

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ
BİYOUYUMLULUKLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Nuray BALABAN**

Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2007

**TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ
BİYOYUMLULUKLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Nuray BALABAN
(506051413)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2007**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU (İ.T.Ü.)
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Eyüp Sabri KAYALI (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)**

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Gerek lisans gerekse yüksek lisans eğitimim boyunca daima bana destek olup yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof.Dr. Hüseyin Çimenoğlu'na verdiği emek ve göstermiş olduğu alakadan dolayı teşekkürlerimi sunarım. Temel mühendislik konularında kendimi geliştirmeme katkısı büyük olan saygıdeğer hocam Prof.Dr. Eyüp Sabri Kayalı'ya, araştırmamda muazzam önem taşıyan tavsiyeleri, yaptığı yardımlar ve bilimsel yol göstericiliğinden dolayı Yard.Doç.Dr. Murat Baydoğan'a sonsuz şükranlarımı sunarım. Hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen araştırma görevlileri Yük.Müh. Özgür Çelik, Yük.Müh. Hasan Gülyüz'e ve laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bugüne kadar yaptığım her şeyde beni destekleyip, eğitimimin temellerini atan, bugünümde maddi manevi sonsuz katkıları bulunan aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2007

Nuray BALABAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	iv
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. BİYOMALZEMELER	3
2.1. Biyomalzemelerde Aranılan Temel Özellikler	4
2.1.1. Korozyon direnci	4
2.1.2. İdeal mekanik özellikler	4
2.1.3. İşlenebilirlik	5
2.1.4. Biyoyumluluk	5
2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	5
2.2.1. Seramik biyomalzemeler	6
2.2.2. Polimerik biyomalzemeler	7
2.2.3. Kompozit biyomalzemeler	7
2.2.4. Metalik biyomalzemeler	8
2.2.4.1. Paslanmaz çelik	9
2.2.4.2. Kobalt-krom alaşımları	10
2.2.4.3. Nikel-titanyum alaşımları	10
3. TİTANYUM	11
3.1. Titanyumun Tarihçesi	12
3.2. Titanyumun Temel Özellikleri	12
3.3. Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması	14
3.3.1. Alfa alaşımları	16
3.3.2. Alfaya yakın alaşımlar	17
3.3.3. Alfa+beta alaşımları	17
3.3.4. Yarı kararlı beta alaşımları	17
3.3.5. Beta alaşımları	17
3.4. Titanyumun Biyoyumluluğu	17
3.5. Titanyum ve Alaşımlarına Uygulanan Yüzey İşlemleri	20
3.6. Titanyumun Oksidasyonu	22

4. BİYOMALZEMELERİN BİYOAKTİVİTE KARAKTERİZASYONU	25
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
5.1. Asitle Dağlama	27
5.2. Termal Oksidasyon İşlemleri	27
5.3. Yüzeylerin Karakterizasyonu	27
5.4. Biyoaktivite Deneyleleri ve Karakterizasyonu	29
5.5. Aşınma Testi	31
5.6. Korozyon Testi	31
6. DENEY SONUÇLARI VE İNCELENMESİ	31
6.1. Asitle Dağlama İşleminin Yüzey Özelliklerine Etkisi	31
6.2. Termal Oksidasyon İşleminin Yüzey Özellikleri Üzerindeki Etkisi	34
6.3. Biyoaktivite Karakterizasyonu	44
6.4. Aşınma Testleri	51
6.5. Korozyon Testleri	52
7. GENEL SONUÇLAR	54
KAYNAKLAR	55
EKLER	57
ÖZGEÇMİŞ	69

KISALTMALAR

CP	: Ticari Saflıkta
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
SPH	: Sıkı Paket Hekzagonal
XRD	: X Işınları Difraksiyonu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dispersif Spektrometresi

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1	İnsan vücudunda implant amaçlı kullanılan malzemeler..... 6
Tablo 3.1	Titanyum ve alaşımlarının temel özellikleri ve demir (Fe), nikel (Ni) ve alüminyumla (Al) kıyaslanması 13
Tablo 3.2	Farklı titanyum alaşımlarına ait mekanik özellikler..... 16
Tablo 3.3	Bazı metalik biyomalzemelerin yoğunluk ve elastik modüllerinin sıkı kemik ile kıyaslanması..... 18
Tablo 3.4	Farklı amaçlara yönelik uygulanan yüzey işlemleri 21
Tablo 4.1	Yapay vücut sıvısı ve kan plazmasının iyon konsantrasyonları.. 26
Tablo 5.1	Yapay vücut sıvısı ve kan plazmasının iyon konsantrasyonları.. 30
Tablo 6.1	CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb malzemelerinin dağlamadan önce ve sonraki yüzey görüntüleri 33
Tablo 6.2	CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb'un dağlanmadan önce ve sonraki ıslatma açısı (saf su, şekerli serum ve tuzlu serum ile) ve yüzey pürüzlülüğü değerleri..... 34
Tablo 6.3	Farklı sıcaklık ve sürelerde oksitlenmiş Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb'un makro görüntüleri..... 35
Tablo 6.4	Farklı sıcaklık ve sürelerde oksitlenmiş Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb'un makro görüntüleri..... 37
Tablo 6.5	Şekil 6.9'da görülen mikrograf alanından alınan EDS analizi sonucu..... 47
Tablo 6.6	Şekil 6.10 (b)'de görülen mikrograf alanından alınan EDS analizi sonucu..... 48
Tablo 6.7	Şekil 6.11 (b)'de görülen mikrograf alanından alınan EDS analizi sonucu..... 49
Tablo 6.8	Şekil 6.12 (c)'de görülen mikrograf alanından alınan EDS analizi sonucu..... 51
Tablo A.1	Farklı sıcaklık ve sürelerde oksitlenmiş numunelerin farklı boyuttaki mikroyapı görüntüleri..... 57
Tablo A.2	CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin farklı işlemler sonrası yüzey pürüzlülükleri..... 59
Tablo A.3	CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin işlem görmeden önce ve farklı işlemlerden sonraki ıslatma açısı değerleri..... 60
Tablo A.4	Şekil A.1 (b)'de görülen mikrograf alanından alınan EDS analizi sonucu..... 61
Tablo A.5	Şekil A.2 (b)'de görülen mikrograf alanından alınan EDS analizi sonucu..... 62
Tablo A.6	Şekil A.3 (b)'de görülen mikrograf alanından alınan EDS analizi sonucu..... 62
Tablo A.7	Şekil A.4 (b)'de görülen mikrograf alanından alınan EDS analizi sonucu..... 63
Tablo A.8	Kuru ortamda gerçekleştirilen aşınma deneyinden sonraki aşınma izi ve aşınma topu optik mikroskop görüntüleri 65

Tablo A.9	Yapay vücut sıvısı ortamında gerçekleştirilen aşınma deneyi sonrasındaki aşınma izi ve aşınma topu optik mikroskop görüntüleri	66
Tablo A.10	İşlemsiz ve termal oksidasyon uygulanmış CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin sürtünme katsayılarının karşılaştırılması	67
Tablo A.11	400°C'ta termal oksidasyon uygulanmış Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin korozyon öncesi, 12 saat ve 54 saat sonraki optik mikroskopla yüzey görüntüleri	68

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1 : Titanyumun sıkı paket hekzagonal ve hacim merkezli kübik kristal yapıları.....	14
Şekil 3.2 : Alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramına etkisinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 3.3 : Ti-Al faz diyagramı.....	15
Şekil 3.4 : (a) Ti6Al4V alaşımından yapılmış bir kalça protezi (b)Titanyum diş implantı.....	19
Şekil 3.5 : Ti-O faz diyagramı.....	23
Şekil 3.6 : Logaritmik oksidasyona göre X'in süreyle değişimi.....	24
Şekil 3.7 : Lineer ve parabolik oksidasyona göre X'in süreyle değişimi.....	24
Şekil 5.1 : Biyoaktivite deney düzeneği.....	29
Şekil 6.1 : Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak CP-Ti'nin ortalama yüzey pürüzlülüğü değişimi.....	39
Şekil 6.2 : Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak Ti6Al4V'un ortalama yüzey pürüzlülüğü değişimi	40
Şekil 6.3 : Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak Ti6Al7Nb'un ortalama yüzey pürüzlülüğü değişimi.....	40
Şekil 6.4 : CP-Ti'nin (a) 400°C (b)600°C'deki termal oksidasyonunda, farklı sıvılarla ıslatma açısının oksidasyon süresine bağlı değişimi.....	42
Şekil 6.5 : Ti6Al4V alaşımının (a)400°C (b)600°C'deki termal oksidasyonunda, farklı sıvılarla ıslatma açısının oksidasyon süresine bağlı değişimi.....	43
Şekil 6.6 : Ti6Al7Nb alaşımının (a)400°C (b)600°C'deki termal oksidasyonunda, farklı sıvılarla ıslatma açısının oksidasyon süresine bağlı değişimi.....	44
Şekil 6.7 : 400°C'de 1 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan CP-Ti'un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü (a) 500x (b)2000x.....	45
Şekil 6.8 : 400°C'de 1 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan CP-Ti'un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası XRD analizi sonucu.....	46
Şekil 6.9 : 400°C'de 2 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan CP-Ti'nin bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü.....	46
Şekil 6.10 : 400°C'de 4 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan Ti6Al4V'un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü (a) 500x (b)2000x.....	47
Şekil 6.11 : 600°C'de 60 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan Ti6Al4V'un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü (a) 200x (b)2000x.....	48
Şekil 6.12 : 400°C'de 4 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan Ti6Al7Nb'un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü (a) 500x (b)1000x (c)2000x.....	50

Şekil 6.13	: 400°C'ta 4 saat termal oksidasyon uygulanan CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin (a)kuru ortamda ve (b)yapay vücut sıvısı içerisinde gerçekleştirilen testler sonucundaki aşınma kayıpları.....	52
Şekil 6.14	: İşlemsiz ve 400°C'ta 4 saat termal oksidasyon uygulanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin zamana bağlı korozyon kayıpları.....	53
Şekil A.1	: 400°C'de 1 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan Ti6Al4V'un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü (a) 500x (b)2000x.....	61
Şekil A.2	: 400°C'de 2 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan Ti6Al4V'un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü (a) 500x (b)2000x.....	61
Şekil A.3	: 400°C'de 1 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan Ti6Al7Nb'un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü (a) 500x (b)2000x.....	62
Şekil A.4	: 400°C'de 2 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan Ti6Al7Nb'un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü (a) 500x (b)2000x.....	63
Şekil A.5	: 400°C'de 4 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan CP-Ti'nin bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü.....	64
Şekil A.6	: 600°C'de 1 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan CP-Ti'nin bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü.....	64

SEMBOL LİSTESİ

k	: Oksidasyon sabiti
t	: Süre
Θ	: Islatma açısı
γ	: Yüzey gerilimi
R_a	: Ortalama yüzey pürüzlülüğü

TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ BİYOUYUMLULUKLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Hidroksiapatit ve cam seramikler gibi biyoaktif malzemeler kırılma direnci açısından, yüke maruz kalan kemiklerin yerini almaya yeterli değildir. Bu nedenle; paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları, titanyum ve titanyum alaşımları gibi mekanik özellikleri iyi olan malzemeler biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Biyoaktif olmayan bu malzemelere biyouyumluluk kazandırabilmek için çeşitli yüzey işlemleri uygulanmaktadır. Titanyum oksit tabakasının sağladığı biyouyumluluk sayesinde titanyum ve alaşımları diş implantı ve ortopedik implant üretiminde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

Biyomalzeme amaçlı kullanılacak olan titanyumun biyouyumluluğunu artırmak amacıyla uygulanan yüzey işlemleri, malzemenin kimyasal özelliklerini veya yüzey pürüzlülüğü ve porozitesi gibi fiziksel özelliklerini değiştirmek suretiyle gerçekleştirilmektedir. Oksit kaplama, titanyuma bu maksatla uygulanan işlemler arasında yer almaktadır ve oksit tabakası oluşturmanın farklı yöntemleri mevcuttur. Titanyum yüzeyinde biyoaktif titanyum oksit tabakası oluşturmanın en kolay yollarından biri termal oksidasyon işlemidir. Titanyuma termal oksidasyon uygulayarak en uygun özelliklere sahip TiO_2 tabakasını oluşturmak suretiyle titanyum ve alaşımlarına çok iyi biyoaktivite özelliği kazandırmak mümkündür.

Bu çalışmada, CP-Ti, $Ti6Al4V$ ve $Ti6Al7Nb$ malzemelerine asitle dağlama ve ardından farklı sıcaklık ve sürelerde termal oksidasyon işlemi uygulanarak numunelerin biyoaktivite karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. İşlem görmüş numunelerin yüzey karakterizasyonları için mikroskopik incelemeler, yüzey pürüzlülüğü ve ıslatma açısı testleri; biyoaktivite karakterizasyonları için ise SEM, XRD ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Biyoaktivite deneyleri sonucunda en yoğun apatit oluşumunun $400^\circ C$ 'de 4 saat termal oksidasyon uygulanan $Ti6Al7Nb$ alaşımının yüzeyinde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

BIOACTIVITY EXAMINATION OF TITANIUM AND ITS ALLOYS

SUMMARY

Low fracture resistance of bioactive materials such as hydroxyapatite and glass-ceramics limit their replacement with bones which has good load carrying capacity. Stainless steel, cobalt-chromium alloys, titanium and titanium alloys have been used in biomedical applications because of their good mechanical properties. In order to improve the biocompatibility of nonbioactive materials, several surface treatments have been recommended. Titanium and titanium alloys can be successfully used in manufacturing of dental and orthopedic implants thanks to biocompatibility of titanium oxide layer.

