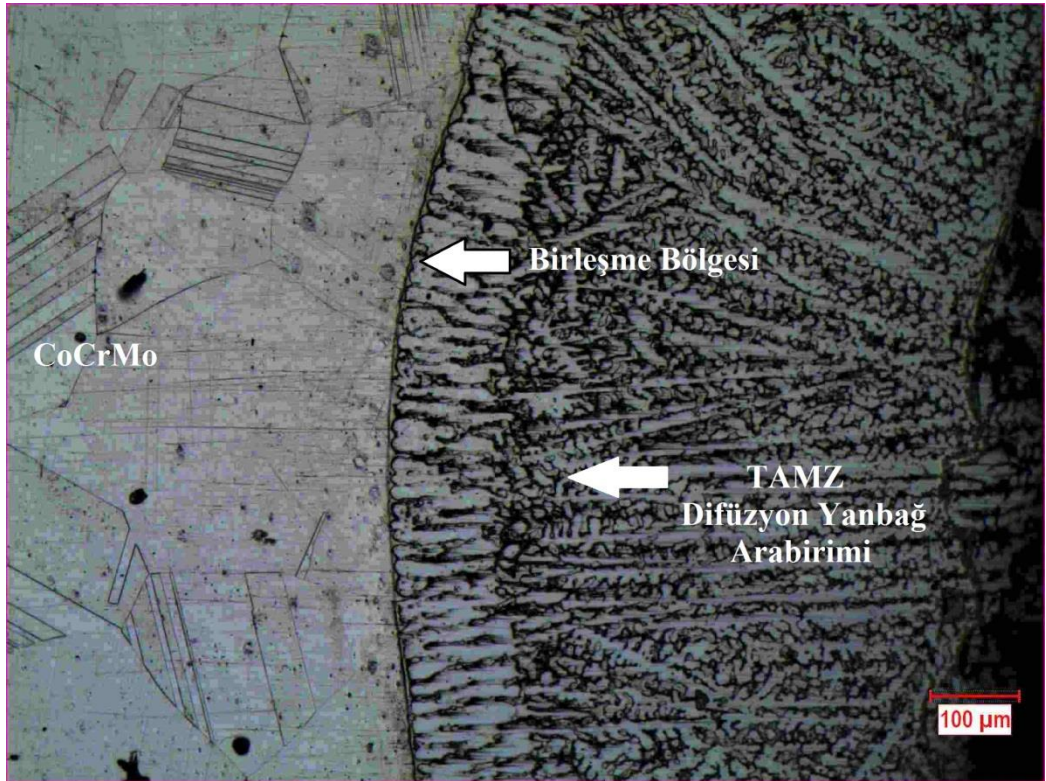
Şekil 3.20. 950 °C’de Difüzyon olan numunenin 500 büyütmedeki optik görüntüsü



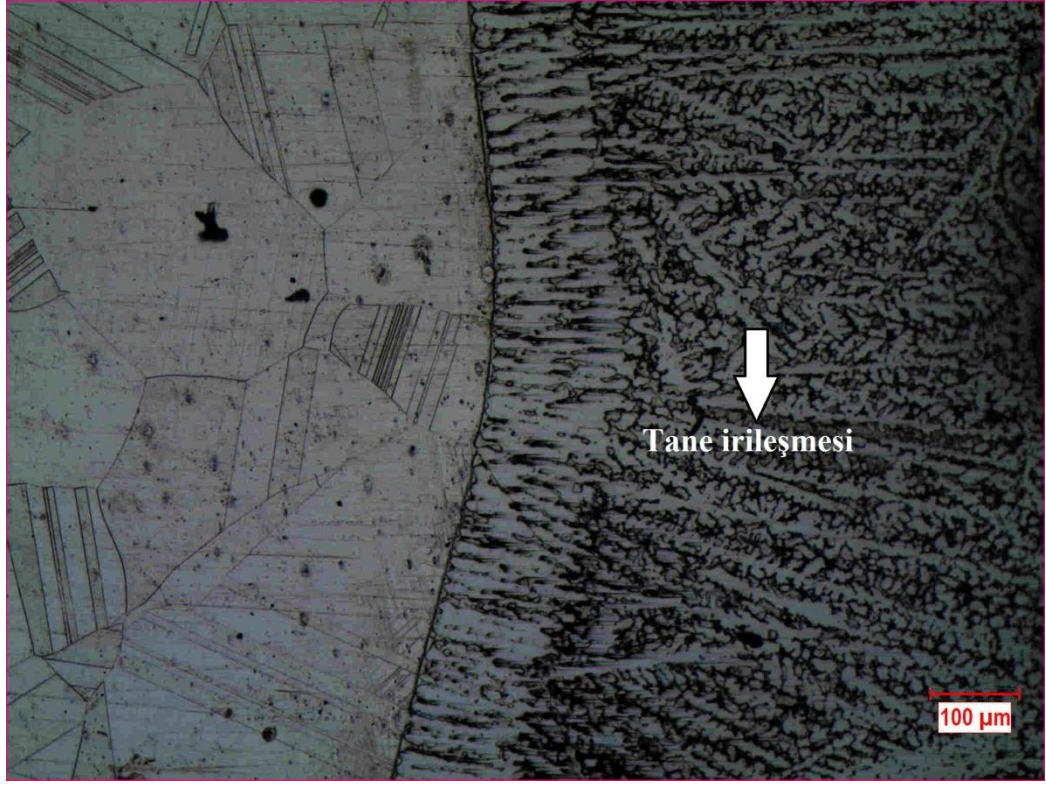
Şekil 3.21. 1050 °C’de Difüzyon olan numunenin 500 büyütmedeki optik görüntüsü



Şekil 3.22. 1100 °C'de Difüzyon olan numunenin 500 büyütmedeki optik görüntüsü



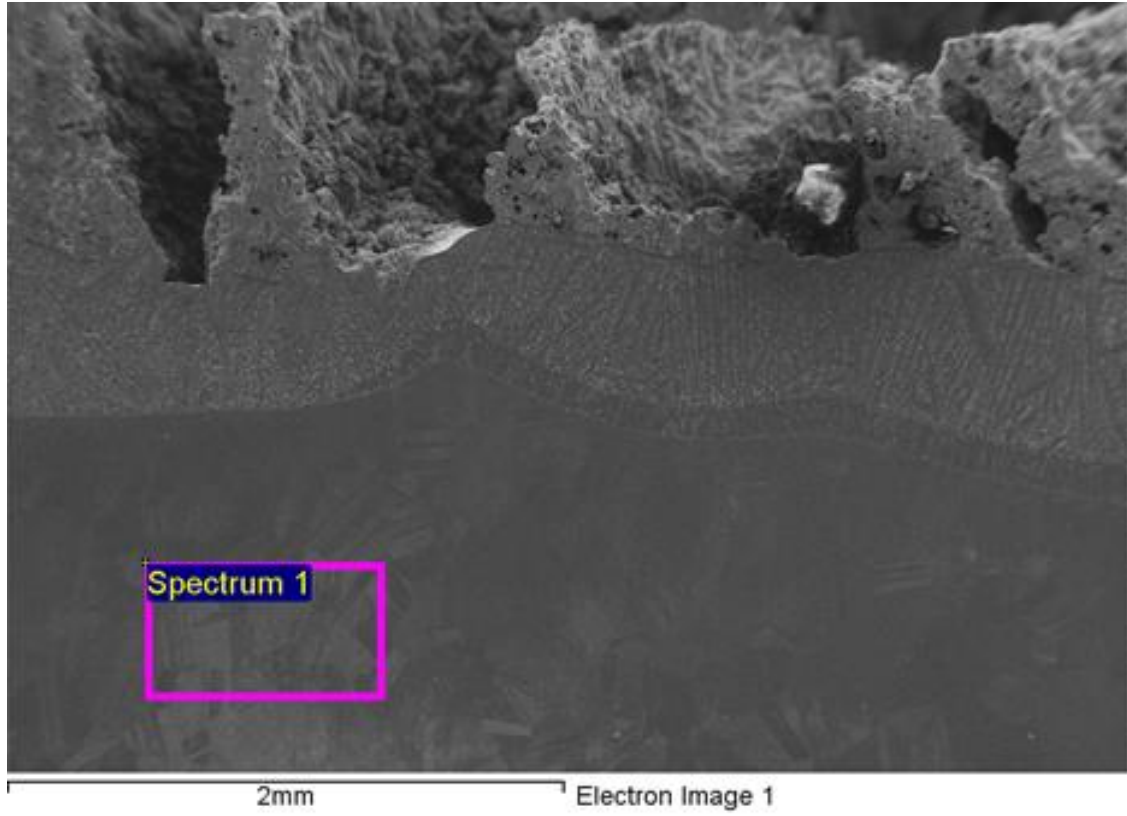
Şekil 3.23. 1150 °C'de Difüzyon olan numunenin 500 büyütmedeki optik görüntüsü



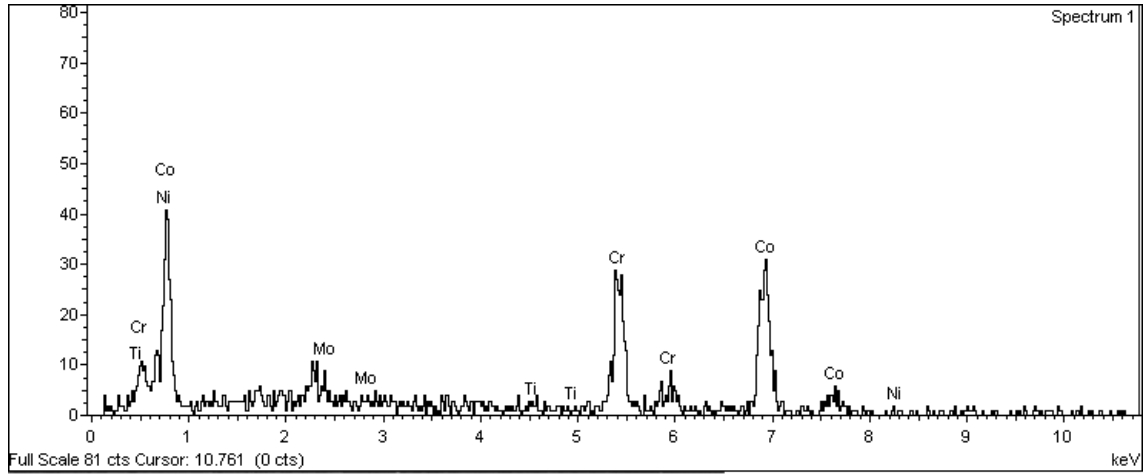
Şekil 3.24. 1200 °C’de Difüzyon olan numunenin 500 büyütmedeki optik görüntüsü

3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDS-EDX Sonuçları

SHS tekniğiyle üretilen CoCrMo/NiTi numunelerin mikroyapı incelemeleri için parlatılmış ve dağlanmış numunelerden çeşitli büyüklüklerde SEM resimleri ve belirlenmiş noktalardan ise EDS ve EDX analizleri alınmış aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Karışımımızın ne derece homojen olduğunu ve hangi noktada hangi elementin olduğunu gözlemleyebilmek için farklı büyütmede yüzey taramaları ve EDX verileri alındı.



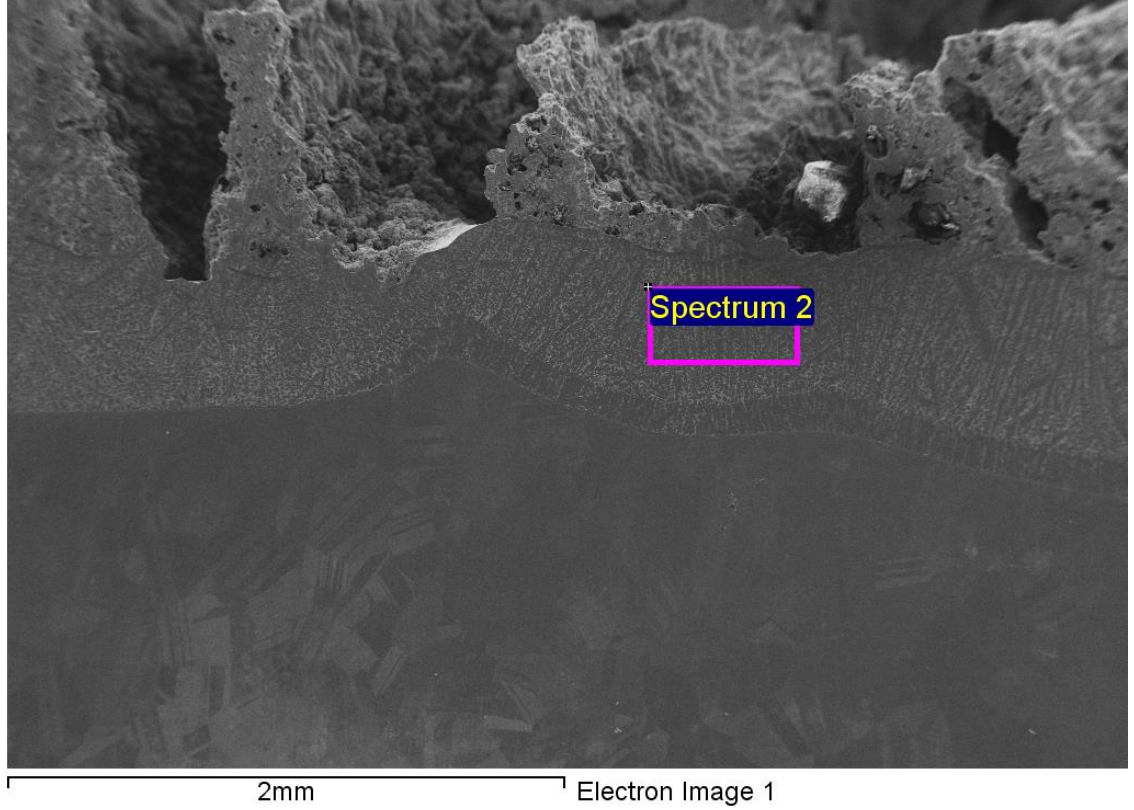
Şekil 3.25. 1200 °C’ de Üretilmiş numunenin 30 büyütmede sem cihazında alınan görüntüsü ve 1 nolu spektrum



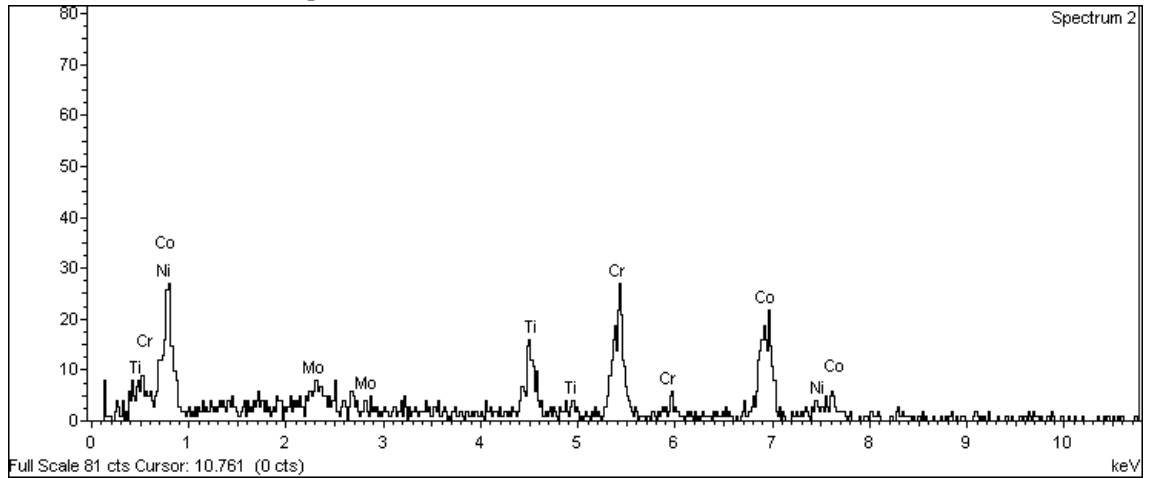
Element	Kütle %	Atomik %
Ti K	0,81	0,97
Cr K	28,20	31,26
Co K	66,10	64,63
Ni K	0,54	0,53
Mo K	4,35	2,61

Şekil 3.26. 1 nolu spektrumun EDS ve EDX analizleri

Şekil 3.25 ve Şekil 3.26 incelendiğinde Co, Cr, Mo, Ni, Ti elementlerinin hepsinin yapıda mevcut olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar malzemede difüzyon işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. 1 nolu spektrumda kobaltça daha zengin, kobalt ağırlıklı CoCrMo üçlü alaşımının $\alpha+\delta$ katı eriyik fazının yapı ve özelliklerine sahip bir noktadır.



