

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN**  
**ÜRETİLEN ALAŞIMLARIN YÜZEY**  
**ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**



**Özge ÖZEN**

**Ocak, 2019**  
**İZMİR**

# **BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN ÜRETİLEN ALAŞIMLARIN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Özge ÖZEN**

**Ocak, 2019  
İZMİR**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ÖZGE ÖZEN tarafından DR. ÖĞR. ÜYESİ ESRA DOKUMACI yönetiminde hazırlanan “BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN ÜRETİLEN ALAŞIMLARIN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Dr. Öğr. Üyesi Esra DOKUMACI

Yönetici



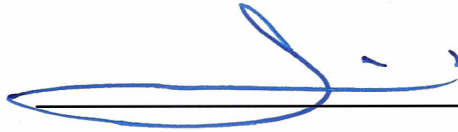
Doç. Dr. Mücahit SÜTÇÜ

Jüri Üyesi



Dr. Öğr. Üyesi Murat ALKAN

Jüri Üyesi



Prof.Dr. Kadriye ERTEKİN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

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

Deneyisel çalışmalarım boyunca bana sıkılmadan ve yorulmadan yardımcı olan bütün bölüm akademik ve teknik personeline teşekkür eder, özellikle tüm tez sürecinde bana gerek deneyimleriyle, gerek maddi manevi destekleriyle yardımcı olan Arş. Gör. Serhan KÖKTAŞ'a ve Arş. Gör. Dr. Kadir Cihan TEKİN'e, Arş. Gör. Oylum ÇOLPANKAN'a, Arş. Gör. Ramazan DALMIŞ'a, Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Tülay KOÇ DELİCE'ye ve Kimya Teknikeri Dalyan ÖZKAN'a teşekkür ederim.

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

Özge ÖZEN

# **BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN ÜRETİLEN ALAŞIMLARIN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

## **ÖZ**

Metalik biyomalzemelerden Titanyum (Ti) ve alaşımları uzun yıllardır birçok tıbbi uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Beta-tipi Ti alaşımları ise diğer alaşım çeşitlerine göre düşük elastisite modülü, iyi korozyon direnci ve yüksek biyoyumluluk gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Son yıllarda Ti alaşımlarının geliştirilmesi üzerine yapılan araştırmalarda üstün mekanik özellikler, biyoyumluluk, korozyon direnci kazandırdığı için Zirkonyum (Zr), Niyobyum (Nb) ve Molibden (Mo) gibi geçiş metalleri ile üretilen alaşımlara yoğunlaşmıştır.

Bu çalışmada amaç, biyomedikal uygulamalarda kullanılmak üzere Niyobyum ve Molibden ilaveli ikili ve üçlü Ti alaşımları üretmek ve yüzey özelliklerini geliştirmektir. Bu sebeple ağırlıkça yüzde 15 ve 42 Niyobyum içeren ikili alaşımlar ve ağırlıkça yüzde 15 Niyobyum ve yüzde 15 Molibden içeren bir üçlü alaşım vakum ark ergitme (VAM) cihazında üretilmiştir. Kullanım sırasında kemik ile bütünleşmeyi sağlayabilmek amacıyla üretilen alaşım yüzeylerinde mikro ark oksidasyonu (MAO) yöntemiyle gözenekli ve kararlı oksit tabakaları oluşturulmuştur. MAO yönteminde kullanılan çözelti ile kemik yapısında da bulunan biyoaktif Mg iyonlarının oksit tabakasına dahil olması sağlanmıştır.

Üretilen alaşımların elastisite modülleri dinamik ultra mikrosertlik (DUH) cihazı ile ölçülmüştür. Alaşımların ve yüzeylerinde geliştirilen oksit tabakalarının karakterizasyonu X-ışınları difraktometresi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Sonuçlara göre, üretilen ikili ve üçlü alaşımların elastisite modülü değerlerinin ticari olarak kullanılan Ti6Al4V alaşımına göre düşük olduğu görülmüştür. MAO yöntemi ile tüm alaşım yüzeylerinde Kalsiyum-Magnezyum Fosfat içerikli Ti oksit tabakaları geliştirilmiştir. Vücut sıvısına benzer çözelti (SBF) içinde farklı sürelerde bekletme deneyleri sonrası hidroksiapatit (HAP) yapısının

üçlü alaşım yüzeyinde oluşturulan oksit tabakası üzerinde hızla geliştiği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Titanyum alaşımları, vakum ark ergitme, mikro ark oksidasyonu



# **DEVELOPMENT OF THE SURFACE PROPERTIES OF ALLOYS THAT PRODUCED FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS**

## **ABSTRACT**

Among metallic biomaterials Titanium (Ti) and its alloys have been commonly used in medical application for many years. Beta-type Ti alloys are preferred due to their low elasticity modulus, good corrosion resistance and high biocompatibility compared to other alloy types. In recent years, researches on the development of Ti alloys have been focused on alloys produced by transition metals such as Zirconium (Zr), Niobium (Nb) and Molybdenum (Mo) because of their superior mechanical properties, biocompatibility, high corrosion resistance.

The purpose of this study is to produce Niobium and Molybdenum added binary and ternary Ti alloys for use in biomedical applications and to improve their surface properties. Therefore, 15 and 42 weight percent Niobium containing two binary alloys and 15 weight percent Niobium and 15 weight percent Molybdenum containing one ternary alloy were produced by using a vacuum arc melter (VAM). In order to ensure integration with bone during use, porous and stable oxide layers were formed by micro arc oxidation (MAO) on the alloy surfaces. With the solution used in the MAO method it was provided that the integration of the bioactive Magnesium ions which has been also in bone structure into oxide layer.

Elastic modulus of the produced alloys was measured by the dynamic ultra microhardness (DUH) device. Characterization of the alloys and oxide layers developed on the surface of alloys were done by X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). According to the results, the elastic modulus values of the binary and ternary alloys produced were lower than the Ti6Al4V alloy used commercially. On all alloy surfaces, Calcium-Magnesium phosphate-containing Ti oxide layers were developed by MAO method. It was concluded that hydroxyapatite (HAP) structure developed rapidly on the oxide layer formed on the

ternary alloy surface after different time retention experiments in body fluid-like solution (SBF).

**Keywords:** Titanium alloys, vacuum arc melting, micro arc oxidation



## İÇİNDEKİLER

|                                                     | Sayfa     |
|-----------------------------------------------------|-----------|
| YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU .....          | ii        |
| TEŞEKKÜR.....                                       | iii       |
| ÖZ .....                                            | iv        |
| ABSTRACT.....                                       | vi        |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                              | x         |
| TABLolar LİSTESİ.....                               | xii       |
| <b>BÖLÜM BİR-GİRİŞ.....</b>                         | <b>1</b>  |
| <b>BÖLÜM İKİ-BİYOMALZEMELER .....</b>               | <b>3</b>  |
| 2.1 Biyomalzemeler.....                             | 3         |
| 2.1.1 Biyomalzemelerden Beklenen Özellikler .....   | 4         |
| 2.1.1.1 Biyoyumluluk .....                          | 4         |
| 2.1.1.2 Bioaktivite.....                            | 5         |
| 2.1.1.3 Osseointegrasyon .....                      | 5         |
| 2.1.1.4 Mekanik özellikler .....                    | 6         |
| 2.1.1.5 Korozyon Direnci.....                       | 8         |
| 2.1.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması .....      | 9         |
| 2.1.2.1 Seramik Biyomalzemeler .....                | 10        |
| 2.1.2.2 Polimerik Biyomalzemeler .....              | 11        |
| 2.1.2.3 Kompozit Biyomalzemeler .....               | 12        |
| 2.1.2.4 Metalik Biyomalzemeler.....                 | 13        |
| 2.1.2.4.1 Paslanmaz Çelikler.....                   | 14        |
| 2.1.2.4.2 Kobalt Esaslı Alaşımlar.....              | 15        |
| 2.1.2.4.3 Titanyum ve Titanyum Alaşımları.....      | 15        |
| <b>BÖLÜM ÜÇ-YÜZEY MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ .....</b> | <b>24</b> |
| 3.1 Yüzey Modifikasyon Yöntemleri.....              | 24        |

|                                                                                                  |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2 Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Yöntemi .....                                                     | 27        |
| <b>BÖLÜM DÖRT-DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>                                                       | <b>30</b> |
| 4.1 Alaşımların Üretimi.....                                                                     | 30        |
| 4.1.1 Peletlerin Hazırlanması.....                                                               | 30        |
| 4.1.2 Peletlerin Ergitilmesi .....                                                               | 32        |
| 4.2 Numune Hazırlama İşlemleri .....                                                             | 33        |
| 4.3 Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Çalışmaları .....                                                 | 35        |
| 4.4 Karakterizasyon Çalışmaları .....                                                            | 37        |
| 4.4.1 X-Işımları Difraksiyon (XRD) Analizi.....                                                  | 37        |
| 4.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) İncelemesi ..... | 37        |
| 4.5 Mekanik Ölçümler.....                                                                        | 38        |
| 4.5.1 Mikro Vickers Sertlik Cihazı.....                                                          | 38        |
| 4.5.2 Dinamik Ultra Mikro Sertlik (DUH) Cihazı.....                                              | 38        |
| 4.6 SBF Çalışmaları .....                                                                        | 39        |
| <b>BÖLÜM BEŞ-DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>                                              | <b>41</b> |
| 5.1 Alaşımların Karakterizasyonu .....                                                           | 41        |
| 5.1.1 Alaşımların XRD Analiz Sonuçları .....                                                     | 41        |
| 5.1.2 SEM Görüntüleri ve EDS Analiz Sonuçları .....                                              | 43        |
| 5.1.2 Mekanik Ölçüm Sonuçları .....                                                              | 45        |
| 5.2 Mikro Ark Oksidasyon (MAO) İşlemi Sonrası Yüzey Karakterizasyonu .....                       | 45        |
| 5.2.1 XRD Analiz Sonuçları .....                                                                 | 45        |
| 5.2.2 SEM Yüzey Görüntüleri ve EDS Sonuçları .....                                               | 49        |
| 5.3 SBF Çözeltisi içinde Bekletme Sonrası Yüzey Karakterizasyonu .....                           | 63        |
| 5.3.1 XRD Analiz Sonuçları .....                                                                 | 63        |
| 5.3.2 SEM Yüzey Görüntüleri ve EDS Sonuçları .....                                               | 64        |
| <b>BÖLÜM ALTI-SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>                                                     | <b>67</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                           | <b>69</b> |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                           | Sayfa |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1 Yaşlandırma işlemi sonrası (a) $\alpha$ , (b) $\beta$ ve (c) Ti6Al4V $\alpha+\beta$ alaşımlarına örnek mikroyapılar .....                                                       | 16    |
| Şekil 2.2 Farklı alaşım elementlerinin şematik faz diyagramlarına etkisi .....                                                                                                            | 17    |
| Şekil 2.3 Ti-Nb faz diyagramı.....                                                                                                                                                        | 21    |
| Şekil 2.4 Niyobyum miktarının hızlı soğutulmuş Ti-Nb alaşımlarının elastisite modülü üzerindeki etkisi .....                                                                              | 22    |
| Şekil 2.5 Ti-Mo faz diyagramı. ....                                                                                                                                                       | 22    |
| Şekil 3.1 Metalik biyomalzemelerde implant ve doku etkileşimini etkileyen yüzey özellikleri.....                                                                                          | 24    |
| Şekil 3.2 MAO işleminde kullanılan sistem. ....                                                                                                                                           | 28    |
| Şekil 3.3 MAO işleminin aşamaları .....                                                                                                                                                   | 29    |
| Şekil 4.1 (a) Peletleme işlemi öncesi tozların karıştırıldığı karıştırıcı, (b) peletleme işleminde kullanılan hidrolik pres ve (c) paslanmaz çelikten yapılmış pres kalıp parçaları ..... | 32    |
| Şekil 4.2 VAM cihazının (a) şematik gösterimi ve (b) su soğutmalı bakır potaların fotoğrafı. ....                                                                                         | 32    |
| Şekil 4.3 Isıl İşlem Fırını.....                                                                                                                                                          | 34    |
| Şekil 4.4 (a) Çubuk şeklindeki temsili Ti-15Nb-15Mo döküm parçası (b) Kuvars kapsülde vakuma alınan numuneler (c) Döküm parçasından kesilen plaka şeklindeki parça .....                  | 35    |
| Şekil 4.5 XRD Cihazı.....                                                                                                                                                                 | 37    |
| Şekil 4.6 Mikroyapı incelemelerinde kullanılan SEM/EDS cihazı.....                                                                                                                        | 38    |
| Şekil 4.7 (a) Mikro Vickers ve (b) Dinamik Ultra Mikro Sertlik cihazları.....                                                                                                             | 39    |
| Şekil 4.8 SBF deneylerinin yapıldığı su banyosu .....                                                                                                                                     | 40    |
| Şekil 5.1 Ti6Al4V ve üretilen Ti alaşımlarının tavlama sonrası XRD kırınım desenleri.....                                                                                                 | 42    |
| Şekil 5.2 Ti6Al4V ve üretilen Ti alaşımlarının tavlama sonrası SEM/BE görüntüleri .....                                                                                                   | 44    |

|                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 5.3 Cp-Ti ve Ti6Al4V alaşımı MAO işlemi sonrası kaplamaların faz analizleri .....                         | 46 |
| Şekil 5.4 Ti-15Nb alaşımı MAO işlemi sonrası kaplamaların faz analizleri .....                                  | 47 |
| Şekil 5.5 Ti-42Nb alaşımı MAO işlemi sonrası kaplamaların faz analizleri .....                                  | 47 |
| Şekil 5.6 Ti-15Nb-15Mo alaşımı MAO işlemi sonrası kaplamaların faz analizleri ..                                | 48 |
| Şekil 5.7 Mikro ark oksidasyonu sonrası saf Ti ve alaşımlarının yüzey morfolojisi.                              | 50 |
| Şekil 5.8 Mikro ark oksidasyonu sonrası Titanyum ve alaşımlarının EDS ile analiz edildiği bölgeler.....         | 54 |
| Şekil 5.9 (a) MAO prosesi sonucu oluşan oksidin şematik gösterimi ve (b) mikroyapı görüntüsü.....               | 58 |
| Şekil 5.10 Mikro ark oksidasyonu sonrası Titanyum ve alaşımlarının kesit görüntüleri .....                      | 60 |
| Şekil 5.11 (a) 5 dk ve (b) 10 dk MAO işlemi uygulanmış Ti-15Nb alaşım kesitinin çizgisel analiz sonuçları ..... | 63 |
| Şekil 5.12 SBF çözeltisinde 28 gün bekletme sonrası tüm alaşım yüzeylerinden alınan XRD analiz sonuçları .....  | 64 |
| Şekil 5.13 SBF çözeltisi içinde 7, 14 ve 28 gün bekletilen saf Ti ve Ti alaşımlarının yüzey görüntüleri.....    | 66 |

## TABLÖLER LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 2.1 Malzeme gruplarına göre farklı uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler .....                                                       | 4  |
| Tablo 2.2 Ticari olarak kullanılan metalik implant malzemelerinin ve insan kemiğinin mekanik özellikleri .....                               | 8  |
| Tablo 2.3 Yapay biyomalzemelerin önemli malzeme özellikleri .....                                                                            | 10 |
| Tablo 2.4 Metaller ve alaşımlarının karşılaştırması .....                                                                                    | 14 |
| Tablo 2.5 Titanyum ve alaşımlarının elastisite modülleri ve mekanik özellikleri .....                                                        | 19 |
| Tablo 3.1 Biyomalzemelerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi için kullanılan fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar ..... | 26 |
| Tablo 4.1 Hazırlanan toz karışımlarının ağırlıkları .....                                                                                    | 31 |
| Tablo 4.2 MAO işlemi uygulanan malzemeler, akım yoğunlukları, akım uygulama süreleri .....                                                   | 36 |
| Tablo 4.3 MAO prosesinde kullanılan kimyasallar .....                                                                                        | 36 |
| Tablo 4.4 1000 ml SBF çözeltisi hazırlamak için kullanılan kimyasallar ve miktarları .....                                                   | 39 |
| Tablo 5.1 Saf Ti ve Ti alaşımlarının ölçülen sertlik ve elastisite modülü değerleri ..                                                       | 45 |
| Tablo 5.2 Image J programı ile 1 dk MAO işlemi sonucu oluşan kaplamaların gözenek boyutu ortalama değerleri .....                            | 49 |
| Tablo 5.3 MAO İşlemi Sonrası Numunelerin EDS Sonuçları .....                                                                                 | 57 |
| Tablo 5.4 Numunelerin MAO sonrası ortalama kesit kalınlıkları .....                                                                          | 62 |

## BÖLÜM BİR

### GİRİŞ

Biyomalzemeler canlıların yaşam koşullarını ve standartlarını iyileştirmede kullanılan, canlı doku ile temas halinde olan ve canlı dokunun fonksiyonlarını yerine getiremesini sağlayan malzemelerdir. Dokunun fonksiyonlarını etkin bir biçimde yerine getirebilmesi için bazı özelliklerin seçilen biyomalzeme tarafından karşılanması gerekir. Metalik, seramik, polimerik ve kompozit biyomalzemeler vücudun çeşitli bölgelerinde kullanılmaktadır.

Metalik biyomalzemeler arasından Ti ve alaşımları inert ve hafif olması, toksik olmaması, mekanik özelliklerinin iyi olması, biyouyumluluğu, yüksek korozyon direnci, elastisite modülünün kemiğinkine çok yakın olması gibi özellikleri nedeniyle biyomalzeme uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır Ticari saflıktaki Ti mekanik dayanımı düşük olduğu için; Ti6Al4V alaşımı ise V, Al gibi toksik element içermesi sebebi ile bu tür malzemelere alternatif biyomalzemelerin geliştirilmesi üzerine literatürde çok çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Chen ve Thouas, 2015).

Titanyum alaşımlarından  $\beta$ -tipi Ti alaşımları Ti-6Al-4V ve diğer  $\alpha+\beta$  alaşımlara göre düşük elastisite modülü, iyi korozyon direnci ve yüksek biyouyumluluk gibi özelliklere sahiptir (Martins, Osorio, Souza, Caram ve Garcia, 2008). Bu sebeple son yıllarda yapılan araştırmalarda Ti-TM (TM: Zr, Nb, Mo gibi geçiş metalleri) esaslı  $\beta$ -tipi Ti alaşımları oldukça dikkat çekmiştir (Yongzhong, Chunliu ve Wenping 2012). Bu alaşımların üretimleri, karakterizasyonu ve mekanik özelliklerinin incelenmesi üzerine literatür çalışmaları bulunsa da alaşımların doku ile etkileşimde olan yüzeylerin özelliklerinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar sınırlı sayıdadır.

Bu çalışmada laboratuvar şartlarında vakum ark ergitme (VAM) cihazı ile Nb ve Mo metallerini içeren ikili ve üçlü Ti alaşımları üretilmiştir. Üretilen alaşımlar X-ışınları difraktometresi (XRD) ve enerji dağılım spektrometresine (EDS) sahip taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Alaşımların sertlik ve

elastisite modülü gibi bazı mekanik özellikleri belirlenmiştir. Üretilen alaşım yüzeylerine bir yüzey modifikasyon yöntemi olan mikro ark oksidasyonu (MAO) uygulanarak yüzeyde doku ile bütünleşmeyi sağlayacak gözenekli ve kararlı oksit tabakaları oluşturulmuştur.

Sonuçlara göre, üretilen Nb ve Mo içerikli ikili (ağ. %15 Nb ve %42 Nb içeren) ve üçlü (%15 Nb ve %15 Mo birlikte içeren) alaşımlar ticari olarak kullanılan Ti6Al4V alaşımına göre daha düşük elastisite modülüne sahiptir. Alaşım yüzeylerine MAO yöntemi ile geliştirilen Ti oksit tabakaları Ca-Mg fosfat içerikli bileşikler içermektedir. MAO işlem süresindeki artış ile yüzeyde oluşan oksit tabakalarının kalınlığı artmıştır. Vücut sıvısına benzer çözelti (SBF) içinde farklı sürelerde (7, 14, 28 gün) yapılan deneyler sonrası kemik dokusuna benzer bir yapı olan hidroksiapatit (HAP) yapısının üçlü alaşım yüzeyinde oluşturulan oksit tabakası üzerinde diğer ikili alaşımlara göre daha hızlı geliştiği ve 28 gün sonunda yüzeyden dökülmeye başladığı sonucuna varılmıştır.

## **BÖLÜM İKİ**

### **BİYOMALZEMELER**

#### **2.1 Biyomalzemeler**

Biyomalzemeler canlı dokunun yerini alan veya canlı dokuyu desteklemek amacıyla kullanılan, kan, biyolojik sıvılar ile temas halindeki sentetik ya da doğal malzemelerdir (Park ve Bronzino, 2003).

Biyomalzemeler bilimsel anlamda yeni bir alan olmasına karşın, uygulama açısından tarihi, insanlık tarihiyle yaşıttır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bu durumu açıklamaya yönelik en iyi kanıttır. Altının diş hekimliğinde kullanımı 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. 19. yy ortasından itibaren vücut içi implantların kullanımı hız kazanmıştır (Gür ve Taşkın, 2004).

Biyomalzemeler, 1860'larda Dr. J. Lister tarafından geliştirilen aseptik cerrahi tekniğin ortaya çıkmasıyla pratik olarak daha sık kullanılır hale gelmiştir. Daha öncesinde uygulanan cerrahi işlemler, ortaya çıkan iltihap sonucunda genellikle başarısız olmuştur (Parida, Behera ve Mishra, 2012). 1880'de fildişinden yapılmış protezler vücut içine yerleştirilmiştir. İlk metal protez olan vitallium 1938'de üretilmiştir. Fakat daha sonraları bu protez, ciddi anlamda metal korozyonuna uğramış ve dokular için tehlike oluşturmuştur. 1950'lerde kan damarlarının değişimi yapılmış; 1960'larda kalça protezleri, 1970'lerde ise sentetik ameliyat ipliği gibi birçok biyomalzeme kullanılmaya başlanmıştır.

Son 40 yıldır birçok metal, seramik ve polimer vücutun değişik parçalarının onarımı ve yenilenmesi için kullanılmaktadır (Gür ve Taşkın, 2004). Malzeme gruplarına göre farklı uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler Tablo 2.1'de görülmektedir. (Gümüşderelioğlu, 2002; Park ve Bronzino, 2003).

Tablo 2.1 Malzeme gruplarına göre farklı uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler  
(Gümüşderelioğlu, 2002; Park ve Bronzino, 2003)

| Malzeme Grubu | Uygulama Alanları                                                                                      |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Seramikler    | Dental implantlar, kalça protezlerinin femur başları, dental ve ortopedik implantlar ve kaplamaları    |
| Polimerler    | Sütürler, kemik dolgu maddesi, kan damarları, kalça asetabulumu, göz, burun gibi diğer yumuşak dokular |
| Kompozitler   | Eklem implantları, kalp kapakçıkları                                                                   |
| Metaller      | Eklem protezleri, kalp kapakçıkları, kemik plakaları ve vidaları, dental implantlar, sütür telleri     |

### 2.1.1 Biyomalzemelerden Beklenen Özellikler

Biyomalzemeler için ideal malzeme veya malzeme kombinasyonu aşağıdaki özellikleri göstermelidir;

- Doku reaksiyonlarını önlemek için doku ile uyumlu bir kimyasal bileşim,
- Bozunmaya karşı mükemmel direnç (örn., metaller için korozyon direnci veya polimerlerde biyolojik bozunmaya karşı direnç),
- Eklem tarafından desteklenen çevrimsel yüklemeyi sürdürebilecek direnç,
- Kemik dokusu kaybını indirmek için düşük elastisite modülü,
- Aşınma kalıntısı oluşumunun önüne geçmek için yüksek aşınma direnci (Nag ve Banerjee, 2012).

#### 2.1.1.1 Biyouyumluluk

Biyouyumluluk, biyomalzemenin vücuda zarar vermeden canlı dokuyla temas halinde bulunması olarak tanımlanabilir (Nasab ve Hassan, 2010).

Biyomalzemenin vücut ile bütünleşmesi esnasında meydana gelen elektrokimyasal ve/veya mekanik olaylar sonucu vücuda iyon salınımının olması durumunda, toksik, alerjenik gibi zehirleyici etkilere sahip olmaması veya salınan

iyonların biyoaktif özelliğe sahip olması gerekir. Vücudun ise biyomalzemeyi kabul edip, malzemenin yüzeyinde iltihaplanma oluşturmaması, biyomalzeme ile bütünleşebilmesi istenir. Böylece biyomalzeme, vücuda zarar vermeden başarılı bir şekilde işlevini görür (Basu, Katti ve Kumar, 2010; Köktaş, 2015).

Biyouyumluluk biyomalzemenin vücuda uygulama yerine bağlıdır, özel bir malzeme kemik yerleşimlerinde biyouyumlu olabilirken aynı malzeme kan ile etkileşimde olan uygulamalarda biyouyumlu olmayabilir (Basu, Katti ve Kumar, 2010).

#### *2.1.1.2 Bioaktivite*

Bioaktivite implant malzemenin çevre doku ile reaksiyona girerek arasında mekanik açıdan güçlü bir ara yüzey bağı oluşturmaktır. Tanım olarak, biyoaktif malzeme, dokular ile etkileşim sonucu oluşan arayüzeyinde meydana getirdiği biyolojik tepkilerle bağ oluşumunu sağlayan malzemedir. Biyoaktif malzemeler aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- Hücre farklılaşmasını ve çoğalmasını uyarır,
- Gen ve doku yenilenmesini uyarır,
- Vücudun aktif olarak iyileştirilebilmesi ve organların işlev bozukluğunun onarılması için biyoaktif moleküller açığa çıkarmada etkilidir (Zhao, Courtney, Qian, 2011).

#### *2.1.1.3 Osseointegrasyon*

Osseointegrasyon, kemik dokusunun implant malzeme yüzeyi ile direkt temas edebilmesi olarak tanımlanır. Bu kavram, ilk olarak 1983 yılında Branemark tarafından "yük taşıyan implant yüzeyi ve kemik arasında doğrudan yapısal ve fonksiyonel bağlanma" olarak ifade edilmiştir. Branemark'ın osseointegrasyon hakkındaki ilk gözlemleri titanyum implant malzemesinin kalıcı olarak kemik içine yerleştirilebileceğini göstermiştir. (Mavrogenis, Dimitriou, Parvizi ve Babis, 2009).

Yüzey pürüzlülüğü, kimyası ve topoğrafyası osseointegrasyonda önemli rol oynar. Kemik dokusu ve implant malzemenin bütünleşme kapasitesinin yüksek olması implantın verimliliği ve ömrünü olumlu yönde etkiler (Hussein, Mohammed ve Al-Aqeeli, 2015).