Surface treatments applied to titanium to improve bioactivity yields a change both in chemical, mechanical and physical properties of the surface including surface roughness and porosity. Oxide coating is one of the extensively used surface treatments for titanium and its alloys. Although there are several methods for titanium oxide coating, thermal oxidation is the simplest way of producing bioactive titanium oxide layer.

In this study, investigation on bioactivity of CP-Ti, Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys was carried out after acidic etching and thermal oxidation. Materials were thermally oxidized at 400°C and 600°C for different times. Characterization of modified surface layers were carried out by means of microscopic examinations, surface roughness and contact angle tests and XRD, SEM, and EDS analysis also used for characterization of bioactivity. Ti6Al7Nb alloy exhibited best bioactivity after etching with HF+HNO₃ solution and then oxidation at 400°C for 4 hours.

1. GİRİŞ

Titanyumun düşük yoğunluğuyla birlikte yüksek mekanik özelliklere ve mükemmel korozyon direncine sahip olması, titanyumu birçok uygulama alanı için cazip kılmaktadır. Titanyum özellikle havacılık ve kimya endüstrisi ile biyomedikal uygulamalar için son derece önemli bir malzeme olmakla birlikte otomotiv endüstrisi ve spor malzemeleri gibi başka uygulama alanlarına da sahiptir [1,2].

Titanyumun medikal, cerrahi ve dişçilikle ilgili cihazlarda kullanımı, İkinci Dünya Savaşı sonrasında askeriye ve havacılık ihtiyaçları sonucu titanyum imalatının gelişmesiyle başlamıştır. Vücut içine yerleştirilebilen ilk titanyum biyomalzemeler dört çeşit ticari saflıktaki titanyum (CP), Ti-6Al-4V ELI (ASTM F 136) ve Ti-6Al-4V (ASTM F1472)'dir. Korozyon direnci ve biyouyumluluk konuları, medikal, cerrahi ve dişçilikle ilgili alanlarda kullanılmak üzere titanyum alaşımlarının geliştirilmesi üzerine çalışmaları hızlandırmıştır.

Titanyum biyomalzemeler özellikle yüzeyde sert, kuvvetli bağlanmış, koruyucu ve genellikle TiO_2 formunda olan titanyum oksit tabakasının oluşmasına dayanmaktadır. Yüzeydeki bu oksit tabakası titanyumu seramiklere benzettirir. Titanyum yüzeyinde kuvvetli bağlanmış TiO_2 film oluşumunu destekleyen veya buna engel olan alaşım elementlerinin miktarı, alaşımın korozyon direncinin hatta biyouyumluluğunun CP-Ti'dan ne derece iyi olacağı ya da ne derece sınırlı olacağını belirlemektedir [3,4].

Titanyum yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakası gayet ince (3-8nm civarında) ve amorf yapıdadır. Yüzeyde bulunan koruyucu ve kararlı yapıdaki oksidin kemikle iyi bir birleşme sağladığı bilinmektedir. Oksidin kararlılığı ise, bileşimine, yapısına ve kalınlığına bağlıdır. Çok iyi biyolojik tepki elde edebilmek amacıyla, titanyum yüzeyindeki oksit tabakasının kalın ve kararlı hale getirilmesi için çaba sarf edilmektedir.

Yüzeydeki bu oksit filmin termal, anodik veya mikro ark oksidasyon yöntemleriyle oluşturulabilmesi mümkündür. Yapılan çalışmalar, titanyum implant yüzeyindeki

oksid filmin değiştirilmesinin dokuların verdiği tepkiyi gcl bir şekilde etkilediğini göstermiştir [5].

Bu alışmada, CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarına farklı sıcaklık ve sürelerde termal oksidasyon işlemi uygulanıp oluşan oksit tabakasının analizleri yapılmış ve biyoaktivite deneyleri gerçekleştirilerek hangi koşulların biyouyumluluğu olumlu etkilediği araştırılmıştır.

2. BİYOMALZEMELER

İnsan vücudunu oluşturan canlı dokuların işlevlerini gerçekleştirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan doğal veya sentetik malzemeler biyomalzeme olarak adlandırılmaktadır. Bu amaca uygun olarak yeni malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcamaktadır.

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 kanıtlardır. Altının diş hekimliğinde kullanımı 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. 19. yy ortasından itibaren vücut içi implantların kullanımı hız kazanmıştır. 1880’de fildişinden yapılmış protezler vücut içine yerleştirilmiştir. İlk metal protez vitilyum 1938’de üretilmiştir. Fakat daha sonraları bu protez, ciddi anlamda metal korozyonuna uğramış ve canlı organizmalar için tehlike oluşturmuştur. 1950’lerde kan damarlarının değişimi, 1960’larda kalça protezleri, 1970’lerde ise sentetik ameliyat ipliği gibi birçok biyomalzeme kullanılmaya başlanmıştır. Son 30 yılda birçok metal, seramik ve polimer vücudun değişik parçalarının onarımı ve yenilenmesi için kullanılmaktadır [6].

Biyomalzemeler, vücut ortamında oluşturabilecekleri biyolojik etkilere göre sınıflandırılmışlardır. Bunlar; biyotolere etki, biyoinert etki, biyoaktif etki ve toksik etkidir.

Biyomalzeme uygulandığı bölgede, sınırlı fibröz doku ile çevreleniyorsa biyotolere etkiden söz edilir. Günümüzde kullanılan çoğu biyomalzemedeki bu durum görülmektedir.

Biyomalzeme, uygulandığı kemik dokuyla, arada sınırlı fibröz bir doku olmadan birleşebilir. Çoğu zaman biyomalzemeler uygulandıkları dokuyu, dokular da kendilerine uygulanan malzemeyi etkilemek çabasıdadırlar. Biyoinert etki, bu tür etkileşimlerin görülmediği biyomalzeme-doku ilişkisine verilen addir.

Biyomalzeme, uygulandığı dokuda, benzer hücrelerin oluşumuna yardım ediyorsa biyoaktif etkiden söz edilebilir.

Ortopedi ve travmatolojide kullanılan biyomalzemeler birçok testten geçtikten ve biyoyumluluğu onaylandıktan sonra kullanım alanına girmektedirler. Tüm bu testlere rağmen biyomalzemelerin allerjik, immün, nonimmün, mutajenik, kanserojen ve inflamatuvar etkileri olabilir. Bu yüzden, kullanılacak biyomalzemenin test sonuçları çok önemlidir [7].

2.1 Biyomalzemelerde Aranılan Temel Özellikler

Biyomalzemelerin, kullanım alanları ve amaçları doğrultusunda belirli özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özelliklerin başlıcaları aşağıdaki gibidir:

- Korozyon direnci
- Biyoyumluluk
- İdeal mekanik özellikler
- İşlenebilirlik [1]

2.1.1 Korozyon Direnci

Biyomalzemelerde dikkat edilmesi gereken en önemli özelliklerden biri korozyon direncidir. Çözünmüş gazlar, elektrolitler, hücreler ve proteinlerden oluşan vücut ortamı korozif özelliktedir. Metaller bu ortama yerleştirildiklerinde korozyona uğrayabilmektedirler. Korozyonun elektrokimyasal reaksiyonları esnasında metalik biyomalzemelerden iyonlar serbest bırakılır. Bu korozyon ürünleri malzemenin biyoyumluluğunu azalttığı gibi vücutta allerjik reaksiyonlara sebep olup tehlike oluşturabilir. Cerrahi nakil öncesinde de metallerde oksidasyon meydana gelebilmektedir. Metal yüzeyinde oluşan oksit film seramik olduğu için vücut içerisinde meydana gelebilecek korozyonu engelleyici bir özellik sergileyebilmektedir. Ancak, oksit tabakasının korozyon üzerindeki etkisi oksidin kararlılığına bağlıdır [8].

2.1.2 İdeal Mekanik Özellikler

Malzemelerin mekanik özellikleri bilhassa yüke maruz kalan ortopedik implantlar ve diş implantları uygulamalarında son derece önemlidir. Biyomalzemenin mekanik özelliklerinin kemiğinkilere yakın olması istenir. Malzemelerin büyük çoğunluğunun elastikiyet modülü kemiğinkinden daha yüksektir. İmplant malzemenin elastik

modülünün düşük olması, kemiğe uyumluluğu açısından istenen bir özelliktir. Malzemelerin mekanik özelliklerinin kemikle uyumlu olmaması, vücuda yerleştirildiklerinde çeşitli zorluklara yol açacaktır [1,8,9].

2.1.3 İşlenebilirlik

Tüm özellikleri ile biyomalzeme olarak kullanılması uygun olan bir malzemenin dahi vücut içerisinde kullanılabilmesi için doğru şekilde işlenmesi gerekmektedir. Bu sebeple, işlenebilirlik de biyomalzemeler için önemli bir kriterdir.

2.1.4 Biyouyumluluk

Biyoyumluluk bir biyomalzeme için en önemli özelliktir. Biyoyumluluk terimi zaman içerisinde farklı anlamlar kazanmış bir terimdir. Önceleri, vücutta en az biyolojik tepki oluşturan malzemelere biyoyumlu denilmiş bu sebeple de ters doku reaksiyonlarına yol açma, iltihaba sebep olma gibi olumsuz özellikleri en az olan malzemeler vücutta kullanılmak için uygun kabul edilmiştir. Bu eski biyoyumluluk tanımı, vücudun biyomalzemeye cevap vermesi hususunun özel olarak vurgulanması ile değişmiştir. Biyoyumluluk, uygulama sırasında biyomalzemenin vücut sistemine uygun cevap verebilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır. Biyoyumlu bir malzeme; kendisini çevreleyen dokulara zarar vermez, dokuda alerjik tepkimeler, iltihaplanma veya pıhtı gibi istenmeyen olaylara yol açmaz. Biyoyumluluk daha geniş anlamıyla yapısal uyumluluk ve yüzey uyumluluğu olarak ikiye de ayrılabilir. Yüzey uyumluluğu bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasıdır. Yapısal uyumluluk ise; malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyumdur [7,8,10].

2.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler genel olarak biyolojik biyomalzemeler ve sentetik biyomalzemeler olmak üzere iki gruba ayrılır. Mevcut biyomedikal uygulamalarda kullanılan sentetik malzemeler seramikler, polimerler kompozitler ve metallerdir. Bu malzemeler, sahip oldukları özelliklere bağlı olarak biyomedikal alanda farklı yerlerde kullanılmaktadır. Tablo 2.1'de malzemelerin biyomedikal alandaki avantaj ve dezavantajları ile birlikte bazı uygulama alanları verilmiştir.

Tablo 2.1: İnsan vücudunda implant amaçlı kullanılan malzemeler [11].

Malzeme	Avantajları	Dezavantajları	Örnekler
Metaller Titanyum Paslanmaz çelik Kobalt krom alaşımı Altın	Kuvvetli, tok Sünek	Korozyona uğrayabilir Yoğun	Bağlantı bölgelerinin yenilenmesi, kemik levhaları ve vidaları, diş implantları
Seramikler Alüminyum oksit Karbon Hidroksiapatit	Biyolojik uygunluğu yüksek, inert Basma direnci yüksek	Gevrek Yapımı zor Esnekliği yok	Diş, kalça protezi soketi
Kompozitler Karbon - karbon	Kuvvetli, biçimli yapı	Yapımı zor	Kalp kapakçıkları
Polimerler Naylon Silikon Teflon® Dacron®	Esneklik Kolay üretilebilirlik	Kuvvetli değil Zamanla deforme olur Bozunabilir	Kan damarları, kalça protezlerinin soketleri, kulak, burun ve diğer yumuşak dokular

2.2.1 Seramik Biyomalzemeler

Seramik biyomalzemeler, polikristalin yapıli seramik (alümina ve hidroksiapatit), biyoaktif cam, biyoaktif cam seramikler veya biyoaktif kompozitler şeklinde hazırlanabilmektedirler. Biyomedikal uygulamalarda sert doku implantı, dişçilikte dolgu ve kaplama malzemesi, kalça implantı ve kalp kapakçığı olarak kullanılmaktadırlar.

Seramik biyomalzemeler “biyo inert” ve “biyoaktif” olmak üzere iki grupta incelenebilirler. Biyoaktif seramikler, doku ve implant arasında kimyasal bağ oluşumuna izin veren seramiklerdir. Biyo inert seramikler ise hiçbir bağ oluşumuna izin vermezler.

Yapısal işlevlerine göre seramiklerin; oksit seramikleri, kalsiyum-fosfat seramikleri ve cam ve cam seramikleri olmak üzere üç grubundan söz edilir. Oksit seramikler inert yapıda olup en önemlileri Alümina (Al_2O_3) ve Zirkonya (ZrO_2)’dır. Kalsiyum fosfat bazlı seramikler, ortopedik kaplamalar ve diş implantlarında, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde “kemik tozu” olarak kullanılmaktadır. En önemli kalsiyum-fosfat seramikleri Hidroksiapatit ($Ca_5(PO_4)_3OH$) ve Trikalsiyum Fosfat ($Ca_3(PO_4)_2$)’tır. Silika (SiO_2) temelli

seramiklerdir. Cam seramikler Lityum/Alüminyum veya Magnezyum/Alüminyum kristalleri içeren camlardır [8,11].