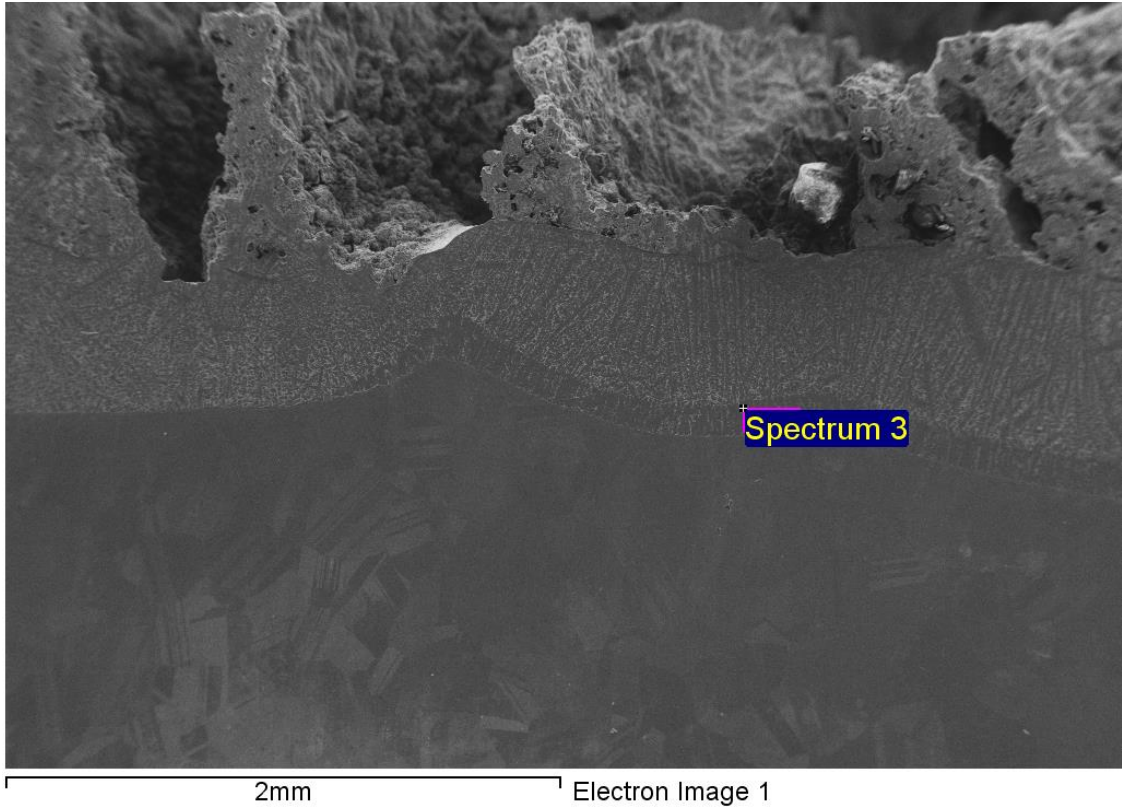
Şekil 3.27. 1200 °C’ de Üretilmiş numunenin 30 büyütmede sem cihazında alınan görüntüsü ve 2 nolu spektrum



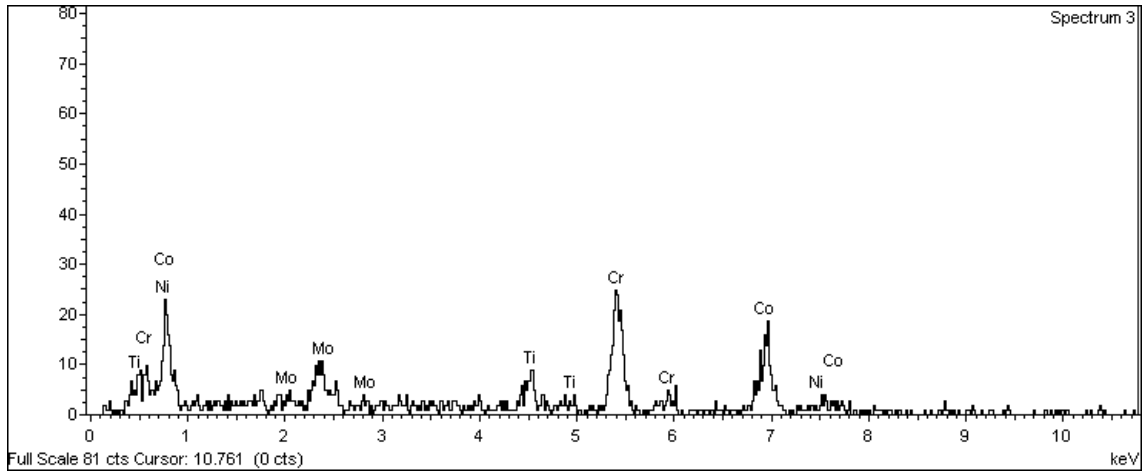
Element	Kütle %	Atomik %
Ti K	10,11	11,92
Cr K	27,34	29,70
Co K	55,04	52,74
Ni K	3,26	3,14
Mo K	4,24	2,50

Şekil 3.28. 2 nolu spektrumun EDS ve EDX analizleri

Şekil 3.27 ve Şekil 3.28 incelendiğinde TAMZ bölgesinde Co, Cr, Mo, Ni, Ti elementlerinin hepsinin yapıda mevcut olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar malzemede difüzyon işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. 2 nolu spektrumda kobaltça daha zengin, kobalt ağırlıklı CoCrMo üçlü alaşımının $\alpha+\delta$ katı eriyik fazının yapı ve özelliklerine sahip bir noktadır. Difüzyon bölgesi içerisinde, daha yüksek konsantrasyonlara sahip Co, Cr ve Mo, TAMZ alaşımı içerisinde β fazı oluşturmak için iyileşme göstermektedir. Bunun yanında; bağlanma işleminin yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesi, TAMZ ana alaşımında dikkate değer tane irileşmesine neden olmuştur. Sıcaklığın yükseltilmesi yeniden kristalleşmede ve tane büyümesinde iyileşmeye neden olduğundan dolayı, bağlanma sıcaklığının yükselmesi mikroyapıda irileşme anlamına gelmektedir.



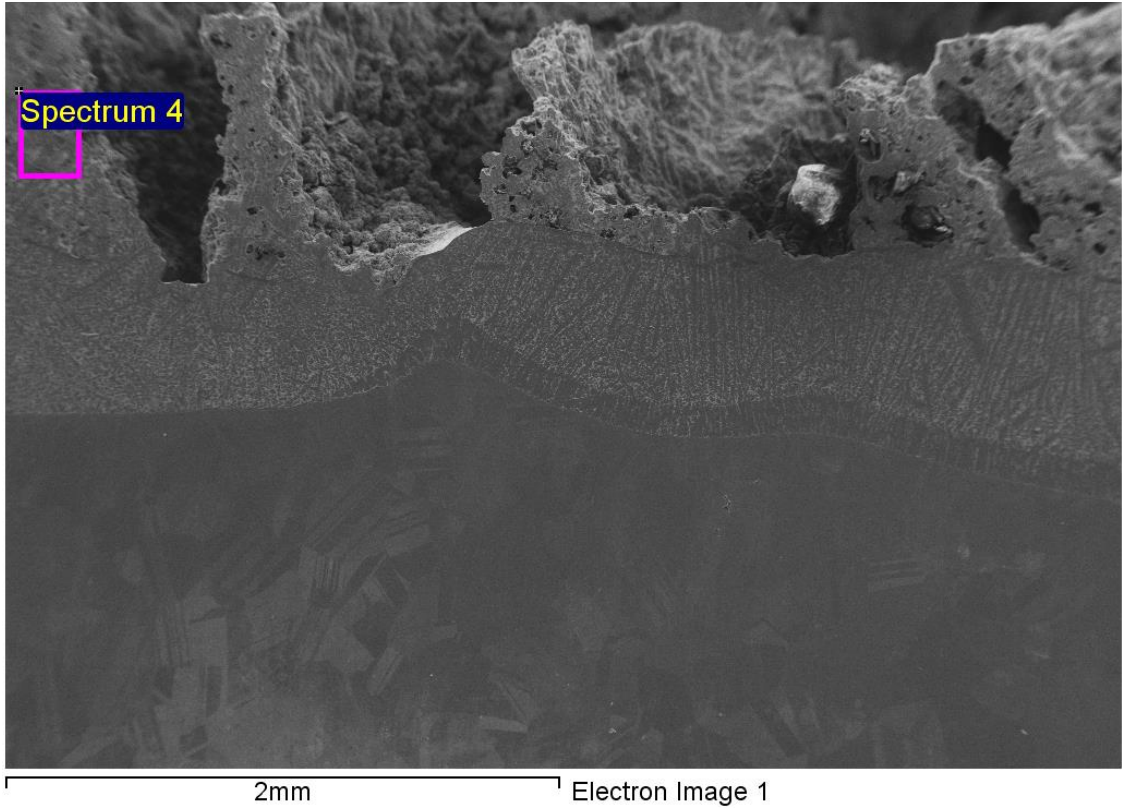
Şekil 3.29. 1200 °C' de Üretilmiş numunenin 30 büyütmede sem cihazında alınan görüntüsü ve 3 nolu spektrum



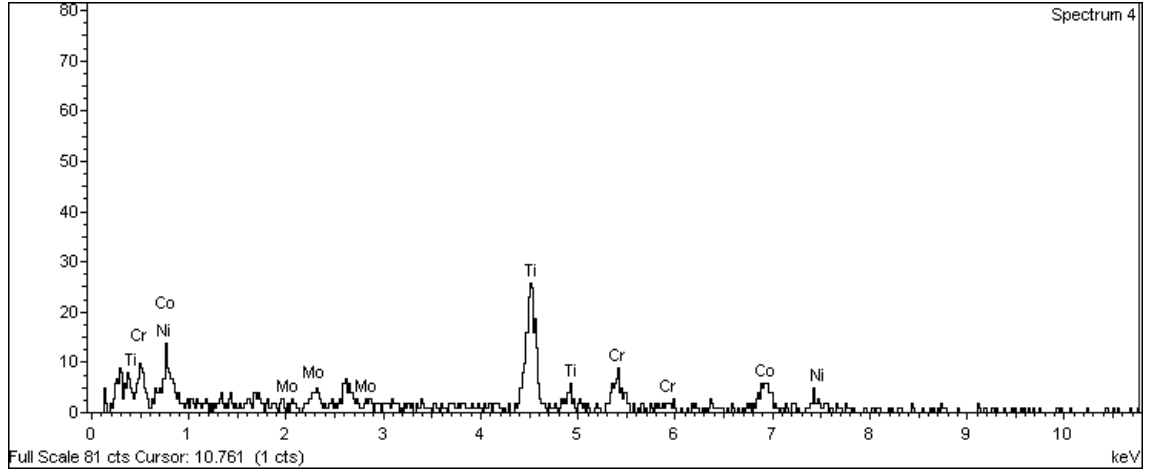
Element	Kütle %	Atomik %
Ti K	6,72	7,87
Cr K	40,11	43,29
Co K	45,29	43,12
Ni K	3,00	2,87
Mo K	4,88	2,85

Şekil 3.30. 3 nolu spektrumun EDS ve EDX analizleri

Şekil 3.29 ve Şekil 3.30 incelendiğinde Co, Cr, Mo, Ni, Ti elementlerinin hepsinin yapıda mevcut olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar malzemedeki geçiş bölgesinde difüzyon işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. 3 nolu spektrumda kobalt ve kromun daha zengin olduğu gözlenmektedir. Geçiş bölgesindeki dalgalanmaların difüzyon basıncına ve sıcaklığına bağlı olduğu düşünülmektedir. Bu verileri difüzyon uzunluğu-sıcaklığı koordinatlarına dahil ettiğimizde, difüzyon uzunluğu ile difüzyon sıcaklığı arasında neredeyse doğrusal bir ilişki görülebilmektedir. Bu elementler, karşı alaşımda çok farklı difüzyon hızları sergilemektedir.