#### *2.1.1.4 Mekanik özellikler*

Vücuttaki bir kuvvet zorlamasına (kas hareketi) ya da ağırlığa karşı implant malzemenin davranış ve yanıtlarındaki değişiklikler, mekanik özellikler, olarak tanımlanır. Cisme etki eden bası, çeki, bükme ve kesme kuvvetleri cisimde biçim değişiklikleri (deformasyon) oluşturabilir. Bu biçim bozukluğu geçici (elastik) ya da kalıcı (plastik) olabilir. Bir malzemenin biyomekanik özellikleri gerilme ve gerinim ile ölçülür (Ceyhan ve Köse, 2011).

Biyomalzeme seçilirken dikkat edilmesi gereken temel özellikler sertlik, çekme ve basma mukavemetleri, işlenebilirlikleri, elastik modülü ve uzama miktarıdır (Köktaş, 2015).

Hangi malzeme kullanılırsa kullanılsın eklem implantlarında aşınma kaçınılmaz bir problemdir. Bir eklem sisteminin düşük aşınma direnci veya yüksek sürtünme katsayısı implant gevşemesi ile sonuçlanır (Chen ve Thouas, 2015). Ayrıca aşınma kalıntılarının biyolojik olarak daha aktif olması, implantı destekleyen kemiğin tahribatına yol açan ciddi iltihaplanmaya sebep olur (Nasab ve Hassan, 2010).

İskelet sistemi, uzun kemiklerde birçok hareketli eklemler (örneğin; kalça, diz, ayak bileği, omuz ve dirsek) içerir. Diz ve ayak bileği gibi hareketli sert eklem yüzeyleri değişken gerilime maruz kalan yüzeylerdir. Bu nedenle, bu bölgelerde farklı malzeme kombinasyonları ve yüzey işlemleri kullanılarak aşınmayı azaltmak için girişimlerde bulunulmuştur. Klinik eklem değişimlerinde seramik üzeri yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE), metal üzeri UHMWPE (sert üzeri yumuşak) veya seramik üzeri seramik, CoCrMo üzeri CoCrMo (sert üzeri sert) gibi kombinasyonlar kullanılır. Gevrek seramik malzemeler bu tür gerilme etkilerini

taşıyamaz. Bu nedenle bu bölgelerde polimerik ve metalik malzemeler tercih edilir (Chen ve Thouas, 2015).

Genel olarak metalik implantlar çok daha yüksek elastik modülüne sahiptir ve lineer gerilme-gerinim karakteristikleri, kemiklerin histeretik davranışlarıyla eşleşmez, bu da implantı gevşetir ve sonunda implant kaybına yol açar. Bu nedenle yıpranmış ve hasarlı kemik değişimi için, biyolojik olarak uyumlu bir malzemenin gerekli mekanik özellikleri, özellikle elastisite modülü kemiğe mümkün olduğunca yakın olmalıdır. Son yıllarda biyomekanik açıdan daha iyi performans (daha düşük elastisite modülü) elde etmek için kapsamlı çalışmalar yapılmıştır (Mohammed, Khan, ve Siddiquee, 2014).

İmplantın yüksek elastisite modülüne sahip olması kemik ile implant arasındaki tüm yükün implanta binmesi sonucunda, gerilme kalkanı denilen durumunun oluşmasına neden olur. Bu durum, kemik ile implant arasında kaynaşmayı zayıflatır ve yenileme ameliyatını gerektiren sonuçlar doğurabilir. Bu durumun oluşmaması için implantın elastisite modülünün kemiğinkine yakın olması istenir. Bu nedenle maksimum yorulma dayanımlı malzemeye gerek duyulur (Chen ve Thouas, 2015). Tablo 2.2' de bazı implant alaşımlarının mekanik özellikleri verilmiştir (Ungan, 2009).

Tablo 2.2 Ticari olarak kullanılan metalik implant malzemelerinin ve insan kemiğinin mekanik özellikleri (Ungan, 2009)

| Malzeme                          | Çekme Mukavemeti (MN/m <sup>2</sup> ) | Akma Mukavemeti (MN/m <sup>2</sup> ) | Uzama (%) | Vickers Sertliği (HV) | Young Modülü (MN/m <sup>2</sup> ) | Yorulma Dayanımı (MN/m <sup>2</sup> ) |
|----------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------|-----------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| 316L Paslanmaz Çelik (Tavlanmış) | 650                                   | 280                                  | 45        | 190                   | 211                               | 0,28                                  |
| Dövme Co-Cr Alaşımları           | 1540                                  | 1050                                 | 9         | 450                   | 541                               | 0,49                                  |
| Dökme Co-Cr Alaşımları           | 690                                   | 490                                  | 8         | 300                   | 241                               | 0,30                                  |
| Titanyum                         | 710                                   | 470                                  | 30        | -                     | 121                               | 0,30                                  |
| Ti-6Al-4V                        | 1000                                  | 970                                  | 12        | -                     | 121                               | -                                     |
| İnsan Kemiği                     | 137,3                                 | -                                    | 1,49      | 26,3                  | 30                                | -                                     |

#### 2.1.1.5 Korozyon Direnci

Metalik implant malzemelerin korozyonu insan vücudundaki fiziksel ve kimyasal ortam koşullarına göre farklılık gösterir. Korozyon direnci metalik implantların uzun süreli kullanımı belirlerken, vücudun farklı kısımları farklı pH değerleri ve oksijen konsantrasyonuna sahiptir. İmplant vücudun bir bölgesinde iyi performans gösterirken, diğer bölge asidik erozyon ve oksidasyon sebebiyle kabul edilemeyecek oranda korozyona uğrayabilir. Normal koşullar altında, vücut sıvıları yaklaşık % 0,9 salin, çoğunlukla Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> ve diğer eser miktardaki iyonlarının çözeltileri, amino asitler ve çeşitli çözünebilir proteinler içerir. Bu akışkanlar neredeyse nötr pH değerine sahiptir (7,2–7,4; 37°C, ve 1 atm basınç). Yüksek kan basıncına bağlı iyonik dalgalanmalar implant için insan vücudunu agresif ve değişken bir ortam kılar (Chen ve Thouas, 2015).

Malzemenin korozyon davranışı büyük oranda oluşturduğu pasif koruyucu oksit tabakasına bağlıdır. Pasif tabakanın koruyucu etkisi malzemenin hem korozyon

hızını hem de iyon salınımını azaltır. Ayrıca oluşan pasif oksit tabakası biyolojik doku ile doğrudan temas halinde bulunacağı için yüzey kompozisyonun karakterizasyonu da oldukça önemlidir (Elden, 2016).

Titanyum fizyolojik koşullar altında pasif kalır ve pasif tabaka oluşturur. Salın içerisindeki korozyon akımı oldukça düşüktür ( $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>). Böylece titanyum üstün korozyon direnci gösterir. Kobalt-krom alaşımları da, titanyum metali gibi insan vücudunda pasiftir. Paslanmaz çelikler korozyon direnci için yeterli krom içerir. Paslanmaz çeliklerin pasif tabakası titanyum ve kobalt krom alaşımları kadar dayanıklı değildir. Paslanmaz çeliklerin korozyona dayanıklı, molibden içeren 316, 316L, 317 çeşitleri implantlara uygundur (Park ve Bronzino, 2003).

### ***2.1.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması***

Biyomalzemeler doğal ve yapay olarak 2 gruba ayrılmaktadır. Doğal biyomalzemelere kolajen, kitin, elastin örnek verilebilir. Biyomalzemeler yapay olarak 4 grupta sınıflandırılırlar;

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

Yapay biyomalzemelerin önemli malzeme özellikleri Tablo 2.3' te verilmiştir.

Tablo 2.3 Yapay biyomalzemelerin önemli malzeme özellikleri (Bronzino, Wong ve Peterson, 2012; Chen ve Thouas, 2015)

|                            | <b>Metaller</b>                                     | <b>Seramikler</b>                                                                     | <b>Polimerler</b>                                                   | <b>Kompozitler</b>                 |
|----------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| <b>Bağ Yapısı</b>          | Metalik Bağ                                         | İyonik Bağ                                                                            | Kovalent Bağ                                                        | Fiziksel Bağ                       |
| <b>Malzeme Özellikleri</b> | İletken<br>Sert<br>Tok<br>Sünek<br>Yüksek mukavemet | Yalıtkan<br>İnert (korozyona dayanıklı)<br>Termal kararlı<br>Yüksek mukavemet<br>Sert | Yalıtkan<br>Yumuşak, esnek<br>Kolay üretilebilir<br>Zamanla bozunur | Yüksek mukavemet                   |
| <b>Dezavantajlar</b>       | Korozyon<br>Yüksek yoğunluk<br>Üretim güçlüğü       | Gevrek<br>Esnek değil<br>Üretim güçlüğü                                               | Termal olarak kararsız<br>Oksidasyon (yaşlanma)<br>Düşük mukavemet  | Maliyetli üretim<br>Üretim güçlüğü |

#### 2.1.2.1 Seramik Biyomalzemeler

Seramik esaslı biyomalzemeler (biyoseramikler), biyouyumluluklarının yüksek olmaları, toksik etki göstermemeleri, alerjik ve kanserojen olmamaları, kararlı kimyasal yapılarından dolayı yüksek korozyon direnci göstermeleri ve aşınmaya karşı dayanıklı olmaları gibi özellikleri sayesinde biyomedikal uygulamalarda kullanımları yaygınlaşmış inorganik malzemelerdir. Biyoseramikler, polikristalin yapılı olup mikroorganizmalara, sıcaklığa, çözücülere ve pH değişimlerine karşı direnç göstermektedir (Güven, 2014).

Biyoseramikler, metalik malzemeleri kaplamak, kompozitleri güçlendirmek, diş veya kemikteki kusurları onarmak veya değiştirmek için kullanılır. Biyoseramik malzemeler, metaller, kemik çimentosu ve osteokonduktif (kemik oluşumunu

hızlandıran faktörlere sahip olan) kaplamalara kıyasla kalça, diz ve omuz eklemleri için üstün dayanıklılığa sahiptir. Biyoseramikler biyoinert, biyoaktif, biyobozunur olarak sınıflandırılır. Biyoinert seramikler vücutta minimal tepki oluşturur. Kimyasal ve fiziksel yapıları vücut içerisine yerleştirildiğinde değişmez. Bu malzemeler yüksek basma dayanım direncine sahiptir. Alümina, zirkonya, ısıl bozunumlu karbon biyoinert seramiklere örnek olarak verilebilir. Biyoaktif seramikler ise canlı doku ile reaksiyona girerek kimyasal bağ oluşturur. Biyoaktif malzemeler iyi osteokondüksiyon (malzeme yüzeyinin yeni kemik oluşumunu desteklemesi) özellikleri ile karakterize edilirler ancak biyoinert malzemelere göre düşük mekanik mukavemete sahiptir. Biyobozunur malzemeler vücut tarafından absorbe edilebilir veya dokunun yerini alabilir. Biyobozunur malzemelere örnek olarak  $\beta$ -tikalsiyumfosfat, hidroksiapatit, karbonat, kalsiyum karbonat verilebilir (Mahyudin ve Hermawan, 2016 ).

#### *2.1.2.2 Polimerik Biyomalzemeler*

Polimer tekrarlanan alt birimlerden oluşan bir makromoleküldür. Polimer esaslı biyomalzemeler polistiren gibi sentetik veya DNA ve protein gibi doğal yapıda olabilir (Mahyudin ve Hermawan, 2016). Metal veya seramik biyomalzemelere kıyasla polimerik biyomalzemelerin avantajları çeşitli şekillerde üretilebilme kolaylığı (lateks, film, levha, fiberler gibi...), ikincil olarak kolay şekil verilebilirlik, düşük maliyet, istenilen fiziksel ve mekanik özelliklerde kullanılabilir olmalarıdır. (Park ve Bronzino, 2003).

Tıbbi uygulamalarda polimerik biyomalzemeler dört gruba ayrılır; bunlar biyoinert, doğal, biyoaktif, biyobozunur polimerlerdir. İlk grup inert polimerlerin göğüs implantı gibi uzun süreli uygulamalarda kullanımı amaçlanmıştır. Biyomedikal polimerler ilaçlarda, cerrahide yaygın olarak kullanılmaktadır (Narayan, 2009).

Biyoinert malzemelere örnek olarak polietilen (PE), polimetil metakrilat (PMMA), politetrafloretillen (PTFE), silikon, poliüretan; biyobozunur malzemelere

ise örnek olarak polilaktik asit (PLA), poliglikolik asit (PGA), polifenilen sülfid (PPS) verilebilir (Chen ve Thouas, 2015).

### *2.1.2.3 Kompozit Biyomalzemeler*

Farklı iki veya daha fazla malzemenin istenen özellikleri sağlayacak şekilde belirli şartlar ve oranlarda fiziksel olarak, makro yapıda bir araya getirilmesi ile elde edilen malzemeye, kompozit malzeme denir. Kompozit malzemeler, üstün özellikleri nedeniyle birçok endüstri alanında geleneksel malzemelerin yerini almıştır. Kompozit malzemelerde katkı olarak kullanılan bir fiber malzeme ve bu malzemenin çevresinde hacimsel olarak çoğunluğu oluşturan bir matris malzeme bulunmaktadır (Subaşı, Zurnacı, Kahyaoğlu ve Demir, 2017).

Bir kompozit, metalik, seramik, polimerik üç temel sınıftan iki veya daha fazla bileşen maddesinden oluşur. Bir kompozitin tasarım amacı, tek başına herhangi bir malzeme tarafından sağlanamayan özelliklerin bir malzeme kombinasyonu tarafından elde edilmesidir. Bileşimine göre metaller, seramikler ve polimerler olarak çok sayıda sentetik kompozit türleri mevcuttur (Chen ve Thouas, 2015).

Kompozit malzemeler, yüksek dayanıma ve düşük elastisite modülüne sahip olduklarından, özellikle ortopedik uygulamalar için öngörülmektedir. Ayrıca, kompozit malzemelerin bileşimi değiştirilerek, implantın vücuttaki kullanım alanlarına göre, mekanik ve fizyolojik şartlara uyum sağlamaları kolaylaştırılabilir. Kompozit malzemelerin sağlayabileceği üstünlükler; korozyon direnci, metal yorulması ve metal iyonları salınımı gibi risklerinin bulunmaması ve yüksek mukavemettir (Güven, 2014).

Biyomalzemeler kapsamında kompozitin her bileşeninin biyouyumlu olması ve bileşenlerinin arasındaki arayüzün vücut içerisinde bozunmaması önemlidir. Kompozitler biyomalzeme uygulamalarında yaygın olarak diş dolgu malzemesi, kemik parçası, karbon fiber takviyeli metil metakrilat kemik çimentosu ve ultra

yüksek molekül ağırlıklı polietilen ve ortopedik implantların gözenekli yüzeylerinde kullanılır (Park ve Lakes, 2007).

#### *2.1.2.4 Metalik Biyomalzemeler*

Metalik biyomalzemeler tıbbi alanda çok çeşitli uygulamalarda yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır (Hussein ve diğer., 2015). Metalik biyomalzemeler hastanın yaşam kalitesini iyileştirmek için özellikle başarısız sert dokunun yeniden yapılandırılması için çok önemlidir. Metallerin biyomekanik özellikleri implant malzemesi olarak uygundur ve kaplanması kolaydır (Gepreel ve Niinomi., 2012).

Bu özelliklerin yanı sıra metaller; kolay şekil verilebilmeleri ve aşınmaya dayanıklı olmaları nedeni ile biyomalzeme olarak tercih edilmektedir. Metalik malzemeler genellikle kemik ve dentin doku yerine veya sabitleme amaçlı kullanılır. Metaller kırık fiksasyonunda (kemik plağı ve vidası), eklem değişiminde, dental uygulamalarda (diş telleri, diş implantları) geniş kullanım alanına sahiptir.

Metalik biyomalzemeler genel olarak; paslanmaz çelikler, kobalt esaslı alaşımlar, titanyum esaslı alaşımlar şeklinde sınıflandırılabilir (Migonney, 2014). Tablo 2.4’de metaller ve alaşımlarının karşılaştırmaları verilmektedir (Chen ve Thouas, 2015; Hussein ve diğer., 2015).

Tablo 2.4 Metaller ve alaşımlarının karşılaştırması (Chen ve Thouas, 2015; Hussein ve diğer., 2015)

| Metaller ve alaşımları        | Avantajlar                                                                                   | Dezavantajlar                                                                |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Titanyum alaşımları</b>    | Yüksek biyouyumluluk<br>Düşük elastisite modülü<br>Yüksek korozyon direnci<br>Düşük yoğunluk | Düşük sürtünme özellikleri<br>Düşük kesme mukavemeti<br>Düşük aşınma direnci |
| <b>Kobalt Krom alaşımları</b> | Biyouyumluluk<br>Uzun vadeli korozyon direnci<br>Yüksek yorulma ve aşınma direnci            | Ni ve Cr alerjisi<br>Düşük işlenebilirlik                                    |
| <b>Paslanmaz Çelikler</b>     | Yüksek aşınma direnci<br>Düşük maliyet<br>Kolay işlenebilirlik                               | Ni ve Cr alerjisi<br>Uzun süreli uygulamalarda aşınma eğilimi                |

**2.1.2.4.1 Paslanmaz Çelikler.** Çeşitli miktarlarda nikel ve yüksek krom oranı (ağırlıkça %11-30) içeren alaşımlardır. Östenitik paslanmaz çelikler, özellikle 316 ve 316L, biyomedikal uygulamalarda implant üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Park ve Bronzino, 2003). Bu alaşım %30 soğuk işlenmiş olarak kullanılır. Çünkü soğuk işlenmiş metalde tavlanmış metale göre belirgin çekme ve yorulma dayanımı vardır. Paslanmaz çeliğin elastisite modülü 200 GPa civarındayken bu değer kortikal kemiğe göre 10 kat daha büyük bir değerdir. Bu duruma göre kemik ile implant arası gerilme kalkını etkisi düşünülmelidir. Paslanmaz çeliklerin, uzun süreli olarak vücut sıvılarında korozyon direnci yetersizdir (Zaman, Sharif, Idris, ve Kamarudin, 2014). Paslanmaz çeliklerde fabrikasyon aşamasından sonra çatlak, çukurcuk ve gerilmeli korozyon rapor edilmiştir. Ayrıca araştırmacılar paslanmaz çelikteki nikel içeriğinin alerjik reaksiyonlara neden olduğunu bulmuşlardır (Hussein ve diğer., 2015). İmplant üretimi için kullanılan ilk paslanmaz çelik vanadyum çeliğinden daha dayanıklı ve korozyon direncine sahip olan 18-8 (Modern sınıflamada 302 tipi) çeliğidir.

*2.1.2.4.2 Kobalt Esaslı Alaşımlar.* Yüksek mukavemet ve korozyon direncine sahiptir. CoCr alaşımları klorür ortamında korozyon direncinin yüksek olması nedeniyle, biyomedikal alanda uzun bir geçmişe sahiptir. Bu alaşımların gerekli korozyon direncini krom içeriği sağlar. Paslanmaz çelikten farklı olarak kobalt içeriği korozyon direncine katkıda bulunur (Manivasagam, Dhinasekaran ve Rajamanickam, 2010).

Temel olarak iki tür kobalt-krom alaşımı vardır: Döküm CoCrMo alaşımları, dövme CoNiCrMo alaşımları. Döküm CoCrMo alaşımları yıllardır diş hekimliğinde nispeten yakın zamanda yapay eklem yapımında kullanılmıştır. Dövme CoNiCrMo alaşımı diz ve kalça gibi ağır yüklü eklem protezlerinin gövdelerinde kullanılmaktadır. CoCr alaşımlarına molibden ilavesi daha ince taneli alaşımların üretmesine olanak sağlar ve döküm veya dövme işleminden sonra malzeme mukavemetini artırır. Krom ilavesi, alaşımın katı eriyik mukavemetleşmesinin yanı sıra korozyon direncini de artırır (Park ve Bronzino, 2003).

*2.1.2.4.3 Titanyum ve Titanyum Alaşımları.* 1791’de Gregor ve Cornish, bir miktaris yardımıyla nehirden çıkarttıkları ilmenit cevheri içinde bulunan demiri hidroklorik asitte ekstrakte edip titanyumu oksit kalıntıları olarak elde etmişlerdir. 1932’den sonra, William Kroll tarafından geliştirilen bu süreç ile titanyum metalinin mineralden kazanımına ticari olarak başlanmıştır. II. Dünya savaşının sonunda askeri uygulamalarda özellikle uçak yapımında kullanılmaya başlanan titanyum ve alaşımları 1940 yılından sonra medikal ve dental uygulamalarda yoğun bir kullanım alanına sahip olmuştur (Ratner, Hoffman, Schoen ve Lemons, 2004).

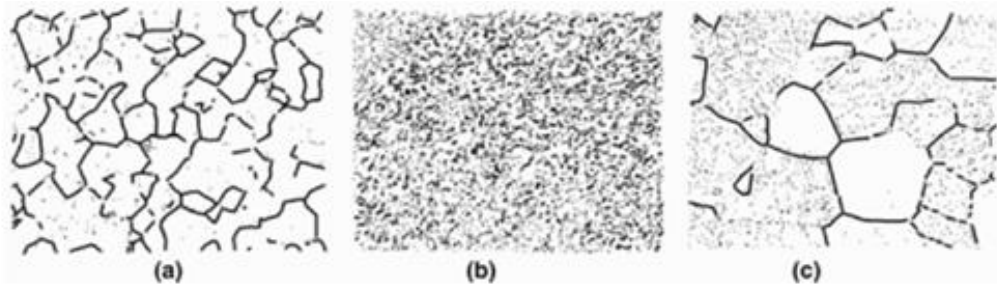
Titanyumun yoğunluğu ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ), 316 paslanmaz çelik ( $7,9 \text{ g/cm}^3$ ) ve kobalt alaşımlarına (CoCrMo için;  $8,3 \text{ g/cm}^3$ , CoNiCrMo için;  $9,2 \text{ g/cm}^3$ ) göre daha düşüktür (Bronzino, Wong ve Peterson, 2012).

İnert özellikte olması, toksik olmayan yapısı, antimagnetik özelliği, hafif olması, mekanik özelliklerinin iyi oluşu, rahatlıkla küçük boyutlu numunelerin üretilmesi, biyouyumluluğunun yüksek olması, korozyona karşı dirençli olması,

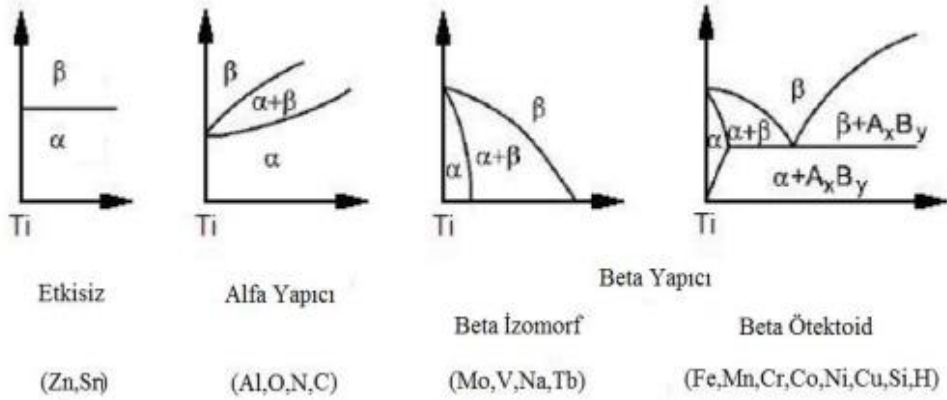
elastiklik modülünün kemiğinkine çok yakın olması gibi özellikleri titanyum ve alaşımlarının ortopedik uygulamalarda biyomalzeme olarak tercih edilmesini sağlamaktadır (Ungan, 2009).

Titanyum 882°C'ye kadar hekzagonal sıkı paket yapıya ( $\alpha$ -Ti), bu sıcaklığın üzerinde ise hacim merkezli kübik yapıya sahip ( $\beta$ -Ti) bir allotropik malzemedir. Titanyum alaşımları ilave edilen alaşım elementlerine bağlı olarak  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\alpha+\beta$  alaşımları olmak üzere üç grupta toplanmaktadır. Bu alaşım gruplarının oluşturulmasında Al, O, N, C elementleri  $\alpha$  stabilizatör; V, Nb, Ta, Mo (izomorf), Fe, W, Cr, Ni, Si, Co, Mn, H (ötektoid) ise  $\beta$  stabilizatör olarak alaşıma ilave edilir. Zr ve Sn elementlerinin ise  $\alpha$  ve  $\beta$  yapılarını stabilize etmede etkisi yoktur.  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\alpha+\beta$  alaşımlarına örnek mikroyapılar Şekil 2.1' de verilmektedir (Park ve Lakes, 2007).

Titanyum alaşımlarına kontrollü miktarda  $\beta$  stabilizatörlerin eklenmesi, dönüşüm sıcaklığının altında ikili faz sistemleriyle sonuçlanan daha yüksek mukavemetli  $\alpha+\beta$  faz yapısını oluşturur.  $\beta$  stabilize edici elementlerin yüksek yüzdesi büyük oranda  $\beta$  yapısı oluşturur. Şekil 2.2'de farklı alaşım elementlerinin şematik faz diyagramlarına etkisi görülmektedir (Park ve Lakes, 2007).



Şekil 2.1 Yaşlandırma işlemi sonrası (a)  $\alpha$ , (b)  $\beta$  ve (c) Ti6Al4V  $\alpha+\beta$  alaşımlarına örnek mikroyapılar (Park ve Lakes, 2007)



Şekil 2.2 Farklı alaşım elementlerinin şematik faz diyagramlarına etkisi (Park ve Lakes, 2007)

Alfa tipi titanyum alaşımları genellikle ticari olarak saf Ti (Cp-Ti) formunda bulunduğu gibi alaşım olarak da mevcuttur. Alfa alaşımları yüksek mukavemet, tokluk, sürünme direnci, kaynak yapılabilirlik özelliklerine sahiptir (Niinomi, Narushima ve Nakai, 2015). Alfa alaşımları tek fazlı yapılar olduğundan, mikroyapısal özellikleri ısı ile işlemle iyileştirilemez (Joshi, 2006). Ancak, soğuk işlem sonrası oluşan artık gerilmeleri ortadan kaldırmak amacıyla tavlama işlemi yapılabilmektedir. Dövülebilme kabiliyetleri çok düşüktür ve dövme sıcaklık aralığı  $\alpha + \beta$  alaşımları veya  $\beta$  Ti alaşımlarından daha dardır. Dövme sırasında oluşan yüzey çatlaklarını ve hasarı önlemek için uygulanan deformasyon miktarının daha düşük seçilmesi ve malzemenin sık sık ısıtılması gerekmektedir (Köktaş, 2015).