Seramik biyomalzemeler iskeletteki sert bağ dokusunun tamiri veya yenilenmesinde kullanılırlar. Seramiklerin biyomalzeme olarak kullanılmalarındaki en büyük sorun kırılabilirlikleri ve çekme dayanımlarının düşük olmasıdır. Seramikler, basma dayanımlarının çok iyi olmasına karşın eğme ve burma yüklerine maruz kaldıklarında düşük yüklemelerde dahi kırılabilmektedirler. Seramik biyomalzemeler arasında en iyi mekanik özelliklere sahip olan alüminanın çekme dayanımı metalik biyomalzemelerden daha düşüktür [8,12,13].

2.2.2 Polimerik Biyomalzemeler

Polimerler çok değişik şekil ve bileşimlerde üretilebildikleri için biyomedikal uygulamalarda sıkça kullanılan malzemelerdir. Kemik dolgu ve onarımı, ilaç salım sistemleri, yara örtü materyali, diyaliz membranı, kornea koruyucusu, bel kemiği cerrahisi, üç boyutlu hücre kültürü, sinir hücre rejenerasyonu, hemostatik ajan, hücre kültürü için taşıyıcı gibi pek çok uygulamada kullanılmaktadırlar. Polietilen(PE), Poliüretan (PU), Politetrafloroetilen (PTFE), Poliasetal (PA), Polimetilmetakrilat (PMMA), Polietilenteraftalat (PET), Silikon kauçuk (SR), biyomedikal alanda en çok kullanılan polimer malzemelerdir. Mekanik dayanımlarının zayıf olması, sıvıları yapılarına alarak şişebiliyor ya da zehirli ürünler salgılayabiliyor olmaları ve sterilizasyon işlemleri esnasında özelliklerini kaybedebilmeleri biyomedikal uygulamalarında dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır [6,8].

2.2.3 Kompozit Biyomalzemeler

Ortopedik cerrahide karşılaşılan en önemli problemlerden biri, kemikle metal ya da seramik implantın sertlik derecesinin birbirini tutmamasıdır. Kemik ve implanta binen yükün paylaşılması doğrudan bu malzemelerin sertliğiyle ilgilidir. İmplantın sertlik derecesinin, temasta olduğu dokularla aynı olacak şekilde ayarlanması kemikte oluşacak deformasyonları engeller. Kullanımdaki bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak amacıyla, liflerle güçlendirilmiş polimerik malzemeler, yani polimer kompozitler alternatif olarak sunulmaktadır.

Kompozit biyomalzemelerde matris olarak çeşitli polimerler, pekiştirici olarak ise çoğunlukla cam, karbon ya da polimer lifler, bazen de mika ve çeşitli toz seramikler kullanılmaktadır [6].

2.2.4 Metalik Biyomalzemeler

Metalik biyomalzemeler çekme dayanımı, yorulma dayanımı, kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerinin seramik ve polimer malzemelerden üstün olması dolayısıyla özellikle iskelet sisteminde kullanılan biyomalzemelerdir. Yapay eklemler, diş implantları, kalp kapakçıkları, kalça protezleri gibi uygulamaları mevcuttur. Metallerin biyomalzeme pazarındaki en büyük payını ise teşhis ve tedavi amaçlı aygıtların metalik aksamaları oluşturmaktadır.

İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal “Sherman Vanadyum Çeliği”dir. Biyomalzeme üretiminde kullanılan demir, bakır, krom, kobalt, nikel, titanyum gibi çok sayıda metal az miktarda kullanılmak koşuluyla canlı vücuduna uygunluk gösterirler. Vücut içerisinde fazla miktarda bulunması zararlı olan bu metaller, metabolik faaliyetler sırasında da oluşabilmektedir. Örneğin kobalt B12 vitamininden sentezlenmekte ya da demir hücre fonksiyonu olarak meydana gelmektedir.

Metallerin biyolojik ortama uygunluğu vücut içerisinde korozyona uğramalarıyla ilgilidir. Korozyon, metallerin çevreleriyle istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek bozunmasıdır. İnsan vücudundaki kan, su, çözülmüş oksijen, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir. Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır. Malzeme korozyon sonucu zayıflar, daha da önemlisi korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar verirler. Soy metallerin korozyona karşı direnciyse mükemmeldir.

Endüstri devrimi ile birlikte 19. yüzyılda çelik malzemeler, kemik kırıklarının onarılmasında vida veya levha olarak kullanılmaya başlanmıştır. Kemik kırıklarının vida ile onarılması daha önce kullanılan telle onarma yönteminden daha güçlü bir iyileşme sağlamıştır. İnsan vücudunda kullanılan, korozyon direnci düşük karbon çeliğinin yerini daha sonraları nikel ve vanadyum çelikleri almıştır. Fakat bu yeni mühendislik malzemeleri de korozyona karşı tümüyle dayanıklı değildir. Bu durum insan vücudunda toksik özellik göstermeleri ile netleşmiştir. Sonuç olarak paslanmaz çelik, kobalt-krom-molibden alaşımları (vitalyum), titanyum ve titanyum alaşımları

aşamalı olarak, ortopedik uygulamalarda kullanılan temel biyomedikal malzemeler haline gelmiştir.

Metalik biyomalzemelerin vücut içerisinde kullanılmalarının birtakım dezavantajları mevcuttur. Bunlar:

- Korozyona uğramaları
- Dokulara göre çok sert olmaları
- Yoğunluklarının yüksek olması
- Alerjik reaksiyonlara sebep olabilecek metal iyonu salabilmeleri
- Biyouyumluluklarının düşük olması

Biyomedikal alanda kullanılan metalik biyomalzemelerin başlıcaları; paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları, nikel-titanyum alaşımları ve titanyum ve alaşımlarıdır [11,12].

2.2.4.1 Paslanmaz Çelik

Paslanmaz çelik kullanılarak imal edilmiş ilk metalik biyomalzeme 18/8 Cr/Ni paslanmaz çelik implanttır. Bu tip biyomalzemeler sağlamlık ve yüksek korozyon dayanımından dolayı Vanadyum çeliğinden yapılmıştır. Vanadyum çeliğinin implant olarak uzun süre in vivo (canlı ortam) şartlarda kullanılması korozyon dayanımının yetersizliğinden dolayı uygun değildir. Daha sonraları 18/8sMo paslanmaz çeliğinin % Mo oranı bir miktar daha arttırılınca tuzlu su solüsyonuna karşı korozyon dayanımı biraz daha artmıştır. Bu alaşım ASTM 316 (American Society For Testing And Materials) paslanmaz çeliği olarak bilinen alaşımdır. 1950'de 316 paslanmaz çeliği içerisindeki karbon (C) maksimum %0,08'den %0,03'e indirilmiş ve alaşımın korozyon dayanımının tuzlu su solüsyonuna karşı daha iyi olduğu tespit edilmiştir. C oranı % 0.03'e düşürülmüş olan 18/8 CrNi paslanmaz çeliğine ASTM 316 L çeliği adı verilir.

Paslanmaz çeliklerin biyolojik uyumluluğu zayıf olduğundan kemik veya yumuşak bir doku ile tamamen birleşmesi mümkün değildir. Örneğin paslanmaz çelik vücutta kemiğe yakın bir yere yerleştirildiğinde kemik ile metal arasında mikroskobik seviyede ince bir lifsi doku oluşur. Bu olay implantın başarısının doku ile bütünleşmesine bağlı olduğu uygulamalarda paslanmaz çeliğin kullanımını engeller.

Günümüzde implant üretimi için en yaygın olarak kullanılan çelikler 316 ve 316L paslanmaz çelikleridir.

2.2.4.2 Kobalt-Krom Alaşımları

20. yüzyılın başlarında “Stellite” adı verilen kobalt-molibden-tungsten (Co-Mo-W) alaşımı geliştirilmiştir. Bu alaşımın diğer süper alaşımlarla kıyaslandığında daha iyi korozyon direnci ve yüksek sıcaklıkta daha iyi mukavemete sahip olduğu görülmüş; önce uçak motorlarında kullanılan alaşım 1930’larda “Vitalyum” adı ile biyomedikal alanda kullanılmaya başlanmıştır. Vitalyum içerikleri değiştirilerek kobalt-krom-molibden (Co-Cr-Mo) alaşımı, kobalt-nikel-krom-tungsten-demir (Co-Ni-Cr-W-Fe) alaşımı ve kobalt-nikel-krom-molibden (Co-Ni-Cr-Mo) alaşımı geliştirilmiştir.

Co-Cr-Mo alaşımı uzun yıllardan beri dişçilikte ve son zamanlarda yapay eklemlerin üretiminde kullanılmaktadır. Co-Ni-Mo alaşımı ise daha yeni bir malzeme olup fazla yük altındaki eklemlerde (diz ve kalça gibi) ve protezlerde kullanılmaktadır.

2.2.4.3 Nikel-Titanyum Alaşımları

Nikel-Titanyum (Ni-Ti) alaşımları şekil hafızalı alaşımlardır. Bu malzemeler çok iyi süneklik, yorulma dayanımı, korozyon direnci ve biyouyumluluk özelliklerine sahiptir. Ni-Ti alaşımlarının gerekli olduğu bazı biyomalzeme uygulamaları; diş köprüleri, kafatası, içerisindeki damar bağlantıları, yapay kalp için kaslar ve ortopedik protezler olarak sıralanabilir [6,12,13].

3. TİTANYUM

Korozyona karşı dirençli oluşu ve beyaz pigment olarak ağartıcı özelliği bulunması nedeniyle boya yapımında, kâğıt endüstrisinde, vernik, plastik yapımında, kaynak çubuklarının kaplanmasında karbür, seramik, fiberglas ve kozmetik sanayilerinde yaygınca tüketilen titanyumun bir yapı malzemesi olarak başlıca kullanım alanlarını uçak ve gemi sanayisi oluşturur. Son yıllarda, tıbbi araç ve gereç sanayisi de titanyum metalinin yaygın şekilde kullanıldığı bir alan haline gelmiştir. Askeri amaçlı uçakların motorunda, ateş duvarlarında, dış kaplanışlarda, yağ ve yakıt tanklarında, örtü yüzeylerinde, motor bağlantı elemanlarında yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı oluşu nedeniyle kullanılan titanyum metali, tuzlu suların sebep olduğu aşınmalara karşı dirençli olduğundan dolayı da denizaltı yapımında ve deniz suyundan içme suyu sağlayan tesislerin imalatında kullanılır. ABD tarafından Merkür'e gönderilen uzay araçlarında yüksek oranda titanyum metali kullanılmış, Ay yüzeyine indirilen Lunar modelinde titanyum bileşiklerinden büyük ölçüde faydalanılmıştır [14].

Titanyum, sanayide kullanılan metaller arasında doğada en çok bulunan dördüncü metal olsa da, titanyum esaslı ürünler, birkaç sebepten kaynaklanan yüksek maliyetleri ile dikkat çekerler. Söz konusu sebepler, çıkarılma ve ayrıştırılma için karmaşık işlemlere ihtiyaç duyma, yoğun olarak bulunmama ve buna bağlı olarak tesis yatırımlarını yeterli ölçüde karşılayamama ve son olarak üretim maliyetinin yüksekliği olarak sayılabilir. Üretim maliyetindeki bu yükseklik, ürünlerin genelde karmaşık şekilli olmasının yanında yapısal kusursuzluğu güvence altına alma düşüncesine bağlı olarak, son şekline yaklaşık olarak işleme mantığı ile üretilmemesinden ve sonuçta hammaddenin büyük bir kısmının talaş olarak atılmasından kaynaklanabildiği gibi, ürünlerin karmaşık şekillerinin veya titanyumun bazı özelliklerinin neden olduğu işlenme zorluğundan da kaynaklanabilmektedir [15,16].

3.1 Titanyumun Tarihçesi

Titanyum yer kabuğunda yaklaşık %0,6 oranla alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra en çok bulunan metaldir. En önemli mineral kaynakları ilmenit (FeTiO_3) ve rutil (TiO_2) dir.

Titanyuma dair ilk bulgular bir rahip ve amatör bir maden bilimci olan Gregor tarafından 1791 yılında Cornwall, İngiltere’de beyaz metal oksitler şeklinde bulunmuştur. 1795’te Alman kimyacı Klaproth, Macaristan’da rutilin analizini yaparak Gregor’un da kaydettiği yeni bir elementin oksidini tespit etmiştir. Klaproth bu elemente Yunan mitolojisinde üstün güç ve dayanıklılıklarıyla anılan devler olan Titan’lardan esinlenerek titanyum adını vermiştir [2,17].

Titanyum tetraklorür (TiCl_4) kullanarak titanyum madeninden saf titanyumu ayırtmak için periyodik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yüksek saflıktaki, sünek titanyum üretiminin, titanyumun oksijen ve azotla reaksiyona girme eğiliminden dolayı çok zor olduğu anlaşılmıştır. TiCl_4 ’ün sodyum (Na) veya magnezyum (Mg) ile redüksiyonunun ilk uygulamaları sonucu az miktarda gevrek titanyum metali üretilebilmiştir. Yirminci yüzyılda (1937-1940) Kroll, Lüksemburg’da ticari açıdan uygun bir proses geliştirmiştir. Kroll prosesi adı verilen bu yöntem, titanyum tetraklorürün magnezyum ile inert gaz atmosferinde redüksiyonu esasına dayanmaktadır. Proses sonucu üretilen titanyum poroz ve süngere benzer yapısı dolayısıyla “sünger titanyum” olarak adlandırılmaktadır. Kroll prosesi bugün de titanyum üretimi için en etkin proses olarak devam etmektedir.