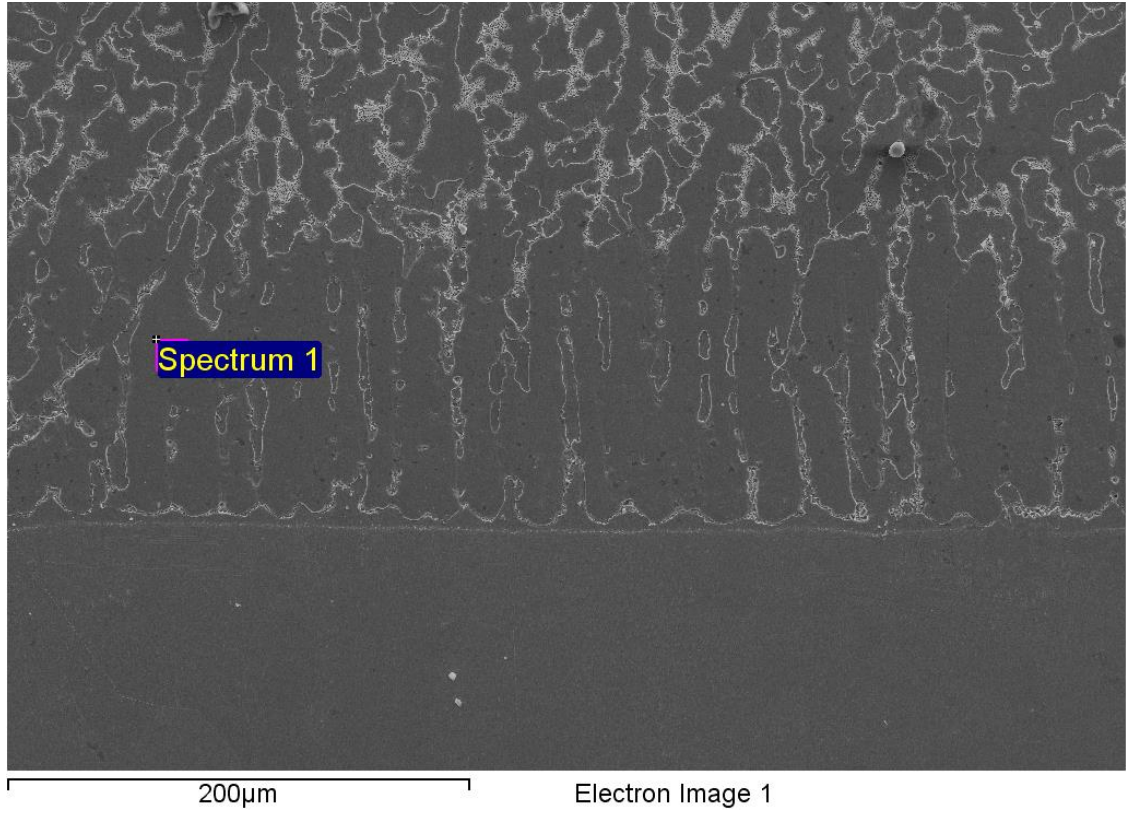
Şekil 3.31. 1200 °C’ de Üretilmiş numunenin 30 büyütmede sem cihazında alınan görüntüsü ve 4 nolu spektrum



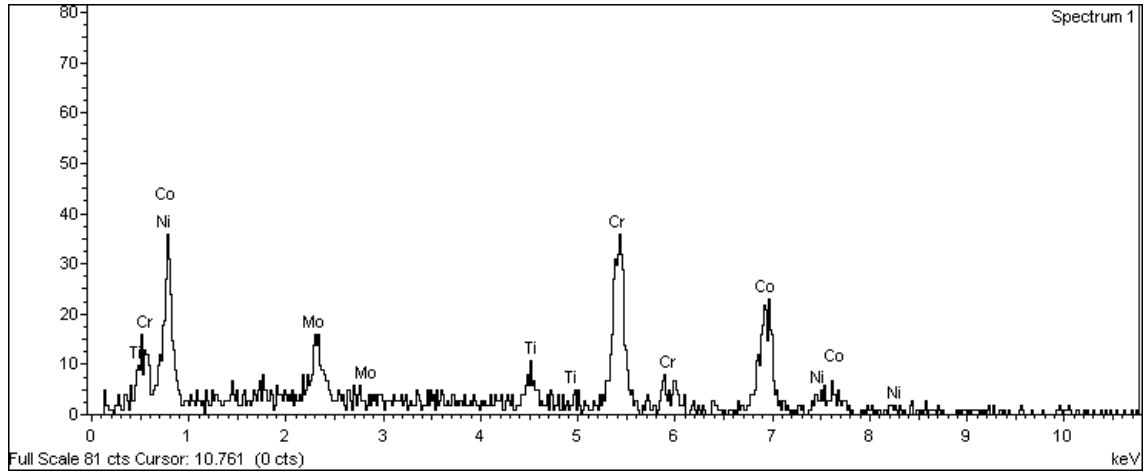
Element	Kütle %	Atomik %
Ti K	35,00	40,02
Cr K	15,64	16,48
Co K	26,45	24,59
Ni K	16,12	15,04
Mo K	6,79	3,88

Şekil 3.32. 4 nolu spektrumun EDS ve EDX analizleri

Şekil 3.31 ve Şekil 3.32 incelendiğinde üst tabakada Co, Cr, Mo, Ni, Ti elementlerinin hepsinin yapıda mevcut olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar malzemede geçiş bölgesinde difüzyon işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. 4 nolu spektrumda titanyumun daha zengin olduğu gözlenmektedir. Kobalt, krom ve nikelin yapıda orta şartlarda olduğu gözlenmektedir. Biyomalzemelerde vücut ile temas halinde bulunan yüzeylerde nikel zehirli toksinler salgıladığından titanyumun daha zengin olması istenilen bir sonuç olarak ortaya çıkmıştır.



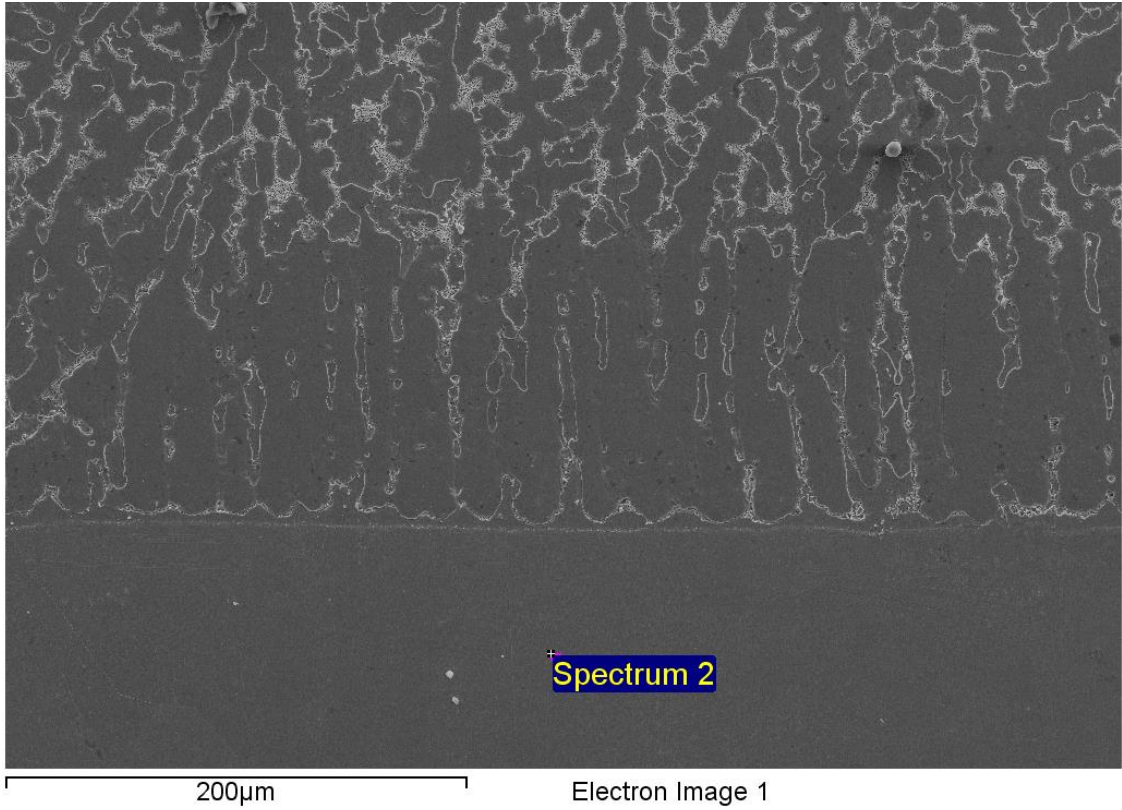
Şekil 3.33. 1100 °C’ de Üretilmiş numunenin 250 büyütmede sem cihazında alınan görüntüsü ve 1 nolu spektrum



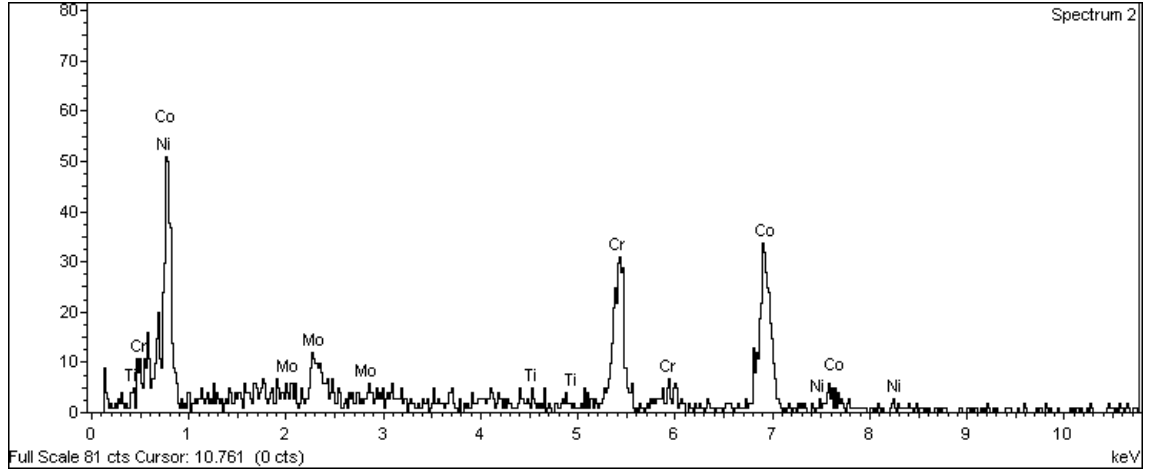
Element	Kütle %	Atomik %
Ti K	4,67	5,58
Cr K	34,92	38,47
Co K	45,36	44,09
Ni K	7,57	7,39
Mo K	7,48	4,46

Şekil 3.34. 1 nolu spektrumun EDS ve EDX analizleri

Şekil 3.33 ve Şekil 3.34 incelendiğinde Co, Cr, Mo, Ni, Ti elementlerinin hepsinin yapıda mevcut olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar malzemedeki geçiş bölgesinde difüzyon işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. 1 nolu spektrumda kobalt ve kromun daha zengin olduğu gözlenmektedir. 1200 °C’ deki yanbağ ara birimi ile kıyaslandığında yapıda bulunan titanyum ve kromun azaldığı kobalt ve nikelin arttığı gözlenmektedir.



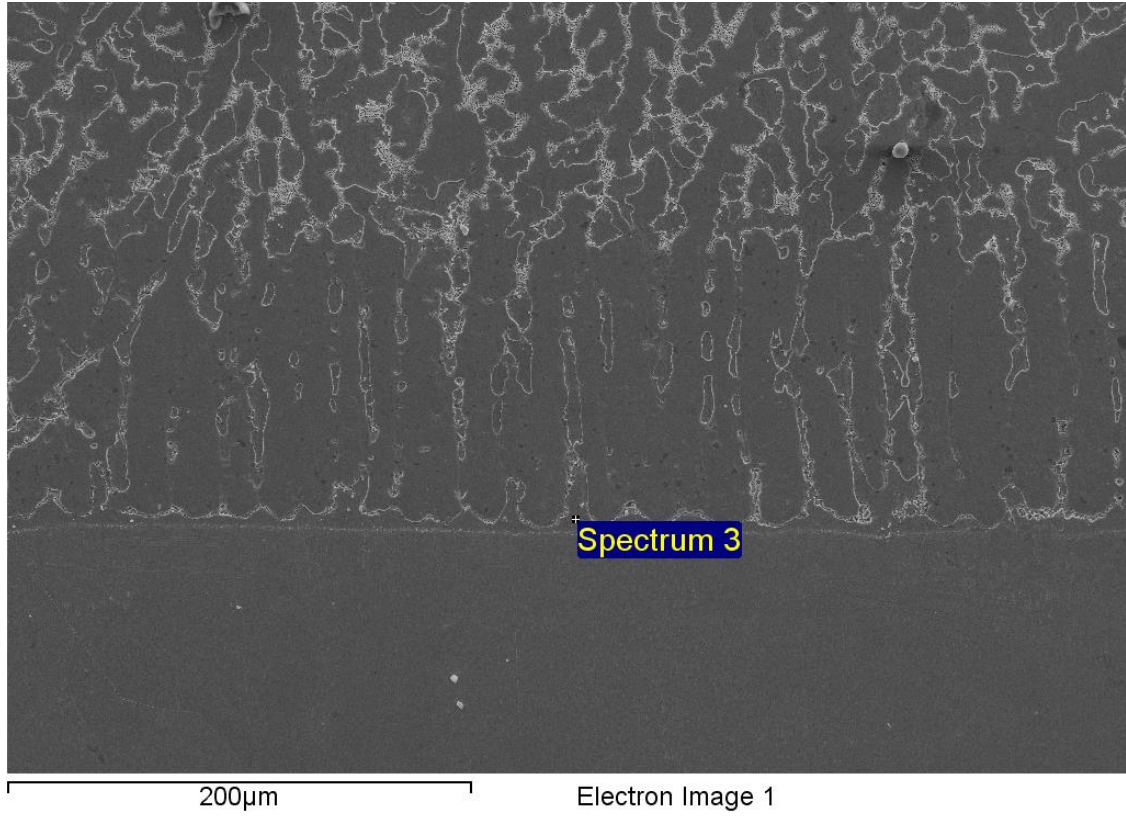
Şekil 3.35. 1100 °C’ de Üretilmiş numunenin 250 büyütmede sem cihazında alınan görüntüsü ve 2 nolu spektrum



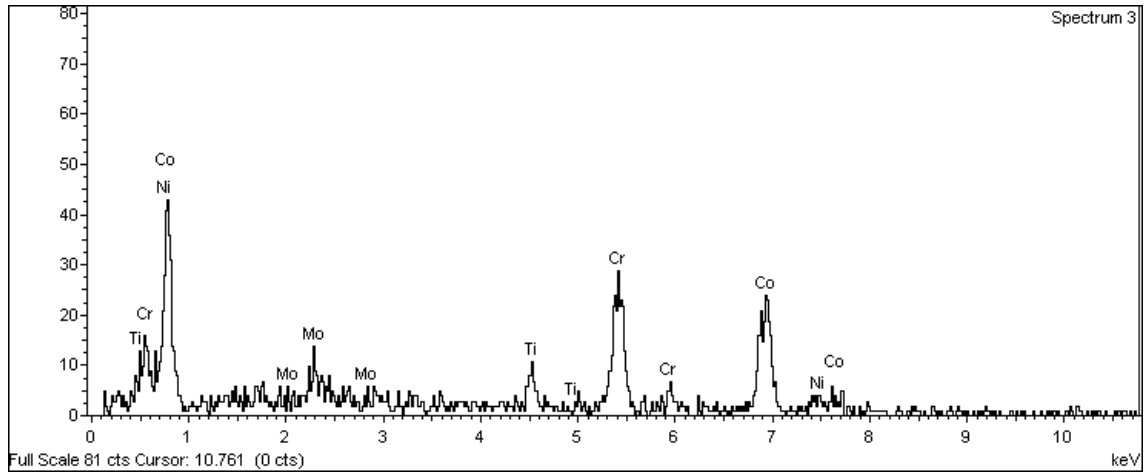
Element	Kütle %	Atomik %
Ti K	0,21	0,26
Cr K	27,69	31,20
Co K	62,97	62,48
Ni K	1,23	1,23
Mo K	7,90	4,83

Şekil 3.36. 2 nolu spektrumun EDS ve EDX analizleri

Şekil 3.35 ve Şekil 3.36 incelendiğinde Co, Cr, Mo, Ni, Ti elementlerinin hepsinin yapıda mevcut olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar malzemede difüzyon işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. 2 nolu spektrumda kobaltça daha zengin, kobalt ağırlıklı CoCrMo üçlü alaşımının $\alpha+\delta$ katı eriyik fazının yapı ve özelliklerine sahip bir noktadır. 1200 °C’ deki CoCrMo tarafı ile kıyaslandığında titanyumun ortamda azaldığı nikelin biraz arttığı gözlenmiştir.