Düşük miktarda  $\beta$  stabilizatörleri içeren  $\alpha$  alaşımları ayrıca süper  $\alpha$  (alfa yapısına yakın) olarak sınıflandırılmıştır. Bu alaşımlar  $\beta$  fazı içermelerine rağmen  $\alpha + \beta$  alaşımlarından daha çok Cp-Ti yapısı gibi davranır. Alfa alaşımlarının biyomalzemeler için kullanımları  $\alpha + \beta$  veya  $\beta$  alaşımlarına kıyasla, düşük mukavemet ve eğilme sünekliliğe sahip olmaları nedeniyle sınırlanmıştır. Alfa alaşımları daha çok yük taşımayan, korozyon direnci gerektiren uygulamalar için (kalp pili gibi) tercih edilir (Chen ve Thouas, 2015).

Alfa+beta mikroyapısı genel olarak sert ve kırılgan  $\alpha$  fazı (HSP) ile daha sünek olan  $\beta$  fazı (HMK) birleşiminden oluşur. Ti6Al4V gibi iki fazlı alaşımlar

kompozisyondan daha çok üretim maliyetlerini ve malzeme karmaşıklığını azaltmak için ısıl işlemlerle güçlendirilebilirler (Niinomi ve diğer., 2015).

Alfa+beta titanyum alaşımlarının yorulma mukavemeti 316L paslanmaz çeliklerden daha yüksektir ve Orthinox çeliği ve kobalt alaşımları ile kıyaslanabilir. Tıbbi cihazlarda en yaygın kullanılan ticari  $\alpha+\beta$  alaşımları Ti6Al4V ve Ti6Al4V ELI alaşımlarıdır. Ti-6Al-7Nb ve Ti-5Al-2.5Fe alaşımları metalurjik olarak, toksik olduğu raporlanan ve olumsuz doku etkileri gösteren vanadyumun varlığı dışında Ti6Al4V ile benzerdir (Chen ve Thouas, 2015).

Beta titanyum alaşımları genellikle ikinci nesil titanyum biyomalzemeleri olarak tanımlanır. Ortopedik implant uygulamaları için  $\beta$  alaşımlarının hızlı gelişimi 1990'larda gerçekleşmiştir (Chen ve Thouas, 2015).  $\beta$  tipi titanyum alaşımları düşük elastisite modülüne sahip oldukları için kemik üzerinde gerilme kalkanı etkisini azalttığı düşünülerek ortopedik uygulamalarda daha popüler hale gelmektedir. Genel olarak  $\beta$  tipi titanyum alaşımları iyi sünekliliğe, nispeten düşük mukavemete, düşük elastisite modülüne, mükemmel tek eksenli şekillendirilebilirliğe sahiptir (Niinomi ve diğer., 2015).

Farklı kristal yapılarda kayma sistemlerinin analizi, HMK kristal yapısında HSP kristal yapısına göre plastik deformasyonun daha kolay olduğunu ortaya koymaktadır. Bu da  $\alpha$  fazına kıyasla  $\beta$  fazının sünekliliği arttırdığını gösterir. HSP yapısı HMK yapısından daha yüksek kayma mesafesi sergilediğinden, HMK yapısında atomik düzlemlerin kayması veya plastik deformasyonun HSP yapısına göre çok daha kolay olduğu sonucuna varılabilir. Bu nedenle,  $\beta$  tipi titanyum esaslı alaşımlar titanyum alaşımları arasında en iyi şekillendirilebilirlik ve süneklilik sağlar.  $\beta$  tipi alaşımların düşük elastisite modülü, HMK  $\beta$  fazının elastisite modülünün  $\alpha$  HSP fazından daha düşük olmasından kaynaklanır.  $\alpha+\beta$  tipi Ti esaslı alaşımların yüksek elastisite modülü, kemik resorpsiyonu ve implant gevşemesiyle sonuçlanması sebebiyle tek  $\beta$  fazı mikroyapısını koruyan düşük elastisite modüllü alaşımlar büyük ilgi görmektedir (Li ve diğer., 2014). Tablo 2.5'de titanyum ve alaşımlarının elastisite modülleri ve mekanik özellikleri görülmektedir.

Tablo 2.5 Titanyum ve alaşımlarının elastisite modülleri ve mekanik özellikleri (Köktaş, 2015)

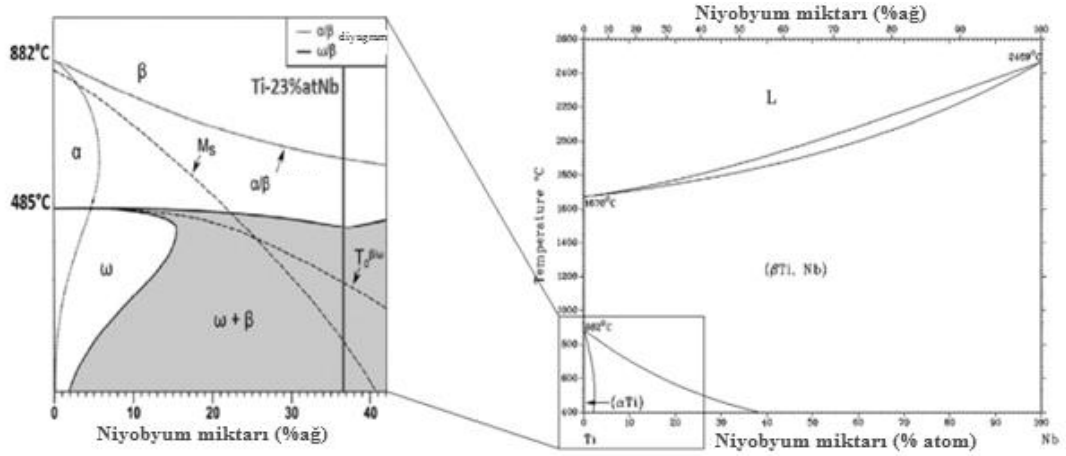
| Malzeme                                   | Çekme Mukavemeti (MPa) | Akma Mukavemeti (MPa) | Uzama (%)   | Kesit Daralması (%) | Elastik Modülü (GPa) | Alaşım Fazları |
|-------------------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------|---------------------|----------------------|----------------|
| Saf Ti 1.Cins                             | 240                    | 170                   | 24          | 30                  | 103                  | $\alpha$       |
| Saf Ti 2.Cins                             | 345                    | 275                   | 20          | 30                  | 103                  | $\alpha$       |
| Saf Ti 3.Cins                             | 450                    | 380                   | 18          | 30                  | 103                  | $\alpha$       |
| Saf Ti 4.Cins                             | 550                    | 485                   | 15          | 25                  | 104                  | $\alpha$       |
| Ti-6Al-4V ELI (Tavlanmış)                 | 860-965                | 795-875               | 10-15       | 25-47               | 110                  | $\alpha+\beta$ |
| Ti-6Al-4V (Tavlanmış)                     | 895-930                | 835-869               | 6-10        | 20-25               | 114                  | $\alpha+\beta$ |
| Ti-6Al-7Nb                                | 900-1050               | 880-950               | 8-15        | 25-45               | 114                  | $\alpha+\beta$ |
| Ti-5Al-2,5Fe                              | 1020                   | 895                   | 15          | 35                  | 112                  | $\alpha+\beta$ |
| Ti-5Al-1,5B                               | 925-1080               | 820-930               | 15-17       | 36-45               | 110                  | $\alpha+\beta$ |
| Ti13Nb13Zr (Yaşlandırılmış)               | 973-1037               | 836-908               | 10-16       | 27-53               | 79-84                | $\beta$        |
| TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe) (Tavlanmış)        | 1060-1100              | 700-1060              | 18-22       | 64-73               | 74-85                | $\beta$        |
| Ti15Mo (Tavlanmış)                        | 874-951                | 544-736               | 10-21       | 82                  | 78-81                | $\beta$        |
| Ti-15Mo-5Zr-3Al (ST) (Yaşlandırılmış)     | 852<br>1060-1100       | 838<br>1000-1060      | 25<br>18-22 | 48<br>64-73         | 80                   | $\beta$        |
| 21 RX (Tavlanmış)<br>Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si) | 979-999                | 945-987               | 16-18       | 60                  | 83                   | $\beta$        |

Alaşım elementlerinin seçiminde doku reaksiyonlarından kaçınmak için malzemelerin biyouyumlu bir kimyasal kompozisyona sahip olması önemlidir. Be, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ve Ag olumsuz vücut reaksiyonlarına neden olabilecek toksik elementler arasındadır. Dolayısıyla son zamanlarda araştırmacılar Nb, Ta, Zr, Mo ve Sn gibi elementleri içeren, hiçbir olumsuz doku reaksiyonu üretmediği tespit edilen ve daha düşük elastisite modülüne sahip alaşımların üretimi üzerine yoğunlaşmıştır (Li ve diğer., 2014).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, titanyuma alaşım elementi olarak veya biyoseramiklerde katkılayıcı ajan olarak Nb elementinin eklenmesi sonucunda, vücut sıvısı ortamında mükemmel biyouyumluk ve düşük reaktivite oluşturmaları, Nb elementine potansiyel ilgiyi arttırmıştır (Ureña ve diğer., 2018).

Ti-Nb alaşımlarına artan ilginin nedeni başta insan kemiğine yaklaşan elastisite modülü olmak üzere yüksek korozyon direnci ve biyouyumluluk gibi özellikleridir (Bönisch ve diğer., 2013).

Titanyum ve alaşımları ile ilgili tıbbi problemlerden birisi de oksit tabakasının ve metal implantının bozulması sonucunda, alaşım bileşenlerinin olası toksisiteleri ve yayılan parçacıkların neden olduğu tespit edilen patolojilerdir. Vanadyum oksit pasif film olarak çözülür, bu durum Ti6Al4V alaşımında, oksit tabakasındaki oluşumları ve dağılımı etkiler. Nb gibi  $\beta$  stabilize edici alaşım elementlerinin ilavesi ile insan vücudunda korozyona karşı yüksek direnç sağlayan Nb elementi bakımından zengin Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (pentoksidin) oluşumu ve sonucunda oksit pasivasyonu sağlanır (Manam ve diğer., 2017).

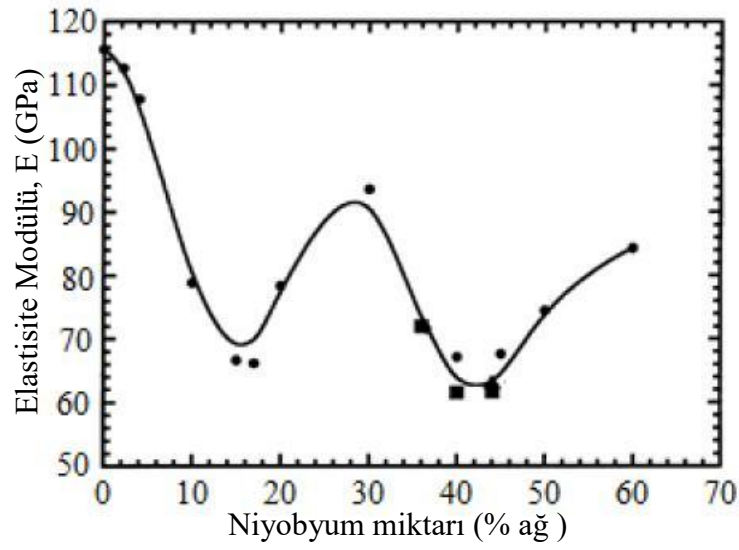


Şekil 2.3 Ti-Nb faz diyagramı (Bahador ve diğer., 2017)

Şekil 2.3'te Ti-Nb alaşımlı sistemin denge diyagramı görülmektedir. Saf Titanyum 882 °C'de  $\alpha$ 'dan  $\beta$ 'ya allotropik dönüşüm gösterir. Ti-Nb alaşımlarında artan Nb içeriğinin  $\beta$  fazını çok düşük sıcaklıklarda kararlı hale getirebileceği görülmektedir (Bahador ve diğer., 2017).

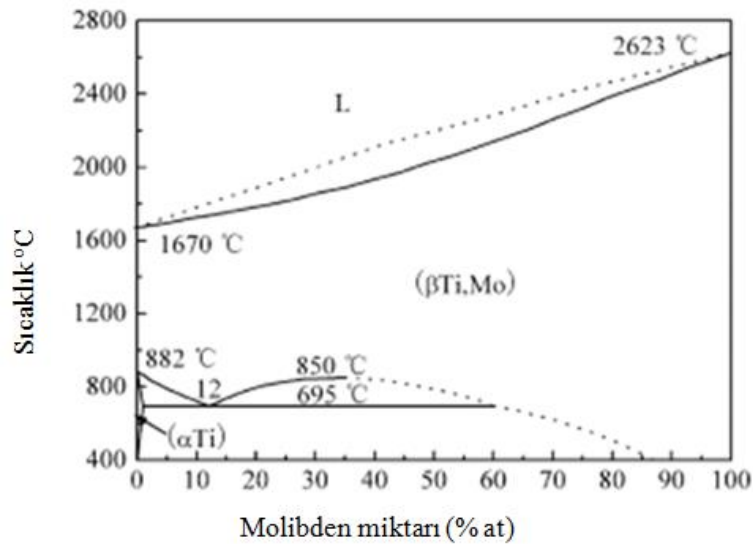
Ti-Nb alaşımları, hızlı soğutma ile çeşitli yarı kararlı ürünler içerebilir. Bunlar; hegzagonal sıkı paket  $\alpha'$  martenzit, ortorombik  $\alpha''$  martenzit, metastabil  $\beta$  veya atermal  $\omega_{ath}$ . Bu fazların young modülüne (E) etkisi  $E_{\omega} > E_{\alpha'} > E_{\alpha''} > E_{\beta}$  dır. Bütün bu fazlardan  $\beta$  en düşük elastisite modülünü gösterir.  $\omega$  ve  $\alpha'$  fazı,  $\beta$  fazının aksine çok daha serttir. Ortorombik martenzit  $\alpha''$  fazı,  $\beta$  fazıyla benzer düşük E değerleri gösterir (Bönisch ve diğer., 2013).

Artan Nb miktarıyla, martenzitik  $\alpha'$  veya  $\alpha''$  fazlarının varlığı nedeniyle Young modülü azalır. Şekil 2.4'te Nb miktarının Ti-Nb alaşımlarının elastisite modülü üzerindeki etkisi verilmiştir (Zhuravleva, 2014). Eğrideki ilk minimum E değeri ağırlık % 15 Nb içeren alaşımdan ölçülen 70 GPa dır. İkinci minimum E değeri ağırlık % 40 Nb içeren alaşımdan ölçülen 62 GPa dır.



Şekil 2.4 Niyobyum miktarının hızlı soğutulmuş Ti-Nb alaşımlarının elastisite modülü üzerindeki etkisi (Zhuravleva, 2014)

Molibden iyi bir termodinamik stabiliteye sahip olduğu için titanyum alaşım elementi olarak kullanılır. Vücuttaki pH dengesinin düzenlenmesinde etkilidir ve insanlarda bazı enzimler için kofaktör (bazı enzimlerin aktif hale gelmeleri için protein yapısında bulunmayan metal iyonları) görevi görür. (Mareci ve diğer., 2010). Titanyum-Molibden faz diyagramı Şekil 2.5'te görülmektedir.



Şekil 2.5 Ti-Mo faz diyagramı (GaO, Li, He, Huang ve Wan., 2010)

Oliveira ve arkadaşları gözlemledikleri elektrokimyasal sonuçlarda özellikle Ti-15 Mo metal yüzeylerinde çatlak, çukur veya diğer kusurlara rastlamamışlardır ve böylece Ti-Mo alaşımlarının ortopedik uygulamalar için uygun bir malzeme olduğunu öne sürmüşlerdir (Oliveira ve Guastaldi., 2008; Manam ve diğer., 2017).

İkili Ti-Nb ve Ti-Mo sistemlerinin faz diyagramlarında Mo metalinin Nb'dan  $\beta$  fazı oluşumunda daha güçlü bir etkiye sahip olduğu ve Mo'nin daha iyi bir  $\beta$  dengeleyici olduğu gösterilmiştir. Ti, Nb ve Mo'nin atomik boyutlarının sırasıyla 0,14, 0,147 ve 0,140 nm olduğu bilinmektedir. Mo'nin katı çözelti sertleştirme etkisinin Nb'dan daha yüksek olması beklenir. Titanyum alaşımına Mo ilavesi mukavemette artış sağladığı rapor edilmiştir (Al-Zain, Kim, Hosoda, Nam ve Miyazaki., 2010).

Hsueh-Chuan ve arkadaşları ağırlık %10 Mo veya daha fazlasının oda sıcaklığında  $\alpha'$  ve  $\alpha''$  fazının oluşumunu önemli ölçüde düşürdüğünü ve  $\beta$  fazının oluşumunun yüksek olduğunu gözlemlemiştir (Hsu, Wu, Hsu, Kao ve Ho., 2013).

Chelariu ve arkadaşları elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçlarında Ti-Nb-Mo üçlü alaşımlarının yüzeylerinde pasif oksit filmleri oluşturduğunu, alaşımlara ilave edilen Nb miktarının artması ile iyi bir korozyon direnci sağlandığını raporlamıştır (Chelariu, Bolat, Izquierdo, Mareci, Gordin, Gloriant ve diğer., 2014).

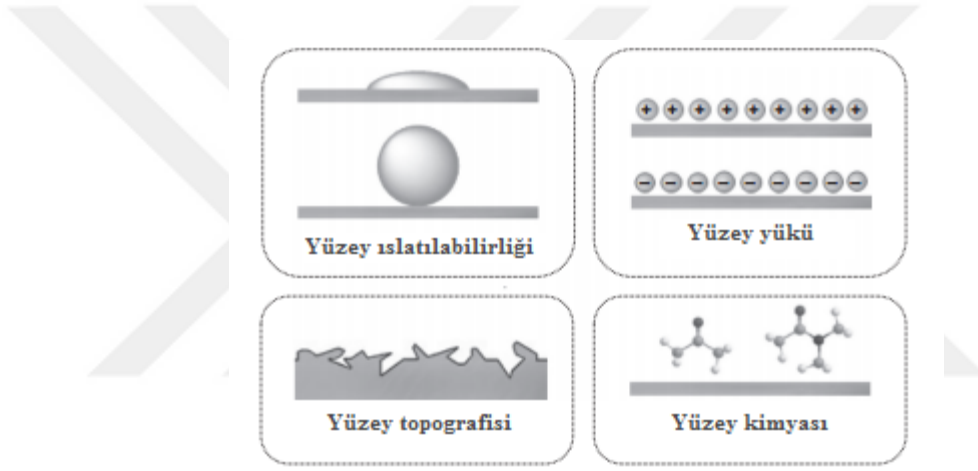
Ti esaslı Nb ve Mo'den oluşan ikili ve üçlü alaşımlar, üstün mekanik özellikleri, biyouyumlulukları, yüksek korozyon direnci ve şekil hafıza etkileri sayesinde tıbbi ve endüstriyel alanda dikkat çekmiştir. Nb ve Mo'nin eklenmesi vücut ortamında oldukça kararlı olan Nb ve Mo bakımında zengin oksitlerinin oluşumunu sağlamaktadır. Nb ve Mo içeren üçlü Ti alaşımlarının tasarım ve geliştirilmesinin, titanyum implantların mekanik özelliklerini daha da geliştirebileceği düşünülmektedir (Nazari, Nouri ve Hilditch, 2015).

## BÖLÜM ÜÇ

### YÜZEY MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ

#### 3.1 Yüzey Modifikasyon Yöntemleri

Yüzey modifikasyonlarının temel amacı korozyon direncini, aşınma direncini, antibakteriyel özelliği, biyoadhezyonu (kemik büyümesi), biyouyumluluğu, mukavemet ve işlenebilirlik gibi diğer önemli gereksinimleri iyileştirmektir. Şekil 3.1’de metalik biyomalzemelerde implant ve doku etkileşimini etkileyen yüzey özellikleri görülmektedir.



Şekil 3.1 Metalik biyomalzemelerde implant ve doku etkileşimini etkileyen yüzey özellikleri (Wen, 2015)

Biyomedikal uygulamalar için implant malzemeler üzerinde çeşitli yüzey modifikasyon süreçlerini gerçekleştirmenin başlıca nedenleri şu şekilde özetlenebilir;

- İmplantasyon öncesi implant malzemesi yüzeyini kirliliklerden arındırmak,
- İmplantasyon sonrası biyoaktivite, hücre ve doku oluşumu ve büyümesini arttırmak,
- Oynak eklem uygulamalarında aşınma oranını azaltmak için implantın sertliğini arttırmak,
- Vücut ortamında aşırı iyon salınımını önlemek için pasif tabaka oluşturmak,
- Antibakteriyel etkiye katkıda bulunmak,

- İmplantların yorulma dayanımını arttırmaktır (Izman, Abdul-Kadir, Anwar, Nazim, Rosliza, Shah ve diğer., 2012).

İmplantlarda istenilen yüzey özelliklerini elde edebilmek için mekanik, fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar uygulanmaktadır. Tablo 3.1, yüzey modifikasyon yöntemlerini özetlemektedir.

Genel olarak zımparalama, kumlama, talaşlı imalat ve parlatma fiziksel yöntemlerdir. Fiziksel yöntemler, yüzeyin temizlendiği ve yüksek enerjik yüklere veya diğer iyonik türlere maruz bırakılarak yüzeyin değiştirilebildiği tekniklerdir. Bu yöntemler hücrelerin pürüzlü veya pürüzsüz yüzeylerini oluşturarak tutunma, çoğalma, farklılaşma gücünü arttırmırlar.

Yüzey modifikasyon yöntemleri kimyasal işlemlere ve çözelti-yüzey arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlara dayanır. İmplant yüzey modifikasyonları asit veya alkali, kimyasal buhar biriktirme, anodizasyon gibi kimyasal yöntemleri içerir (Ungan, 2009).

Titanyum alaşımlarında kimyasal yöntemler, asit ya da özellikle alkali çözelti kullanarak, yüzey pürüzlülüğünü, kompozisyonu değiştirmek, yüzey ıslatılabilirliğini veya yüzey enerjisini uyarmak için gerçekleştirilir. (Jemat, Ghazali, Razali ve Otsuka, 2015).

Tablo 3.1 Biyomalzemelerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi için kullanılan fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar (Ungan, 2009; Amin, 2012)

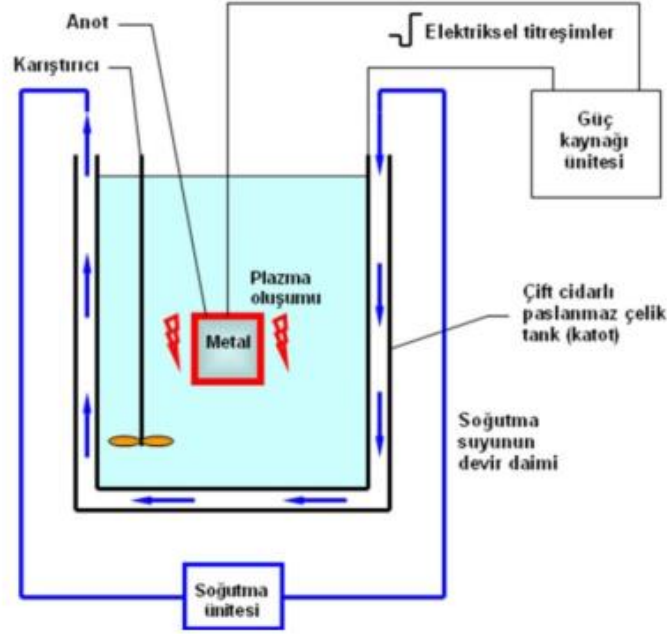
| Yüzey Modifikasyon Yöntemleri                                                                                                                         | Modifiye edilmiş tabaka                                                                                                               | Hedef                                                                                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Fiziksel Yöntemler</b>                                                                                                                             |                                                                                                                                       |                                                                                                                                    |
| <b>Mekanik Yöntemler</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Talaşlı imalat</li> <li>- Taşlama</li> <li>- Parlatma</li> <li>- Kumlama</li> </ul> | Kaba veya pürüzsüz yüzey                                                                                                              | Özel yüzey topografisi üretmek; temiz ve pürüzlü yüzey sağlamak; yapışma adezyonunu geliştirmek.                                   |
| <b>İyon implantasyonu</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Işın-çizgi iyon implantasyonu</li> <li>- PIII</li> </ul>                           | ~10 nm yüzeyi modifiye edilmiş tabaka/veya ~ $\mu\text{m}$ ince film                                                                  | Yüzey kompozisyonu değiştirmek; aşınma, korozyon direnci ve biyouyumluluğu geliştirmek.                                            |
| <b>PVD (Fiziksel buhar çökeltimi)</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Buharlaşma</li> <li>- İyon kaplama</li> <li>- Püskürtme</li> </ul>     | ~ 1 $\mu\text{m}$ TiN, TiC, TiCN, elmas ve elmas benzeri karbon ince film                                                             | Aşınma direnci, korozyon direnci, kan uyumluluğunu geliştirmek.                                                                    |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- Termal sprej</li> <li>- Alev sprej</li> <li>- HVOF</li> <li>- DGUN</li> </ul>                                | ~30 ile 200 $\mu\text{m}$ arası kaplamalar, titanyum, HA, kalsiyum silikat, $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$ | Aşınma direnci, korozyon direnci ve biyolojik özellikleri geliştirmek.                                                             |
| <b>Kimyasal Yöntemler</b>                                                                                                                             |                                                                                                                                       |                                                                                                                                    |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- Asidik tedavi</li> <li>-Alkali tedavi</li> <li>-Hidrojen peroksit tedavisi</li> </ul>                        | <10 nm yüzey oksit tabakası<br>~ 10 $\mu\text{m}$ sodyum titanat jeli<br>~ 5 nm yoğun iç oksit ve gözenekli dış tabaka                | Oksit katmanını ve kontaminasyonu gidermek.<br>Biyouyumluluğu, biyoaktiviteyi veya kemik iletkenliğini iyileştirmek.               |
| Anodik Oksidasyon                                                                                                                                     | ~ 10 nm ile 40 $\mu\text{m}$ arası $\text{TiO}_2$ tabakası, adsorbsiyon ve elektrolit anyonların dahil edilmesi                       | Özel yüzey topografileri üretmek, korozyon direncini geliştirmek, Biyouyumluluk, biyoaktivite veya kemik iletkenliğini geliştirmek |
| <b>CVD (Kimyasal Buhar çökeltimi)</b>                                                                                                                 | ~ 1 $\mu\text{m}$ TiN, TiC, TiCN, elmas gibi karbon ince film                                                                         | Aşınma direnci, korozyon direnci, kan uyumluluğunu geliştirmek.                                                                    |

Yapılan bir araştırmada yüzey kaplamanın ve asitle dağlamanın maliyete bağlı olarak en yaygın ve uzun kullanıma sahip olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada, plazma yönteminin implantın makul bir ömre sahip olabilmesi için uygulanabilir olduğu vurgulanmıştır. İyon implantasyonu daha iyi osseointegrasyon elde etmek için uygulanan pahalı bir tekniktir. Ti ve alaşımlarının özellikle ortopedik uygulamalarda tıbbi gereksinimlerini karşılayabilmesi için bu yöneme alternatif olarak lazer yöntemi, mikro ark oksidasyonu, elektropolisaj tekniklerinin çalışması gerektiği vurgulanmıştır (John, Jaganathan, Supriyanto, ve Manikandan, 2016).