Titanyum tetraklorür üretiminin endüstriyel kapasitesi, saf titanyumun elde edilmesine duyulan ilgiden önce de mevcuttu. Bunun sebebi titanyum tetraklorürün, boyacılıkta kullanılan sentetik, yüksek saflıktaki TiO_2 ’nin kaynağı oluşudur. Günümüzde de, üretilen TiCl_4 ’ün yalnızca %5’i titanyum metalinin üretimi için kullanılmaktadır [2].

3.2 Titanyumun Temel Özellikleri

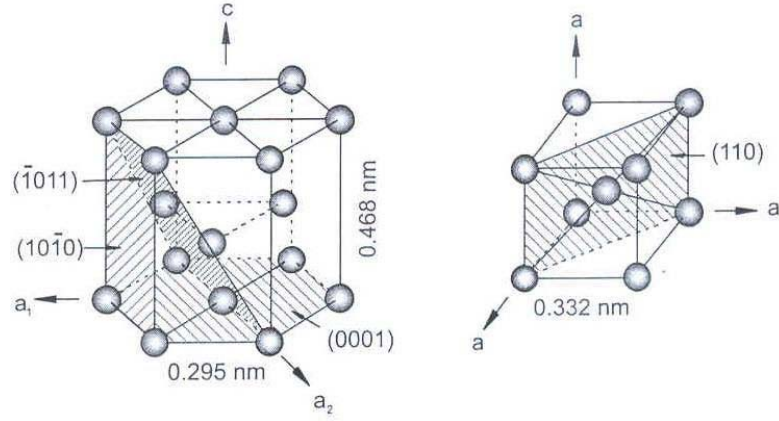
Titanyum’un başlıca özellikleri Tablo 3.1’de listelenmiş ve bazı metallerle karşılaştırılmıştır. Titanyumda mukavemetin yoğunluğa oranının en yüksek olmasına rağmen yüksek fiyatı sebebiyle ancak belirli alanlarda kullanılmaktadır. Bu yüksek fiyatın sebebi ise titanyumun oksijenle reaksiyona girme eğilimidir. Titanyumun,

özellikle hafiflik gerektiren yapısal uygulamalarda rakibi olan alüminyuma kıyasla yüksek ergime sıcaklığına sahip olması, yaklaşık 150°C'nin üzerindeki uygulamalar için büyük avantaj sağlamaktadır. Titanyumun oksijene olan ilgisi, titanyum alaşımlarının maksimum kullanım sıcaklığını yaklaşık 600°C ile sınırlandırmaktadır. Bu sıcaklıkların üzerinde oksijenin oksit tabaka üzerinden difüzyonu son derece hızlanmakta, bu da oksit tabakasının çok fazla kalınlaşmasına ve sınırdaki oksijen yoğun bölgenin gevrekleşmesine sebep olmaktadır [2].

Tablo 3.1: Titanyum ve alaşımlarının temel özellikleri ve demir (Fe), nikel (Ni) ve alüminyumla (Al) kıyaslanması [2]

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

Saf titanyum 882°C'ta allotropik dönüşüm sergileyip, yüksek sıcaklıklardaki hacim merkezli kübik kristal yapıdan (β fazı), düşük sıcaklıklarda sıkı paket hekzagonal yapıya (α fazı) dönüşmektedir. Şekil 3.1'de α titanyumun hekzagonal birim hücresi, oda sıcaklığındaki kafes parametresi ($a=0,295$) ve c parametresi ($c=0,468$) ile birlikte görülmektedir. Şeklin sağ tarafında ise β fazının kristal yapısı 900°C'teki latis parametresiyle ($a=0,332\text{nm}$) görülmektedir [2].

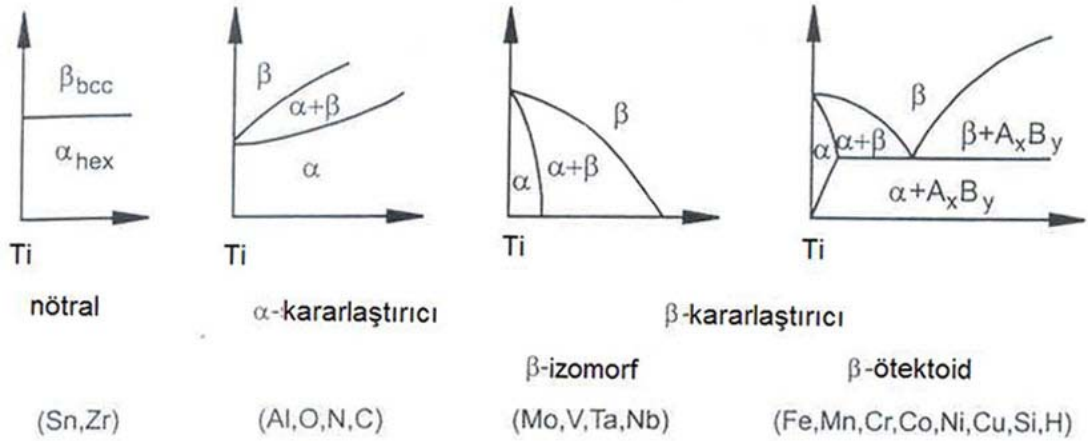


Şekil 3.1: Titanyumun sıkı paket hekzagonal ve hacim merkezli kübik kristal yapıları [1]

3.3 Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması

Titanyumu alaşımlandırma elementleri genellikle saf titanyumun α/β dönüşüm sıcaklığı olan 882°C 'yi artırıp azaltmalarına bağlı olarak α veya β kararlaştırıcı elementler olarak iki gruba ayrılmaktadırlar.

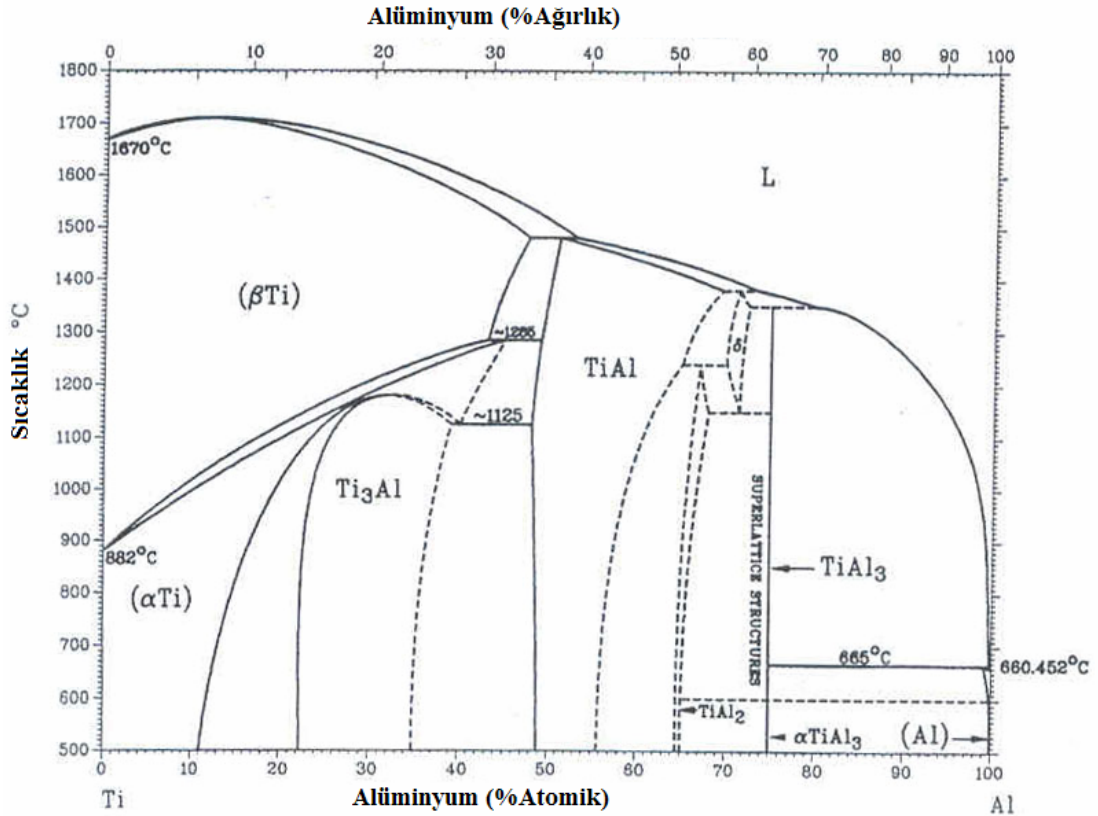
Yeralan element alüminyum ve arayer elementleri olan oksijen, azot ve karbon kuvvetli α kararlaştırıcı elementlerdir ve Şekil 3.2'de de görüldüğü gibi miktarları arttıkça geçiş sıcaklığını da artırırılar.



Şekil 3.2: Alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramına etkisinin şematik gösterimi [1]

Alüminyum, geçiş sıcaklığını yükselten ve hem α hem de β fazlarında çözünebilen bir metal olduğu için titanyum alaşımlarında en yaygın kullanılan alaşımlandırma elementidir. Şekil 3.3'te görülen Ti-Al faz diyagramı, artan alüminyum miktarı ile

Ti_3Al (α_2) fazının oluştuğunu ve çift fazlı bölgenin ($\alpha + Ti_3Al$) yaklaşık %5 Al bileşiminde ve 500 civarında başladığını göstermektedir. α fazı içerisinde fark edilir miktarda yapışık Ti_3Al çökeltilerinden sakınmak amacı ile titanyum alaşımlarının çoğunda alüminyum miktarı %6 ile sınırlıdır [2]. Alfa kararlaştırıcı elementlerden bir diğeri olan oksijen ise, ticari saflıktaki titanyum malzemelerde mukavemet ve imalat kolaylığı özelliklerinin elde edilmesinde kullanılmaktadır [18].



Şekil 3.3: Ti-Al faz diyagramı [1]

β kararlaştırıcı elementler β izomorf ve β ötektik elementler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadırlar. Titanyum alaşımlarında en fazla kullanılan β izomorf elementler vanadyum (V), molibden (Mo) ve niyobyum (Nb)'dur. Bu elementlerden uygun oranlarda kullanılarak β fazı oda sıcaklığına kadar kararlı hale getirilebilmektedir. Nadiren kullanılan tantal (Ta) ve renyum (Re) elementleri de bu gruba dahildir. β ötektik elementlerinin en fazla kullanılanları krom (Cr), demir (Fe) ve silisyum (Si) olup, nikel (Ni), bakır (Cu), manganez (Mn), tungsten (W), paladyum (Pd) ve bizmut (Bi) da sınırlı kullanım alanı olan β ötektik elementleridir. Bunların dışında bir de aşağı yukarı nötr etki yapan bazı elementler vardır. Zirkonyum (Zr) ve kalay (Sn) bu nötr elementlere örnek olarak verilebilir [2].

Titanyum alaşımları genellikle α , $\beta+\alpha$ ve β alaşımları olarak sınıflandırılmaktadır. Bunun yanı sıra alfaya yakın (near α) alaşımlar ve yarı kararlı beta alaşımları da mevcuttur. Soğuk çalışma ortamlarında tercih edilmektedirler. Farklı titanyum alaşımlarına ait mekanik özellikler Tablo 3.2’te verilmiştir.

Tablo 3.2: Farklı titanyum alaşımlarına ait mekanik özellikler [19]

Alaşım	Elastik Modülü [GPa]	Akma Mukavemeti [MPa]	Çekme Mukavemeti [MPa]	(%) Uzama
Ti - Grade 1	102.7	170	240	24
Ti - Grade 2	102.7	275	345	20
Ti - Grade 3	103.4	380	450	18
Ti - Grade 4	104.1	485	550	15
Ti-6Al-4V (Tavlanmış)	110 - 114	825-869	895-930	6-10
Ti-6Al-7Nb	114	880-950	900-1050	8-15
Ti-5Al-2.5Fe	112	895	1020	15
Ti-5Al-1.5B	110	820-930	925-1080	15-17
Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd (Tavlanmış)	99	693	715	28
Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd (Yaşlandırılmış)	94	806	919	18
Ti-13Nb-13Zr (Yaşlandırılmış)	79-84	836-908	973-1037	10-16
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (Tavlanmış)	74-85	1000-1060	1060-1100	18-22
Ti-15Mo (Tavlanmış)	78	544	874	21
Ti-15Mo-5Zr-3Al (Yaşlandırılmış)	80	1000-1060	1060-1100	18-22
Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si (Tavlanmış)	83	945-987	979-999	16-18
Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr	55	547	597	19
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (Yaşlandırılmış)	80	864	911	13.2

3.3.1 α Alaşımları

α titanyum alaşımları ticari saflıktaki titanyum (CP-Ti) ve genellikle α kararlaştırıcı ve/veya nötr elementlerle alaşımlandırılmış alaşımlardan oluşmaktadırlar. Mükemmel korozyon dirençleri α alaşımlarını kimya ve petrokimya endüstrisinde çekici kılmaktadır. Ayrıca, işlenebilirliği ve kaynak kabiliyeti de eşanjör ve diğer boru tesisatları alanlarında da bu alaşımların kullanılmasına sebebiyet vermiştir. CP-Ti paslanmaz çelikle kıyaslandığında pahalı olmasına karşın, daha uzun ömürlü

olması sayesinde paslanmaz çelikten daha ekonomik olabilmektedir. CP-Ti'nin korozyon direnci yüksektir, ancak mukavemeti alaşımlılara göre düşüktür [1,2,18].