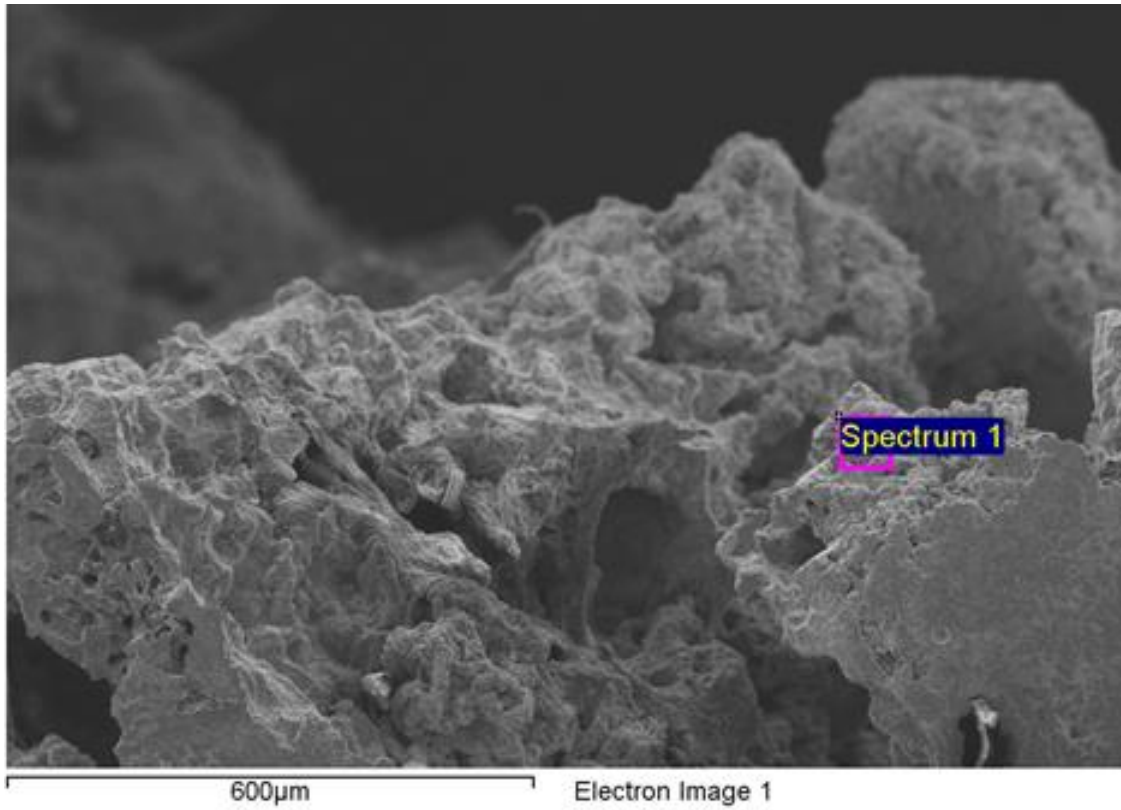
Şekil 3.37. 1100 °C’ de Üretilmiş numunenin 250 büyütmede sem cihazında alınan görüntüsü ve 3 nolu spektrum



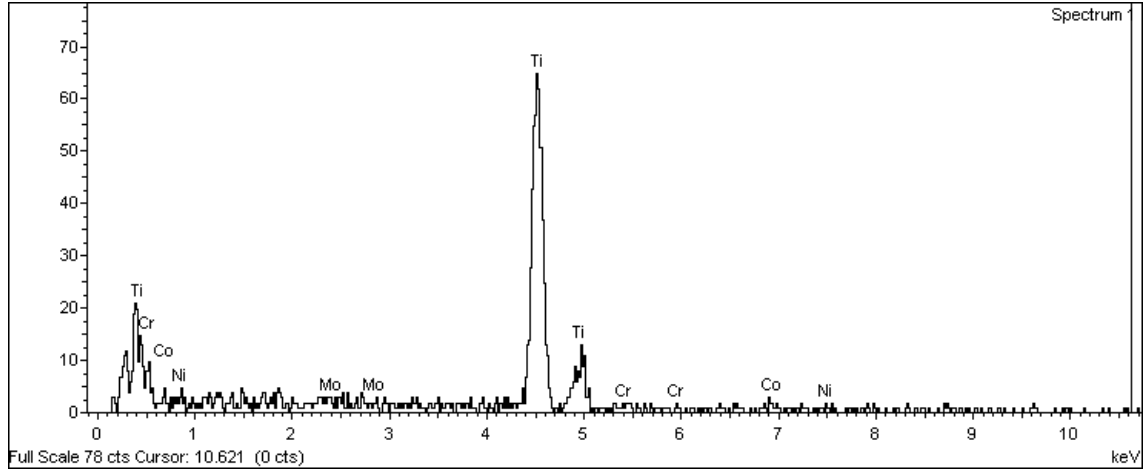
Element	Kütle %	Atomik %
Ti K	4,71	5,63
Cr K	28,76	31,66
Co K	54,67	53,10
Ni K	6,70	6,53
Mo K	5,15	3,07

Şekil 3.38. 3 nolu spektrumun EDS ve EDX analizleri

Şekil 3.37 ve Şekil 3.38 incelendiğinde Co, Cr, Mo, Ni, Ti elementlerinin hepsinin yapıda mevcut olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar malzemede geçiş bölgesinde difüzyon işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. 3 nolu spektrumda kobalt ve kromun daha zengin olduğu gözlenmektedir. 1200 °C’ deki difüzyon geçiş bölgesi ile kıyaslandığında titanyumun ve kromun yapıda azaldığı kobaltın biraz arttığı gözlenmiştir. Ayrıca bölgede dalgalanmaların sıcaklığın azalmasıyla doğru orantılı olarak azaldığı gözlenmiştir.



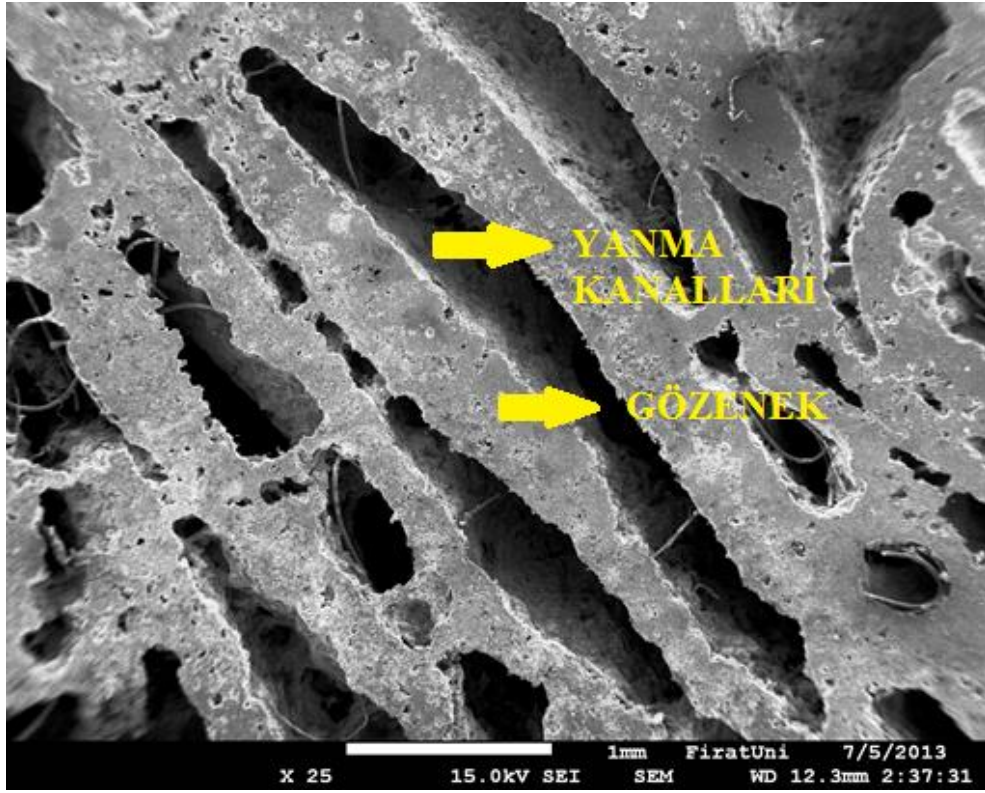
Şekil 3.39. 1200 °C’ de Üretilmiş numunenin 200 büyütmede sem cihazında alınan görüntüsü ve 1 nolu spektrum



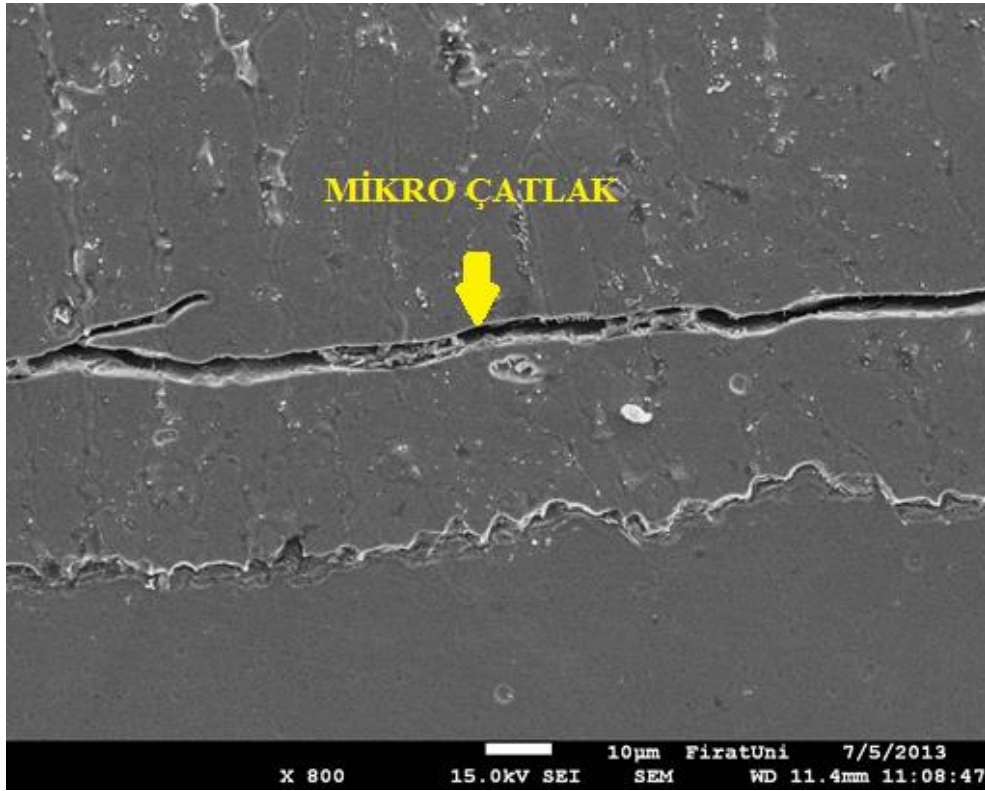
Element	Kütle %	Atomik %
Ti K	87,38	89,53
Cr K	1,75	1,65
Co K	5,46	4,55
Ni K	4,63	3,87
Mo K	0,78	0,40

Şekil 3.40. 1 nolu spektrumun EDS ve EDX analizleri

Şekil 3.39 ve Şekil 3.40 incelendiğinde Co, Cr, Mo, Ni, Ti elementlerinin hepsinin yapıda mevcut olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar malzemede difüzyon işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. 1 nolu spektrumda titanyumun daha zengin olduğu gözlenmektedir. Biyomalzeme olarak düşünüldüğünde vücutla temas edecek gözenekli NiTi kaplamanın 1 nolu spektrumun analizleri neticesinde nikelin az olması titanyumun %90 civarlarında yapıda olması istenilen bir sonuçtur.