### 3.2 Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Yöntemi

Mikro ark oksidasyonu (MAO) diğer bir adıyla plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) ya da anodik kıvılcım biriktirme (ASD) kendi kendine pasifleşen metallerin (Ti, Mg, Al, Zr, ve Ta) ve alaşımlarının yüzeylerini değiştirmek için kullanılan etkili bir yöntemdir. İşlem sırasında altlık üzerinde oluşturulan kaplamalar, çözeltiden elde edilen bileşiklerle zenginleştirilebilir. MAO işleminin ilk aşamasında, yüzeyde bariyer oksit film oluşur. Gerilim arttığında ve kıvılcım deşarjları meydana geldiğinde, oksit filmi bölgesel olarak parçalanır ve gözenekli bir yapı oluşur (ikinci aşama). Yüzeye bağlı olarak uygun oksitlerin büyümesi gözlenir. Anotlama süresini arttırmak nanokristallerin ve oksijen kabarcıklarının daha fazla oluşmasına izin verir (Kazek-Kesik, Krok-Borkowicz, Pamula ve Simka, 2014).

MAO sürecinde bir elektrolit içerisine daldırılan metalin, plazma kimyası ve elektrokimyasal reaksiyonların birlikte etkisi ile oluşan plazma boşalmaları sayesinde yüzeyde kalın, sert, aşınmaya ve korozyona karşı dirençli bir yüzey kaplaması elde edilir. Bu işlemin bir diğer güzel yanı ise, malzeme geometrik açıdan ne kadar karmaşık olursa olsun, elektrolit ile temas halinde olan bütün yüzeyler eşit kalınlık ve morfolojiye sahip olurlar. Maskeleme yöntemi ile de yüzey yalıtılarak istenilen bölgelerin kaplanması sağlanabilir. Bu da MAO işlemini diğer bütün yöntemlerden üstün bir teknik haline getirir. Şekil 3.2’de MAO işleminde kullanılan sistem gösterilmektedir (Tekin, Çakmak ve Malayoğlu, 2008).



Şekil 3.2 MAO işleminde kullanılan sistem (Tekin, Çakmak ve Malayoğlu, 2008)

MAO, elektrolit içinde elektrokimyasal oksidasyon, plazma kimyasal reaksiyonu ve termal difüzyonun bir kombinasyonu olarak tanımlanabilir. MAO işlemi sırasında bileşen, çözülmüş tuzlar içeren sulu bir elektrolit banyosuna daldırılır. (örn; silikatlar, fosfat ve kalsiyum tuzları). Elektrolit banyosunda valf metaller (örn; Al, Ti ve Mg) anot, paslanmaz çelik plakalar katot olarak işlev görür. Su soğutmalı paslanmaz çelik bir kap konteyner görevi görür.

MAO işleminin dört aşaması bulunmaktadır (Şekil 3.3) ;

I. Aşama (a): Voltaj kırılma gerilimine kadar geçen sürede hızlı ve doğrusal bir artış gösterir. Numune yüzeyinde küçük oksijen baloncukları ve oksit tabakası görülebilir (Şekil a).

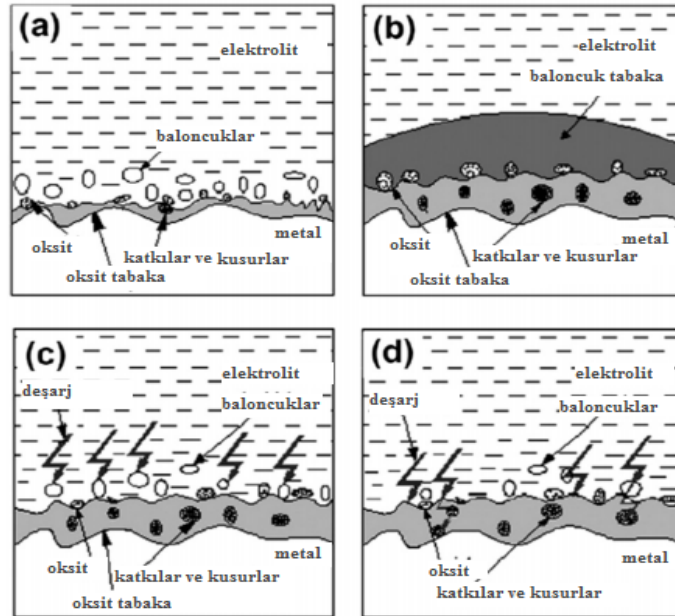
II. Aşama (b): Uygulanan voltaj belirli bir kritik değeri aştığında, dielektrik çökümü meydana gelir ve bu durum kıvılcım deşarjlarının oluşmasına neden olur. Bu aşamada bölgesel kalınlaşmalar oluşur. Yeni oluşan kaplama akıma karşı dirençliken, direncin daha düşük olduğu bölgeler bozulmaya elverişlidir. Küçük

beyaz kıvılcımların sayısı rastgele dağıtılır ve anot yüzeyinin tamamı üzerinde hızla hareket eder (Şekil b).

III Aşama (c): Oksit filminin sürekli oluşumu ve parçalanması, hücre potansiyelinin dalgalanmasına neden olur. Hem valf metalin hem de elektrolitin gazlaştırılması seramik oksit kaplamanın doğrudan oluşumunu sağlar. Kaplamanın dökülmesi büyüyen oksidin zayıf bölgesinden olur. İşlem süresinin artmasıyla, kıvılcım deşarjı büyür ve renkleri beyazdan turuncuya veya kırmızıya değişir. Bu bölgede mikro arklar güçlü arklara dönüşür (Şekil c).

IV Aşama (d): Yoğun kıvılcım oluşumu ve gaz salınımı, büyük boyutlu gözeneklerin oluşumunu ve filmin termal çatlamasını tetikler. Kıvılcım ve gaz kabarcıklarının ortadan kalkmasıyla birlikte, voltaj hızla düşer (Şekil d).

MAO kaplaması bariyer iç tabaka ve çok sayıda ince ve kalın oyuklardan oluşan ikinci tabakayı içeren iki katmanlı bir morfolojiye sahiptir. Kaplama kalınlığı 1 ile 100  $\mu\text{m}$  arası değişir.



Şekil 3.3 MAO işleminin aşamaları (Wang, Yu, Chen ve Zhao, 2015)

## **BÖLÜM DÖRT**

### **DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

Bu tez çalışmasında malzeme olarak biyomedikal alanda sıkça kullanılan ticari saflıktaki Ti (CP-Ti) metali ve Ti6Al4V (Ti64) alaşımları; laboratuvar şartlarında üretilen ikili Ti-Nb ve üçlü Ti-Nb-Mo alaşımları kullanılmıştır. Literatür çalışmalarında bu ikili ve üçlü sistemlerin yüksek korozyon direnci, düşük elastisite modülü ve yüksek biyouyumluluk gibi özelliklere sahip olduğuna dair sonuçlar yer almaktadır. Bu sonuçlar esas alınarak % ağırlıkça Ti-15Nb, Ti-42Nb ve Ti-15Nb-15Mo alaşım sistemleri laboratuvar tipi bir ergitme cihazında üretilmiştir. Ticari olarak kullanılan malzemelerin ve üretilen alaşımların yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla farklı parametrelerde mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemleri kullanılmıştır. Bu yüzey işlemlerinin Cp-Ti ve Ti6Al4V alaşım malzemeleri üzerine uygulanması ile ilgili literatürde çalışmalar mevcuttur ancak laboratuvar şartlarında üretilen alaşımlara uygulanması ve karakterize edilmesi üzerine yapılan çalışmalar sınırlıdır ve ayrıntılı inceleme gerektirmektedir.

#### **4.1 Alaşımların Üretimi**

Bu çalışma kapsamında önceki lisansüstü çalışmasının devamı olarak iki farklı kompozisyonda ikili Ti-15Nb, Ti-42Nb alaşımları ve ek olarak üçlü Ti-15Nb-15Mo alaşımı hazırlanmıştır. Üretim süreci sırasıyla peletlerin hazırlanması, peletlerin ergitilmesi şeklinde iki alt bölümde incelenmiştir. Üretilen ingotlardan karakterizasyon çalışmaları ve yüzey işlemleri için numuneler kesilmiş ve yüzeyleri hazırlanmıştır.

##### **4.1.1 Peletlerin Hazırlanması**

Ticari saflıktaki Ti malzemesi plaka şeklinde Alfa Aesar firmasından, Ti6Al4V ELI malzemesi ise mil olarak Tifast firmasından temin edilmiştir. Alaşımların hazırlanmasında Alfa Aesar firmasından temin edilen -325 mesh tane boyutuna sahip, %99,95 saflıktaki toz hammaddeler kullanılmıştır. Hazırlanan metal toz

karışımlarının ağırlıkları hassas terazi yardımıyla ölçülmüştür. Homojen alaşım ingot üretimi için tek bir pelet yerine 5 pelet hazırlanmıştır. Peletlerin hazırlanmasında kullanılan metal toz ağırlıkları Tablo 4.1’de sırasıyla verilmektedir.

Tablo 4.1 Hazırlanan toz karışımlarının ağırlıkları

| Seri No | Kompozisyon (%Ağ) | Alaşım Elementi | Pelet 1 (g) | Pelet 2 (g) | Pelet 3 (g) | Pelet 4 (g) | Pelet 5 (g) |
|---------|-------------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1       | Ti-15Nb           | Ti              | 4,2558      | 4,2503      | 4,2504      | 4,2495      | 4,2587      |
|         |                   | Nb              | 0,7525      | 0,7502      | 0,7511      | 0,7498      | 0,7529      |
| 2       | Ti-42Nb           | Ti              | 2,9025      | 2,9082      | 2,9087      | 2,9089      | 2,9036      |
|         |                   | Nb              | 2,1039      | 2,1013      | 2,1024      | 2,1001      | 2,1035      |
| 3       | Ti-15Nb-15Mo      | Ti              | 3,5058      | 3,5005      | 3,5033      | 3,5031      | 3,5017      |
|         |                   | Nb              | 0,7533      | 0,7531      | 0,7527      | 0,7509      | 0,7524      |
|         |                   | Mo              | 0,7524      | 0,7512      | 0,7525      | 0,7507      | 0,7520      |

Plastik kutular içine konulan metal tozları, toz karıştırma cihazında 300 devir/dakika da 1 saat süreyle karıştırılmıştır. (Şekil 4.1 a) Ergitme cihazında direk olarak toz numune ergitilemediği için toz karışımı pelet haline getirilmiştir. Hazırlanan peletler ergitildikten sonra bir araya getirilerek çubuk ingotlar üretilmiştir.

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



(a)

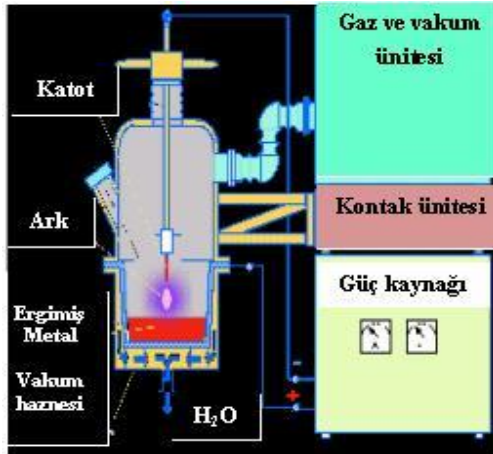
(b)

(c)

Şekil 4.1 (a) Peletleme işlemi öncesi tozların karıştırıldığı karıştırıcı, (b) peletleme işleminde kullanılan hidrolik pres ve (c) paslanmaz çelikten yapılmış pres kalıp parçaları (Kişisel arşiv, 2018)

#### 4.1.2 Peletlerin Ergitilmesi

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



(a)



(b)

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

Hazırlanan peletler ergitilmek üzere cihazın potalarına yerleştirilmiş ve sistem vakuma alınmıştır. Vakuma alma işlemi dönel pompa ile fırın iç basıncı  $1 \times 10^{-2}$  mbar değerine düşene kadar gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, dönel pompa devre dışı bırakılmış ve fırın içerisine hazne basıncı 600 mbar olana kadar Ar gazı verilmiştir. Haznenin koruyucu Ar gazı ile temizlenme işlemi üç kez tekrarlandıktan sonra daha yüksek vakum gücüne sahip difüzyon pompası ile fırın iç basıncı  $6 \times 10^{-5}$  mbar değerine düşene kadar vakumlama işlemine devam edilmiştir. Sonrasında, difüzyon pompası devre dışı bırakılmış ve fırın içerisine hazne basıncı 800 mbar olana kadar Ar gazı gönderilmiştir. Ergitme işlemi tükenmeyen Tungsten (W) elektrotla yapılmıştır. Peletlerin ergitme işleminden önce fırın iç haznesinde kalan Oksijen ( $O_2$ ) moleküllerini toplamak amacıyla saf Ti parçası 100 A akımı ile ergitilmiştir.

Peletler öncelikle dairesel potalar içinde ön ısıtma olarak 60 A'e ısıtılmış daha sonra 100 A'de 1 dakika süreyle ergitilmiştir. Üretilen düğme şeklindeki ingotlar homojenliğin sağlanması amacıyla fırına bağlı bir çevirici kol yardımıyla çevrilerek 5'er kez ergitilmiştir. Tüm işlemler her kompozisyon için aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Çubuk haline getirilirken aralarında boşluk kalmayacak şekilde VAM cihazının ortasında bulunan uzun potaya dizilen ingotlar 140 A'de, homojen bir alaşımın sağlanması açısından 1'er dk süreyle 10 defa daha ergitilerek çubuk haline getirilmiştir. Çubuk haline getirilen döküm parçası etil alkol ile ultrasonik olarak temizlenmiştir.

#### **4.2 Numune Hazırlama İşlemleri**

Ergitme işleminden sonra temizlenen parçalar önce 12 mm çapında ve 1 mm kalınlığında 5 cm uzunluğunda kuvars kapsül içinde vakum altına alınmıştır. Kuvars kapsüle alma işlemi numuneleri oksitlenmeden korumak için oldukça etkili bir yöntemdir. Ayrıca parçaların yanına oksijen tutucu element olarak Nb ve saf Ti parçaları eklenmiştir. Parçalar kuvars kapsüle koyulup, kapsülün içi argon gazı ile yaklaşık 2-3 dakika yıkanarak ve bu işlem 5 kez tekrarlanarak kuvars kapsülü kapatılmıştır.

Döküm sırasında hızlı soğuyan numunelerdeki iç gerilmelerin giderilmesi ve homojen bir yapının sağlanması için üretilen numunelere homojenleştirme tavlaması uygulanmıştır. Homojenleştirme tavlaması; katılaşma sırasında tanelerin içerisinde oluşan kimyasal bileşim farklarını (mikro segregasyon) difüzyon yoluyla gidermek için yapılır. Tavlama işlemi, Şekil 4.3'teki Protherm marka tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Ar gazı atmosferinde kapsüle alınan numune sıvı faz oluşturmazacak şekilde 1000°C'de 24 saat süreyle fırın içerisinde tutulmuştur. Kapsül içerisinde bulunan numunelerin soğutma işlemi fırında yapılmıştır.



Şekil 4.3 Isıl İşlem Fırını (Kişisel arşiv, 2018)

Homojenleştirme tavlaması sonrası uzun çubuk şeklindeki döküm parçası kesilerek metalografik inceleme, mekanik ölçümler ve yüzey işlemleri amacıyla numuneler hazırlanmıştır. Bunun için Struers marka kesim cihazında elmas kesici disk kullanılarak 3-5 mm arasında değişen kalınlıklarda plakalar kesilmiştir. Kesme işlemi sırasında ortaya çıkan ısı kaynaklı mikroyapı değişimlerini önlemek amacıyla soğutucu sıvı kullanılmıştır. Şekil 4.4'te temsili olarak sırasıyla Ti-15Nb-15Mo döküm parçası, kuvars kapsüle alınmış hali ve döküm parçasından kesilen bir plaka örneği gösterilmiştir.



(a)

(b)

(c)

Şekil 4.4 (a) Çubuk şeklindeki temsili Ti-15Nb-15Mo döküm parçası (b) Kuvars kapsülde vakuma alınan numuneler (c) Döküm parçasından kesilen plaka şeklindeki parça (Kişisel arşiv, 2018)

Numune yüzeyleri kesim izlerinin giderilmesi amacıyla sırasıyla 80-240-400-800-1200-2000 gritlik SiC zımparalar ile zımparalandıktan sonra 1  $\mu\text{m}$ ' lik elmas pasta ve 0,05  $\mu\text{m}$ 'lik koloidal silika kullanılarak parlatılmıştır. Parlatma sonrası numuneler dağlanarak optik mikroskopta incelemek üzere hazır hale getirilmiştir. Yüzey işlemleri öncesi numunelerin bir kısmı iletken bakır tel ile lehimlendikten sonra polyester ile kalıplanmıştır.

### 4.3 Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Çalışmaları

Çalışma kapsamında Cp-Ti, ikili ve üçlü Ti alaşımlarının karakteristik ve mikroyapı özelliklerine bağlı olarak oluşacak oksit tabakalarını gözlemlemek için, mikro ark oksitleme yöntemi ile kaplama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bölümümüzde bulunan Keronite marka cihaz ile mikro ark oksitleme çalışmaları sabit akım (0,6 A  $\text{cm}^2$ ), farklı süre parametleriyle (1, 3, 5, 10 dk) uygulanmıştır. Kaplamalar numune başına 200 ml sıvı çözelti kullanılarak yapılmıştır. Uygulama sonrası numunelerin yüzeyleri saf su ile yıkanarak kurutulmuştur. MAO işlemi sabit akım, farklı süre parametreleri uygulanarak optimize edilmeye çalışılmıştır. Tablo 4.2' de uygulanan malzemeler, akım yoğunlukları ve akım uygulama süreleri verilmiştir.

Tablo 4.2 MAO işlemi uygulanan malzemeler, akım yoğunlukları, akım uygulama süreleri

| No | Malzeme     | Süre (dk) | Akım Yoğunluğu (A/cm <sup>2</sup> ) | Maksimum Voltaj (V) |
|----|-------------|-----------|-------------------------------------|---------------------|
| 1  | Ti6Al4V ELI | 1 dk      | 0,6 A                               | 226 V               |
| 2  | Ti6Al4V ELI | 3 dk      | 0,6 A                               | 235 V               |
| 3  | Ti6Al4V ELI | 5 dk      | 0,6 A                               | 268 V               |
| 4  | Ti6Al4V ELI | 10 dk     | 0,6 A                               | 284 V               |
| 5  | Ti15Nb15Mo  | 1 dk      | 0,6 A                               | 197 V               |
| 6  | Ti15Nb15Mo  | 3 dk      | 0,6 A                               | 223 V               |
| 7  | Ti15Nb15Mo  | 5 dk      | 0,6 A                               | 233 V               |
| 8  | Ti15Nb15Mo  | 10 dk     | 0,6 A                               | 278 V               |
| 9  | Cp-Ti       | 1 dk      | 0,6 A                               | 218 V               |
| 10 | Cp-Ti       | 3 dk      | 0,6 A                               | 254 V               |
| 11 | Cp-Ti       | 5 dk      | 0,6 A                               | 257 V               |
| 12 | Cp-Ti       | 10 dk     | 0,6 A                               | 265 V               |
| 13 | Ti 15Nb     | 1 dk      | 0,6 A                               | 222 V               |
| 14 | Ti 15Nb     | 3 dk      | 0,6 A                               | 244 V               |
| 15 | Ti 15Nb     | 5 dk      | 0,6 A                               | 244 V               |
| 16 | Ti 15Nb     | 10 dk     | 0,6 A                               | 254 V               |
| 17 | Ti 42Nb     | 1 dk      | 0,6 A                               | 240 V               |
| 18 | Ti 42Nb     | 3 dk      | 0,6 A                               | 271 V               |
| 19 | Ti 42Nb     | 5 dk      | 0,6 A                               | 274 V               |
| 20 | Ti 42Nb     | 10 dk     | 0,6 A                               | 322 V               |

MAO prosesinde kullanılacak elektrolit için kalsiyum asetat (CaA), kalsiyum glisero fosfat (CaGP) ve magnezyum asetat (MgA) kimyasallarının karışımı Tablo 4.3'te verilen derişimlerde hazırlanmıştır.

Tablo 4.3 MAO prosesinde kullanılan kimyasallar

| MAO Elektrolit Kimyasalları   | Konsantrasyon [g/L] |
|-------------------------------|---------------------|
| Kalsiyum gliserofosfat (CaGP) | 1,429               |
| Kalsiyum asetat (CaA)         | 8,920               |
| Magnezyum asetat (MgA)        | 6,048               |

#### 4.4 Karakterizasyon Çalışmaları

##### 4.4.1 X-Işınları Difraksiyon (XRD) Analizi

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında Rigaku D/MAX-2200/RC model X-ışınları difraktometresi (XRD) cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.5). X-ışını difraksiyon çalışmaları Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5406$  Å) ışıması, 4°/dk. tarama hızı ve 1,44 kW güç kullanılarak yapılmıştır. Üretilen alaşımların homojenizasyon sonrası faz analizi bulk modunda gerçekleştirilmiştir. Mikro ark oksidasyonu ile numune yüzeylerinde oluşan oksit tabakalarının faz analizleri ve SBF çalışmaları sonucunda elde edilen yapıların belirlenmesi sırasında ince film modundan yararlanılmıştır. Elde edilen difraksiyon desenlerinin değerlendirmeleri sırasında cihaza bağlı bilgisayarda bulunan veritabanından yararlanılmıştır.



Şekil 4.5 XRD Cihazı (Kişisel arşiv, 2018)

##### 4.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) İncelemesi

Numunelerin optik mikroskopta görüntülenemeyen yapıları yüksek çözünürlük ve yüksek büyütmelerdeki JEOL JSM-6060 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca SE (ikincil elektron) ve BE (geri saçılmış elektron) dedektörleri kullanılarak MAO ile numune yüzeylerinde oluşan yüzey kaplamasının kesit görüntüleri, yapısal özellikleri, mineralizasyon sonucu oluşan

yapıların morfolojisi incelenmiştir. Elementel analizler SEM cihazına bağlı IXRF System-500 model Enerji Dağılım Spektrometre (EDS) cihazı ile yapılmıştır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 Mikroyapı incelemelerinde kullanılan SEM/EDS cihazı (Kişisel arşiv, 2018)

## 4.5 Mekanik Ölçümler

### 4.5.1 Mikro Vickers Sertlik Cihazı

Üretilen numunelerin sertlik ölçümleri için Shimadzu HMV-1 mikro sertlik test cihazı (Şekil 4.7 a) kullanılmıştır. Mikro sertlik ölçümleri Vickers tipi elmas uç kullanılarak yapılmıştır. Cihazda 0,025 N ile 20 N arasında değişen yükler uygulanmaktadır. Numunelerin sertlik ölçümleri için 19,6 N (200 gram) yük 10 sn süre ile uygulanmıştır. Numunelerin her birinden farklı bölgelerden 5 adet ölçüm alınmış ve ölçüm sonuçlarının ortalamaları hesaplanmıştır.

### 4.5.2 Dinamik Ultra Mikro Sertlik (DUH) Cihazı

Üretilen alaşımların elastisite modülleri, Shimadzu-W201S model Dinamik Ultra-mikro Sertlik cihazı (Şekil 4.7 b) kullanılarak 800mN kuvvet altında yükleme-boşaltma (load-unload) testleri ile gerçekleştirilmiştir. Kuvvetin uygulanma süresi 10 saniyedir.



(a)



(b)

Şekil 4.7 (a) Mikro Vickers ve (b) Dinamik Ultra Mikro Sertlik cihazları (Kişisel arşiv, 2018)

#### 4.6 SBF Çalışmaları

Literatürde çalışılmış olan çözelti derişiminden faydalanarak pH değeri 7 olan SBF çözeltisi hazırlanmıştır. Tablo 4.4'te 1000 ml SBF çözeltisi hazırlamak için kullanılan kimyasallar ve miktarları verilmiştir (Kokubo ve Takadama, 2006). MAO işleminde optimizasyonu yapılan tüm numuneler 7, 14, 28 gün Nüve BM 402 marka su banyosunda (Şekil 4.8), 37 °C sıcaklıkta SBF çözeltisi içerisinde bekletilmiştir. Yüzeyde oluşan mineral yapıları XRD ve SEM cihazları ile karakterize edilmiştir.

Tablo 4. 4 1000 ml SBF çözeltisi hazırlamak için kullanılan kimyasallar ve miktarları

| Kimyasal                                          | Miktar  |
|---------------------------------------------------|---------|
| NaCl                                              | 8.035 g |
| NaHCO <sub>3</sub>                                | 0.355 g |
| KCl                                               | 0.225 g |
| K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 3H <sub>2</sub> O | 0.231 g |
| MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O               | 0.311 g |
| 1.0M-HCl                                          | 39 ml   |
| CaCl <sub>2</sub>                                 | 0.292 g |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                   | 0.072 g |
| Tris                                              | 6.118 g |
| 1.0M-HCl                                          | 0-5 ml  |



Şekil 4.8 SBF deneylerinin yapıldığı su banyosu (Kişisel arşiv, 2018)

## BÖLÜM BEŞ

### DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### 5.1 Alaşımların Karakterizasyonu

Vakum ark ergitme cihazı ile üretilen 3 farklı Ti alaşımının ve ASTM F136 ELI Ti6Al4V alaşımının faz analizleri, mikroyapı görüntüleri, ölçülen sertlik ve elastisite modülü değerlerine bu bölümde yer verilmektedir.