3.3.2 Alfaya Yakın (Near Alpha) Alaşımlar

α titanyum alaşımlarına az miktarda β kararlaştırıcı elementler eklendiğinde oluşan alaşımlardır. α fazlı titanyum alaşımlarına yakın özelliklere sahiptirler, hem α alaşımlarının çok iyi sürünme özelliklerini hem de $\alpha + \beta$ alaşımlarının yüksek mukavemet özelliklerini bir arada bulunmaktadır. Ayrıca bu alaşımlar farklı olarak çalışma sıcaklığı 500°C-550°C olan ortamlarda da kullanılabilirler.

3.3.3 $\alpha+\beta$ Alaşımları

En çok kullanılan titanyum alaşımları bu gruptaki alaşımlardır. Bu alaşımların ihtiva ettiği β hacim oranı oda sıcaklığında %5 ile %40 arasında değişmektedir. En sık kullanılan ve en eski titanyum alaşımı olan Ti-6Al-4V, bu gruba dahildir. Düşük yoğunluklu bu malzemeler, mukavemet ve korozyona dayanıklılık özelliklerini yüksek sıcaklıklara kadar korumaktadırlar.

3.3.4 Yarı Kararlı β Alaşımları

C β kararlaştırıcı elementlerin miktarı, hızlı soğutma esnasında β fazının daha fazla martenzite dönüşmeyeceği seviyede ise bu alaşıma yarı kararlı β alaşımı adı verilmektedir. Bu alaşımlara α hacim oranının %50 olduğu bileşimlerde ulaşmak dahi mümkündür.

3.3.5 β Alaşımları

β alaşımları, β fazını kararlaştırıcı alaşım elementleri içeren alaşımlardır. Yüksek sertlikleri ve mukavemetleri, soğuk şekil verilebilirlikleri genel özellikleridir. Çalışma sıcaklıkları $\alpha + \beta$ alaşımlarından yüksek olsa da, metal matris kompozitler ve buhar türbinli güç santralleri örneklerinde olduğu gibi yeni yeni kullanım alanı bulabilmektedirler [1,2].

3.4 Titanyumun Biyouyumluluğu

Titanyum ve alaşımları dental ve ortopedik alanda metalik implant ve protez imalatı için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Titanyumun biyomedikal alanda kullanılmasının arkasında yatan en önemli etkenler, düşük yoğunluğuna ilaveten çok

iyi mekanik özelliklere sahip olmasının yanı sıra biyouyumluluğunun da iyi olmasıdır. Titanyumun biyomalzeme olarak kullanılmasındaki başlıca avantajlar aşağıdaki gibidir:

- Mekanik özelliklerinin iyi olması
- Korozyon direncinin yüksek olması
- Uzun süreli implantasyonda (deri içine yerleştirme) iyi biyouyumluluğa sahip olması
- Enjekte edilen maddelerle birlikte, kimyasal reaksiyona girme olasılığının en az olması
- Manyetik olmaması, MR (Mağnetik Rezonans) için uyumlu olması
- Yoğunluğunun düşük olması
- Hipoalerjik (alerjik özelliği az) olması

Paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımları ile kıyaslandığında titanyumun spesifik mukavemet, korozyon direnci ve biyouyumluluk özelliklerinin çok iyidir. Titanyumun yoğunluk ve elastik modül değerlerinin diğer metalik biyomalzemeler ve sıkı kemik ile kıyaslanması Tablo 3.3'te görülmektedir. Biyomalzemelerde mekanik özelliklerin kemiğinkilere yakın olması istenmektedir. Görüldüğü üzere metalik biyomalzemeler içinde elastik modülü kemiğinkine en yakın olan malzeme titanyum ve alaşımıdır [20-22].

Tablo 3.3: Bazı metalik biyomalzemelerin yoğunluk ve elastik modüllerinin sıkı kemik ile kıyaslanması [22]

Malzeme	Yoğunluk	Elastik Modül(GPa)
Sıkı Kemik	~2.0 g.cm-3	7-30
Kobalt – Krom Alaşımı	~8.5 g.cm-3	230
316L Paslanmaz Çelik	8.0 g.cm-3	200
Ticari Safılıkta Titanyum	4.5 g.cm-3	110
Ti6Al4V	4.4 g.cm-3	106

Titanyum, yüzeyinde oluşturduğu oksit tabakası sayesinde inert ve korozyona karşı dirençli bir metaldir. Titanyumun protein içermeyen çözeltilerdeki korozyon direnci 316 paslanmaz çeliğinkine benzer olmasına karşın, paslanmaz çelik hücre kültüründe ve implantasyon sonrası hayvan organizmasında yüksek aktivite göstermektedir. Titanyumda ise bu ortamlarda fazla miktarda korozyon meydana gelmemektedir.

Titanyum ayrıca biyolojik sıvı içerisine koyulduğunda proteinleri yüzeyinde toplamaktadır. Bu konuda bir çok çalışma gerçekleştirilmiş ve bir çok protein tespit edilmiştir. Titanyum yüzeyi ayrıca hücre büyümesi için de elverişlidir. (ti in medicine)

Titanyum yüzeyi “osseointegration” terimi ile ifade edilen kemikle birleşme özelliği göstermektedir. Titanyumun bu özelliği yüzeyinde oluşan oksit tabakası ile ilgilidir. Genellikle TiO_2 formunda olan bu oksit tabaka, suyu tutarak yüzeyinde titanyum-hidroksit (Ti-OH) grubu oluşumuna sebep olmaktadır. Temel hidroksit gruplarının apatit çekirdeklenmesi ve kristalizasyonunu teşvik edici bir özelliği bulunduğu saptanmıştır. Titanyum oksit tabakasının malzeme yüzeyinde kalsiyum ve fosfor birikmesine destek olduğu ve bu sayede kemikle birleşme sağladığı düşünüldüğü için titanyum yüzeyi önceden oksit kaplanarak kemikle birleşme özelliği geliştirilmeye çalışılmaktadır [23,24].

Titanyum ve bazı alaşımları, titanyum oksite borçlu oldukları biyoyumlulukları sayesinde günümüzde son derece önemli biyomalzemeler arasında yer almaktadır. Biyomedikal alanda özellikle diş implantı ve ortopedik implant uygulamalarında büyük bir öneme sahip olan titanyum ve alaşımlarına ait bazı örnekler Şekil 3.4’te verilmiştir [25,26].



Şekil 3.4: (a) Ti6Al4V alaşımından yapılmış bir kalça protezi [27]
(b) Titanyum diş implantı [28]

3.5 Titanyum ve Alaşımlarına Uygulanan Yüzey İşlemleri

Yüzey işlemleri, malzemenin kütleli özelliklerini devre dışı bırakıp yüzeyin bileşimini, yapısını ve morfolojisini değiştirme işlemleridir. Yüzey işlemleri ile, malzemenin kimyasal ve mekanik dayanıklılığı artırılabilir gibi yüzey katmanının dokularla uyumluluğu da geliştirilebilmektedir. Yüzey özellikleri bilhassa biyomalzemeler için önem arz etmekte bu sebeple de yüzey işlemleri özellikle biyomalzemeler açısından muazzam önem taşımaktadır [8].

Hücre ve dokuların doku-implant ara yüzeyinde biyomalzemelerle etkileşimi dolayısıyla yüzey özellikleri son derece önemlidir. Biyomalzemelerde yüzey işlemlerinin başlıca amaçları; aşınma direnci, antibakteriyel özellik ve doku uyumluluğu niteliklerini geliştirmektir. Yüzey işlemleri genel olarak kuru prosesler (iyon ışınları kullanılan) ve hidro-prosesler (sulu çözeltilerle uygulanan) olarak gruplandırılabilir. Plazma spreyle apatit kaplama, püskürtme yöntemiyle titanyum nitrid kaplama ve yüzeyde titanyum oksit tabakası oluşturma gibi yöntemler de biyomalzeme olarak kullanılacak titanyuma ticari olarak uygulanan işlemler arasında yer almaktadır. Titanyuma uygulanan yüzey işlemleri, uygulanma amaçlarına göre sınıflandırılmış biçimde Tablo 3.4'te görülmektedir [12].

Kuru proseslerin çoğu iyon ışını kullanılarak gerçekleştirilir. İyon ışını teknolojisi mühendislik alanında özellikle silikon teknolojisinde oldukça kullanışlıdır. Bu teknoloji, atomik veya moleküler boyutta ince film oluşmasını sağlamaktadır. Katı yüzeyindeki etkilerine göre; film oluşturma, yayılma ve iyon implantasyonu olarak sınıflandırılabilir. İyonlar malzeme yüzeyine çarptığında iyonların enerjisine bağlı olarak yüzeyde yapışma, yayılma ve implantasyon etkileri olmaktadır.

Hidro-prosesler sulu çözeltiler içerisinde gerçekleştirilirler. Bu yöntemde oluşan yüzeyin özellikleri; sulu çözeltinin pH'ı, elektrolizden elde edilen potansiyel ve elektrolizin akım yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir [12].

Titanyumun biyomalzeme amaçlı kullanımında kullanılan yöntemlerin başlıcaları; hidroksiapatit kaplama, asitle dağlama, kumlama ve oksidasyon işlemleridir. Apatit kaplama için kullanılan başlıca yöntem plazma spre yöntemi'dir. Ancak, plazma spre yöntemi ile kaplama işleminde apatit-titanyum arayüzey bağı zayıf olduğundan apatitte kırılmalar veya arayüzeyde kopmalar meydana gelebilmektedir. Apatit kaplama için elektrokimyasal yöntem de kullanılmaktadır. Yüzeyi apatit kaplamada;

apatit tabakasının bileşimi, kaplama verimi, apatitin altlığa bağlanma mukavemeti ve apatitin kristalliği parametreleri göz önünde bulundurulmalıdır [12,20,29,30].

Tablo 3.4: Farklı amaçlara yönelik uygulanan yüzey işlemleri [12]

Amaç	Yöntem	
Korozyon Direncini Artırmak	Daldırma Anodik polarizasyon veya elektroliz Soy metal iyon implantasyonu	
Aşınma Direncini Artırmak	TiN kaplama Nitrasyon	
Sert Doku Uyumluluğunu Artırmak	Apatit tabakası oluşturarak	Daldırma Elektrokimyasal kaplama Plazma sprey RF manyetron püskürtme Lazer kaplama
	Apatit tabakası oluşturmadan	Alkali çözeltiye daldırma ve ısıtma H ₂ O ₂ 'ye daldırma Kalsiyum iyon implantasyonu Hidrotermal İşlem Biyomolekül kaplama
Kanla Uyumluluğu Artırmak	Polimer kaplama Biyomolekül kaplama	

Asitle dağlama işlemi, genellikle malzeme yüzeyindeki oksitlerin giderilmesi ve temiz, düzgün bir yüzey oluşturulması için gerçekleştirilir. Titanyum ve alaşımlarının asitle dağlanmasında genellikle, saf su içerisinde hacimce %10-30 nitrik asit (HNO₃) ve %1-3 hidroflorik asit (HF)'ten oluşan çözelti kullanılmaktadır. Hidroflorik asidin etkisi, titanyum dioksit hücum edip Ti ile tepkimeye girerek çözünebilir titanyum florür ve hidrojen oluşturmaktır. Hidroflorik asit yüzeydeki oksitleri temizleyerek metalin çözünmesine izin verirken, nitrik asit oksitleyici bir etkiye sahiptir. Bu nedenle dağlama işleminde çözeltinin derişimi önem arz etmektedir. Titanyum ve

alaşımalarında kullanılan diğer bir asit çözeltisi ise 100 ml hidroklorik asit (HCl) (kütlece %18) ve 100 ml sülfürik asit (H₂SO₄) (kütlece %48) karışımıdır [2,3].

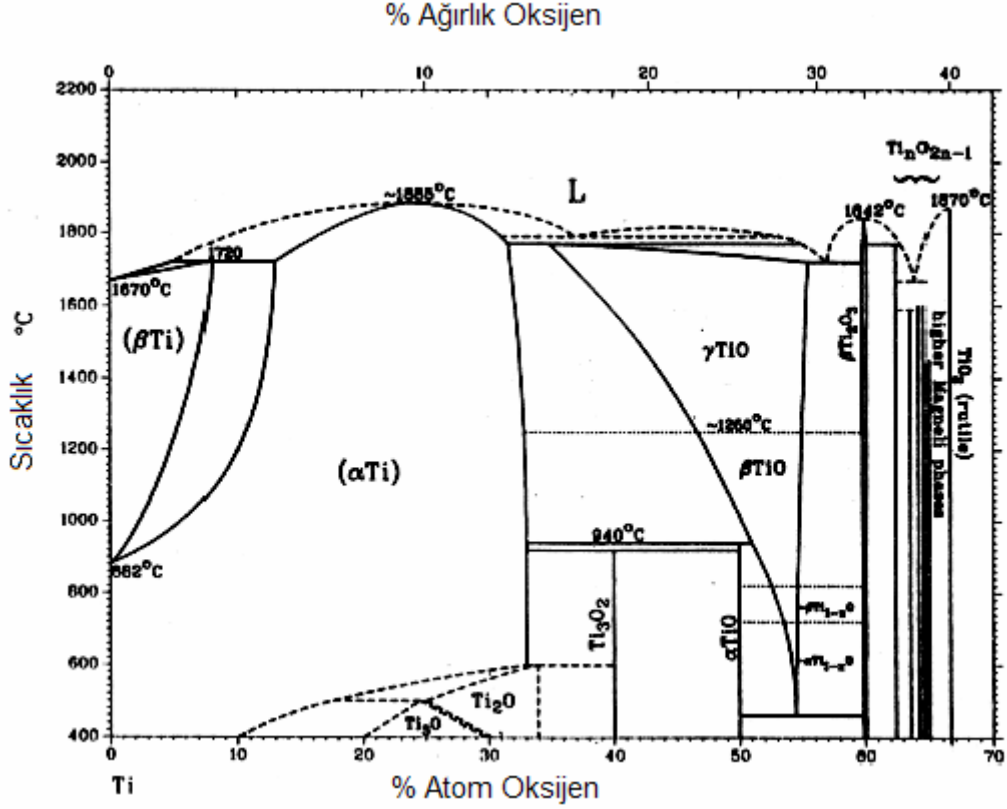
Titanyumun aşınma direncini artırmaya yarayan ve aynı zamanda sert doku uyumluluğunu artırmayı amaçlayan bir diğer işlem titanyum nitrür kaplama işlemidir. Titanyum yüzeyinde ince titanyum nitrür tabakası oluşturma yöntemi, kemik levhaları, diş implantları ve yapay kalça eklemlerinde ticari olarak kullanılmaktadır.