Şekil 3.41. 1100 °C’ de Üretilmiş numunenin 25 büyütmede sem cihazında alınan görüntüsü

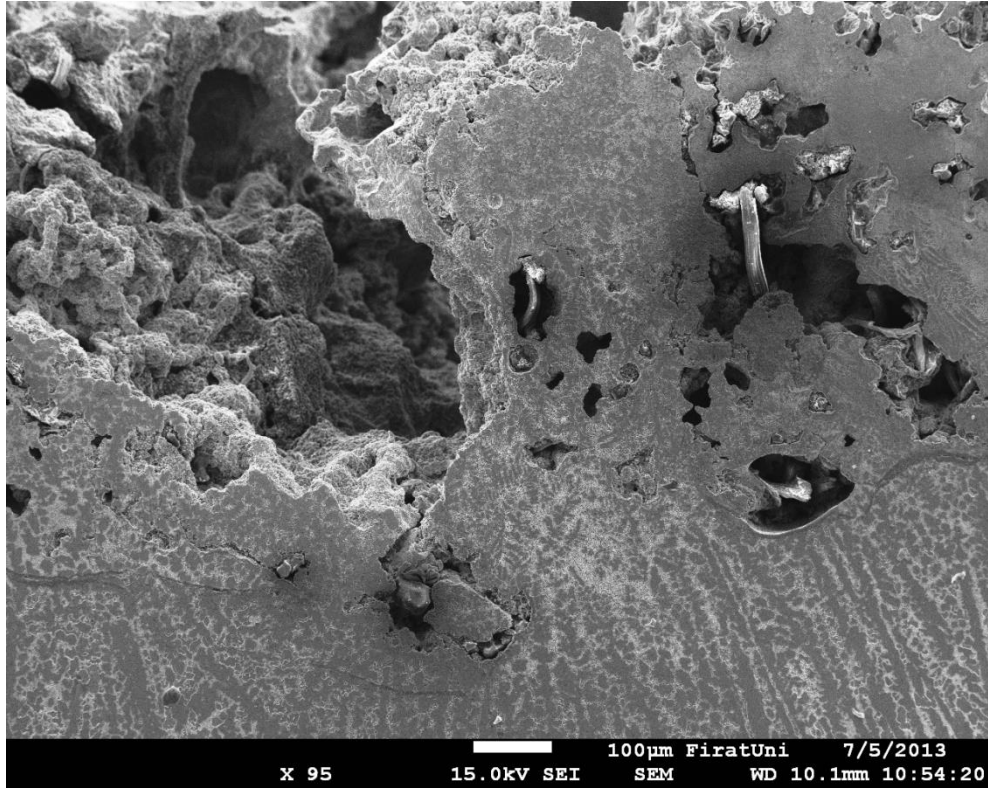


(a)

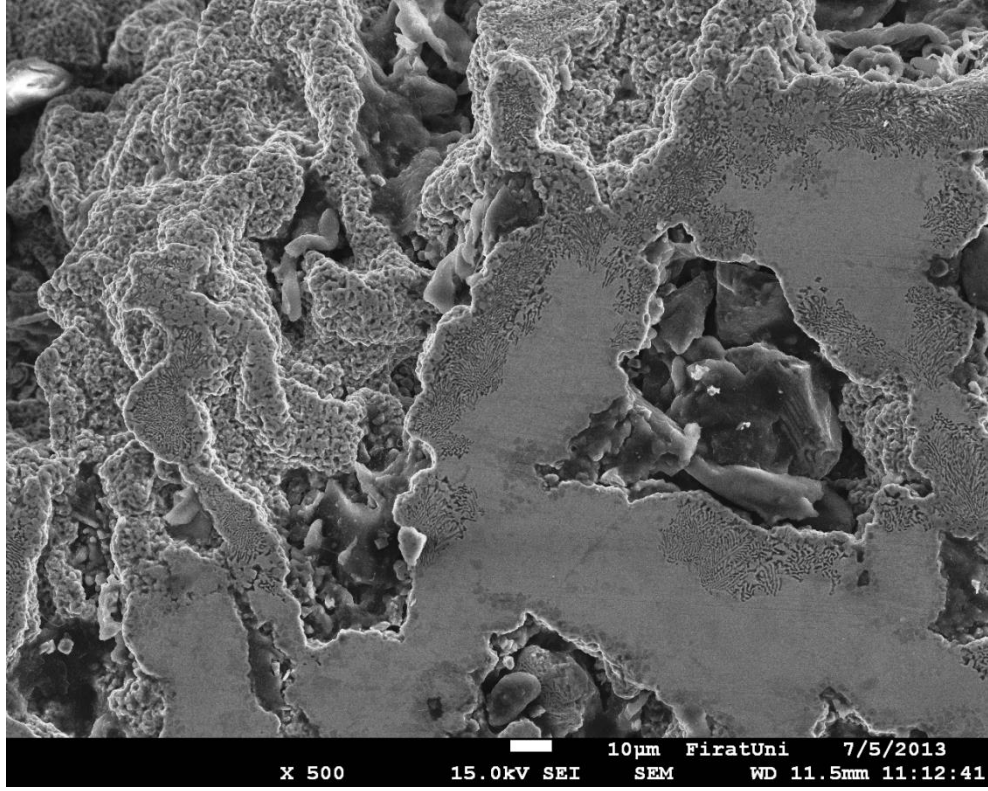


(b)

Şekil 3.42. 950 °C’ de Üretilmiş numunenin sem cihazında alınan görüntüsü (a) 800X, (b)4000X

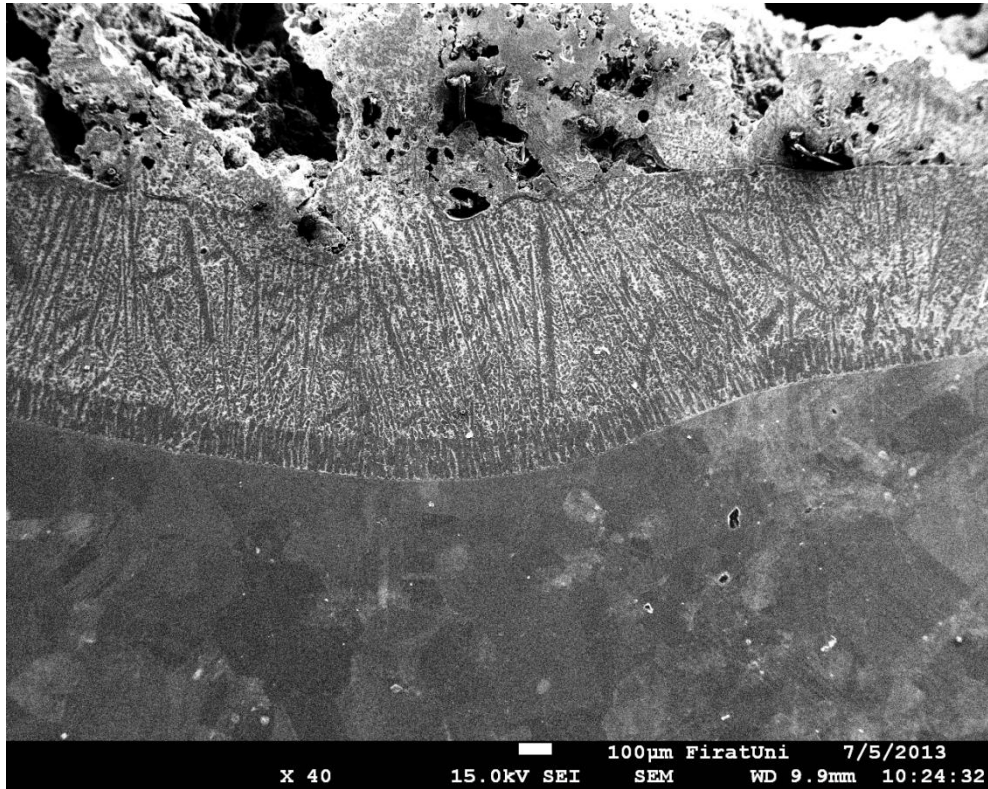


(a)

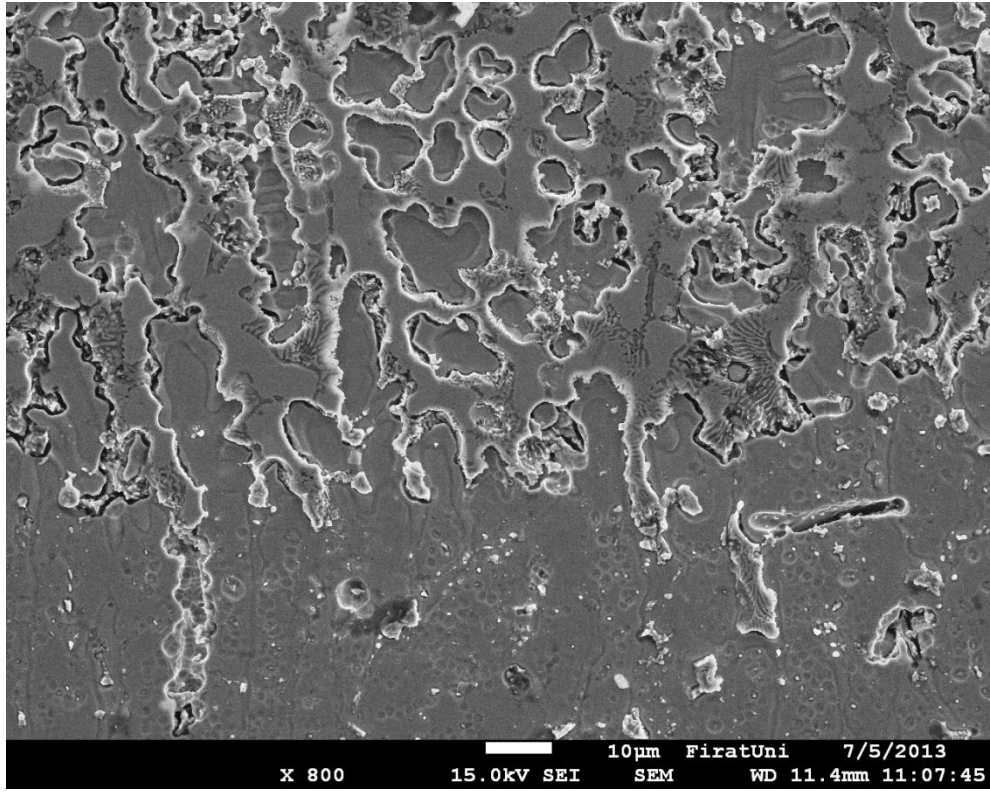


(b)

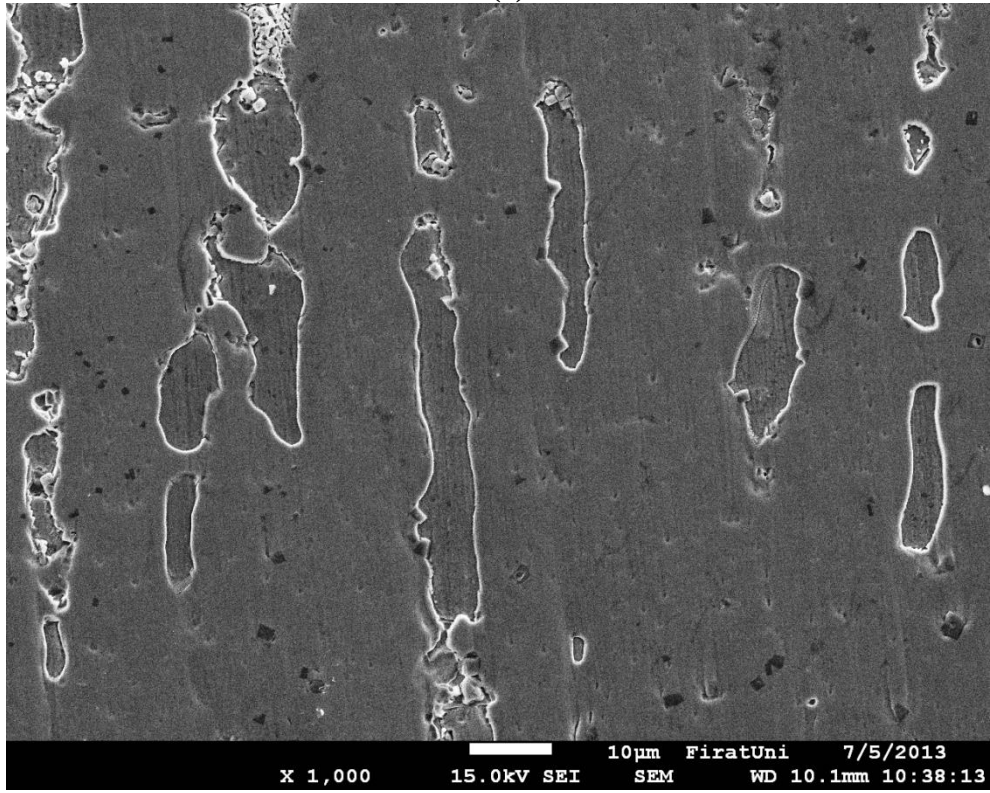
Şekil 3.43. 1200 °C’ de Üretilmiş numunenin sem cihazında alınan görüntüsü (a) 95X, (b)500X



(a)



(b)



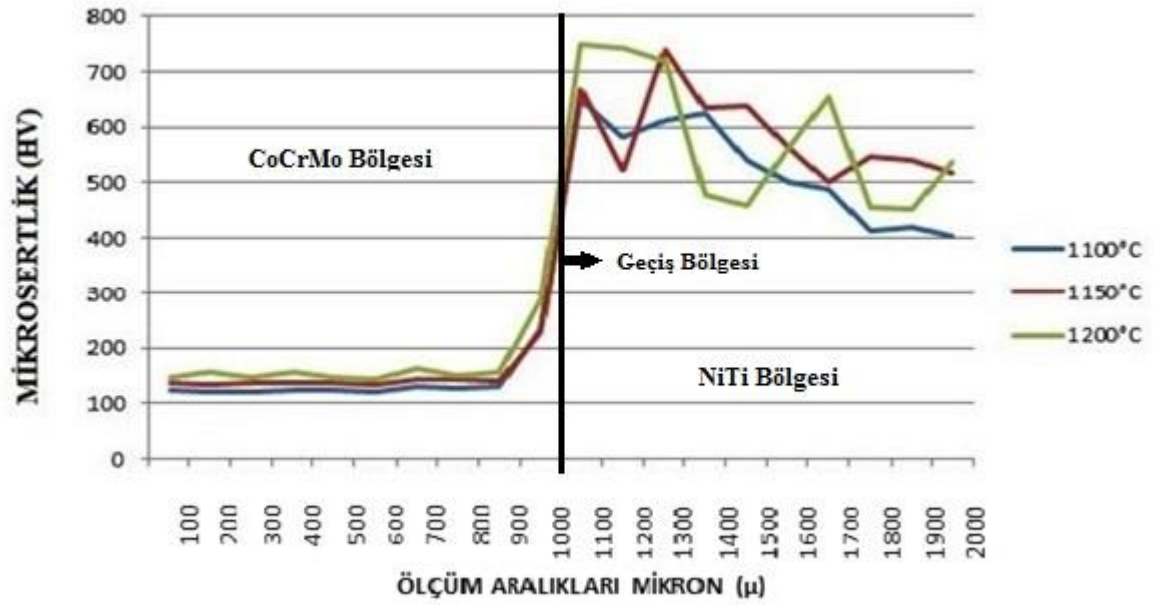
(c)

Şekil 3.44. 1200 °C’ de Üretilmiş numunenin sem cihazında alınan görüntüsü (a) 40X, (b)800X (c)1000X

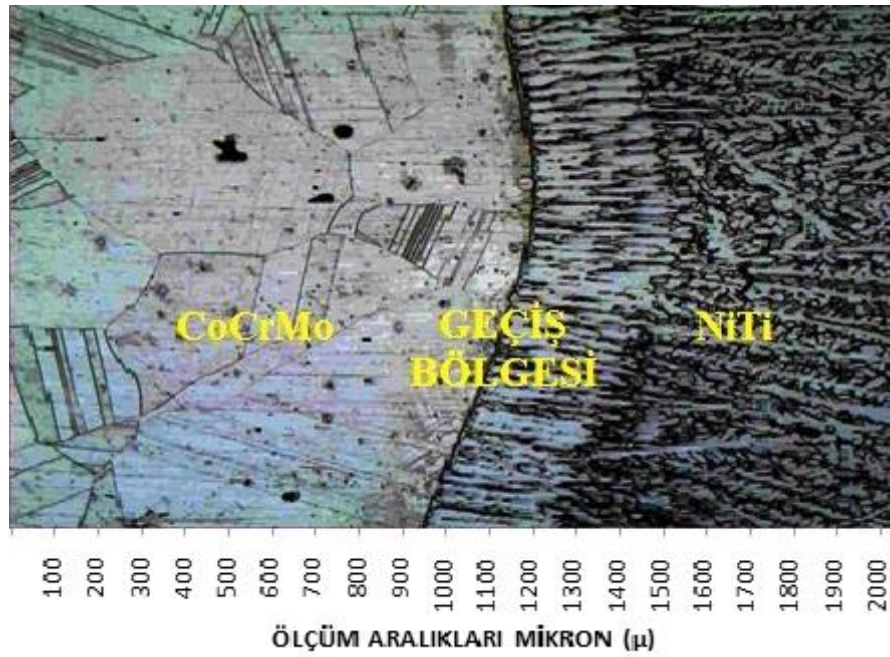
Şekil 3.41 - 3.44’de farklı difüzyon sıcaklıklarında üretilen numunelerin çeşitli büyütmelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. Verilen bu görüntüler karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Yanma kanalları, mikro oranda gözenekleri, mikro çatlakları, difüzyon uzunluğunu, tane irileşmesini ve dalgalanmalar hakkında bilgi vermektedir. Genel itibariyle SHS yöntemiyle difüzyonun 1100-1200 °C’de başarıyla gerçekleştiği gözlenmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte mikrogözeneklilik oranının azaldığı ve taneler arası boyun oluşumlarının arttığı gözlenmektedir. 1100°C’nin altında şekil 3.42 (a-b)’de görüldüğü gibi mikro çatlakların oluştuğu, 1100 °C’nin üstüne çıkıldıkça dalgalanmaların arttığı ve daha yüksek sıcaklığın daha iyi difüzyon uzunluğuna denk geldiği ve sıcaklığın yükselmesinin yaniden kristalleşmede ve tane büyümesinde iyileşmeye neden olduğundan dolayı bağlanama sıcaklığının yükselmesi mikroyapıda irileşme anlamına gelmektedir.