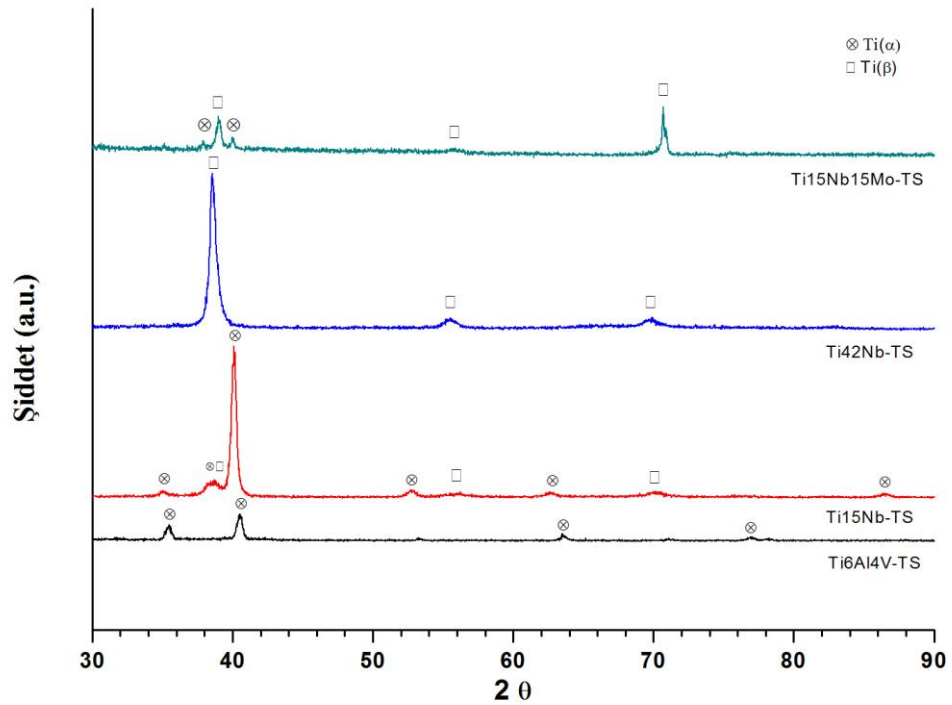
##### 5.1.1 Alaşımların XRD Analiz Sonuçları

Ticari olarak kullanılan Ti6Al4V alaşımı bilindiği gibi hekzagonal sıkı paket kristal yapısına sahip  $\alpha$  ve hacim merkezli kübik kristal yapısına sahip  $\beta$  fazlarını içermektedir. Bu çalışmada üretilen Ti esaslı alaşımların  $\beta$  fazı içermesi amaçlanmıştır. Üretilen alaşımlarda oluşacak fazların kristal yapısı eklenen element miktarlarına, çeşidine, hızlı soğuma gibi denge dışı durumlara bağlı olarak farklılık gösterebilmekte ve alaşım çeşitli yarı kararlı ürünler içerebilmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar sonucunda Ti-Nb alaşımlarında alaşıma ilave edilen Nb miktarına ve soğuma şartlarına bağlı olarak hekzagonal sıkı paket  $\alpha'$  martenzit, ortorombik  $\alpha''$  martenzit, yarı kararlı  $\beta$  ve  $\omega_{at}$  fazları görülebilmektedir (Bönisch ve diğer., 2013; Zhuravleva, 2014).

Şekil 5.1'de ASTM F136 ELI Ti6Al4V alaşımı ve laboratuvar koşullarında üretilen Ti-15Nb, Ti-42Nb ve Ti-15Nb-15Mo alaşımlarının tavlama sonrası XRD kırınım desenleri verilmektedir. Ti6Al4V alaşımında baskın olarak  $\alpha$  fazı analiz edilmiş Ti-15Nb alaşımında ise  $\beta$  fazı da belirlenmiştir. Alaşımlara tavlama yapılsa da hızlı soğumanın etkisinden dolayı  $\alpha$  piklerinin yerlerinde sapma gözlenmektedir. Literatür bilgileri de esas alınarak  $\alpha$  piklerinde gözlenen sapmaların,  $\alpha$  fazının kristal yapısının farklılaşarak  $\alpha'$  martenzitik yapıya ait olduğu söylenebilir (Calin ve diğer., 2014). Ti-Nb ikili faz diyagramı dikkate alındığında, Ti-42Nb alaşımında sadece  $\beta$  fazı bulunduğu söylenebilir. Martenzitik  $\alpha'$  yapısının Nb miktarının artması ile kaybolduğu gözlenmiştir. Literatürde titanyuma ağırlıkça % 3-5 Mo ilave edildiğinde

alaşımda  $\alpha'$  faz yapısının bulunduğu, Mo miktarı % 6 olduğunda ilave olarak  $\alpha''$  fazının da gözlemlendiği ancak % 7,5 Mo ilavesinde sadece  $\alpha''$  fazının belirlendiği sonucuna varılmıştır. Mo miktarı % 9 olduğunda  $\alpha''$  fazı ve  $\beta$  fazı birlikte analiz edilmiş ve % 10 ve üzeri ilavelerde  $\alpha'$  ve  $\alpha''$  fazının oluşumunu önemli ölçüde azaldığı ve  $\beta$  fazının oluşumunun baskın olduğu analiz edilmiştir (Hsu, Wu, Hsu, Kao ve Ho., 2013). Ti-15Mo alaşımına Nb ilavesi sonucunda alaşımda sadece  $\beta$  fazının belirlendiği ve alaşımın elastisite modülünün düşürüldüğü sonucuna varılmıştır (Martins ve diğer., 2014).

Bu çalışmada ise baskın olarak  $\beta$  fazı analiz edilmiştir. Kafes sistemine Mo elementinin girmesi ile tüm  $\beta$  piklerinin aynı derece sağa kaydığı söylenebilir. Düşük yoğunlukta da olsa martenzitik  $\alpha$  ( $\alpha'$ ) yapısına rastlanmıştır.

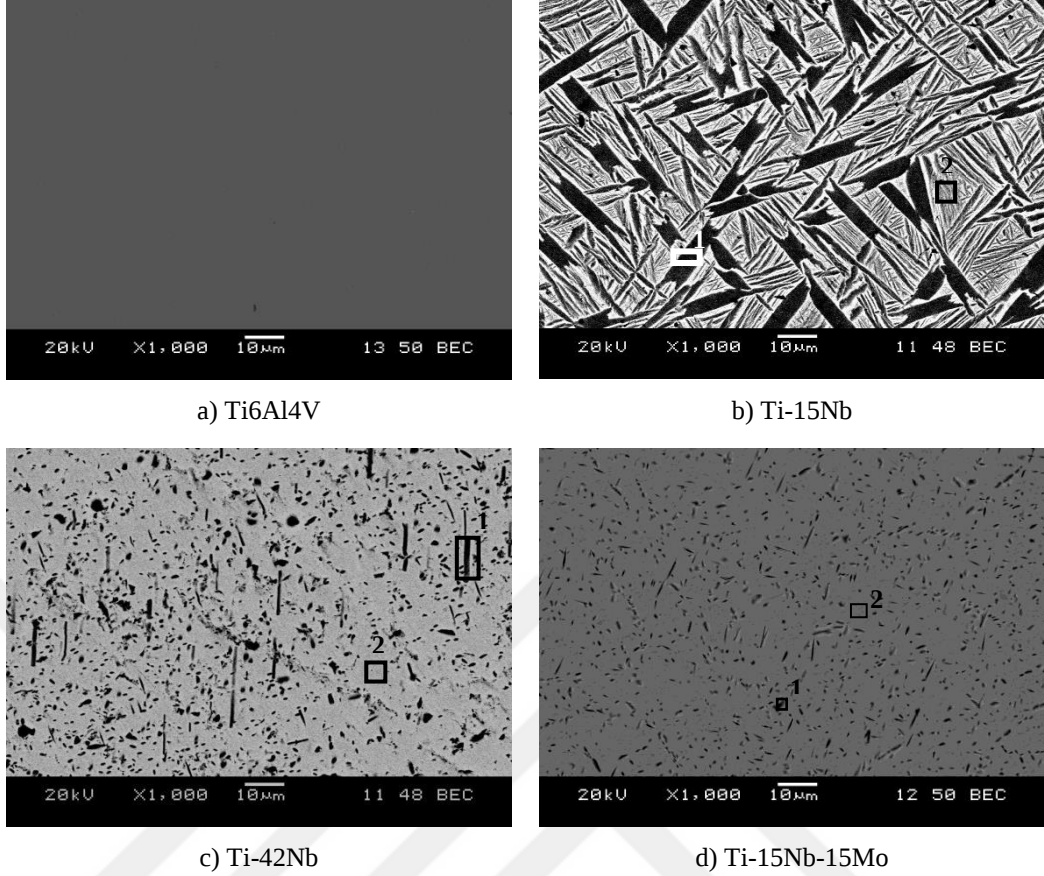


Şekil 5.1 Ti6Al4V ve üretilen Ti alaşımlarının tavlama sonrası XRD kırınım desenleri

### 5.1.2 SEM Görüntüleri ve EDS Analiz Sonuçları

Şekil 5.2’de Ti6Al4V alaşımı ve laboratuvar ortamında üretilen üç farklı Ti alaşımının tavlama sonrası SEM geri saçılmış elektron (BE) modunda alınan mikroyapı görüntüleri verilmektedir. SEM/BE görüntülerinde kontrast farkı o faz bölgelerinin farklı elementler içerdiğini gösterir. Açık renkli bölgelerde atom ağırlığı yüksek elementlerin yoğun olduğu, koyu renkli bölgelerin ise atom ağırlığı küçük elementler bakımından zengin olduğu bilinmektedir. Burada Ti, Nb elementine göre daha düşük atom ağırlığına sahip olduğundan koyu bölgelerin Ti bakımından zengin olduğu söylenebilir. Faz diyagramından da bilindiği gibi, Ti bakımından zengin olan koyu renkli bölgeler  $\alpha$  fazının, açık renkli bölgeler ise  $\beta$  fazının bulunduğunu gösterir. Mikroyapı görüntülerinde gözlenen farklı faz yapılarının ağırlıkça % element miktarları EDS analizi ile belirlenmiştir.

Şekil 5.2 a’da  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarına sahip Ti6Al4V mikroyapısı görülmektedir. Bu mikroyapıya göre eşekslenli  $\alpha$  (koyu renkli bölgeler) ve az miktarda taneler arası  $\beta$  fazlarının (açık renkli bölgeler) bulunduğu söylenebilir. Şekil 5.2 b’de Ti-15Nb alaşımının tavlama işlemi sonrası içyapısı görülmektedir. Tavlama sonrası içyapıda farklı kontrasta sahip kalın plaka şekilli yapılar ve bu yapıların arasında karmaşık dizilimli iğnemsî yapılar bulunmaktadır. Bu iğnemsî yapıların XRD ile analiz edilen martenzitik  $\alpha'$  fazı olduğu söylenebilir. EDS analiz sonuçlarına göre temsili koyu plaka şeklindeki yapılar (1 bölgesi) ağırlıkça % 95,26 Ti, % 4,74 Nb; iğnemsî yapılar (2 bölgesi) ise ağırlıkça % 79,62 Ti, % 20,38 Nb içermektedir. Alaşımda esas olarak bulunan açık bölgelerden alınan analizler, yapıda beklenildiği gibi ağırlıkça %15’e yakın Nb olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.2 Ti6Al4V ve üretilen Ti alaşımlarının tavlama sonrası SEM/BE görüntüleri

Şekil 5.2.c ve d’de sırasıyla Ti-42Nb ve Ti-15Nb-15Mo alaşımının tavlama sonrası BE görüntüleri verilmektedir. Her iki alaşımda da yuvarlak ve çubuk şeklinde siyah yapılar rastlanmıştır. Ti-42Nb numunesinin analiz sonuçlarına bakıldığında temsili 1 numaralı koyu bölgenin ağırlık % 53,98 Ti, ağırlık % 46,02 Nb; 2 numaralı açık bölgenin ise ağırlık % 50 Ti, ağırlık % 50 Nb elementlerini içerdiği sonucuna varılmıştır. Ti-15Nb-15Mo numunesinin analiz sonuçlarında 1 numaralı koyu bölgenin ağırlık % 64 Ti, ağırlık % 20,17 Nb, ağırlık % 15,83 Mo, 2 numaralı beyaz bölgenin ağırlık % 62,5 Ti, ağırlık % 22,15 Nb, ağırlık % 15,35 Mo içerdiği görülmektedir. Koyu bölgeler küçük olduğu için analiz sonuçları yakın çıkmaktadır. Ayrıca koyu bölgeler Ti-42Nb alaşımına göre daha azdır.

### 5.1.2 Mekanik Ölçüm Sonuçları

Üretilen alaşımların mikro vickers sertlik değerleri, dinamik ultra mikro (DUH) cihazı ile alınan değerler ve literatürde yakın kompozisyonda üretilen alaşımlardan dinamik ultra mikro (DUH) cihazı ile alınan elastisite modülü ölçüm değerleri Tablo 5.1’de verilmektedir. Elastisite modülü değerlerine bakıldığında literatürdeki değerlere göre nispeten yüksektir. Özellikle literatür bilgilerinden Ti6Al4V değeri (120 GPa) esas alındığında bu fark görülebilir. Üretilen alaşımların elastisite modülü değerleri Ti ve Ti6Al4V alaşımına göre düşüktür.

Tablo 5.1 Saf Ti ve Ti alaşımlarının ölçülen sertlik ve elastisite modülü değerleri

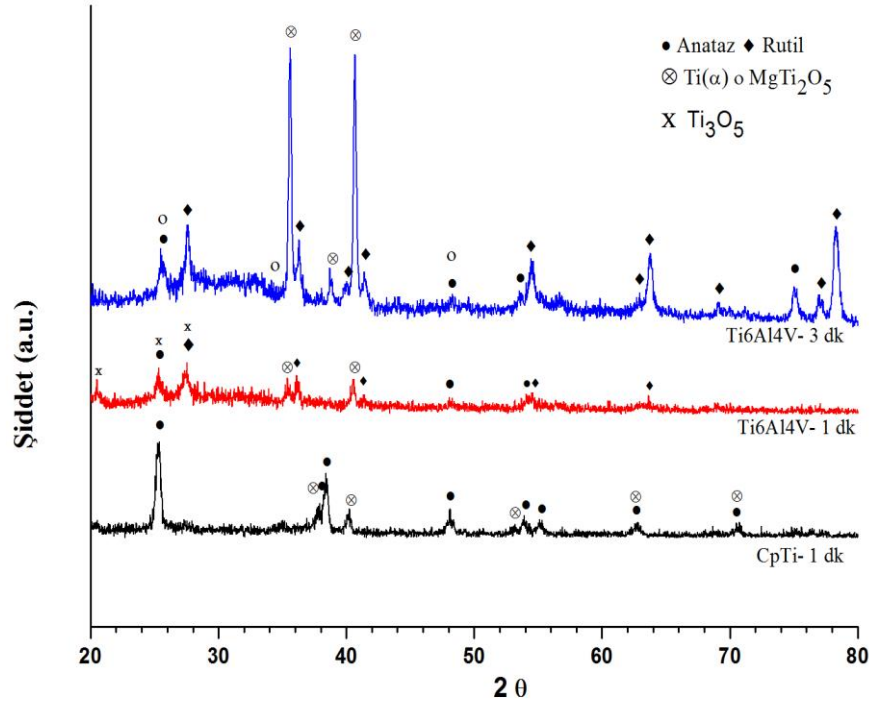
| Malzeme      | Sertlik (HV) | Dinamik Ultra Mikro Sertlik (DUH) Cihazı ile alınan Elastisite Modülü (GPa) Ölçümleri | Literatürden alınan Standartlar ve Dinamik Ultra Mikro Sertlik (DUH) (GPa) Ölçümleri |
|--------------|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Ti6Al4V      | 293          | 122                                                                                   | 114-120 (ASTM F136) (Sidambe, 2014).                                                 |
| Ti-15Nb      | 339          | 97                                                                                    | 47 (Bönish ve diğer., 2014).                                                         |
| Ti-42Nb      | 283          | 74                                                                                    | 56 (Guo ve diğer., 2015).                                                            |
| Ti-15Nb-15Mo | 334          | 113                                                                                   | ~80 (Neacsu ve diğer., 2014).                                                        |

### 5.2 Mikro Ark Oksidasyon (MAO) İşlemi Sonrası Yüzey Karakterizasyonu

Bu bölümde saf Ti ve Ti alaşım yüzeylerine sabit 0,6 A akım yoğunluğu ve farklı sürelerde (1, 3, 5, 10 dk) uygulanan MAO işlemi sonrasında elde edilen kaplamaların faz analizleri, yüzey görüntüleri ve elementel analizleri; kesit görüntüleri, kesit analizleri ve kalınlık ölçümleri verilmektedir.

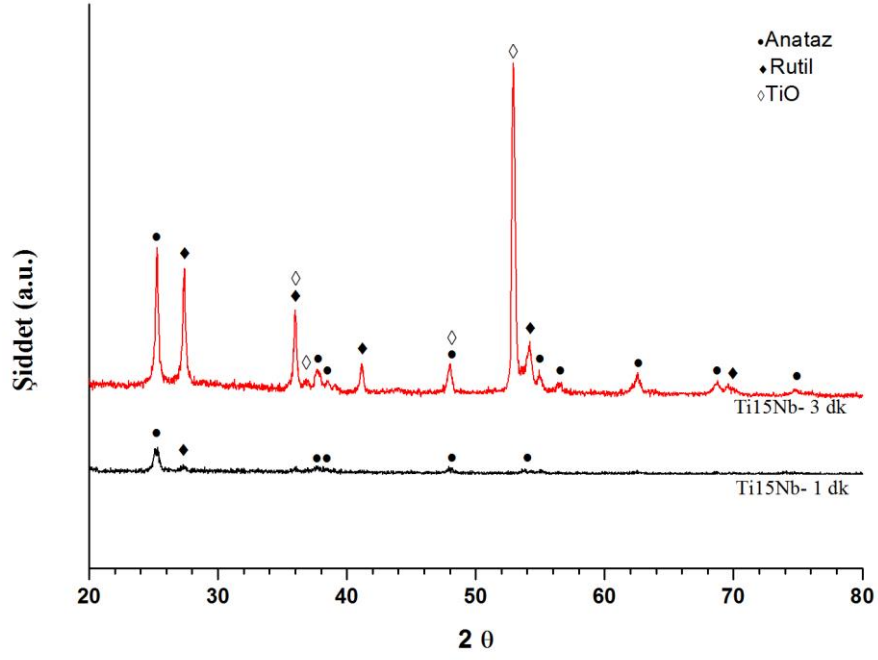
#### 5.2.1 XRD Analiz Sonuçları

Şekil 5.3-5.6’da tüm numunelere 1 ve 3 dk süre ile uygulanan MAO işlemi sonrası yüzeyde oluşan kaplamaların faz analizleri sırasıyla her alaşım için verilmiştir.

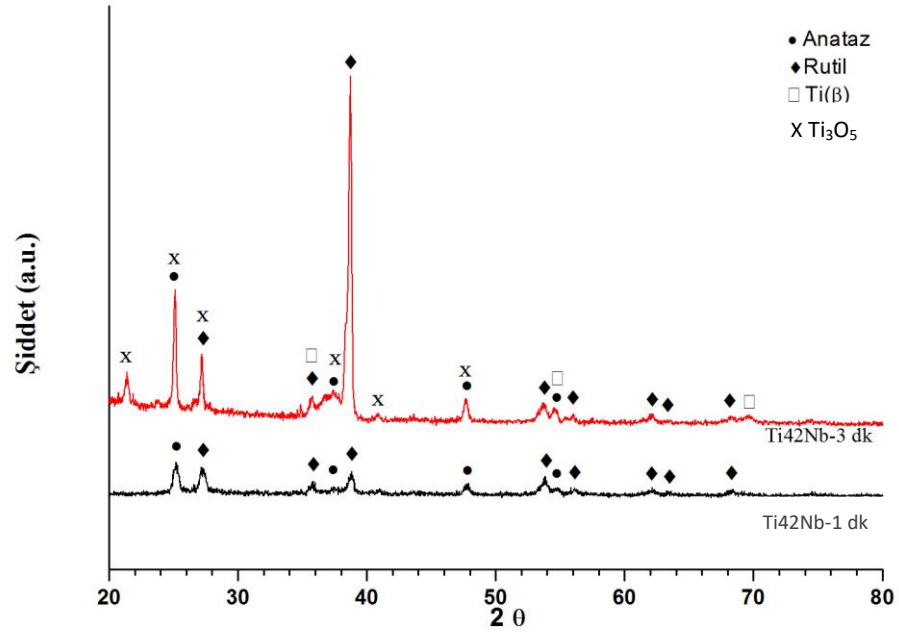


Şekil 5.3 Cp-Ti ve Ti6Al4V alaşımı MAO işlemi sonrası kaplamaların faz analizleri

XRD faz analiz sonuçlarına göre saf Ti yüzeyinde anataz ( $\text{TiO}_2$ ) ve  $\alpha$ -Ti analiz edilmiştir. Ti6Al4V alaşım yüzeyinde ise hem anataz hem de rutil yapılarına rastlanmıştır. Altlık malzemesi olarak  $\alpha$ -Ti fazı da analiz edilmiştir. 3 dk MAO işlemi uygulanmış Ti6Al4V alaşım yüzeyinde  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  fazına da rastlanmaktadır. Ayrıca kırınım deseninde  $2\theta$  25-35° aralığındaki gözlenen yükseltiden amorf bir yapının olduğu da söylenebilir. Bu  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  Ca-fosfat yapının oluştuğunun bir göstergesidir.



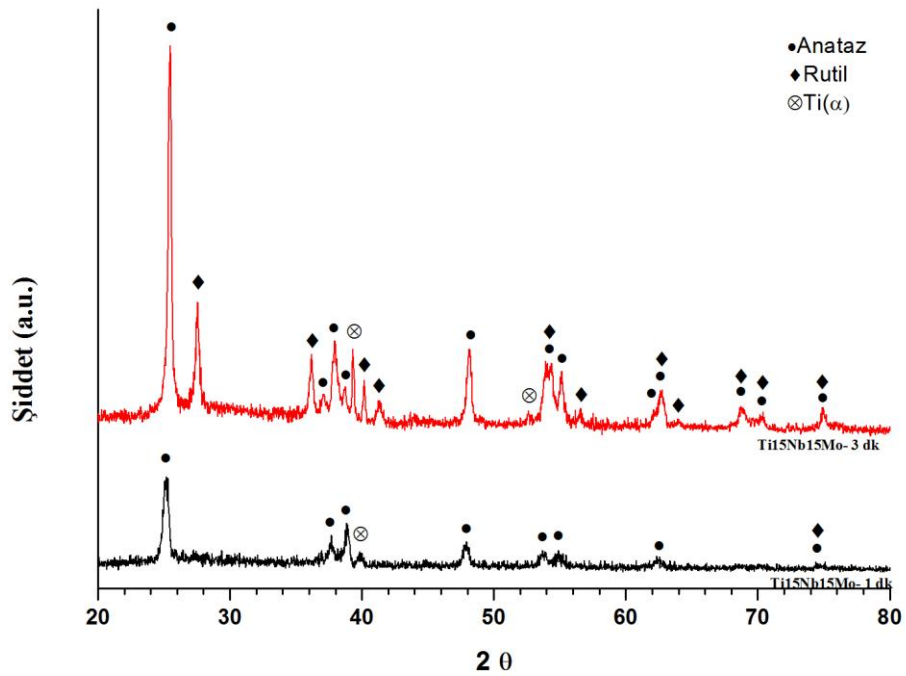
Şekil 5.4 Ti-15Nb alaşımı MAO işlemi sonrası kaplamaların faz analizleri



Şekil 5.5 Ti-42Nb alaşımı MAO işlemi sonrası kaplamaların faz analizleri

Ti-15Nb alaşımına ait kırınım desenleri incelendiğinde 1 dk işlem sonrası sadece anataz ve rutil fazlarına rastlanırken 3 dk işlem sonrası bu fazların yanı sıra TiO fazına da belirlenmiştir.

Ti-42Nb alaşımına ait kırınım desenlerine bakıldığında yüzeyde benzer şekilde rutil ve anataz fazlarının olduğu söylenebilir. Altlıktan  $\beta$ -Ti fazı da analiz edilmiştir. 3 dk işlem sonrasında Ti6Al4V alaşım yüzeyinde olduğu gibi amorf Ca-fosfat yapısının olduğunu söylemek mümkündür.



şekil 5.6 Ti-15Nb-15Mo alaşımı MAO işlemi sonrası kaplamaların faz analizleri

Ti-15Nb-15Mo alaşım yüzeyinde 1 dk işlem sonrası anataz oluşumu baskın iken 3 dk işlem sonrasında ele edilen yüzeyde rutil ve anataz fazlarının birlikte bulunduğu XRD kırınım desenlerinden görölmektedir.

### 5.2.2 SEM Yüzey Görüntüleri ve EDS Sonuçları

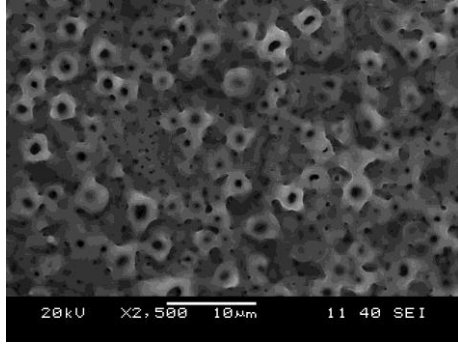
Farklı parametrelerde uygulanan MAO işlemi sonrasında tüm numune yüzeylerinde elde edilen kaplamaların yüzey görüntüleri Şekil 5.7’de verilmiştir. Tüm numune yüzeylerinde 1 dk işlem sonrasında gözenekli bir oksit tabakası oluşmaktadır. 1000X büyütmede alınan SEM görüntülerinde, Image J programı yardımı ile 25 gözenekten ölçülen ortalama gözenek boyut değerleri karşılaştırmalı olarak Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2 Image J programı ile 1 dk MAO işlemi sonucu oluşan kaplamaların gözenek boyutu ortalama değerleri

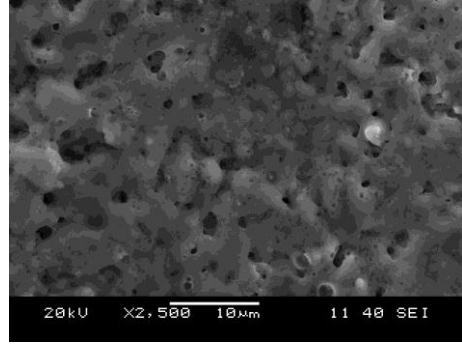
| Numune       | Gözenek Boyutu ( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------|----------------------------------|
| Cp-Ti        | 95 $\pm$ 21                      |
| Ti6Al4V      | 124 $\pm$ 31                     |
| Ti-15Nb      | 133 $\pm$ 36                     |
| Ti-42Nb      | 192 $\pm$ 38                     |
| Ti-15Nb-15Mo | 109 $\pm$ 29                     |

Tablodan da görüldüğü gibi, 1 dk MAO işlemi sonrası Ti-42Nb alaşım yüzeyinde oluşan oksit tabakasının gözenek boyutu diğer numune yüzeylerinde oluşan oksitlere göre daha büyüktür. Ti15Nb15Mo alaşım yüzeyinde oluşan oksidin gözenek dağılımı ve boyutu diğer numune yüzeylerinde oluşan oksit yapılarına göre daha homojendir.