Korozyon direncini artırırken biyouyumluluğu da geliştirmek için titanyuma uygulanabilen en kolay işlemlerden biri titanyum oksit kaplama işlemidir. Bunun için anodik oksidasyon, mikro ark oksidasyon veya termal oksidasyon yöntemleri kullanılabilir. Poroz ve düzensiz şekilli titanyum oksit oluşturmak için sulu çözeltide elektroliz, oldukça etkin bir yöntemdir. Titanyum oksit filmi son zamanlarda renklendirme amaçlı da kullanılmaktadır.

Titanyum da sert doku uyumluluğunun geliştirilmesi için apatit kaplama yönteminin dışında yöntemler de mevcuttur. Alkali çözeltide bekletme, hidrojen peroksit çözeltisinde bekletme, kalsiyum içerikli çözeltide bekletip hidrotermal işlem uygulama, kalsiyum iyon implantasyonu gibi yöntemler biyomedikal alanda uygulama amaçlı titanyum ve alaşımlarına uygulanan diğer işlemlerdir [12].

3.6 Titanyumun Oksidasyonu

Titanyumun havayla teması halinde meydana gelen oksidasyonla oluşan TiO₂ tetragonal rutil kristal yapısındadır. Bu oksit tabakası oksijenin difüze olabildiği bir yapıdadır. Metal/oksit arayüzeyindeki reaksiyonla oksit tabakası titanyum taban malzemesine doğru büyür. Titanyumun hızlı oksidasyonunda itici güç, titanyumun oksijene azota olduğundan daha fazla olan afinitesidir. Oksidasyon prosesi esnasında titanyumun oksijene olan afinitesi ve oksijenin titanyum içerisindeki yayılabilirliği oksit tabakasının ve bitişik oksijen yoğun tabakanın eş zamanlı bir şekilde oluşumunu sağlar. Oksijen miktarının artması α fazını güçlendirir ve α titanyumun deformasyon mekanizmasını değiştirir. Oksijen yoğun tabaka daha sert ve daha az sünek olduğu için yüzeyde meydana gelen gerilmeler, oksit tabakasında çatlak oluşturabilmektedir. Bu sebeple oksijenin difüzyon hızını azaltmak amacıyla çeşitli alaşım elementleri kullanılmaktadır [2,31].

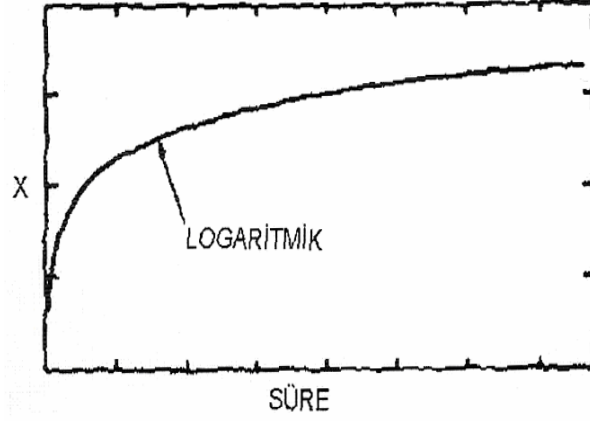


Şekil 3.5: Ti-O faz diyagramı

Şekil 3.5'te görülen Ti-O faz diyagramına göre, α titanyum %33'e kadar oksijeni çözebilmektedir. Çözünen oksijen atomları hekzagonal kafesin arayerlerine rastgele veya dizili bir şekilde yerleşir. Oksijenin nüfuzu için titanyum iyonları c eksenini yönünde ötelenir. Titanyumda %22'lere kadar azot çözünebilmekte ve latis parametresini değiştirmektedir. Oksijen ve/veya azotun titanyumda çözünmesi latis distorsiyonuna sebep olur. α titanyuma benzer şekilde α_2 Ti₃Al ve γ TiAl intermetalikleri de daha az miktarda da olsa oksijen ve azotu çözebilmektedir. Çözünmüş oksijen ve azotun sebep olabileceği kırılmalık, özellikle mekanik özellikler açısından son derece önemlidir [1].

Titanyum ve alaşımlarının oksidasyon mekanizması zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değiştiği için oksidasyon kinetiği farklı denklemlerle incelenmektedir. 400°C'nin altındaki sıcaklıklarda başta hızlı bir şekilde gerçekleşen oksidasyon daha sonra çok düşük bir dereceye inmektedir. Logaritmik oksidasyonun bağıntısı Denklem 3.1'de görülmektedir. Burada X, oksidasyon sonrasında ölçülen miktar, k oksidasyon sabiti, c integrasyon sabiti ve t oksidasyon süresini temsil etmektedir. X'in zamana bağlı değişimi Şekil 3.6'da verilmiştir.

$$X = k \log(t + t_0) + C \quad (3.1)$$



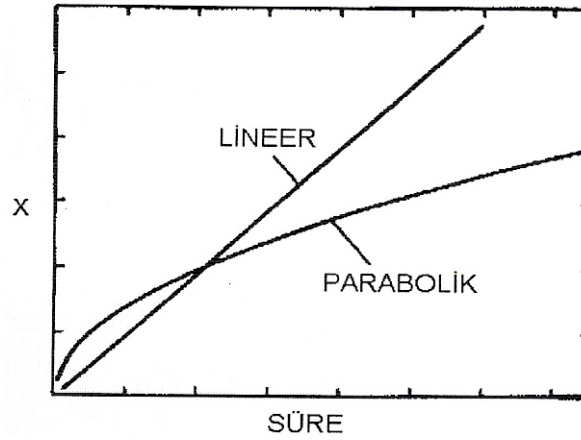
Şekil 3.6: Logaritmik oksidasyona göre X'in süreyle değişimi [32]

600-700°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oksidasyon parabolik bir eğri çizmekte, oksidasyon hızı zamanla azalmaktadır. Parabolik oksidasyon, Denklem 3.2 ile ifade edilmektedir.

$$X^2 = kt + C \quad (3.2)$$

900-1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise oksidasyon hızı ile süre arasında lineer bir ilişki mevcuttur. Denklem 3.3 bu ilişkiyi ifade etmektedir. Lineer ve parabolik oksidasyona göre X'in süreye göre değişimi Şekil 3.7'de yer almaktadır. [32]

$$X = kt + C \quad (3.3)$$



Şekil 3.7: Lineer ve parabolik oksidasyona göre X'in süreyle değişimi [32]

4. BİYOMALZEMELERİN BİYOAKTİVİTE KARAKTERİZASYONU

Yeni biyomalzemeler piyasaya çıkmadan önce, vücut içerisinde istenilmeyen bir etkiye neden olmamaları amacıyla detaylı biyolojik testlere tabi tutulmaktadır. İlk olarak vücut dışında daha sonra da vücut içerisindeki testler yapılmalı, bunu takiben klinik denemelerle malzemenin biyolojik güvenilirliği ve performansı tespit edilmelidir [7].

Biyomalzemeler, çok değişken koşullara sahip olan insan vücudu ortamında kullanılırlar. Vücut sıvılarının pH değeri farklı dokulara göre 1 ile 9 arasında değişir. Günlük aktivitelerimiz sırasında kemiklerimiz yaklaşık 4 MPa, tendonlar ise 40-80 MPa değerinde basınç ve gerilmeye maruz kalırlar. Bir kalça eklemindeki ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına çıkabilir, sıçrama gibi faaliyetler sırasında ise bu değer vücut ağırlığının 10 katına çıkabilir. Vücudumuzdaki bu gerilmeler ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanır. Biyomalzemelerin tüm bu zor koşullara dayanıklı olması gerekmektedir. Geçmişte gerek tahta, kauçuk gibi doğal malzemelerin, gerekse altın ve cam gibi yapay malzemelerin biyomalzeme olarak kullanımı deneme yanılma yoluyla yapılmıştır. Özellikle canlı ve cansız malzemeler arasında çok büyük farklılıklar olduğu saptanmıştır. Kullanılan biyomalzemenin vücut içerisinde kullanıldığı bölgeye göre özenle seçilmesi gerekmektedir [6].

Malzemede aranan özelliklerin elde edilebildiğinden emin olabilmek için karakterizasyon işlemleri esastır. Karakterizasyon işlemlerinin amacı malzemenin yapısal özellikleri, bileşimi, mikroyapısı ve yüzey özelliklerinin belirlenmesidir.

Standart in vitro biyoaktivite karakterizasyonu, in vivo biyoaktivitesinin göstergesi olarak bilinen, biyomalzemelerin yapay vücut sıvısı içerisinde kemik (kalsiyum fosfat) oluşturma kabiliyetinin zamana bağlı olarak değişimini ortaya çıkarmak ve anlamak için yapılmaktadır. İn vitro biyoaktivite deneyleri; vücut ortamının, kan plazmasındaki iyon konsantrasyonları kullanılarak, ortam sıcaklığı 36,5°C ve pH'ı 7,4 olacak şekilde simule edilerek oluşturulan solüsyon içerisinde yapılan deneylerdir [20,33,34].

Biyoaktivite deneyleri, malzemenin yapay vücut sıvısı adı verilen çözelti içerisinde belirli sürelerde bekletilmesi suretiyle gerçekleştirilmektedir. Yapay vücut sıvısının ve kan plazmasının iyon konsantrasyonları Tablo 4.1’de görülmektedir [33].

Tablo 4.1: Yapay vücut sıvısı ve kan plazmasının iyon konsantrasyonları (ppm) [33]

İyon	Yapay vücut sıvısı	Kan plazması
Na ⁺	142,0	142,0
K ⁺	5,0	5,0
Mg ⁺²	1,5	1,5
Ca ⁺²	2,5	2,5
Cl ⁻	147,8	103,0
HCO ₃ ⁻	4,2	27,0
HPO ₄ ⁻²	1,0	1,0
SO ₄ ⁻²	0,5	0,5

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada termal oksidasyon işleminin, ticari saflıktaki titanyum (CP-Ti, Grade 2) ve Ti6Al4V ile Ti6Al7Nb alaşımlarının yüzey özelliklerine ve biyouyumluluklarına etkisinin araştırılması amaçlanmıştır.

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar aşağıdaki aşamaları içermektedir.

- Asitle Dağlama
- Termal Oksidasyon işlemleri
- Yüzeylerin karakterizasyonu
- Biyoaktivite deneyleri ve karakterizasyonu
- Aşınma testi
- Korozyon testi

5.1 Asitle Dağlama

10 mm (Ti6Al4V ve CP-Ti) ve 20 mm (Ti6Al7Nb) çapındaki çubuklardan 5mm kalınlığında kesilen numuneler 240 – 1200 mesh aralığındaki SiC aşındırıcı kâğıtlar üzerinde zımparalandıktan sonra 2,75 mol/l HF+3,94 mol/l HNO₃ çözeltisinde iki dakika süreyle dağlanmıştır. Dağlama işleminin ardından malzeme yüzeylerinin karakterizasyonu için mikroskobik incelemeler, yüzey pürüzlülüğü ve ıslanabilirlik testleri uygulanmıştır.

5.2 Termal Oksidasyon İşlemleri

Termal oksidasyon işlemi fırın atmosferinde yapılmıştır. Asit çözeltisiyle dağlanmış numuneler 400°C ve 600°C'larda 1 – 2 – 4 saat tutularak oksidasyon gerçekleştirilmiştir.

5.3 Yüzeylerin Karakterizasyonu

Oksitlenmiş yüzeylerin karakterizasyonu için mikroskopik incelemeler, yüzey pürüzlülüğü ve ıslanabilirlik deneyleri yapılmıştır.

Mikroskopik çalışmalar Leica marka optik mikroskopta numunelerin yüzeyleri farklı büyütme oranlarında incelenerek yapılmıştır. Numuneler termal oksidasyon işlemine tabi tutulmadan evvelki dağlanmış yüzeylerinin mikroskopik incelenmesi için ise marka optik mikroskop kullanılmıştır.

Yüzey pürüzlülüğü, Veeco Dectac 6M profilometre cihazında 8 mg yük kullanılarak, termal oksidasyon işlemi görmüş ve işlem görmemiş numunelerin yüzeylerinde 5000µm boyutunda taramalar yapılarak incelenmiştir.

Islanabilirlik testi, KSV Cam 200 cihazında, hava ortamında ve ıslatıcı sıvı olarak da saf su, şekerli serum ve tuzlu serum kullanılarak yapılmıştır. Damlatılan sıvı hacmi bütün numuneler için 5µl olarak sabit tutulmuş ve damlatmanın hemen ardından birer saniye aralıkla çekilen on fotoğrafın ortalaması sonucundaki açılar değerlendirilmeye alınmıştır.