3.4. Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları

Numunelerimizin mikrosertlik sonuçları Şekil 3.45’de ve mikrosertlik alınan noktalar 3.46’da görüldüğü gibidir. Bu işlemde Vickers sertlik ölçüm (HV) yöntemi kullanılmıştır. İşlem olarak 500 gr baskı kuvveti 2 sn boyunca uygulanarak sertlik değerleri elde edilmiştir.



Şekil 3.45. Mikrosertlik değerleri



Şekil 3.46. Mikrosertlik değerlerinin alındığı noktalar

Şekil 3.45’de görüldüğü gibi 1100,1150,1200 °C’de difüzyon olan numunelerden alınan sertlik değerleri incelendiğinde sertlik dağılımlarının üç farklı bölgede değiştiği görülmektedir. CoCrMo tarafında benzer bir sertlik dağılımının ortaya çıktığı görülürken, geçiş bölgesine doğru sertlik değerinin arttığı ve NiTi bölgesinde bu değerlerin difüzyon

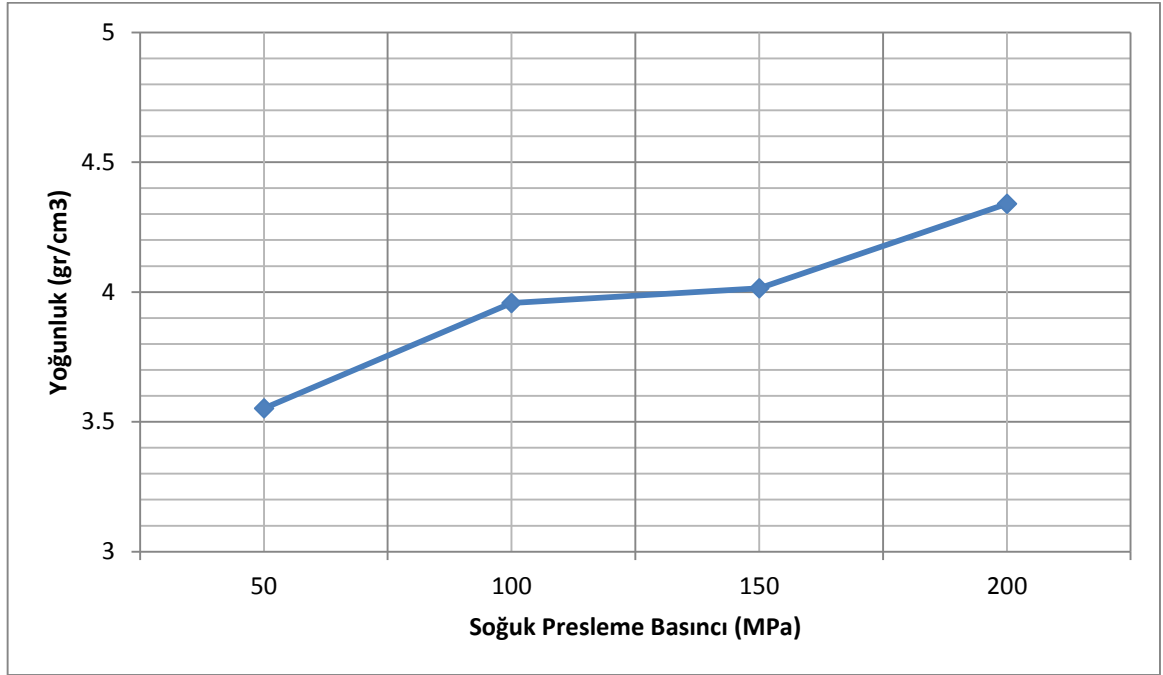
sıcaklığına paralel olarak yükseldiği gözlenmektedir. 1200 °C’de 750 MPa, 1150 °C’de 669 MPa ve 1100 °C’ de 637 MPa vikers (HV) sertlik değerleri elde edilmiştir. Deney sonuçlarına bakıldığında Difüzyon sıcaklığı arttıkça doğrusal olarak mikrosertlik değerlerinde artış gözlenmiştir.

3.5. Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

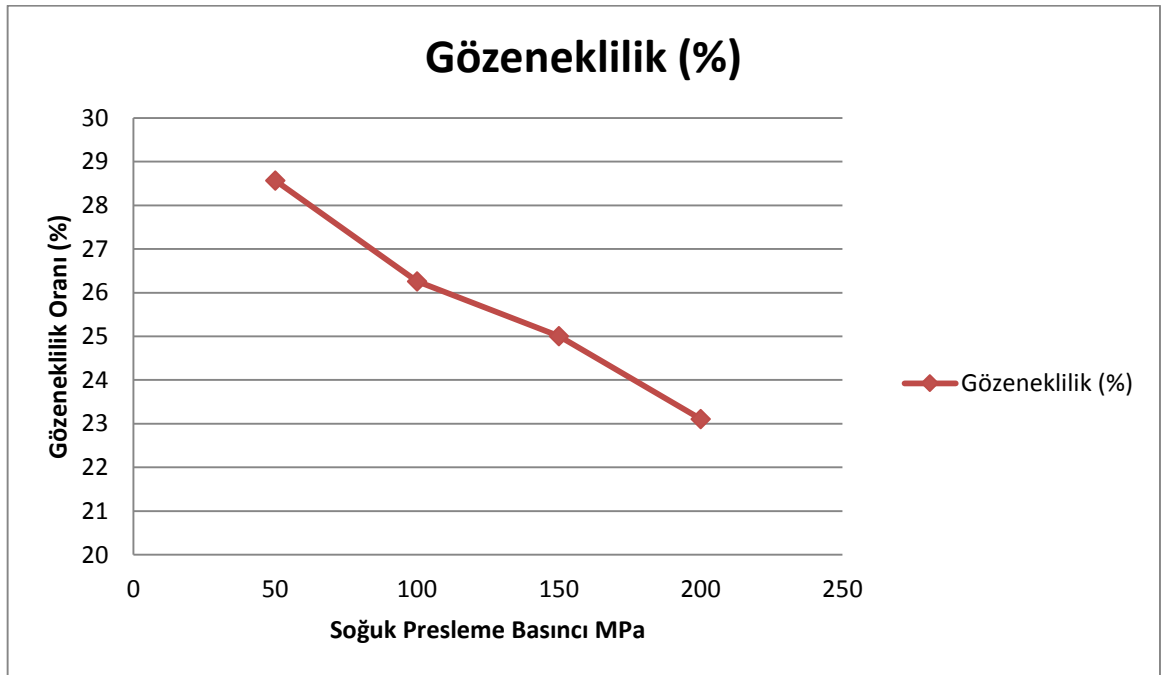
Soğuk presleme tekniğiyle Atomik % olarak (% 50,5 Ni % 49,5 Ti) ağırlıkça %’ye (55,564 gr Ni, 44,436 gr Ti) oranlarındaki karışımın presleme-SHS sonrası oluşan numunelerin teorik yoğunluğu ve gözeneklilik oranı Archimed prensibine göre belirlendi ve sonuçlar Tablo 3.1’ de verilmiştir. Ayrıca Şekil 3.47’ de yoğunluk ve Şekil 3.48’ de gözeneklilik oranlarının Soğuk pres basıncı ile değişimi daha anlaşılır kılınmasını sağlamıştır.

Tablo 3.1.Yoğunluk ölçümü sonuçları

Numune	Difüzyon Sıcaklığı(°C)	Soğuk Presleme Basıncı (MPa)	Havadaki Numune Ağırlığı (gr)	Sıvıdaki Numune Ağırlığı (gr)	Sıvının Yoğunluğu (gr/cm ³)	Havanın Yoğunluğu (gr/cm ³)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Gözeneklilik Oranı (%)
1	1200	50	1,4712	1,0584	1	0,001	3,5514	28,57
2	1200	100	1,4716	1,1540	1	0,001	3,9571	26,26
3	1200	150	1,5639	1,1746	1	0,001	4,0141	25,01
4	1200	200	1,8666	1,4368	1	0,001	4,3395	23,11



Şekil 3.47. Soğuk presleme basıncı ile yoğunluk değişimi



Şekil 3.48. Soğuk presleme basıncı ile gözeneklilik değişimi

Yoğunluk değerleri artan soğuk pres basıncı ile doğru orantılı olarak artış göstermiştir. 1200 °C’de ve 200MPa soğuk pres basıncında 4,3395gr/cm³ yoğunluk oranına ulaşılmıştır. 1200 °C’de soğuk pres basıncı arttıkça 50MPa’da gözenekliliğin %28,57’deyken, 200 MPa’da %23,11’e düştüğü gözlenmektedir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada CoCrMo alaşımı yüzeyine SHS yöntemiyle gözenekli NiTi kaplanmıştır. 50-100-150-200 MPa basınçta soğuk preslenen numuneler indüksiyon ergitme fırınında argon gazı ortamında 950, 1050, 1100, 1150, 1200 °C'deki beş farklı sıcaklıkta 5 MPa basınç altında 30dk sürede difüzyon edilerek birleşmesi sağlandı. Difüzyon sonrası üretilen numuneler metalografik işlemlerden geçip mikroyapı incelemeleri; OM, SEM, EDS, EDX ile, dönüşüm sıcaklıkları ve entalpileri ise DSC-DTA ile belirlendi. Daha sonra SHS yöntemi ile üretilen gözenekli NiTi'un yoğunluğu arşiment prensibine göre hesaplanmış ve difüzyon olan numunelerin mikro sertlikleri alınmış böylelikle deneysel çalışmalar tamamlanmıştır. Yapılan araştırma ve incelemelerden aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

1. DSC ve DTA ölçümlerine bakıldığında, 10 °C/dak ısıtma ve soğutma hızıyla alınan DSC ölçümüne göre Austenit başlama sıcaklığı (A_s) 92,1 °C, Austenit bitiş sıcaklığı (A_f) 122,5 °C iken martensit başlama sıcaklığı (M_s) 61,6 °C, martensit bitiş sıcaklığı 43,2 °C dir. Austenit dönüşüm esnasındaki entalpi değişimi (ΔH) 4,58 J/g, martensit dönüşüm esnasındaki entalpi değişimi değeri (ΔH) 4,04 J/g olarak belirlenmiştir. TG/DTA ölçümlerine göre, yaklaşık 600 °C ye kadar alaşımın kütlesinde herhangi bir artış yoktur. 600 °C'den sonra kütlesinde logaritmik bir artış vardır. Bu artışın sebebi NiTi alaşımının oksitlenmesi dolayısıyla kütlesinde bir artış olması olarak açıklanabilir.
2. OM'daki 50/100/200/500/1000 büyütmede parlatılmış dağlanmış ve dağlanmamış NiTi numunelerinden alınan görüntülerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde; numuneler tutuşturulduktan sonra bir ekzotermik reaksiyon gerçekleşerek NiTi alaşımı oluşmuştur. Reaksiyon esnasında ısı açığa çıkıp ve numune boyunca iletildiğinden, oluşan ateş dalgası ısınan bölge boyunca ateşleme yönüne dik doğrultuda kendi kendine havuzdaki su dalgacıkları gibi ilerlemiştir. Reaksiyon sırasında göz kamaştırıcı bir ışıqla yapı içerisinde hapsedilen gazların dışarı çıkması ve sıvı fazın oluşması esnasında yanma ile büyük kanallar oluşurken yapı içerisindeki sıkışmış gazların ve kirliliklerin yanarak dışarı çıkması ile de açık gözenekler oluşmuştur. Oluşan alaşımda bir daha reaksiyon gerçekleşmez ve boşluk oluşmaz. Ancak alaşım oluşurken kendinden sonraki bölgenin sıcaklığını

arttırarak benzer reaksiyonun gerçekleşmesine neden olur. Böylece bir kanal bölgesi ve ardından bir alaşım bölgesi ve tekrar bir kanal bölgesi olarak halkalar şeklinde reaksiyon devam eder [113]. Soğuk presleme basıncı düşük iken malzeme gevrek olduğundan ve reaksiyon sonucu madde miktarı az olduğu için ergime daha basit kanallar oluşturabilmektedir. NiTi karıştırma sonucu ötektik bileşime ulaşan yerlerde erime fazla olabilir ve kanal genişliği bu sebeple de artabilir. Soğuk presleme basıncı arttığında ise; reaksiyonun daha hızlı gelişmesi ve akabinde yanma kanallarının daha sık ve düzenli olduğu fakat genişliklerinin azaldığı ifade edilebilir. Sonuç olarak NiTi alaşımının optik görüntüleri incelendiğinde ergimenin olduğu bölgelerde gözenekliliğin az olduğunu, yanma kanallarını ve NiTi alaşımının yerleştiği bölgeler görülmektedir.