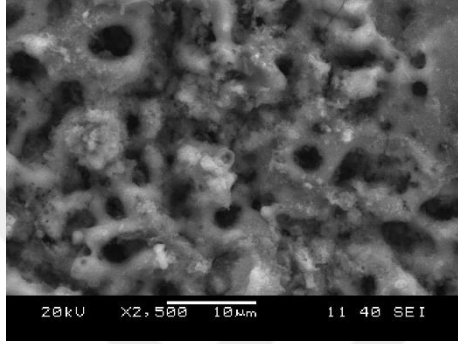
İşlem süresinin artması ile metal yüzeylerinde oluşan oksit morfolojisi değişim göstermektedir. Saf Ti yüzeyinde oluşan oksit tabakası 3 dk işlem sonrası gözeneklilik özelliğini yitirmiştir. Ti6Al4V alaşım yüzeyinde oluşan oksit tabakası tüm işlem süreleri boyunca gözenekli bir yapıya sahip olsa da gözenek boyutu işlem süresi ile artış göstermekte ve gözenek sayısı azalmaktadır. 10 dk MAO işlemi sonrasında yüzeyde farklı bir oksit oluşumu gözlenmektedir. Ti15Nb alaşım yüzeyinde oluşan oksit tabakasının gözenek boyutu küçülmekte ve oksit yüzeyi 1 dk işlem sonrasına göre daha pürüzsüz olmaktadır. Daha uzun sürelerde MAO işlemi uygulanması halinde yüzeyde kalın, gözeneksiz bir oksit tabakasının oluştuğu ancak işlem süresindeki artış ile çatlayarak yüzeyden döküldüğü söylenebilir.



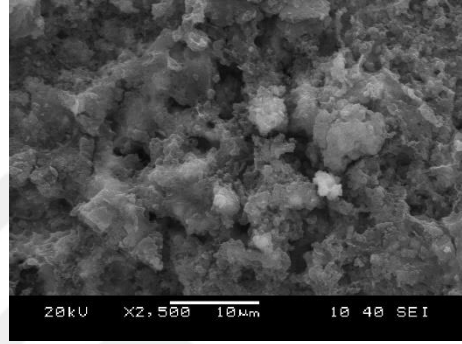
Ti-1dk



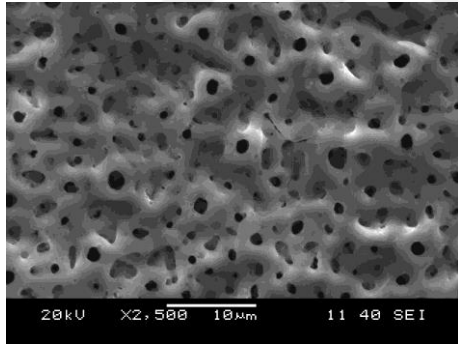
Ti-3dk



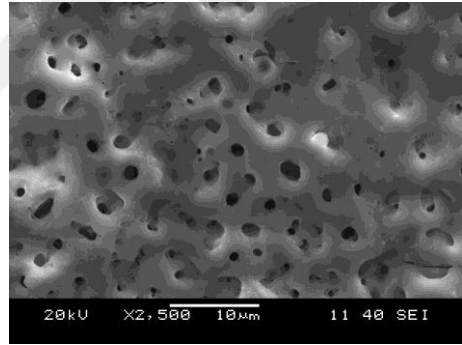
Ti-5dk



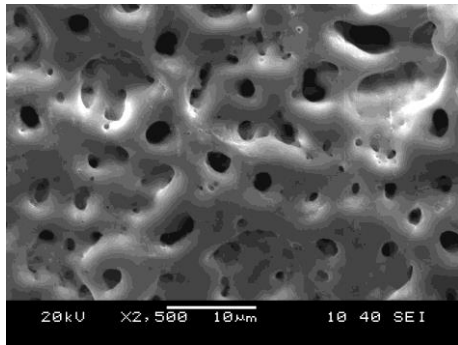
Ti-10dk



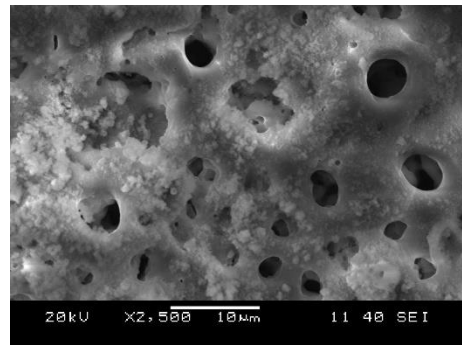
Ti6Al4V-1dk



Ti6Al4V-3dk

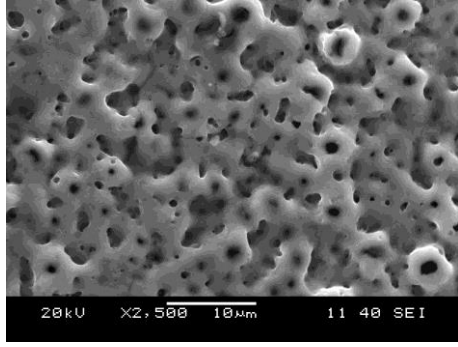


Ti6Al4V-5dk

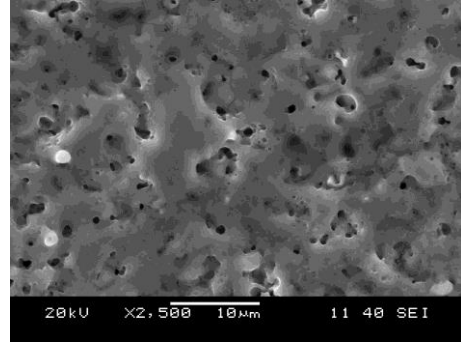


Ti6Al4V-10dk

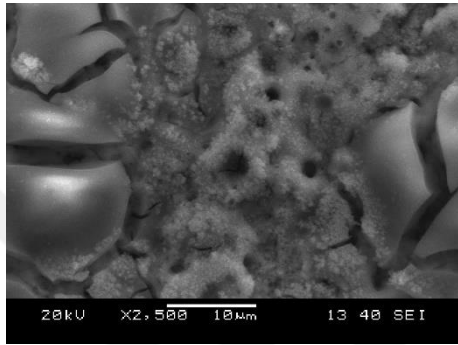
Şekil 5.7 Mikro ark oksidasyonu sonrası saf Ti ve alaşımlarının yüzey morfolojisi



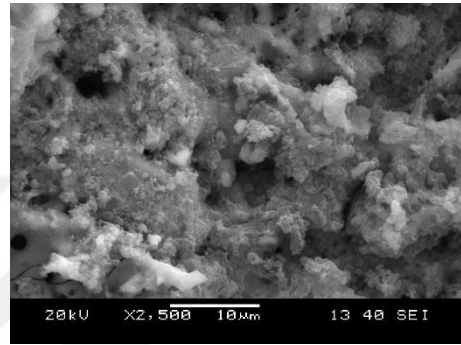
Ti15Nb-1dk



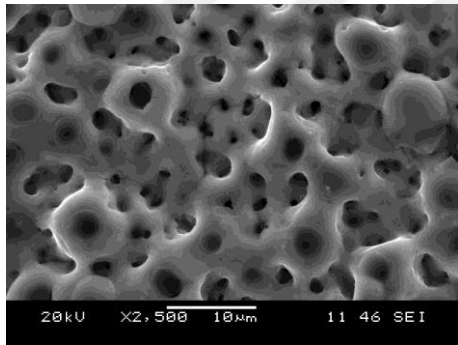
Ti15Nb-3dk



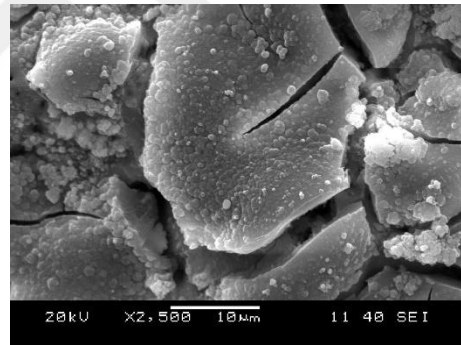
Ti15Nb-5dk



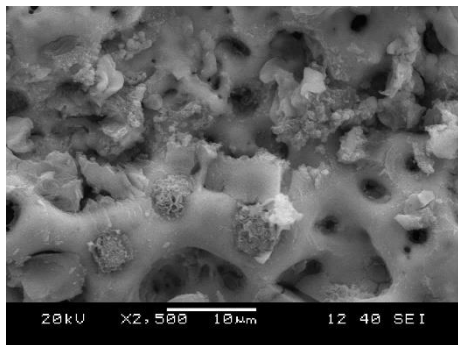
Ti15Nb-10dk



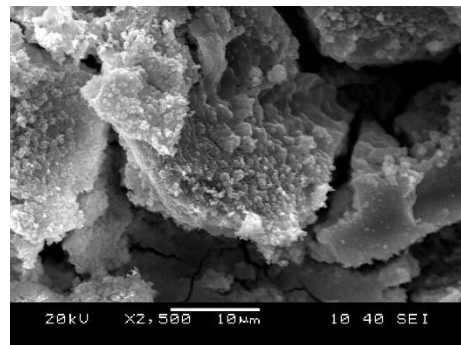
Ti42Nb-1dk



Ti42Nb-3dk

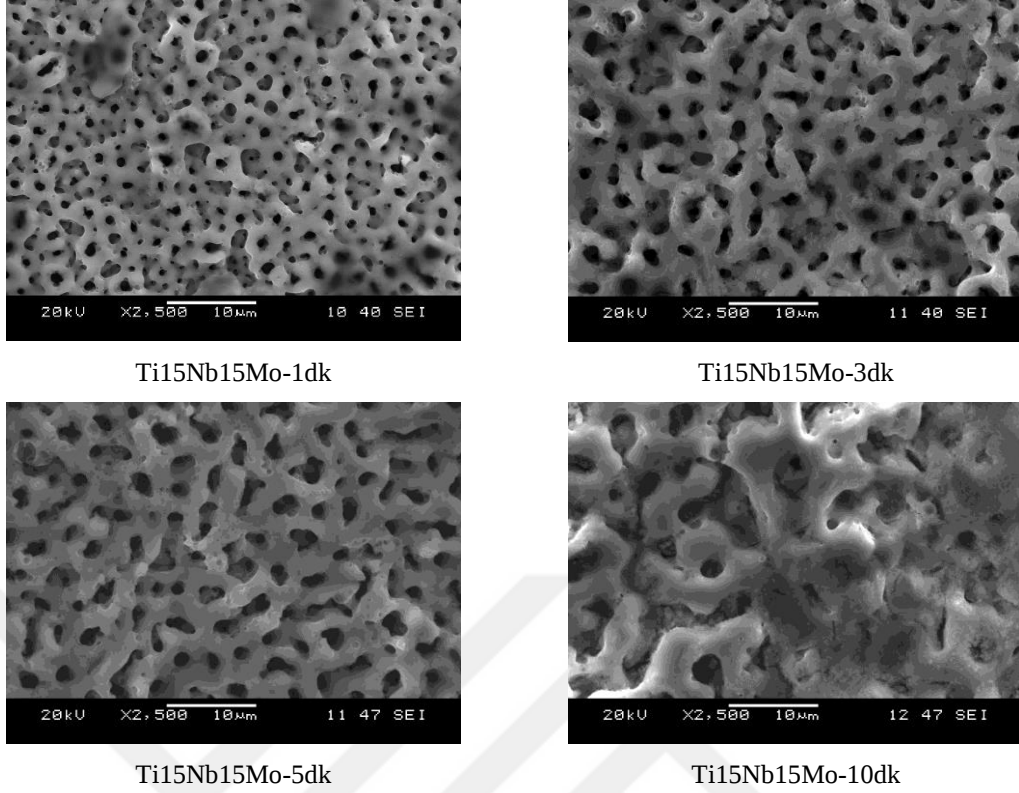


Ti42Nb-5dk



Ti42Nb-10dk

Şekil 5.7 devamı



Şekil 5.7 devamı

Daha önce de söylendiği gibi Ti-42Nb alaşım yüzeyinde oluşan oksit yapısı gözenek boyutu büyük olduğu için işlem süresi arttıkça yüzeyde daha kalın, çatlaklı ve dökülmeye yatkın bir tabaka oluşumu gözlenmektedir. Oluşan oksit yapısının dökülmesi ile iri gözeneklerden yeni bir oksit tabakasının oluşmaya başladığı 5 dk MAO işlemi sonrası alınan SEM/SE görüntüsünde görülmektedir. 10 dk işlem sonrası oksit tabakası daha karmaşık bir yapıdadır.

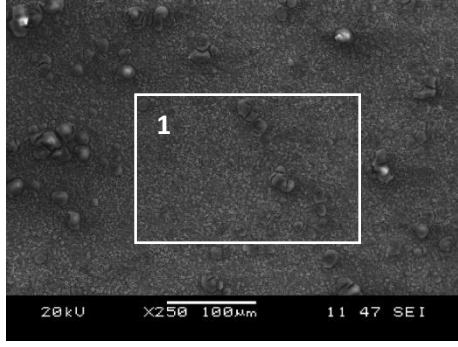
Ti15Nb15Mo alaşım yüzeyinde oluşan oksit tabakasının morfolojisine bakıldığında, gözenek boyutunda çok az bir artış olmakla beraber 10 dk işlem süresine kadar yapı homojen gözenek dağılımını korumaktadır. Gözenekler diğer metal yüzeylerinde oluşan gözenek yapılarından farklılık göstermektedir. Bu alaşım yüzeyinde oluşan gözeneklerin birbirleri ile bağlantısı olan açık gözenekler olduğu ve süngerimsi bir yapıya sahip olduğu söylenebilir.

Şekil 5.8’de MAO uygulaması sonrası saf Ti ve alaşımların genel yüzey görüntüleri verilmektedir. SEM görüntülerinde belirtilen bölgelerden alınan alan

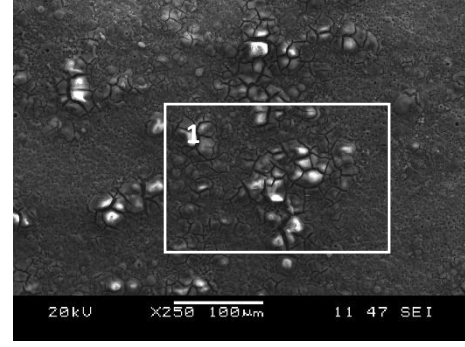
analizi sonuçları Tablo 5.3'te verilmektedir. SEM görüntülerine bakıldığında, saf Ti yüzeyinde XRD analizi ile belirlenen anataz ( $\text{TiO}_2$ ) tabakası ve yüzeyinde çekirdeklenmeye başlayan farklı oksit yapıları görülmektedir. Çekirdeklenen bu yapılar büyüyerek tüm gözenekli anataz yüzeyini kaplayan çatlaklı bir tabaka oluşur. 5 dakika MAO işlemi sonrası tabakanın 1 ve 2 olarak belirtilen farklı bölgelerinden alınan analiz sonuçlarından da anlaşılabacağı üzere oluşan anataz tabakası içinde Ca, Mg ve P elementleri analiz edilmektedir. Çatlaklı tabakada ise bu elementlerin yüzde miktarlarında artış gözlenmiştir. Bu da gözenekli bir yapıya sahip anataz tabakası içinde Ca-Mg-fosfat bileşiklerinin oluşmaya başladığı ve MAO işlem süresindeki artışla yüzeyi tabaka olarak kapladığını göstermektedir.

Ti6Al4V metali üzerinde MAO işlemi sonrası oluşan tabakanın EDS analizi sonuçları XRD analizi sonrası belirlenen anataz ve rutil fazlarının varlığını desteklemektedir. Ancak 1 dk MAO işleminden itibaren  $\text{TiO}_2$  tabakası içinde yüksek miktarda Ca, Mg ve P elementleri belirlenmiştir. Bu elementlerin miktarları işlem süresindeki artışla önemli bir değişim göstermemektedir. Yüzeyde Ca-Mg-fosfat yapıları oluşmuş ancak saf Ti'da olduğu kadar hızlı yüzeyi kaplayamamıştır.

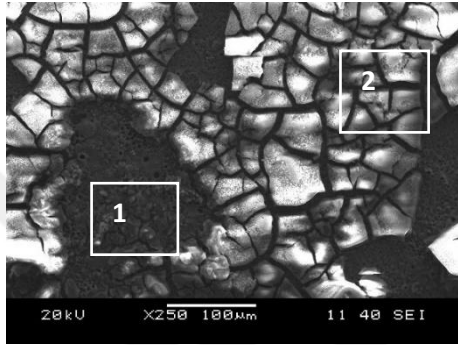
Ti-15Nb genel mikroyapı görüntüleri tüm MAO işlem süreleri için saf titanyum metaline benzemektedir. 10 dk işlem süresine kadar yüzeyde oluşan tabakalar Mg, Ti ve O elementleri bakımından zengindir. 10 dk sonrasında yüzeyde Ti ve Ti6Al4V metallerinde olduğu gibi Ca-Mg ve P bakımından zengin ikinci bir tabaka oluşmaktadır. Ti-42 Nb alaşımı için ise ikinci tabaka oluşumu daha kısa sürede (3 dk) başlamaktadır. Ti-Nb alaşımlarında Nb miktarındaki artışın yüzeyde oluşan ikinci tabakanın Mg elementi bakımından zengin bir tabaka olmasını yol açtığı düşünülmektedir.



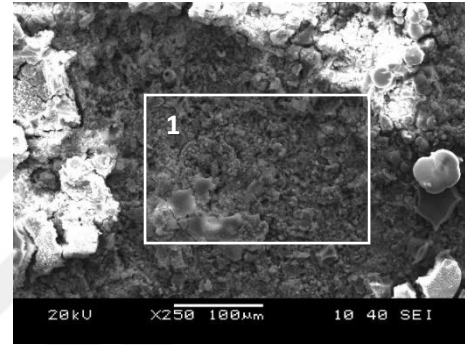
Cp Ti-1dk



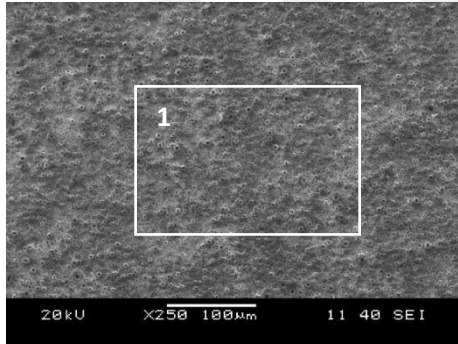
Cp Ti-3dk



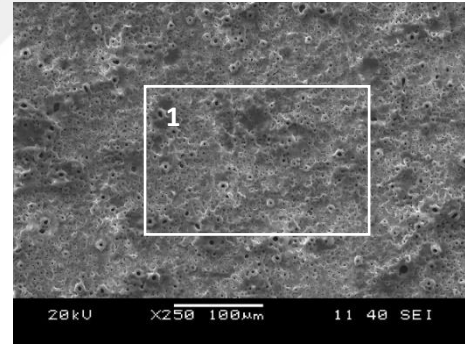
Cp Ti-5dk



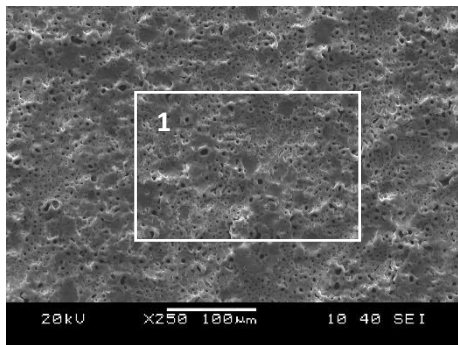
Cp Ti-10dk



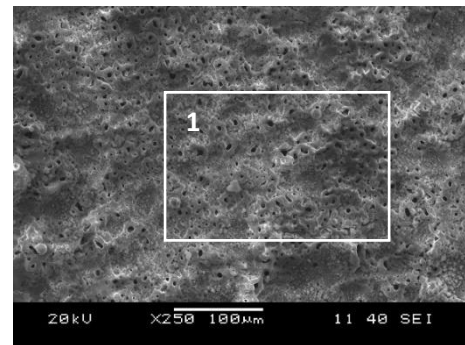
Ti6Al4V-1dk



Ti6Al4V-3dk

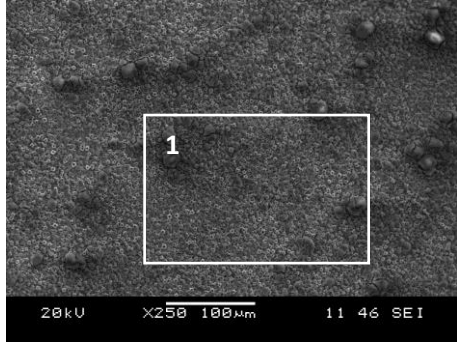


Ti6Al4V-5dk

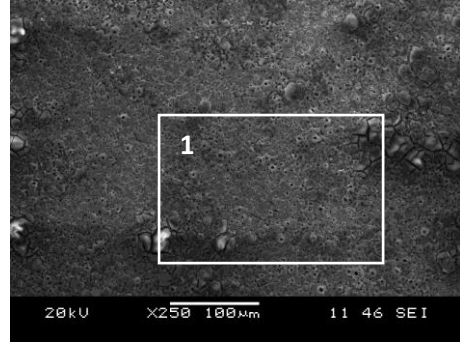


Ti6Al4V-10dk

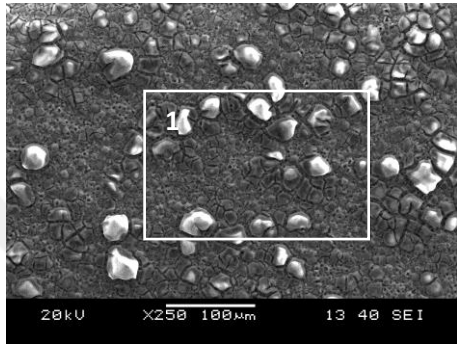
Şekil 5.8 Mikro ark oksidasyonu sonrası Titanyum ve alaşımlarının EDS ile analiz edildiği bölgeler



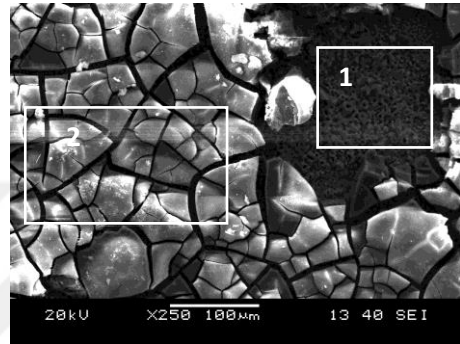
Ti-15Nb-1 dk



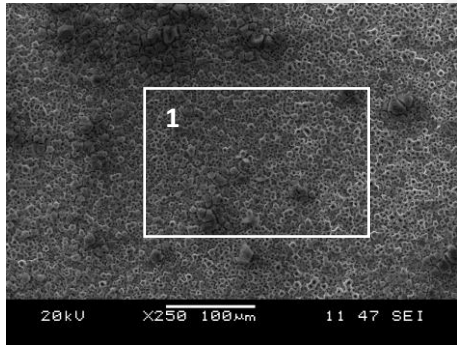
Ti-15Nb-3 dk



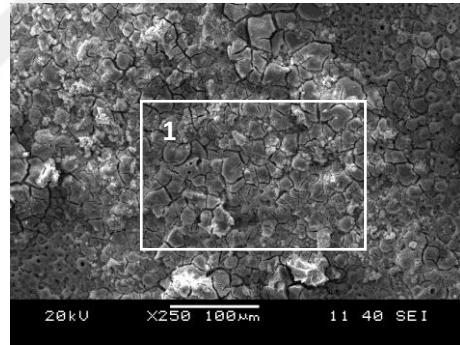
Ti-15Nb-5 dk



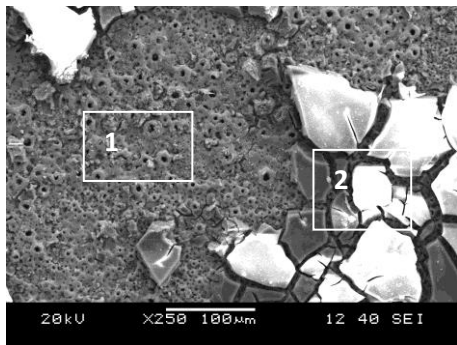
Ti-15Nb-10 dk



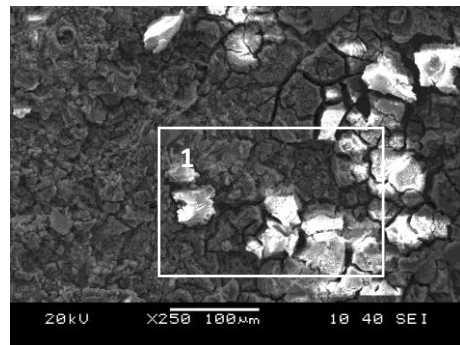
Ti-42Nb-1 dk



Ti-42Nb-3 dk

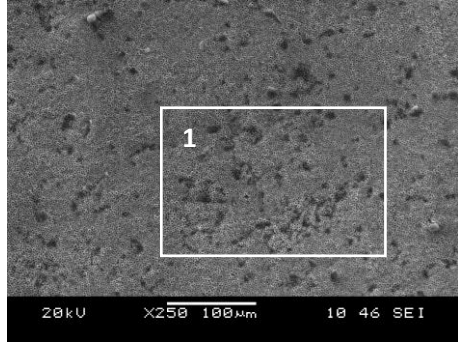


Ti-42Nb-5 dk

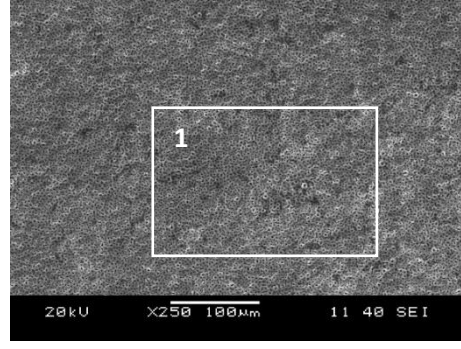


Ti-42Nb-10 dk

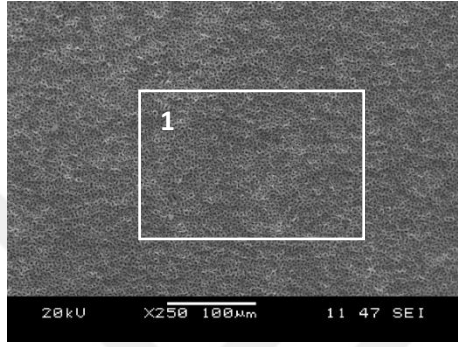
Şekil 5.8 devamı



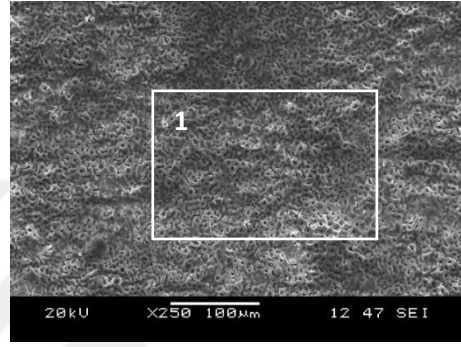
Ti-15Nb-15Mo-1 dk



Ti-15Nb-15Mo-3 dk



Ti-15Nb-15Mo-5 dk



Ti-15Nb-15Mo-10 dk

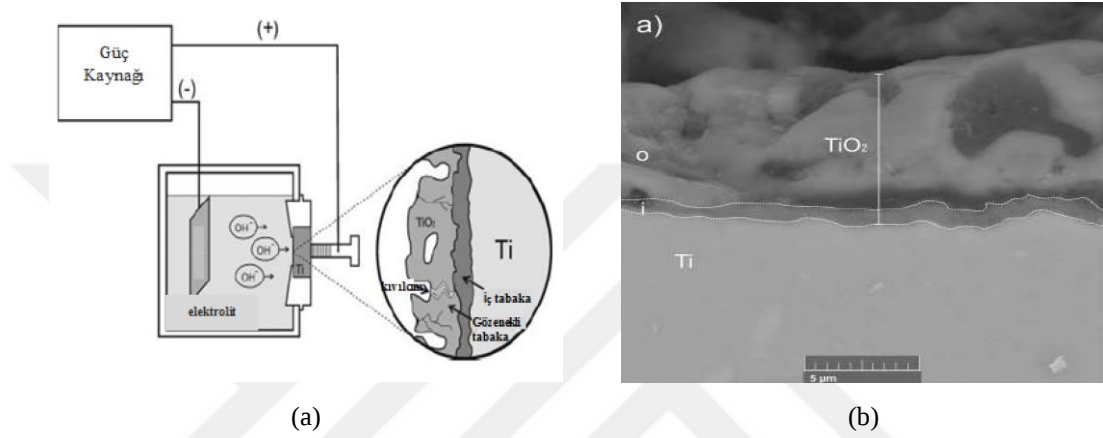
Şekil 5.8 devamı

Tüm MAO işlem süreleri sonunda, Ti15Nb15Mo alaşım yüzeyinden alınan EDS sonuçlarında Ti ve O elementlerinin yanı sıra diğer alaşımlara kıyasla Ca, Mg ve P element miktarları düşüktür. Genel yüzey görüntülerinden de yola çıkılarak yüzeyde oluşan  $TiO_2$  tabakası içine Ca-Mg-P iyonlarının sürüklendiği gözenekler içerisinde Ca-Mg-P bileşiklerinin oluştuğu ve yüzeyde ikinci tabaka oluşumunun gerçekleşmediği söylenebilir.