Islanabilirlik, ıslatma açısı kavramıyla ifade edilen bir özelliktir. Sıvı, katı ve gaz bileşenlerinin bulunduğu bir ortamda, sıvıların katı yüzeylerle teması sırasında, temastaki sıvı yüzeyi katı düzlemi ile ıslatma açısı olarak adlandırılan bir açı oluşturur. Gaz, sıvı ve katı yüzeylerin bir arada bulunduğu ıslatma sisteminde yüzey gerilimleri γ ile ifade edilir. ıslatma açısının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri ile sıvı-katı arası çekim kuvvetlerinin büyüklüklerinin farkına bağlıdır. Bu fark ne kadar büyük ise, sıvı katı arasındaki ıslatma açısı da o denli büyük olur. Sıvı damlası tarafından katı yüzeyde oluşan ıslatma, arayüzey enerjilerini içeren bir termodinamik eşitlik olan Young-Dupré eşitliği ile ifade edilir,

$$\gamma_{KG} - \gamma_{KS} = \gamma_{SG} \cos\Theta \quad (5.1)$$

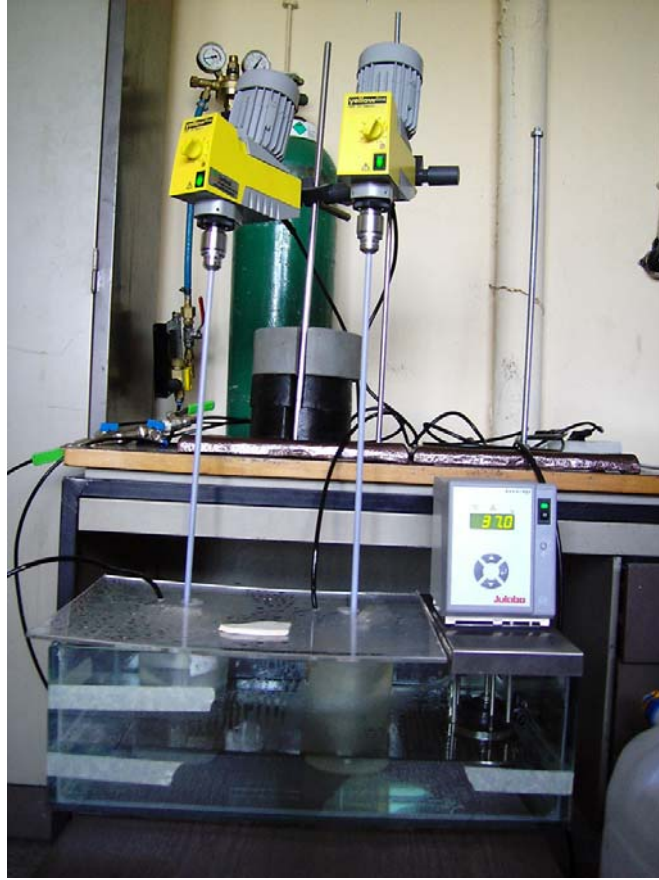
Eşitlikteki farklı γ ifadeleri sırasıyla; katı-gaz, katı-sıvı ve sıvı-gaz arasındaki arayüzey enerjilerini, Θ ise katı-sıvı ve sıvı-gaz arayüzey çizgileri arasındaki ölçülen açı değerini göstermektedir. ıslatma açısı olarak adlandırılan bu açı (Θ), sıvının ıslatma özelliğinin bir ölçüsüdür. Mükemmel bir ıslatma için ıslatma açısının 0° olması gerekir. Eğer açı 90° 'den küçük ise sıvının katı yüzeyi ıslattığı, 90° 'den

büyük ise ıslatmadığı söylenebilir. 20°'nin altında bir ıslatma açısı güçlü bir ıslatmayı, 140°'den büyük açı ise güçlü bir ıslatmama özelliğini gösterir [35].

5.4 Biyoaktivite Deneyle ve Karakterizasyonu

Biyoaktivite deneyle dağlandıktan sonra 400°C'ta 1 – 2 – 4 saat termal oksidasyona tabi tutulan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numuneleri ile 400°C'ta 1 saat termal oksidasyona tabi tutulan CP-Ti numunesine uygulanmıştır.

Numuneler birer haftalık biyoaktivite testine tabi tutulmuştur. Numunenin koyulduğu yapay vücut sıvısını içeren beherler su dolu akvaryumun içerisine yerleştirilmiştir. Beherin içerisinde inert bir ortam oluşturmak amacıyla içeriye azot gazı üflenmiş ve sıcaklık, vücut ortamını simüle etmesi amacıyla 37°C'ye ayarlanmıştır. Yapay vücut sıvısında kanın akış hızını sağlayabilmek amacıyla da 80 dev/dak hızında dönen karıştırıcı kullanılmıştır. Biyoaktivite deneyi düzeneğinin fotoğrafı Şekil 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.1: Biyoaktivite deney düzeneği

Biyoaktivite deneylerinin sonuçlarının yorumlanması için numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif spektrometresi (EDS) analizleri gerçekleştirilerek yüzeyde kalsiyum fosfat oluşup oluşmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca x-ışınları tekniği ile kalsiyum fosfat oluşumu değerlendirilmiştir.

Biyoaktivite deneylerinde kullanılan yapay vücut sıvısı, aşağıdaki işlemleri sırasıyla gerçekleştirmek suretiyle hazırlanmıştır. Çözeltide kullanılan bileşikler ve miktarları Tablo 5.1’de verilmiştir.

- Kullanılacak beher, şişe ve kap gibi tüm gereçler 1 N HCl solüsyonu, nötral deterjan ve saf su ile yıkanıp kurutulmuştur.
- 1 litrelik polietilen behere 600 ml saf su koyularak üzeri kapatılmıştır.
- Beher manyetik karıştırıcıyla karıştırılmaya başlanıp bütün bileşikler sırasıyla tartılarak ilave edilmiş ve çözümleri sağlanmıştır.
- Çözeltiye saf su ilave edilerek toplan hacim 1 lt’ye tamamlanmıştır.
- Karıştırma işlemi devam ederken 1 N HCl solüsyonundan damla damla ilave edilerek hazırlanan çözeltinin pH’ı 7,4’e ayarlanmıştır.

Tablo 5.1: Yapay vücut sıvısı (SBF) hazırlamada kullanılan bileşikler

Bileşik	Saflık	Miktar
NaCl	Biyolojik çalışma için	7,996 g
NaHCO ₃	Biyolojik çalışma için	0,350 g
KCl	Biyolojik çalışma için	0,224 g
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	%99	0,228 g
MgCl ₂ .6H ₂ O	%99,7	0,305 g
CaCl ₂	%99,6	0,278 g
Na ₂ SO ₄	Biyolojik çalışma için	0,071 g
H ₂ NC(CH ₂ OH) ₃	Biyolojik çalışma için (%100)	6,057 g
1N-HCl		

5.5 Aşınma Testi

Aşınma testi işlemsiz numunelere ve biyoaktivite deneyi uygulanan numuneler arasından seçilen numunelere uygulanmıştır. Deneyler ileri-geri aşınma test cihazında 1 N normal yük altında 6 mm çapındaki Al₂O₃ aşındırıcı top kullanmak sureti ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin aşınma performansları kuru ortamda ve yapay vücut sıvısı içerisinde test edilmiştir. Aşındırıcı topun kayma hızı 1 mm/s ve toplam kayma mesafesi 500 mm olarak ayarlanmıştır. Aşınma deneyleri sonunda meydana gelen aşınma izleri, yüzey profilometresi ve optik mikroskop yardımı ile incelenmiştir.

5.6 Korozyon Testi

Korozyon testi, işlem görmemiş numuneler ile seçilen koşullarda termal oksidasyon uygulanan numunelerin korozyon performanslarını karşılaştırmak amacı ile uygulanmıştır. Korozyon testi için 5 M HCl çözeltisi hazırlanmış ve silindir şeklindeki numunelerin her biri yüzey alanlarına bağlı olarak 0,3 ml/mm² oranında çözelti içerisine daldırılmıştır. 54 saat devam eden test süresince numuneler belli aralıklarla çıkarılıp ağırlık kaybı ölçülmüş ve optik mikroskopla yüzey görüntüleri incelenmiştir.

6. DENEY SONUÇLARI VE İNCELENMESİ

6.1 Asitle Dağlama İşleminin Yüzey Özelliklerine Etkisi

CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb malzemeler termal oksidasyon öncesinde zımparalanıp, 2,75 mol/lt HF+3,94 mol/lt HNO₃ çözeltisinde dağlanmışır. Dağlama işleminin numune yüzeyleri üzerindeki etkisinin tespit edilmesi amacıyla dağlamadan önce ve sonra mikroskopik incelemeler, ıslanabilirlik ve yüzey pürüzlülüğü deneyleri gerçekleştirilmiştir.

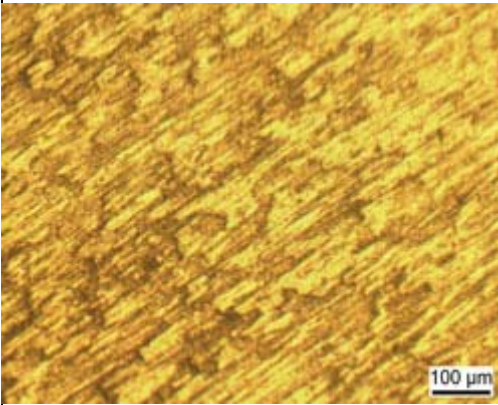
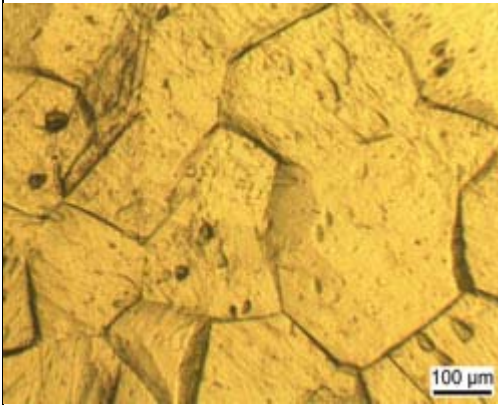
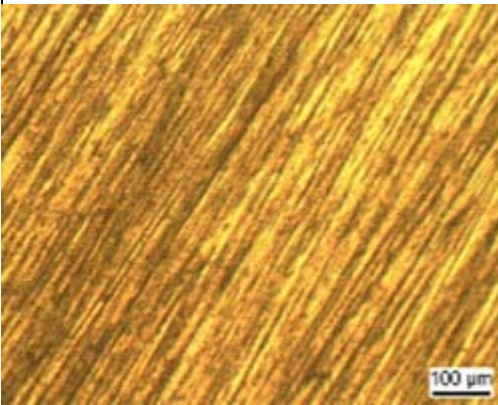
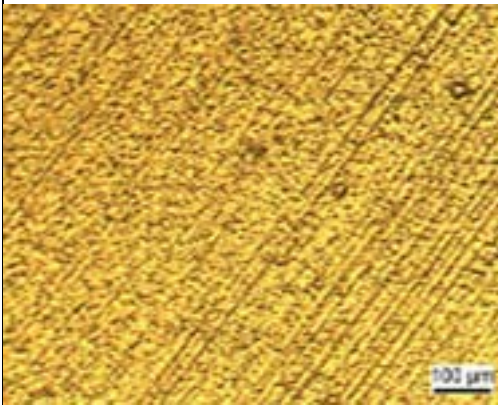
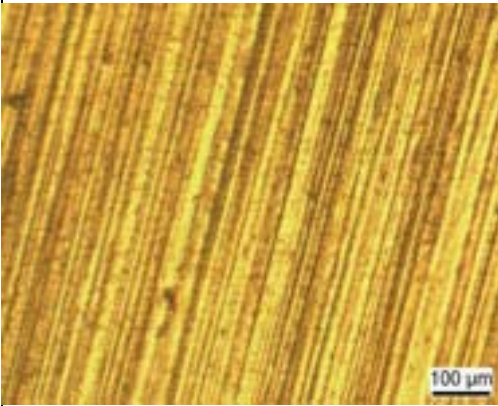
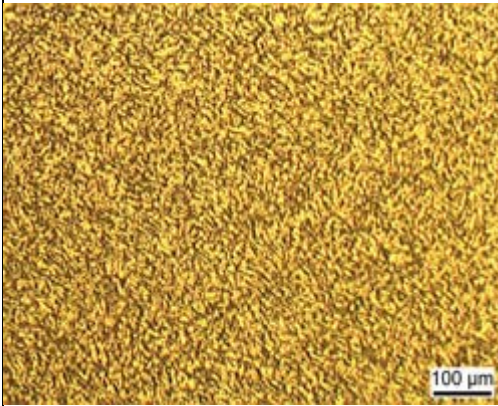
Tablo 6.1'de CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin 1200 mesh SiC aşındırıcı kağıtla zımparalanmış görüntüleri ve asitle dağlanmış görüntüleri verilmiştir. Numunelerin dağlama öncesindeki mikroskopik görünümüleri zımparalama izlerini taşımakta olup, asitle dağlama özellikle CP-Ti'de α fazından oluşan mikroyapıyı ortaya çıkarmıştır. Mikroyapısında α ve β fazları bulunan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb'da ise dağlama etkisiyle α fazının daha fazla çözünmesi sonucu Tablo 6.1'deki mikroskop görüntülerinde β fazı çıkıntıları mevcuttur.