3. OM'daki 100/200/500/1000 büyütmede parlatılmış ve dağlanmış CoCrMo numunelerinden alınan görüntülerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde; benzer bileşime sahip alaşımlarının mikroyapısal incelemesi ile karşılaştırıldığında, diğer bir deyişle uygun bileşim olan Co₆₀Cr₃₀Mo₁₀'a yakın olanların, tipik dendritik katılaşma iki fazlı mikroyapıya sahip olduğu ortaya konmuştur. Söz konusu mikroyapı; yapısal (fcc, hcp), az miktarda bileşimsel ve son olarak da özelliysel açıdan birbirinden farklı olan iki Co-Cr-Mo katı çözeltiliden müteşekkil olmakla birlikte dendritlerde (açık renkli) ve dallantılararası (interdendritic) bölgeden (koyu renkli) meydana gelmektedir. "Açık renkli" faz fcc yapısına sahip olmakla birlikte daha tepkisiz bir faz olarak dağlanması zordur. Öte yandan; daha az tepkisiz ve hcp yapıli bir faz olan "koyu renkli" faz, daha kolay dağlanır [115].
4. CoCrMo alaşımının yüzeyine SHS yöntemi ile difüzyon olan numunelerin OM'daki 500 büyütmedeki görüntülerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde; bir numune grubu sırasıyla bağlanma sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla 950°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C ve 1200°C'de 30dk boyunca argon gazı ortamında indüksiyon ergitme fırınında 5MPa yük altında bağlanmıştır. Bu veriler incelendiğinde difüzyon sıcaklığı ile bağlanma süresi arasında neredeyse doğrusal bir ilişki görülebilmektedir. Bağlanan arayüzler incelendiğinde belirgin açıklıkları yani mikro çatlakları bulunan kötü bağlanmış bir arayüz, 950 °C ile 1050 °C'de bağlanmış numunelerde görülmektedir. Bu durum, etkin bir bağ oluşturmak için 950 °C'lik sıcaklığın yeterli olmadığını ortaya koymaktadır. 1100-1200°C gibi

daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen bağlanmalar, daha sıkı bağlar meydana getirmektedir. Atomların difüzyonu, TAMZ'nin arayüze yakın olan tarafında önemli mikroyapı değişikliklerine neden olmuştur. Bu durum, atomların difüzyon uzunluğunu dolaylı olarak ortaya koyar. Daha yüksek sıcaklıklar daha büyük difüzyon uzunluklarına tekabül etmektedir. Bunun yanında; bağlanma işleminin yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesi, TAMZ ana alaşımında dikkate değer tane irileşmesine neden olmuştur. Sıcaklığın yükseltilmesi yeniden kristalleşmede ve tane büyümesinde iyileşmeye neden olduğundan dolayı, bağlanma sıcaklığının yükselmesi mikroyapıda irileşme anlamına gelmektedir. Diğer bir husus olarak difüzyon sıcaklığı arttıkça NiTi alaşımı tarafında gözeneklerin azaldığı gözlenmektedir.

5. SHS yöntemi ile üretilen ve difüzyon olan numunelerin SEM, EDS ve EDX görüntüleri incelendiğinde; genel itibariyle difüzyon işleminin başarıyla gerçekleştirildiği, yapıda farklı spektrumlardan alınan analiz sonuçları neticesinde Co,Cr,Mo,Ni,Ti elementlerinin hepsinin yapıda mevcut olduğu görülmektedir. Artan difüzyon sıcaklığıyla birlikte NiTi kısmının en üst bölgesinden alınan EDX sonuçlarına bakıldığında nikelin yapıdaki varlığının az olması yani iç bölgelerde bileşik oluşturarak var olması biyomalzeme olarak düşünüldüğünde istenilen bir sonuç olduğu tespit edilmiştir. Çünkü biyomalzemelerde vücut ile temas halinde bulunan yüzeylerde nikel zehirli toksinler salgıladığından titanyumun daha zengin olması istenilen bir sonuç olarak ortaya çıkmıştır. Farklı difüzyon sıcaklıklarında üretilen numunelerin çeşitli büyütmelerdeki SEM görüntülerine bakıldığında, yanma kanalları, mikro oranda gözenekleri, mikro çatlakları, difüzyon uzunluğunu, tane irileşmesini ve dalgalanmalar hakkında bilgi vermektedir. Genel itibariyle SHS yöntemiyle difüzyonun 1100-1200 °C'de başarıyla gerçekleştiği gözlenmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte mikrogözeneklilik oranının azaldığı ve taneler arası boyun oluşumlarının arttığı gözlenmektedir. 1100°C'nin altındaki sıcaklıklarda mikro çatlakların oluştuğu, 1100 °C'nin üstüne çıkıldıkça dalgalanmaların arttığı ve daha yüksek sıcaklığın daha iyi difüzyon uzunluğuna denk geldiği ve sıcaklığın yükselmesinin yaniden kristalleşmede ve tane büyümesinde iyileşmeye neden olduğundan dolayı bağlanma sıcaklığının yükselmesi mikroyapıda irileşme anlamına gelmektedir.

6. Mikrosertlik ölçüm deneylerinde; difüzyon sıcaklığı arttıkça doğrusal olarak mikrosertlik değerlerinde artış gözlenmiştir. 1200 °C’de 750 MPa, 1150 °C’de 669 MPa ve 1100 °C’ de 637 MPa vikars (HV) sertlik değerleri elde edilmiştir. Difüzyon sıcaklığının artışıyla birlikte malzemenin sertliğinde de artış olduğu gözlenmiştir.
7. Yoğunluk incelemelerinde; Yoğunluk değerleri artan soğuk pres basıncı ile doğru orantılı olarak artış göstermiştir. 1200 °C’de ve 200MPa soğuk pres basıncında 4,3395gr/cm³ yoğunluk oranına ulaşılmıştır. 1200 °C’de soğuk pres basıncı arttıkça 50MPa’da gözenekliliğin %28,57’deyken, 200 MPa’da %23,11’e düştüğü gözlenmektedir.
8. Bu çalışmada; CoCrMo alaşımı yüzeyine SHS yöntemiyle gözenekli NiTi kaplaması, 1200 °C’ deki difüzyon sıcaklığında en iyi mikroyapı ve bazı mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

5. ÖNERİLER

- Atomik olarak %50,5 Ni ve %49,5 Ti oranında soğuk preslenmiş ve 950-1050 °C’de SHS tekniği uygulanarak bağlanmayan numuneler için farklı difüzyon süreleri ve difüzyon basınçları uygulanarak bağlanabilirlikleri araştırılabilir.
- Aynı difüzyon sıcaklıklarında üretilen Co-Cr-Mo / Ni-Ti alaşımının korozyon dirençleri araştırılabilir.
- SHS tekniğiyle 1100°C - 1200°C’de difüzyon olan numunelerin biyouyumluluğu ve oluşan gözenek oranı araştırılabilir.
- Soğuk preslenen NiTi numunelerinin SHS yöntemi öncesinde ön ısıtma yapılarak gözenek oluşum mekanizması ve difüzyon olabilirliği incelenebilir.
- Üretilen biyomalzemenin ferromanyetikliği incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Gümüsderelioglu, M.**, “Tıbbın Geleceği Biyomalzemeler”, Bilim ve Teknik Dergisi, 2-4, 2002.
- [2] **Pasinli, A.**, “Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler” Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi 2004 (4), 25-34, 2004.
- [3] **Biehl, V., Breme,J.**,“Metallic Biomaterials”, Mat.-wiss.u.Werkstofftech.32,137-141, 2001.
- [4] **Çakır, A.**, “İnsan Vücudunda Kullanılan Metalik İmplantların Dünü ve Bugünü”,8 th. International Metallurgy and Materials Congrees, 1131-1137, 1995.
- [5] **Dabrowski, J. R., Oksiuta Z.**, “Poros Implantation Material from Vitalium Alloy Powder”, Material Engineering, No:4, pp.174-178, 2000.
- [6] **Black J. Corrosion, Degradation.**, “Orthopedic Biomaterials in Research, Practice”, New York, Churchill, Livingstone; p. 235–66, 1988.
- [7] **Çelik, H., Kaplan, M.**, “Effects of Silicon on The Wear Behaviour of Cobalt-Based Alloys at Elevated Temperature”, Wear, 257 (2004) 606–611.
- [8] **Kayalı, N.**, “Cu-Zn-Al Alaşımlarında Matensit Stabilizasyonu ve Yaşlandırma etkileri”, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 101,1993.
- [9] **Ryhanen, J.**, “ Bicompatibility evaluation of Nichel Titanium Shape Memory Metal Alloy ”, Oulu University Library, 118, 1999.
- [10] **Goh, C.W., Gu, Y.W., Lim, C.S., Tay, B.Y.**, “ Influence of Nanocrystalline Ni-Ti Reaction Agent on Self-Propagating High-Temperature Synthesized Porous NiTi, Intermetallics”, 15, 461- 467, 2007.

[11] **Hiçyılmaz, N.**, 1999, Toz Metalurjisi Yöntemleri ile Elde Edilen Seramik Tanecik Destekli Alüminyum Esaslı Kompozit Malzemelerin Aşınma Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

[12] **Yavuz, N., Güner, R.**, 2002, Demir Esaslı Toz Metal Parçaların Elektrik Direnç Kaynağından Optimum Kaynak Şartlarının Belirlenmesi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, S. 221-228.

[13] **Anık, S., Dikicioğlu, A., Vural, M.**, 1999, İmal Usulleri, İ.T.Ü. Makina Fakültesi, İstanbul.

[14] **Kayış V.**, 2005, Kısmi ve Ön Alaşımli Demir Tozları İçerisine Katılan B ve FeB ilavelerin sinterleme davranışları ve mekanik özelliklere etkisi. y.lisans tezi.

[15] **Onur, A.**, 1996, Yağ Atomizasyonu Yöntemiyle Metal Tozu Üretiminin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.

[16] www.turktoz.gazi.edu.tr/makale.htm. 11 Aralık 2010.

[17] **Turan, P.**, 2002, W-Ni-B ve W-Ni Ağır Alaşımlarının Karşılaştırmalı Sinterleme Davranışları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

[18] **Pavlovic, M.,G., Pavlovic, Lj., J., Ivanovic, E., R., Radmilovic, V., Popov, K., I.**, 2001, The Effect of Particle Structure on Apparent Density of Electrolytic Copper Powder, J. Serb. Chem. Soc. 66 (11-12)923.

[19] **German, R., M.**, 2005, Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing.

[20] **Aydın, M., Yetgin,H.**, 2006, MMK Üretiminde Farklı Tasarımlardaki Karıştırıcıların Etkisinin Araştırılması , Teknoloji, Cilt 9, Sayı 1, 39-46.

[21] **Hatman, A., Karagöz, Ş.**, 1993, 7. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi “Su atomize CuZn42 alaşımı tozu üretimi ve su basıncının toz özelliklerine etkileri”, s. 553-565, Ankara.

[22] **www.metal-powder.net**, 11 Aralık 2010.

[23] **Lenel, F., V.**, 1980, Powder Metallurgy Principles and Application.

[24] **www.mpif.org/apmi/doc4.htm**, 11 Aralık 2010.

[25] **http://mf.dpu.edu.tr/~runal/toz/tozuretimi/powder_product.html**, 2 Ocak 2011.

[26] **<http://web.sakarya.edu.tr/~aokurt/dersler/tozuretim.htm>**, 5 Aralık 2010

[27] **Klar, E., and Fesko, J.W.**, 1984, Production of metal powders, Metals Handbook, 9th ed. Vol. 7, Powder Metallurgy, 25 – 51, Ohio.

[28] **Lawley, A.**, 1992, Atomization The Production of Metal Powders.

[29] **ASM Metals Handbook Volume-7.**, 1998, Powder Metal Technologies and Application., pp. 90.

[30] **Aydın, Ş.**, 1997, Toz metalurjisi Yöntemleri iile Elde Edilen Seramik Tanecik Destekli Alüminyum Esaslı Kompozit Malzemelerin Mekanik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

[31] **Li, Y. Y., Ngai T.L., Zhang, D.T., Long, Y., Xia, W.**, 2002, Effect of die wall lubrication on warm compaction powder metallurgy, Journal of Metarials Processing.

[32] (**<http://www.memry.com/nitinolfaq>**, 28.09.07).

[33] **Yang, C.C., Nakae, H.**, 2000, Foaming characteristics control during production of aluminum alloy foam, Journal of Alloys and Compounds, 313, 188-191.

- [34] **Wu, D., Crone, Wendy C. and Perepezko J.**, 2002, Mechanical Behavior of Nanostructured Melt Spun NiTi Shape Memory Alloy, Society for Experimental Mechanics, 2002 SEM Annual Conference Proceedings, Milwaukee, WI.
- [35] **Otsuka, K., Ren, X.**, 2005, Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, Progress in Materials Science, 50, 511–678.
- [36] (Oulu University <http://herkules.oulu.fi/isbn9514252217/html/x317.html>, 08.10.2004).
- [37] **Dimitris C.L, Pavlin B.E.**, 2004, Modeling of transformation-induced plasticity and its effect on the behavior of porous shape memory alloys, Mechanics of Materials 36 865–892.
- [38] **Liu, Yinong, Liu, Yong and Humbeeck, Jan Van.**, 1999, Two-way shape memory effect developed by martensite deformation in NiTi, Acta mater, 47-1, 199-209.
- [39] **Simon, A.A.**, 2004, Shape memory response and microstructural evolution of a severe plastically deformed high temperature shape memory alloy (NiTiHf), Submitted to the Office of Graduate Studies of Texas A&M University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science, 68.
- [40] (http://en.wikipedia.org/wiki/Shape_memory_alloy, 10.05.2006).
- [41] (<http://www.memry.com/nitinolfaq>, 28.09.07).
- [42] (<http://www.memry.com/nitinolfaq>, 28.09.07).
- [43] **Williams, D.F.**, 1982, Biocompatibility in Clinical Practice, Boca Raton, F.L. CRC Press.,
- [44] **Tas, A.C.**, 2000, Synthesis of Biomimetic Ca-Hydroxyapatite Powders at 37 °C in Synthetic Body Fluids, Biomaterials, 21(2000), 1429–1438.

[45] **Browne, M., and Gregson, P.J.**, 1993, Titanium; The Implant Mater.of Today, Jour. Mater. Sci., 22 (1993) 3801-3811.

[46] **University of Aberden.**, “Metallic Instrumentation” , Biomaterials-From Concept to Clinic, www.abdn.ac.uk/physics/px4007/2004/spinal3.hti - 14k, 2004

[47] **Jacobs, J.J., Latanision, R.M., Rose, R.M., Veeck, S.J.**,1990, Effect of Porous Coating Processing on The Corrosion Behavior of Cast Co-Cr-Mo Surgical implant Alloys, Journal of Orthopaedic Research, 8 (1990) 6, 874-882.

[48] **Sarsılmaz F.**, 2003, Polimer- Hidroksiapatit Kompozitlerinin Ortopedik Biyomalzeme Olarak Kullanılmasının Araştırılması, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, , Elâzığ, Yüksek Lisans Tezi, 5-6.