Tablo 5.3 MA O İşlemi Sonrası Numunelerin EDS Sonuçları

| Metal      | Akım (A) | Süre (dk) | - | Ti (%ağ) | Al (%ağ) | V (%ağ) | Nb (%ağ) | Mo (%ağ) | O (%ağ) | Ca (%ağ) | Mg (%ağ) | P (%ağ) |
|------------|----------|-----------|---|----------|----------|---------|----------|----------|---------|----------|----------|---------|
| Ti         | 0,6      | 1         | - | 49,38    | -        | -       | -        | -        | 33,21   | 1,9      | 10,07    | 5,42    |
| Ti         | 0,6      | 3         | - | 35,88    | -        | -       | -        | -        | 32,71   | 6,4      | 15,64    | 9,34    |
| Ti         | 0,6      | 5         | 1 | 31,93    | -        | -       | -        | -        | 30,52   | 12,06    | 17,07    | 8,4     |
|            |          |           | 2 | 15,06    | -        | -       | -        | -        | 31,28   | 17,78    | 17,89    | 17,97   |
| Ti         | 0,6      | 10        | - | 11,43    | -        | -       | -        | -        | 30,68   | 21,98    | 27,07    | 8,82    |
| Ti6Al4V    | 0,6      | 1         | - | 52,13    | 4,32     | 1,9     | -        | -        | 15,83   | 11,02    | 6,87     | 7,9     |
| Ti6Al4V    | 0,6      | 3         | - | 48,33    | 4,23     | 1,54    | -        | -        | 14,31   | 14,23    | 7,98     | 9,35    |
| Ti6Al4V    | 0,6      | 5         | - | 46,68    | 3,61     | 1,38    | -        | -        | 13,65   | 16,94    | 8,09     | 9,63    |
| Ti6Al4V    | 0,6      | 10        | - | 32,86    | 2,87     | 1,14    | -        | -        | 22,8    | 18,17    | 8,26     | 13,87   |
| Ti15Nb     | 0,6      | 1         | - | 40,68    | -        | -       | 4,53     | -        | 34,33   | 3,22     | 11,26    | 5,96    |
| Ti15Nb     | 0,6      | 3         | - | 40,53    | -        | -       | 3,98     | -        | 29,39   | 5,86     | 12,91    | 7,3     |
| Ti15Nb     | 0,6      | 5         | - | 20,83    | -        | -       | 2,14     | -        | 37,53   | 6,6      | 22,49    | 10,37   |
| Ti15Nb     | 0,6      | 10        | 1 | 25,27    | -        | -       | 3,21     | -        | 32,9    | 11,09    | 20,56    | 6,93    |
|            |          |           | 2 | 7,36     | -        | -       | 1,52     | -        | 34,46   | 20,89    | 20,59    | 15,15   |
| Ti42Nb     | 0,6      | 1         | 1 | 29,9     | -        | -       | 13,57    | -        | 31,7    | 4,318    | 14,03    | 6,47    |
| Ti42Nb     | 0,6      | 3         | 1 | 13,07    | -        | -       | 6,09     | -        | 28,63   | 19,2     | 22,67    | 10,32   |
| Ti42Nb     | 0,6      | 5         | 1 | 24,38    | -        | -       | 11,74    | -        | 27,74   | 14,7     | 14,54    | 6,88    |
|            |          |           | 2 | 5,25     | -        | -       | 2,37     | -        | 33,04   | 13,17    | 30,9     | 15,23   |
| Ti42Nb     | 0,6      | 10        | - | 2,45     | -        | -       | 2,6      | -        | 29,33   | 30,17    | 27,74    | 7,68    |
| Ti15Nb15Mo | 0,6      | 1         | - | 51,25    | -        | -       | 6,64     | 2,5      | 24,33   | 5,39     | 4,26     | 5,6     |
| Ti15Nb15Mo | 0,6      | 3         | - | 49,25    | -        | -       | 5,72     | 0,96     | 24,98   | 7,13     | 5,18     | 6,74    |
| Ti15Nb15Mo | 0,6      | 5         | - | 48,25    | -        | -       | 6,01     | 0,79     | 27,48   | 6,78     | 4,205    | 6,46    |
| Ti15Nb15Mo | 0,6      | 10        | - | 27,28    | -        | -       | 3,46     | 0,31     | 33,05   | 10,13    | 13,526   | 12,21   |

Literatürde saf Ti yüzeyinde kalsiyum gliserofosfat ve kalsiyum asetat solüsyonunda MAO yöntemi kullanılarak 250- 400 V arasında farklı voltaj değerlerinde 1 dakika süre ile oluşturulan oksit tabakaları incelenmiştir. MAO yönteminin ve oluşan oksidin şematik gösterimi ve 250 V-1 dk işlem sonrası kesit görüntüsü Şekil 5.9 verilmiştir (Laurindo, Lepienski, Amorim, Torres ve Soares, 2018).

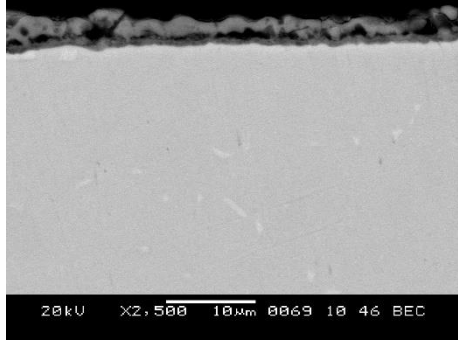


Şekil 5.9 (a) MAO prosesi sonucu oluşan oksidin şematik gösterimi ve (b) mikroyapı görüntüsü (Laurindo, Lepienski, Amorim, Torres ve Soares, 2018)

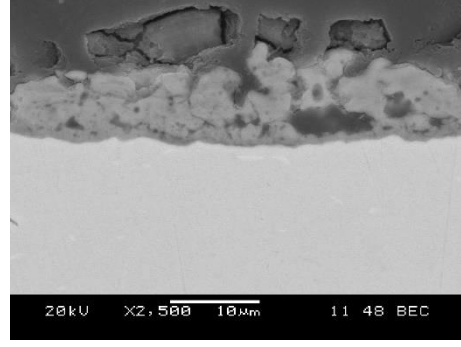
Şekil 5.10'da saf Ti ve Ti alaşımları yüzeyinde oluşan oksit yapılarının kesit görüntüleri verilmiştir. SEM/BE görüntüleri üzerinden alınan ortalama tabaka kalınlıkları Tablo 5.4'te verilmektedir. Her tabakadan 5 ölçüm alınmıştır. SEM/BE görüntülerinde görüldüğü üzere saf Ti kesit yüzeyinde literatürdeki kesit görüntüsüne benzer şekilde yoğun iç tabaka ve gözenekli dış tabaka olmak üzere iki farklı yapıdan oluşan bir oksit tabakası vardır. Bunun sebebi işlem sırasında oluşan mikro kıvrımlardır. İşlemin ilk aşamasında altlık üzerinde düşük sertliğe sahip gözenekli bir tabaka oluşmaktadır. Daha sonra metale doğru süredeki artış ile beraber yoğun bir tabaka büyür. Metal yüzeyinde ilk oluşan yoğun tabakanın kalınlığı artan işlem süresi ile artmaktadır. Böylece iç tabaka yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınçta oldukça kristalin ve yoğun iken, dış tabaka elektrolitin hızlı soğuması nedeniyle amorf, gözenekli ve zayıf bağlanan bir tabakadır (Durdu, Usta ve Berkem, 2015).

Literatürde benzer çözelti içerisinde Ti6Al4V metalinin MAO işlemi sonrası kesit görüntülerinde işlem süresi arttıkça oluşan kaplamanın yoğunluğu ve kalınlığının arttığı görülmektedir. MAO işlemi sırasında kaplamanın yoğun ve gözenekli iki tabakadan oluştuğu görülmektedir.

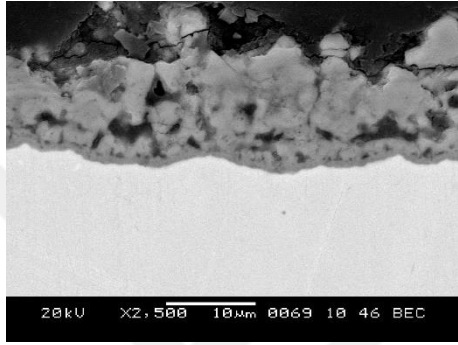
Yapılan çalışmalarda saf Ti ve Ti6Al4V alaşım yüzeyinde yoğun ilk tabaka ve gözenekli ve kalın ikinci tabaka gözlenmektedir (Şekil 5.10). XRD analiz sonuçlarına bakıldığında bu tabakaların saf Ti için anataz; Ti6Al4V ve diğer alaşımlar için anataz ve rutil fazları olduğu görülmektedir. Çözelti içinde anyon ve kation halinde bulunan Ca, Mg, P iyonlarından anyonlar MAO işlemi sırasında oluşan elektriksel alan kuvveti ile gözenekli TiO<sub>2</sub> yapısı içine girerken kationlar da beraberinde gözenekler içine sürüklenerek Ca-Mg fosfat bileşiklerini oluşturmaktadır. İkinci tabakanın gözenekliliği süre arttıkça hem işlem gereği hem de gözenekleri dolduran fosfat bileşikleri sebebi ile azalmaktadır. Yoğun ve gözenekli TiO<sub>2</sub> tabakasının haricinde işlem süresindeki artış ile gözenekleri dolduran Ca-Mg fosfat bileşikleri TiO<sub>2</sub> tabakaların üzerinde büyümeye devam etmektedir. 1 dk süre ile yapılan işlemde yüzeyden belli bölgelerde büyüyen fosfat bileşikleri daha uzun sürelerde yüzeyi tamamen kaplamaktadır. Aynı zamanda oluşan seramik yapıdaki bu tabakanın proses esnasında çözelti içerisinde hızlı soğumadan kaynaklı çatlaklı bir morfoloji oluşturduğu söylenebilir. Kesit görüntülerine bakıldığında, yoğun olan fosfat içerikli tabaka belli aralıklarla gözlenebilmektedir. Bazı numunelerde ise kesit yüzey hazırlama sırasındaki mekanik zorlamadan dolayı dökülerek hiç gözlemlenememiştir. Yapılan çalışmalarda MAO işlemi esnasında süre arttıkça akım sabit olduğu için süre ile doğru orantılı olarak voltajın arttığı buna bağlı olarak da kaplama kalınlığı ve pürüzlülüğünün arttığı söylenebilir. Ti-Nb alaşımlarının tüm kesit görüntüleri incelendiğinde bu alaşımların yüzeylerinde de saf Ti ve Ti6Al4V alaşımında olduğu gibi iç tabaka ve gözenekli dış tabaka olmak üzere iki tabakadan oluşan bir yapının oluştuğu söylenebilir. Dış tabakanın kalınlığı MAO süresinin artışıyla ve alaşıma eklen Nb miktarına paralel olarak artmıştır. Ti15Nb15Mo alaşımı incelenen diğer Titanyum alaşımlarında olduğu gibi iki tabakadan oluştuğu görülmektedir. Dış tabaka MAO işlem süresinin artışıyla kalınlaşmaktadır.



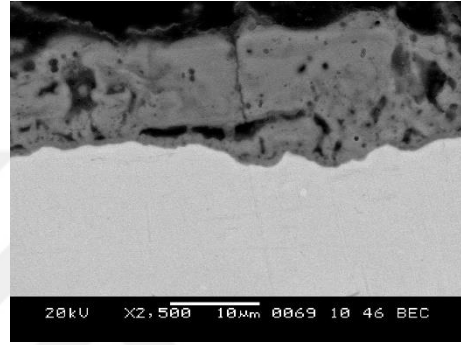
Ti-1dk kesit



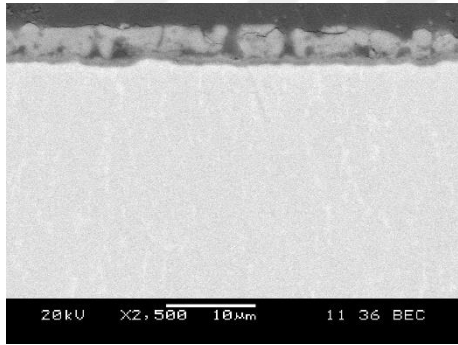
Ti-3dk kesit



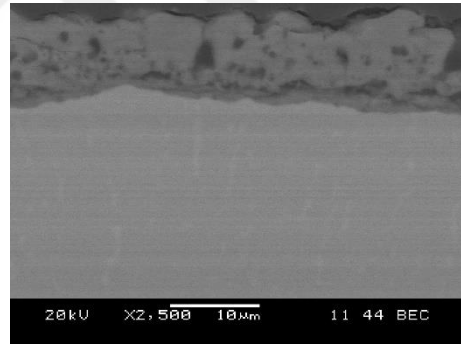
Ti-5dk kesit



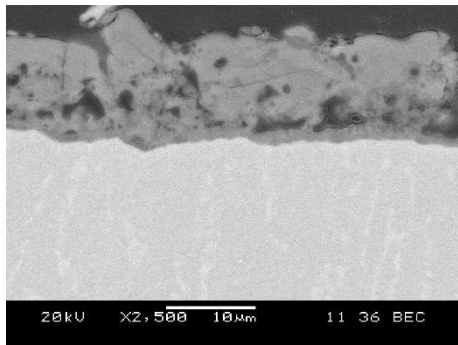
Ti-10dk kesit



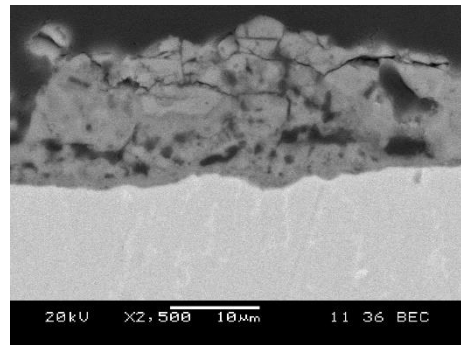
Ti6Al4V-1dk kesit



Ti6Al4V-3dk kesit

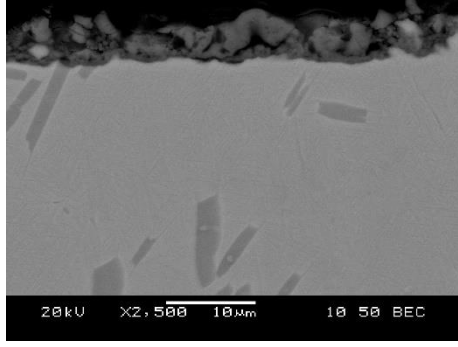


Ti6Al4V-5dk kesit

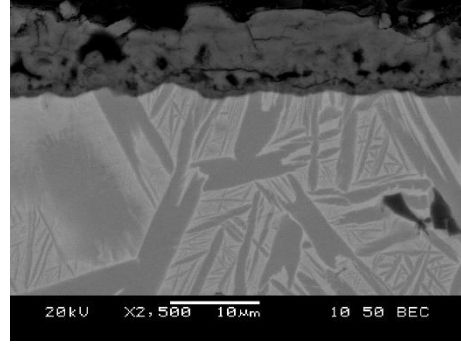


Ti6Al4V-10dk kesit

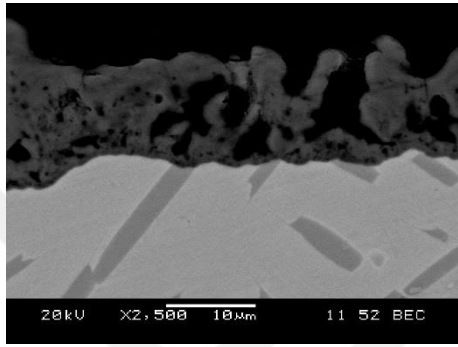
Şekil 5.10 Mikro ark oksidasyonu sonrası Titanyum ve alaşımlarının kesit görüntüleri



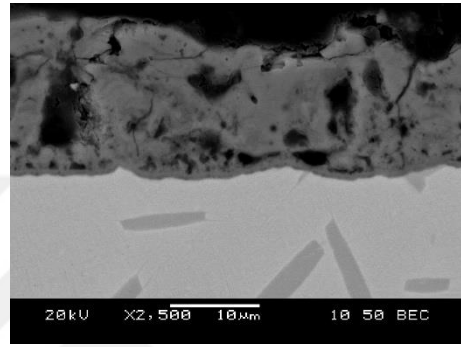
Ti15Nb-1dk kesit



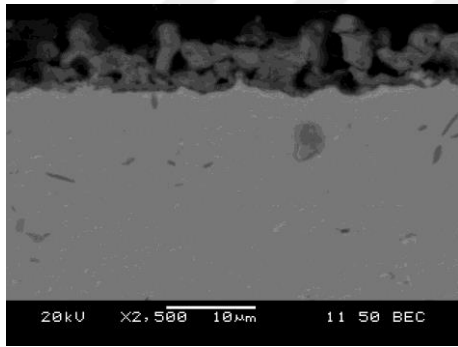
Ti15Nb-3dk kesit



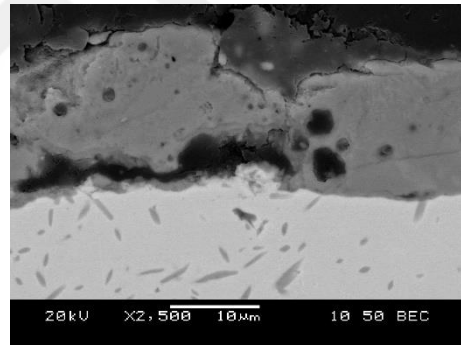
Ti15Nb-5dk kesit



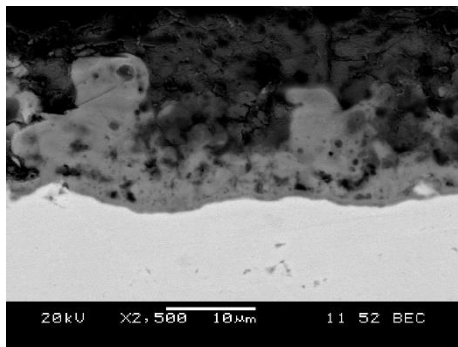
Ti15Nb-10dk kesit



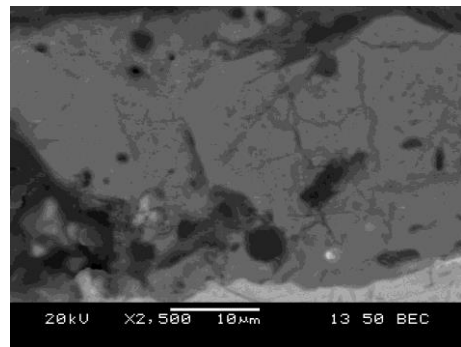
Ti42Nb-1dk kesit



Ti42Nb-3dk kesit

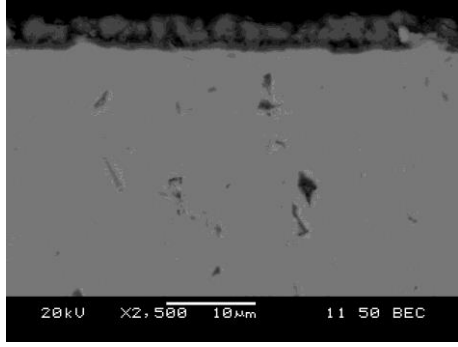


Ti42Nb-5dk kesit

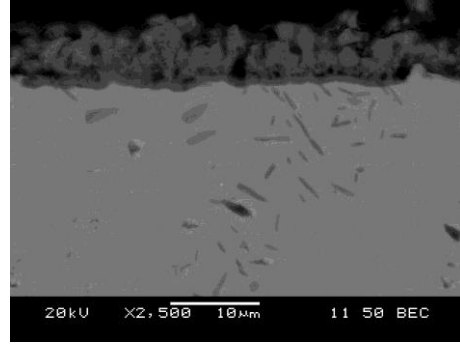


Ti42Nb-10dk kesit

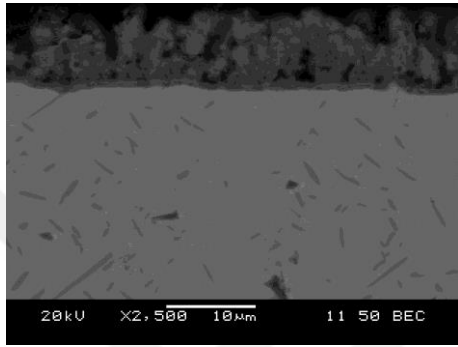
Şekil 5.10 devamı



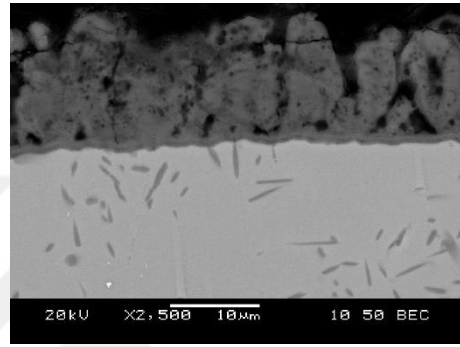
Ti15Nb15Mo-1dk kesit



Ti15Nb15Mo-3dk kesit



Ti15Nb15Mo-5dk kesit



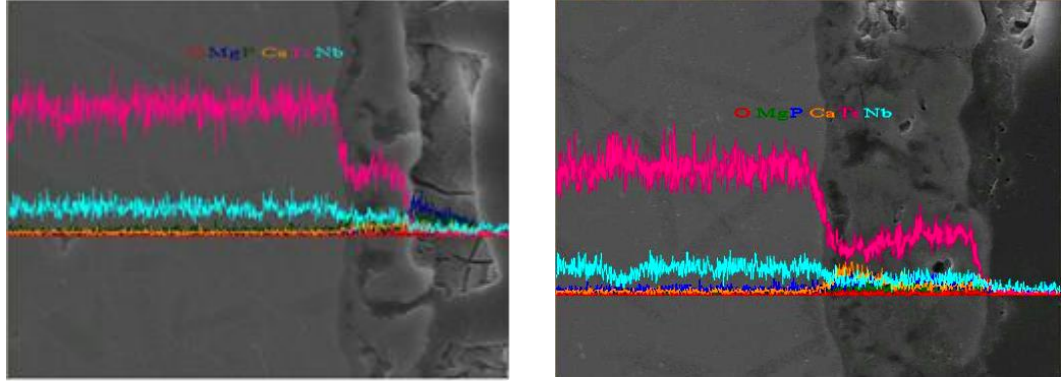
Ti15Nb15Mo-10dk kesit

Şekil 5.10 devamı

Tablo 5.4 Numunelerin MAO sonrası ortalama kesit kalınlıkları

|                   | 1 dk (µm) | 3 dk (µm) | 5 dk (µm) | 10 dk (µm) |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|------------|
| <b>Cp-Ti</b>      | 3,22      | 14,8      | 11,4      | 13,8       |
| <b>Ti6Al4V</b>    | 4,27      | 9,09      | 12,18     | 15,28      |
| <b>Ti-15Nb</b>    | 5,4       | 9,59      | 17,7      | 15,5       |
| <b>Ti-42Nb</b>    | 4,2       | 19,2      | 18,9      | 42,5       |
| <b>Ti15Nb15Mo</b> | 3,5       | 7,1       | 8,16      | 15,16      |

Kesit görüntülerinde yoğun ve gözenekli  $\text{TiO}_2$  tabakasında koyu bölge olarak görülen gözenekleri dolduran yapıların Ca-Mg fosfat bileşikleri olduğu düşünülmektedir. Bunun için tüm numunelerin kesitlerine çizgisel analiz yapılmıştır. Temsili olarak Şekil 5.11’de sırasıyla 5 dk ve 10 dk MAO işlemi uygulanmış Ti-15Nb alaşımının kesidinden yapılan çizgisel analiz sonucu verilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 5.11 (a) 5 dk ve (b) 10 dk MAO işlemi uygulanmış Ti-15Nb alaşım kesitinin çizgisel analiz sonuçları

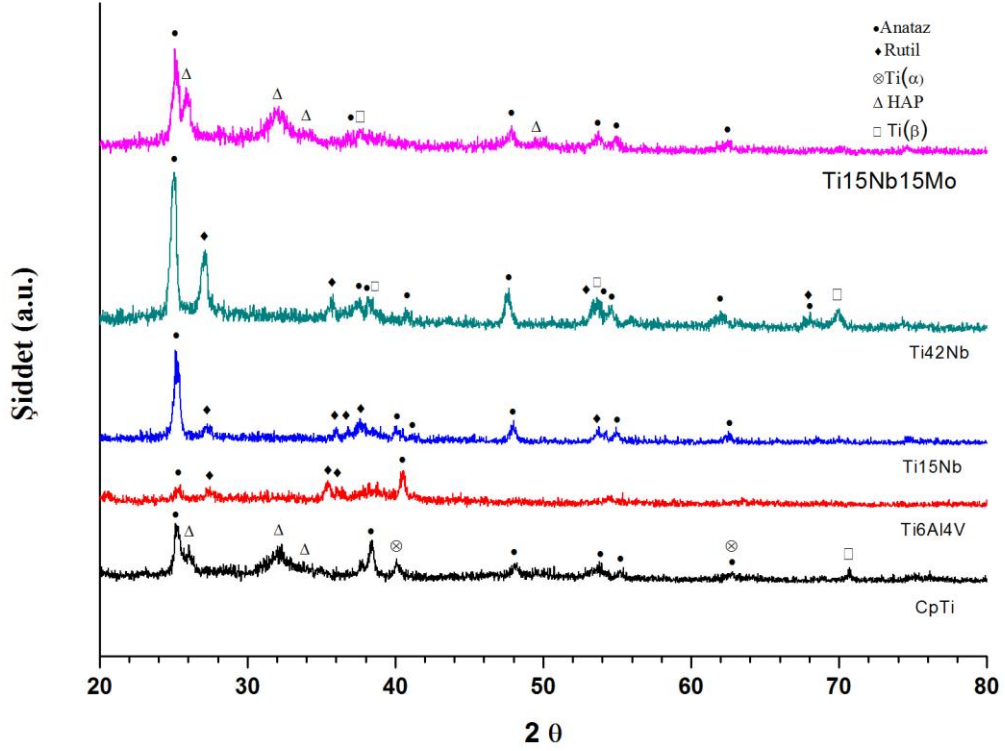
Buna göre Şekil 5.11 a’da yüzeyde oluşan kalın çatlaklı tabakanın Mg bakımından zengin olduğu analiz sonucunda görülmektedir. Mg miktarını belirten (lacivert) eğri en dışta bulunan bu tabakada artış göstermektedir. Kesitte gözenekleri dolduran yapılardan geçen bir çizgi boyunca alınan analiz Şekil 5.12 b’de verilmektedir. Ca, P ve Mg eğrileri gözeneklerin olduğu yerlerde artış göstermektedir. Bu bölgelerde Ti ve O eğrileri azalırken gözenek dışında artış göstermektedir.

### 5.3 SBF Çözeltisi içinde Bekletme Sonrası Yüzey Karakterizasyonu

Bu bölümde 1 dk MAO işlemi sonrasında elde edilen kaplamaların 7, 14 ve 28 gün süreyle SBF çözeltisi içinde bekletme sonrası yüzey faz analizleri, yüzey görüntüleri ve yüzeyde oluşan minerallerden alınan element analizleri verilmektedir.

#### 5.3.1 XRD Analiz Sonuçları

Şekil 5.12’de SBF çözeltisinde 28 gün bekletme sonrası tüm alaşım yüzeylerinden alınan XRD analiz sonuçları verilmiştir. Kırınım desenlerine bakıldığında Ti6Al4V, Ti-45Nb ve Ti-42Nb alaşım yüzeylerinde sadece rutil ve anataz fazları analiz edilirken saf Ti ve Ti-15Nb-15Mo alaşımları yüzeyinde  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  (Hidroxyapatit) fazı da analiz edilmiştir.



Şekil 5.12 SBF çözeltisinde 28 gün bekleme sonrası tüm alaşım yüzeylerinden alınan XRD analiz sonuçları

### 5.3.2 SEM Yüzey Görüntüleri ve EDS Sonuçları

Şekil 5.13'te SBF çözeltisi içinde 7, 14 ve 28 gün bekletilen saf Ti ve Ti alaşımlarının yüzey görüntüleri verilmiştir. 7 gün sonrası saf Ti, Ti6Al4V ve Ti15Nb15Mo yüzeyinde mineral oluşumları başlamış, saf Ti ve Ti15Nb15Mo alaşım yüzeyinde hızla yayılma göstermiştir. XRD kırınım deseni sonuçlarına göre bu fazın Hidroxyapatit olduğu söylenebilir. Ti6Al4V yüzeyinde mineral oluşumu başlasa da bölgesel olarak bazı yerlerde yoğunlaştığı için XRD analizinde belirlenememiştir.

Literatürde Ti6Al4V alaşımı ile yapılan çalışmalarda da kalsiyum fosfat bileşiklerinin SBF'de 36.5 °C' de mineralizasyonuna bağlı olarak gözenekli yüzey üzerinde küresel ve yapraksı apatit yapısını oluşturduğu görülmüştür. MAO kaplamaların gözenekli yapısı in vivo ortamdaki kemik yapısında görülen apatit yapısına benzer bir apatit yapısının çökmesinde önemli rol oynar. Kaplamadaki

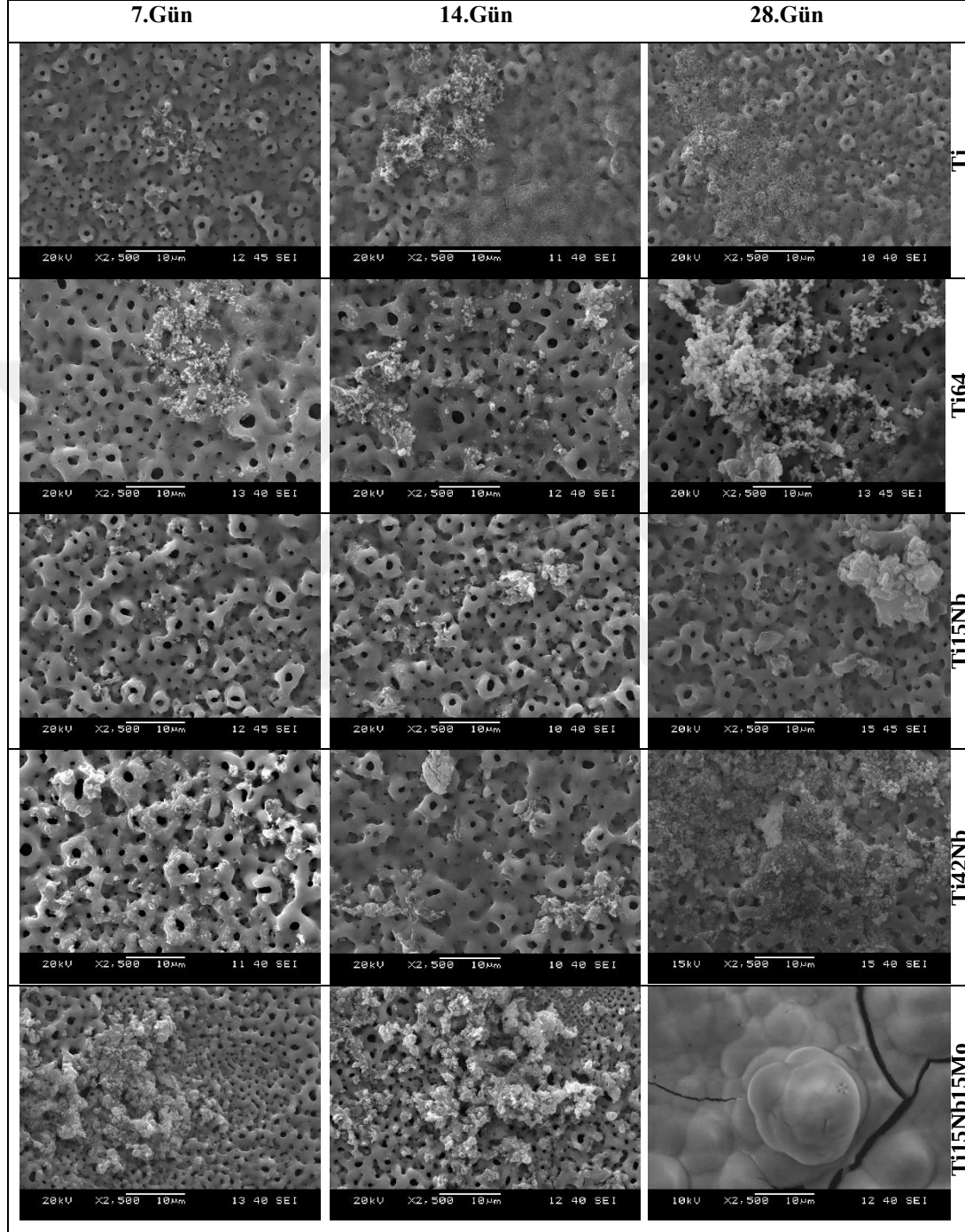
gözeneklerin 3 boyutlu kenar yapısı apatit için çekirdeklenme alanı yaratır. Apatit yapısı SBF içerisindeki kalsiyum ve fosfat iyonlarının iyonik aktivitesinin artmasının sonucunda çekirdeklenir ve gözenekli MAO kaplama yapısı apatit oluşumunun entalpisini azaltmaya katkıda bulunur. Bunun sonucunda MAO kaplamalarının yüzeyi implant ve kemik dokusu arasındaki bağlanmayı kolaylaştıran biyolojik olarak kemik benzeri apatit bir yapı ile kaplıdır. Gözenekli yapıya ek olarak, MAO yüzeyindeki  $TiO_2$  faz yapısı apatit yapısının oluşumunda oldukça etkilidir. SBF'e daldırılmış kaplama yüzeyinde  $TiO_2$  ve SBF etkileşimiyle Ti-OH grubu oluşturur. Negatif olarak şarj olmuş yüzeylerde apatit yapısı daha kolay çekirdeklenir. Vücut içerisindeki  $TiO_2$  üzerinde bulunan Ti-OH gibi serbest radikal gruplar proteinlerden salınan  $Ca^{2+}$  ile birleşir, SBF solüsyonunun içerisindeki  $PO_4^{3-}$  iyonlarını absorbe eder (Durdu, Usta, ve Berkem, 2015).

MAO işlemi sonrası yüzeyde oluşturulan gözenekli yapı Ca ve P elementlerinin  $TiO_2$  tabakası içine girmesine olanak sağlamış ve böylece hücre büyümesini desteklemiştir. Literatürdeki çalışmalar gözenekli bir yapının, kemik hücresi gelişimini hızlandırdığını ve kemik dokusu ile titanyum implantlar arasında daha iyi bir bütünleşme yarattığını göstermiştir. Gözeneklilikten dolayı yüzey pürüzlülüğü olan yüzeyler daha büyük bir yüzey alanı sağlar ve çevresindeki kemik dokusu ve implant için temas alanını genişletir. Böylece kemik dokusu ile arasında bir "elektrostatik / iyonik" bağ oluşturarak biyokimyasal bir bağlanma sağlar (Wu, Zhang, Dong, Ning, Fok, ve Wang, 2014).

$Ti6Al4V$  ile ilgili yapılan bir başka çalışmada gözenek çevresinde ve içinde oluşan CaP esaslı çökeltilerin oluşumu ile 21 gün sonunda MAO ile oluşturulan kaplamaların gözenek büyüklüğünde ve yoğunluğunda bir düşüş gözlenmiştir (Ungan ve Çakır, 2015).

Ti-Nb alaşımlarında ise 7 gün SBF çözeltisinde bekletme sonunda sadece çok az bölgede mineral oluşumu gözlenirken 28 gün sonunda önemli bir mineralizasyon gözlemlenememiştir.  $Ti15Nb15Mo$  alaşım yüzeyinde ise 7 günde belirgin şekilde

başlayan mineralizasyon hızla ilerlemiş 28 gün sonunda yüzeyden dökülmeler gözlenmiştir (Şekil 5.13)



Şekil 5.13 SBF çözeltisi içinde 7, 14 ve 28 gün bekletilen saf Ti ve Ti alaşımlarının yüzey görüntüleri

## BÖLÜM ALTI

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlendiği gibidir:

Üretilen Ti-15Nb, Ti-42Nb ve Ti-15Nb-15Mo alaşımlarının tavlama sonrası XRD kırınım desenlerine bakıldığında Ti-42Nb alaşımında  $\beta$  fazı analiz edilirken, Ti-15Nb alaşımında baskın olarak  $\beta$  fazı ve martenzitik  $\alpha$  ( $\alpha'$ ) yapısına rastlanmıştır. Üçlü alaşımda ise her iki faz da tespit edilmiş ancak Mo elementinin yapıya girmesi nedeniyle piklerde kayma gözlenmiştir.

Elastisite modülü ölçüm sonuçlarına göre en düşük değer Ti-42Nb alaşımında ölçülmüştür. Üretilen üç alaşımın da ortalama elastisite modül ölçümleri Ti6Al4V alaşımdan düşüktür.

En yüksek sertlik değeri SEM görüntüleri ve XRD analiz sonuçlarına dayanarak martenzitik  $\alpha$  faz yapısını diğerlerine göre daha fazla içerdiğini söyleyebileceğimiz Ti-15Nb alaşımda; en düşük sertlik değeri ise sadece  $\beta$  fazı analiz edilen Ti42Nb alaşımda ölçülmüştür.

MAO işlemi sonrasında alaşım yüzeylerinde XRD analizi ile anataz ve rutil fazları belirlenmiştir. Bunların dışında TiO ve TiO<sub>3</sub> Ti oksit fazlarına da rastlanmıştır. MAO işlem süresindeki artış ile Ti6Al4V alaşımında MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fazı da belirlenmiştir. Kırınım deseninde 2 $\theta$  25-35° aralığındaki gözlenen yükseltiden amorf bir yapının oluştuğu da söylenebilir. Bu Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Ca-fosfat yapının oluştuğunun bir göstergesidir.

MAO işlemi sonrasında tüm alaşım yüzeylerinde gözenekli oksit yapıları oluşmuştur. İşlem süresindeki artış ile oluşan tabakaların kalınlığı artmıştır. Ti-15Nb ve Ti-42Nb alaşım yüzeylerinde işlem süresinde artış ile birlikte dökülmeye yatkın ve Mg bakımından zengin bir oksit yapısının oluştuğu çizgisel analiz sonuçlarına göre söylenebilir.

SBF çözeltisinde 7 gün bekletme sonrasında saf Ti, Ti6Al4V ve Ti-15Nb-15Mo yüzeyinde mineral oluşumları başlamış, saf Ti ve Ti15Nb15Mo alaşım yüzeyinde hızla yayılma göstermiştir. SBF çözeltisi içinde 28 gün bekletme sonrasında alınan kırınım desenlerine bakıldığında Ti6Al4V, Ti-45Nb ve Ti-42Nb alaşım yüzeylerinde sadece rutil ve anataz fazları analiz edilirken saf Ti ve Ti-15Nb-15Mo alaşımları yüzeyinde  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  (Hidroksiapatit) fazı da analiz edilmiştir.

Literatürde Ti6Al4V alaşımına uygulanan MAO işleminde kullanılan çözelti esas alınarak yapılan çalışmalar sonucunda Mg bakımından zengin ve işlem süresindeki artış ile dökülme gösteren bir oksit tabakası oluşumu söz konusudur. Bunun önüne geçebilmek için çözelti içindeki Mg konsantrasyonu düşürülerek alaşımlar yeni MAO çalışmaları yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- Al-Zain, Y., Kim, H.Y., Hosoda, H., Nam, T.H., ve Miyazaki, S. (2010). Shape memory properties of Ti–Nb–Mo biomedical alloys, *Acta Materialia*, 58, 4212-4223.
- Amin, A.K.M.N. (2012). *Titanium Alloys – Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications*. Rijeka: InTech.
- Bahador, A., Hamzah, E., Kondoh, K., Bakar, T.A.A., Yusof, F., Saud, S.N., ve diğer. (2017). Effect of deformation on the microstructure, transformation temperature and superelasticity of Ti–23 at% Nb shape-memory alloys. *Materials and Design*, 118, 152-162
- Basu, B., Katti, D., ve Kumar, A. (2010). *Advanced biomaterials fundamentals, processing, and applications*. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc.
- Bönisch, M., Calin, M., Waitz, T., Panigrahi, A., Zehetbauer, M., Gebert, A. ve diğer., (2013). Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti–Nb alloys. *Science and Technology of Advanced Materials* 14, 55004/1-9.
- Bönisch, M., Calin, M., Humbeeck, J., Skrotzki, W ve Eckert, J., (2014). Factors influencing the elastic moduli, reversible strains and hysteresis loops in martensitic Ti–Nb alloys, *Materials Science and Engineering C*, 48, 511-520.
- Bronzino, J. D., Wong, J. Y., & Peterson, D. R. (2012). *Biomaterials: principles and Practices*. Boca Raton: CRC Press.
- Calin, M., Helth, A., Moreno, J., (2014), Elastic Softening of Beta Type Ti-Nb Alloys by Indium Additions, *Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials*, 39, 162-174.

- Ceyhan, T. ve Köse, N. (2011). Ortopedide biyomalzeme kullanımı: Genel bilgiler ve tanımlar, *Türk Ortopedi ve Travmatoloji Birliği Derneği Dergisi*, 10 (2), 79-82.
- Chelariu, R., Bolat, G., Izquierdo, J., Mareci, D., Gordin, D. M., Gloriant, T. ve diğer., (2014). Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution. *Electrochimica Acta*, 137, 280–289.
- Chen, Q. ve Thouas, G. A. (2015). Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering R*, 87, 1–57.
- Dokumacı, E. (2012) . *Production and characterization of high temperature corrosion resistant materials*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Durdu, S., Usta, M. ve Berkem, A.S., (2015), Bioactive coatings on Ti6Al4V alloy formed by plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 301, 85-93.
- Elden, E. (2016). *Metalik biyomalzemelerin vakum ark ergitme yöntemi ile üretimi ve özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- GaO, Z., Li, Q., He, F., Huang, Y. ve Wan, Y. (2010). Mechanical modulation and bioactive surface modification of porous Ti–10Mo alloy for bone implants, *Materials and Design*, 42, 13-20.
- Gepreel, A.H., Niinomi, M., (2012). Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 20, 407-415.
- Guo, S., Zhang, J., Cheng, X ve Zhao, X., (2015). A metastable  $\beta$ -type Ti–Nb binary alloy with low modulus and high strength. *Journal of Alloys and Compounds*, 644, 411-415.

- Gümüşderelioğlu, M.(2002). Biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik Dergisi*, 1-23.
- Gür, A. K. ve Taşkın, M. (2004). Metalik biyomalzemeler ve biyouyum. *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları Dergisi*, 2, 106-13.
- Güven, Ş.Y. (2014). Biyouyumluluk ve biyomalzemelerin seçimi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2 (3), 303-311.
- Hsu, H.C., Wu, S.C., Hsu, S.K., Kao, W.H., Ho, W.F., (2013). Structure and mechanical properties of as-cast Ti-5Nb-based alloy with Mo addition, *Materials Science and Engineering A*, 579, 86-91.
- Hussein, M.A., Mohammed, A.S. ve Al-Aqeeli, N., (2015). Wear Characteristics of Metallic Biomaterials: A Review, *Materials*, 8 (5), 2749–2768.
- Izman, S., Abdul-Kadir, M. R., Anwar, M., Nazim, E. M., Rosliza, R., Shah, A. ve Hassan, M. A. (2012). Surface modification techniques for biomedical grade of titanium alloys: oxidation, carburization and ion implantation processes. In *Titanium Alloys-Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications*, InTech.
- Jemat, A., Ghazali, M. J., Razali, M. ve Otsuka, Y., (2015) Surface Modifications and Their Effects on Titanium Dental Implants, *BioMed Research International*, 2015.
- John, A. A., Jaganathan, S. K., Supriyanto, E., & Manikandan, A. (2016). Surface modification of titanium and its alloys for the enhancement of osseointegration in orthopaedics. *Current Science*, 111 (6), 1003-1015.
- Joshi, V.A. (2006). *Titanium alloys an atlas of structures and fracture features*. Boca Raton: CRC Press.

Kokubo, T. ve Takadama, H., (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials*, 27 (15), 2907-2915.

Köktaş, S. (2015). *Ti6Al4V alaşımlarının içyapı ve yüzey özelliklerinin CaP bileşikleriyle doyurulmuş Mg içerikli MAO filmlerinin oluşumuna etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

Kazek-Kesik, A., Krok-Borkowicz, M., Pamula, E. ve Simka, W. (2014). Electrochemical and biological characterization of coatings formed on Ti-15Mo alloy by plasma electrolytic oxidation. *Materials Science and Engineering C*, 43, 172-81.

Laurindo, C.A.H., Lepienski, C.M., Amorim, F.L., Torres, R.D. ve Soares, P., (2018). Mechanical and Tribological Properties of Ca/ P-Doped Titanium Dioxide Layer Produced by Plasma Electrolytic Oxidation: Effects of Applied Voltage and Heat Treatment, *Tribology Transactions*, 61 (4), 733-741.

Li, Y., Yang, C., Zhao, H., Qu, S., Li, X. ve Li, Y. (2014). New developments of Ti-based alloys for biomedical applications. *Materials*, 7, 1709-1800.

Mahyudin, F. ve Hermawan, H., (2016 ). *Biomaterials and medical devices a perspective from an emerging country*. Switzerland: Springer.

Manam, N.S., Harun, W.S.W., Shri, D.N.A., Ghani, S.A.C., Kurniawan, T., ve diğer. (2017). Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 698-715.

Manivasagam, Dhinasekaran ve Rajamanickam. (2010). Biomedical implants: corrosion and its prevention - a review, *Recent Patents on Corrosion Science*, 2, 40-54.

- Mareci, D., Chelariu, R., Gordin, D. M., Romas, M., Sutiman, D. ve Gloriant, T. (2010). Effect of Mo content on electrochemical behaviour of TiMo alloys for dental applications. *Materials and Corrosion*, 61 (10), 829 – 837.
- Martins, D.Q., Osorio, W.R., Souza, M.E.P., Caram, R ve Garcia, A. (2008). Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti–30Nb–Zr casting alloys for biomedical applications. *Electrochimica Acta*, 53, 2809–2817.
- Martins, J.R.S., Araújo, R.O., Donato, T.A.G., Chavez, V.E.A., Buzalaf, A.R.B ve Grandini, C.R., (2014). Influence of Oxygen Content and Microstructure on the Mechanical Properties and Biocompatibility of Ti–15 wt %Mo Alloy Used for Biomedical Applications. *Materials Science and Engineering C*, 7 (1), 232–243.
- Mavrogenis, A.F., Dimitriou, R., Parvizi, J ve Babis G.C. (2009). Biology of implant osseointegration, *Journal of Musculoskelet and Neuronal Interact*, 9 (2), 61-71.
- Migonney, V. (2014). *Biomaterials*. Hoboken: John Wiley and Sons.
- Mohammed, M.T., Khan, Z.A ve Siddiquee, A.N., (2014). Beta Titanium Alloys: The Lowest Elastic Modulus for Biomedical Applications: A Review, *International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering*, 8, 8.
- Narayan, R. (2009). *Biomedical Materials*. New York: Springer.
- Nasab, M. B. ve Hassan, M. R. (2010). Metallic biomaterials of knee and hip - a review. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 24 (1), 69-82.
- Nazari, K.A., Nouri, A. ve Hilditch, T. (2015). Mechanical properties and microstructure of powder metallurgy Ti–xNb–yMo alloys for implant materials, *Materials and Design*, 88, 1164-1174.

- Nag, S. ve Banerjee, R. (2012). Overview of Biomaterials and Their Use in Medical Devices. R. Narayan, (Ed). *ASM Handbook* (23. Baskı) içinde (1-12). Ohio; ASM International
- Neacsu, P., Gordin, D.M., Mitran, V., Gloriant, T., Costache, M., Cimpean, A., (2014). In vitro performance assessment of new beta Ti–Mo–Nb alloy compositions, *Materials Science and Engineering C*, 47, 105-113.
- Niinomi, M., Narushima, T. ve Nakai, M. (2015). *Advances in Metallic Biomaterials: Tissues, Materials and Biological Reactions* (3.Baskı). Berlin: Springer-Verlag.
- Oliveira, N.T.C. ve Guastaldi, A.C. (2008). Electrochemical behavior of Ti–Mo alloys applied as biomaterial, *Corrosion Science*, 50, 938–945.
- Park, B. J. ve Bronzino, J.D. (2003). *Biomaterials principles and applications*. Boca Raton: CRC Press.
- Parida, P., Behera, A. ve Mishra, S.C. (2012). Classification of biomaterials used in medicine. *International Journal of Advances in Applied Sciences*, 1 (3), 125-129.
- Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J. ve Lemons, J. E. (2004). *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine* (2. Baskı). Waltham USA: Elsevier Academic Press
- Subaşı, A., Zurnacı, M., Kahyaoğlu, A. ve Demir, E. (2017). Polyester/Grafen kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerinin incelenmesi, *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi*, 4 (3), 472-481.
- Sidambe, A.T., (2014). Biocompatibility of Advanced Manufactured Titanium Implants—A Review, *Materials*, 7, 8168-8188.

- Tekin, K.C., Çakmak, E. ve Malayoğlu, U. ( 8), Plazma elektrolitik oksitlenme yöntemiyle hafif metallerin kaplanması, *Mühendis ve Makine*, 49 (582), 3-9.
- Ungan, G. G. (2009). *Titanyum bazlı implant malzemeler üzerine HAp filmlerinin üretilmesi ve korozyon özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Ungan, G. ve Çakır, A., (2015). Investigation of MgO effect on bioactivity of coatings produced by MAO. *Surface and Coatings Technology*, 282, 52-60.
- Ureña, J., Tsipas, S., Jiménez-Morales, A., Gordo, E., Detsch, R ve Boccaccini, A.R. (2018). In-vitro study of the bioactivity and cytotoxicity response of Ti surfaces modified by Nb and Mo diffusion treatments. *Surface and Coatings Technology*, 335, 148-158.
- Wen, C. (2015). *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*. Cambridge: Woodhead Publishing.
- Wang, Y., Yu, H., Chen , C. ve Zhao, Z. (2015). Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys, *Materials and Design*, 85, 640-652.
- Wu, S.D., Zhang, H., Dong, X.D., Ning, C.Y., Fok, A.S ve Wang, Y., (2014). Physicochemical properties and in vitro cytocompatibility of modified titanium surfaces prepared via micro-arc oxidation with different calcium concentrations, *Applied Surface Science*, 329, 347-355.
- Wang, Y., Yu, H., Chen, C ve Zhao, Z., (2015). Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys, *Materials and Design*, 85, 640-652.
- Yongzhong, Z., Chunliu, L. ve Wenping, J. (2012).  $\beta$ -type Ti-10Mo-1.25Si-xZr biomaterials for applications in hard tissue replacements. *Materials Science and Engineering C*, 32, 1664–1668.

Zhao, X., Courtney, J.M. ve Qian, H. (2011). *Bioactive materials in medicine: Design and applications*. Cambridge: Woodhead Publishing.

Zaman, H.A., Sharif, S.,b, Idris, M.H ve Kamarudin, A. (2014). Metallic Biomaterials for Medical Implant Applications: A Review. *Applied Mechanics and Materials*, 735, 19-25.

Zhuravleva, K. (2014). *Porous  $\beta$ -type Ti-Nb alloy for biomedical applications*. Doktora Tezi, Dresden Teknoloji Üniversitesi, Dresden.