[49] **Bilçen, M.,Kurt, M.**, “Kırık Kemik Tedavilerinde Kullanılan Fiksatorlerin Mekanik Özellikleri ve Üç Değişik Malzemeden Yapılmış Halk Tipi Fiksatorlerin Mekanik Testleri”, Mühendis ve Makine, Cilt 46, Sayı: 543, 29-38, 2005

[50] **Corces, A.**,”Metallic Alloys”, medicine instant Access to The minds of Medicine, Section 1 of 11, 2004

[51] **Black J.**, 1988, Corrosion, degradation. Orthopedic biomaterials in research, practice. New York, Churchill, Livingstone. p. 235–66.

[52] **Güven S.Y., Delikanlı K.**, “Timak-Tasarım İmalat Analiz Kongresi ”, Metalik Biyomalzemelerde Son Gelişmeler,26-28 Nisan 2006 Balıkesir, s 367-368

[53] **Helsen, J.A., Breme, H.J.**, 1998, *Metals as Biomaterials*, John Wiley & Sons Ltd.,Chichester,UK.

- [54] **Li, D.S.,Zhang, Y.P., Eggeler, G, Zhang, X.P.** 2009, High porosity and high-strength porous NiTi shape memory alloys with controllable pore characteristics, *Journal of Alloys and Compounds*, **470**, L1–L5.
- [55] **Park, J.B., Lakes R.S.**, 1992 “Biomaterials”, Plenum Press, New York and London, 66-115,
- [56] **ASM International Handbook Committee**, 1990, *ASM Handbook, Volume 2; Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM International.
- [57] **Dilibal, S,Sönmez,N, Dilibal,H.**, 18-20 Ağustos 2003, 3.ncü Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu.
- [58] **Duerig, T.W., Melton, K.N.**, Stockel, D., and Wayman, C.M., 1990, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann, London/UK., Eds.
- [59] **Park, J.B., Kim, Y.K.**, 2000, Metallic Biomaterials, The Biomedical Engineering Handbook,
- [60] **W.F.Smith.**, Ekim 2001, *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- [61] **Sutherland, D.S., Forshaw, P.D., Allen, G.C., Brown, I.T., and Williams, K.R.**, 1993, Surface Analysis of Titanium Implants. *Biomaterials*, 14(1993) 12, 893-899.
- [62] **Kasemo, B.**, 1983, Biocompatibility of Ti Implants. *Jour. Prosth. Dent.*, 6, 832-837.
- [63] **Davidson, J.A., Mishra, A.K., Kovacs, P., and Poggie, R.A.**, 1994, New Surf. Hardened, Low Modul., Corros. Resist. Ti Alloy For Total Arthroplasty, *Biomed. Mater. Eng.* 4, 231-243.
- [64] **ASTM F-67-89.**, 1992, Chemical Composition of Ti and Its Alloys, s.39

- [65] **Somunkıran İ.**, 2006, “Kobalt Esaslı Alasımaların Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretimi, Mikroyapı Ve Mekanik Özelliklerinin Arastırılması” Doktora Tezi, s.66-67.
- [66] **Branemark, P.I.**, 1983, Osseointegration and its Experimental Background, Jour. Prosthet.Dent., 50, 399-410.
- [67] **Williams, D.F.**, 1991, Materials for Surgical Implants. Met. Mater. 1(1991), 24-29.
- [68] **Chung, C.Y., Chu, C.L., Wang, S.D.**, 2004, Porous TiNi shape memory alloy with high strengthbfabricated by self-propagating high-temperature synthesis, Materials Letters, 58, 1683-1686.
- [69] **Zhao, Y., Taya, M., Kang, Y., Kawasaki, A.**, 2005, Compression behavior of porous NiTi shape memory alloy, Acta Materialia, 53, 337–343.
- [70] **Man, H.C., Zhang, S., Cheng, F.T., Guo, X.**, 2005, Laser fabrication of porous surface layer on NiTi shape memory alloy, Materials Science and Engineering, A 404, 173–178.
- [71] **Shearwood, C., Fu, Y.Q., Yu, L., Khor, K.A.**, 2005, Spark plasma sintering of TiNi nanopowder, Scripta Materialia, 52, 455–460.
- [72] **Li, B.Y., Rong, L.J., Li, Y.Y. and Gjunter, V.E.**, 2000-a, A recent development in producing porous Ni-Ti shape memory alloys, Intermetallics, 8, 881-884.
- [73] **Bertolino, N., Monagheddu, M., Tacca, A., Giuliani, P., Zanotti, C., Anselmi Tamburini, U.**, 2003, Ignition mechanism in combustion synthesis of Ti–Al and Ti–Ni systems, Intermetallics 11, 41–49.
- [74] **Yeh, C.L., Sung, W.Y.**, 2004, Synthesis of NiTi intermetallics by self-propagating combustion, Journal of Alloys and Compounds, 376, 79-88.

[75] **Zanotti, C., Giuliani, P., Terrosu, A.,** Gennari, S., Maglia, F., 2007, *Intermetallics*, 15, 404-412.

[76] **Li, B.Y., Rong, L.J., Li, Y.Y. and Gjunter, V.E.,** 2000-b, Synthesis of porous Ni-Ti shapememory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: Reaction mechanism and anisotropy in pore structure, *Acta Mater*, 48, 3895-3904.

[77] **Li, Y.H., Rong, L.J. and Li, Y.Y.,** 2001-a, Pore characteristics of porous NiTi alloy fabricated by combustion synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 325, 259-262.

[78] **Li, B.Y., Rong, L.J., Li, Y.Y. and Gjunter, V.E.,** 2001-b, Electric resistance phenomena in prous Ni-Ti shape-memory alloys produced by SHS, *Scripta Materialia*, 44, 823-827.

[79] **S.H. Teoh.,** *Engineering Materials for Biomedical Applications*, World Scientific Publishing, Singapore, 2004.

[80] **Zhuang L, Langer EW.,** Effects of alloy additions on the microstructure and tensile properties of cast Co–Cr–Mo alloy used for surgical implants. *J Mater Sci* 1989;24:4324–30, doi:10.1007/BF00544506.

[81] **Lee SH, Takahashi E, Nomura N, Chiba A.,** Effect of carbon addition on microstructure and mechanical properties of wrought Co–Cr–Mo implant alloy. *Mater Trans* 2006;47: 287–90, doi:10.2320/matertrans.47.287.

[82] **Lee SH, Nomura N, Chiba A.,** Effect of Fe addition on microstructures and mechanical properties of Ni- and C-free Co–Cr–Mo alloys. *Mater Trans* 2007;48:2207–11, doi:10.2320/matertrans.MRA2007004.

[83] **Lee S, Nomura N, Chiba A.,** Significant improvement in mechanical properties of biomedical Co–Cr–Mo alloys with combination of N addition and Cr enrichment. *Mater Trans* 2008;49:260–4, doi:10.2320/matertrans.MRA2007220.

- [84] **Escobedo J, Méndez J, Cortés D, Gómez J, Méndez M, Mancha H.**, Effect of nitrogen on the microstructure and mechanical properties of a CoCrMo alloy. *Mater Des* 1996;17: 79–83.
- [85] **Campbell J.**, Castings: the new metallurgy of cast metals. 2nd edition. Oxford, UK: Elsevier; 2004.
- [86] **Stefanescu DM.**, Science and engineering of casting solidification. 2nd edition. USA: Springer; 2009.
- [87] **N.J. Hallab, R.M. Urban, J.J. Jacobs.**, Corrosion and biocompatibility of orthopedic implants, in: M.I. Yaszemski, D.J. Trantolo, V. Kai-Uwe Lewandrowski, D.E. Hasirci, D.L. Altobelli, Wise (Eds.), *Biomaterials in Orthopedics*, Marcel Dekker, New York, 2004, pp. 63–91.
- [88] **M. Niinomi.**, Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 243 (2000) 231–236.
- [89] **M. Niinomi, T. Hattori, S. Niwa.**, Material characteristics and biocompatibility of low rigidity titanium alloys for biomedical applications, in: M.I. Yaszemski, D.J. Trantolo, Kai-Uwe Lewandrowski, V. Hasirci, D.E. Altobelli, D.L. Wise (Eds.), *Biomaterials in Orthopedics*, Marcel Dekker, New York, 2004, pp. 41–62.
- [90] **M. Long, H.J. Rack.**, Titanium alloys in total joint replacement a materials science perspective, *Biomaterials* 19 (2003) 1621–1639.
- [91] **J.C. Wataha.**, Alloys for prosthodontic restorations, *J. Prosthet. Dent.* 87 (2002) 351–363.
- [92] **M. Roach.**, Base metal alloys used for dental restorations and implants, *Dental Clinics of North America* 51 (2007) 603–627.

[93] **Kurosu S, Matsumoto H, Chiba A.**, Grain refinement of biomedical Co–27Cr–5Mo–0.16N alloy by reverse transformation. *Mater Lett* 2010;64:49–52, doi:10.1016/j.matlet.2009.10.001.

[94] **Hollander R, Wulff J.**, New technology for mechanical property improvement of cast Co–Cr–Mo–C surgical implants. *J Biomed Mater Res* 1975;9:367–9, doi:10.1002/jbm.820090311.

[95] **Opris CD, Liu R, Yao MX, Wu XJ.**, Development of Stellite alloy composites with sintering/HIPping technique for wear resistant applications. *Mater Des* 2006;37A:3197–203, doi: 10.1016/j.matdes.2005.08.004.

[96] **Amigo Borrás V, Vicente A, Romero F, Paolini A.**, Influencia del tratamiento HIP en la distribución de los carburos en prótesis CoCrMo. *Bol Soc Esp Ceram Vidrio* 2004;43:573–7, doi: 10.3989/cyv.2004.v43.i2.597.

[97] **Coke JR.**, Heat treatment of cast Co–Cr–Mo–C surgical implant alloy. Thesis to achieve Master of Science Degree MIT, 1975.

[98] **Kilner T, Dempsey AJ, Pilliar RM, Weatherly GC.**, The effects of nitrogen addition to a cobalt–chromium surgical implant alloy. *J Mater Sci* 1987;22:565–74, doi:10.1007/BF01160770.

[99] **Mancha H, Carranza E, Escalante JI, Mendoza G, Méndez M, Cepeda F.**, et al. M23C6 carbide dissolution mechanisms during heat treatment of ASTM F-75 implant alloys. *Metall Mater Trans A* 2001;32:979–84, doi:10.1007/s11661-001-0355-8.

[100] **Shtansky DV, Nakai K, Ohmori Y.**, Crystallography and interface boundary structure of pearlite with M7C3 carbide lamellae. *Acta Mater* 1999;47:1105–15, doi:10.1016/S1359-6454(99)00011-7.

[101] García C, Caruana G, Alvarez LF., Control of M₂₃C₆ carbides in 0.45C-13Cr martensitic stainless steel by means of three representative heat treatment parameters. Mater Sci Eng A Struct 1998;241:211–5, doi:10.1016/s0921-5093(97)00491-7.

[102] García C, Alvarez LF, López V, Jiménez JA., Effects of carbide forming elements on the response to thermal treatment of the X45Cr13 martensitic stainless steel. J Mater Sci 1998;33: 4095–100, doi:10.1023/A:1004424329556.

[103] Clemow AJ, Daniell BL., Solution treatment behavior of Co–Cr–Mo alloy. J Biomed Mater Res 1979;13:265–79, doi: 10.1002/jbm.820130208.

[104] Kilner T, Pilliar RM, Weatherly GC, Allibert C., Phase identification and incipient melting in a cast Co–Cr surgical implant alloy. J Biomed Mater Res 1982;16:63–79, doi:10.1002/jbm.820160109.

[105] Cohen J, Rose RM, Wulff J., Recommended heat treatment and alloy additions for cast Co–Cr surgical implants. J Biomed Mater Res 1978;12:935–7, doi:10.1002/jbm.820120613.

[106] Dobbs HS, Robertson JLM., Heat treatment of cast Co–Cr–Mo for orthopaedic implant use. J Mater Sci 1983;18:391–401, doi: 10.1007/BF00560627.

[107] Lorentz M, Semlitsch M, Panic B, Weber H, Willert HG., Fatigue strength of cobalt-base alloys with high corrosion resistance for artificial hip joints. Eng Med 1978;7:241–50, doi: 10.1234/EMED_JOUR_1978_007_061_02.

[108] Caudillo M, Herrera Trejo M, Castro M, Ramírez E, González C, Juárez J., On carbide dissolution in an as-cast ASTM F-75 alloy. J Biomed Mater Res 2002;59:378–85, doi:10.1002/jbm.10001.

[109] Herrera M, Espinoza A, Méndez J, Castro M, López J, Rendón J., Effect of C content on the mechanical properties of solution treated as-cast ASTM F75 alloys. *J Mater Sci Mater Med* 2005;16:607–11, doi:10.1007/S10856-005-2530-8.

[110] Weeton JW, Signorelli RA., Structures, micro-constituents and hardness of a wrought cobalt base alloy. *Trans Am Soc Met* 1955;47:815–52.

[111] Weeton JW, Signorelli RA., An investigation of lamellar structures and minor phases in eleven cobalt base alloys before and after heat treatment, 3109. NACA Technical Note; 1954.

[112] Ramírez-Vidaurre LE, Castro-Román M, Herrera-Trejo M, García-López CV, Almanza-Casas E., Cooling rate and carbon content effect on the fraction of secondary phases precipitate in as-cast microstructure of ASTM F-75 alloy. *J Mater Process Technol* 2009;209:1681–7, doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.04.039.

[113] Kaya M., 2008, “Toz Metalurjisi ile Üretilen Şekil Hatırlamalı Alaşımların Metalurjik ve Mekanik Karakteristiklerinin İncelenmesi”Doktora Tezi, s.51.

[114] Tanja Matković, Prosper Matković, Jadranka Malina., “Effects of Ni and Mo on the microstructure and some other properties of Co–Cr dental alloys”*Journal of Alloys and Compounds* 366 (2004) 293–297

[115] C. Montero-Ocampo, R. Juarez, A. Salinas Rodriguez., *Metall. Trans. A* 33A (2002) 2229–2235.

[116] H. Mehrer., *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007, 27-205.

ÖZGEÇMİŞ

1982 Elazığ/Merkez doğumlu Abdullah Melik ÖZEN ilköğretimini 1996, ortaöğrenimini 1999 yılında Elazığ'da tamamladı. 2004 yılında Fırat Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü Metal Öğretmenliği Programı'na kayıt yaptırdı ve 2008 yılında bu bölümden mezun oldu. 2009 yılında aile şirketine baba mesleğinin başına geçti. 2010 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Eğitimi Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı ve tez sunumu aşamasındadır. Toz metalurjisi, soğuk presleme, SHS ve biyomalzeme üzerine çalışmaları ve makaleleri bulunmaktadır. Kendisi evli ve bir çocuk babasıdır.

Abdullah Melik ÖZEN
ELAZIĞ-2014