Numunelerin işlem görmeden önceki (zımparalanmış durumda) ve asitle dağlandıktan sonraki, saf su, şekerli serum ve tuzlu serumla ölçülen ıslatma açısı değerleri ile yüzey pürüzlülüğü değerleri Tablo 6.2'de verilmiştir. Zımparalanmış numunelerde en yüksek ıslatma açısı şekerli serum, en düşük ıslatma açısı tuzlu serum; dağlanmış numunelerde ise en yüksek ıslatma açısı saf su en düşük ıslatma açısı şekerli serum ile yapılan ölçümlerde elde edilmiştir. Zımparalanmış ve dağlanmış yüzeylerin ıslatma açıları kıyaslandığında saf su ve tuzlu serum kullanıldığında dağlama ile ıslatma açısı artarken şekerli serum kullanıldığında azalmaktadır. Her üç ıslatıcı sıvıda gerek zımparalanmış gerekse dağlanmış durumda en düşük ıslatma açısını Ti6Al7Nb, en yüksek ıslatma açısını ise CP-Ti'de vermektedir.

Dağlama işlemi numunelerin yüzey pürüzlülüğünü artırmıştır. Gerek zımparalanmış gerekse dağlanmış yüzeylerde en yüksek ortalama yüzey pürüzlülüğü CP-Ti'de, en düşük ortalama yüzey pürüzlülüğü ise Ti6Al7Nb'da elde edilmiştir. Tablo 6.2'de

dikkat çekici husus, en düşük ortalama yüzey pürüzlülüğüne sahip olan Ti6Al7Nb alaşımında en düşük ıslatma açısının, yüzey pürüzlülüğünün en yüksek olduğu CP-Ti’de en yüksek ıslatma açısının bulunmasıdır.

Tablo 6.1: CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb malzemelerinin dağlamadan önce ve sonraki yüzey görünümleri

	Dağlamadan Önce	Dağlamadan Sonra
CP-Ti		
Ti6Al4V		
Ti6Al7Nb		

Saf su ile ölçülen değerlerin şekerli serumla ölçülenlerden daha düşük, tuzlu serum ile ölçülenlerden ise daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Tablodan da görüldüğü üzere dağlama işlemi ile numunelerin ıslatma açısı değerlerinde artma meydana gelmiştir. Malzemeye göre ıslatma açısı değişimine bakıldığında, en düşük ıslatma açısının Ti6Al7Nb alaşımına ait olduğu saptanmıştır. En yüksek değerler ise CP-Ti'ye aittir.
















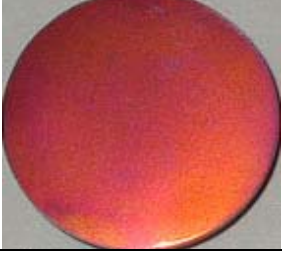


Tablo 6.2: CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb'un dağlanmadan önce ve sonraki ıslatma açısı (saf su, şekerli serum ve tuzlu serum ile) ve yüzey pürüzlülükleri

Malzeme	Islatma Açısı			Yüzey Pürüzlülüğü [$R_a, \mu\text{m}$]	
	Islatıcı Sıvı	Zımparalanmış	Dağlanmış	Zımparalanmış	Dağlanmış
CP-Ti	Saf Su	67,7	83,7	0,23	0,79
	Şekerli Serum	78,8	73,4		
	Tuzlu Serum	64,4	79,7		
Ti6Al4V	Saf Su	54,7	72,7	0,12	0,34
	Şekerli Serum	74,7	67,7		
	Tuzlu Serum	52,5	68,2		
Ti6Al7Nb	Saf Su	49,2	62,6	0,07	0,17
	Şekerli Serum	71,3	47,2		
	Tuzlu Serum	46,2	56,9		

6.2 Termal Oksidasyon İşleminin Yüzey Özelliklerine Etkisi

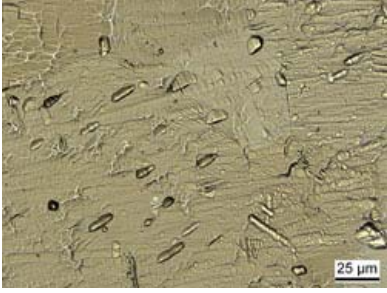
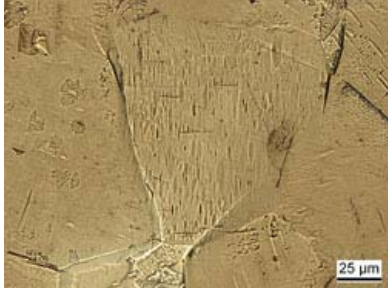
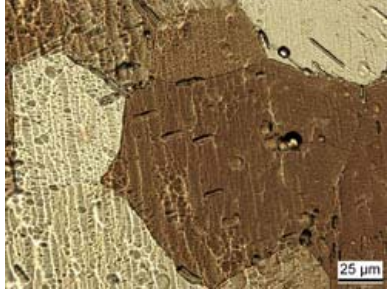
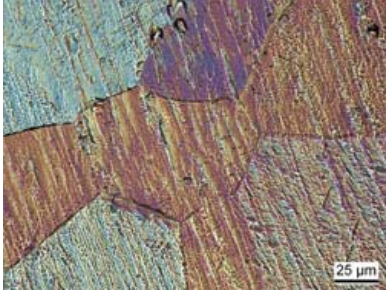
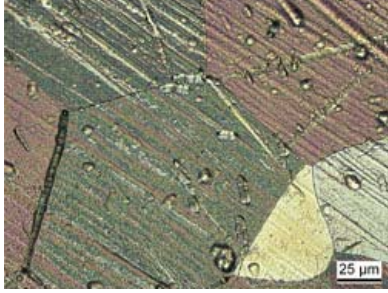
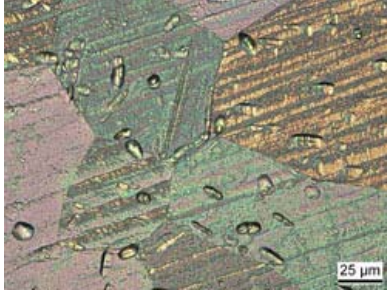
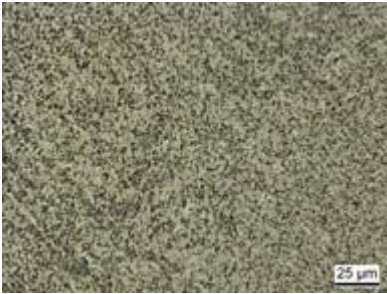
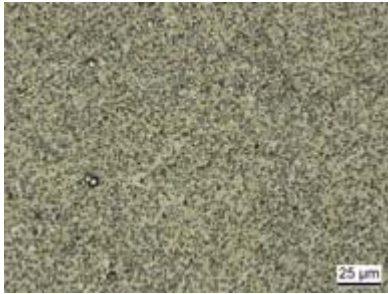
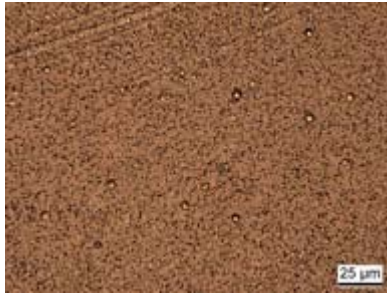
Bu çalışmada kullanılan CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının dağlandıktan sonra tabi tutuldukları termal oksidasyon işlemleri sonucu yüzeylerinin makroskobik görüntüleri Tablo 6.3'te yer almaktadır. Farklı sıcaklık ve sürelerde numune yüzeylerinde farklı renklerde oksit tabakaları oluşmuştur. CP-Ti'de 400°C'de sarı renkte oksit tabakası meydana gelmiş, bu renk 1 saatte en parlak ve taneli görünüme sahipken artan sürelerde giderek mat bir hal almıştır. 600°C'de ise 1 saatte pembe, mavi, ve mor renklerin karışımı bir oksit oluşmuş, süre arttıkça mavi ve morlarda yeşil renge doğru bir değişim meydana gelmiştir. Ti6Al4V alaşımında 600°C'de 1 saat koşulu istisna olmak kaydıyla her iki sıcaklıkta ve farklı sürelerde oksit tabakasının sarı renkte olduğu gözlemlenmiştir. Yalnız 600°C'de 1 saat oksidasyon uygulanan numunenin yüzeyindeki oksit tabakası mavi renk almıştır. Ti6Al7Nb alaşımında 400°C'deki numunelerin yüzeyinde sarı renkte oksit tabakası oluşmuş, 600°C'de ise 1 saatte kırmızı, 2 saatte mavi renk hakim olup 4 saatte mora doğru bir geçiş meydana gelmiştir.

Tablo 6.3: Farklı sıcaklık ve sürelerde oksitlenmiş Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb'un makro görüntüleri

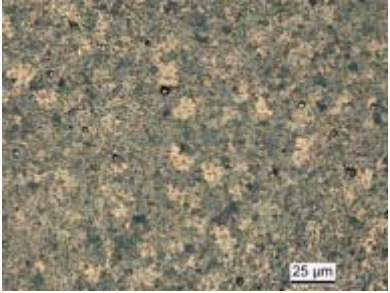

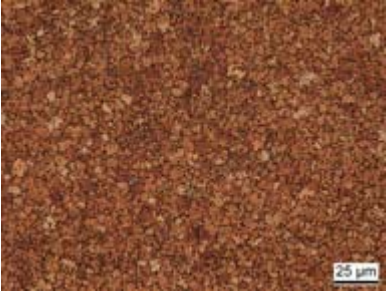
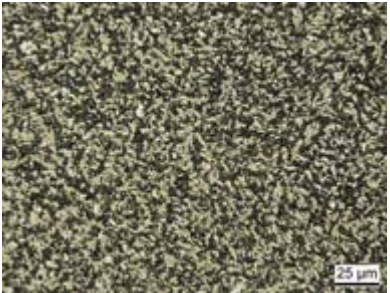



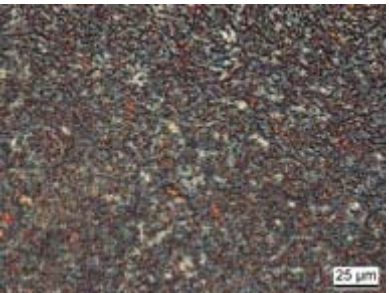

		1 saat	2 saat	4 saat
CP-Ti	400°C			
	600°C			
Ti6Al4V	400°C			
	600°C			
Ti6Al7Nb	400°C			
	600°C			

Asitle dağlandıktan sonra farklı süre ve sıcaklıklarda termal oksidasyon işlemi uygulanan CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb malzemelerinin yüzeylerine ait optik mikroskop görünümüleri Tablo 6.4'te yer almaktadır. CP-Ti numunelerinde dağlamanın etkisiyle taneler farklı oranlarda çözünmüş olup, oksidasyon sonrasında farklı renkler almıştır. Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları ise CP-Ti'ye göre daha ince tane yapısına sahiptir. Ayrıca her üç numunenin yüzeyinde dağlama etkisiyle oluştuğu düşünölen küçük oyukların (süreksizlikler) mevcudiyeti dikkat çekmektedir. Numunelerin farklı büyütmedeki görüntüleri Tablo A.1'de verilmiştir.

Tablo 6.4: Farklı sıcaklık ve sürelerde oksitlenmiş CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb'un mikroyapı görüntüleri

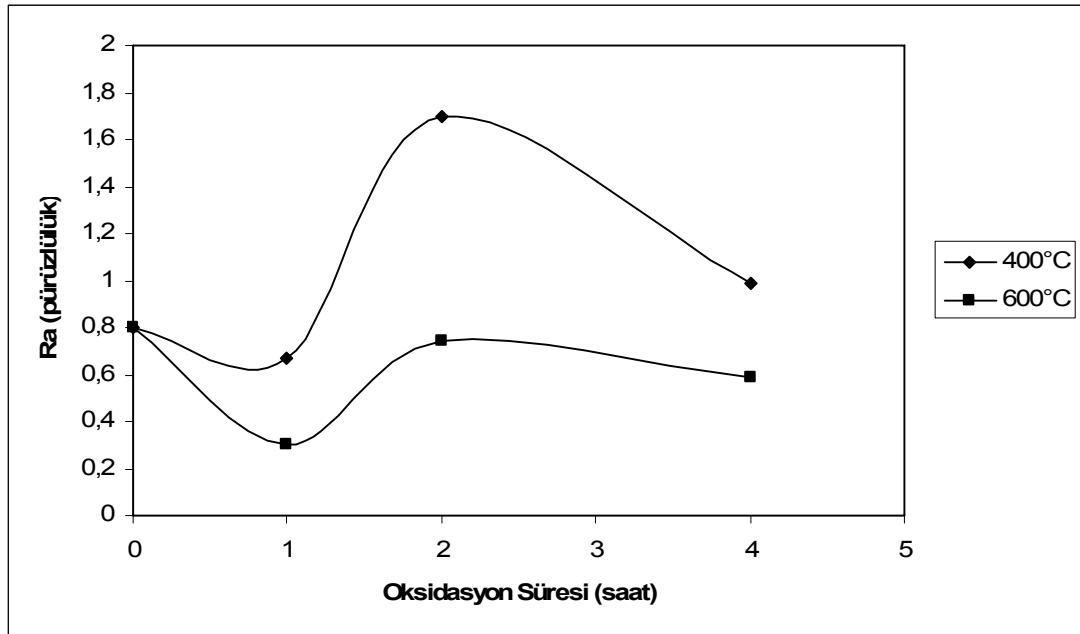
		1 saat	2 saat	4 saat
CP-Ti	400°C			
	600°C			
Ti6Al4V	400°C			

Tablo 6.4: Devam

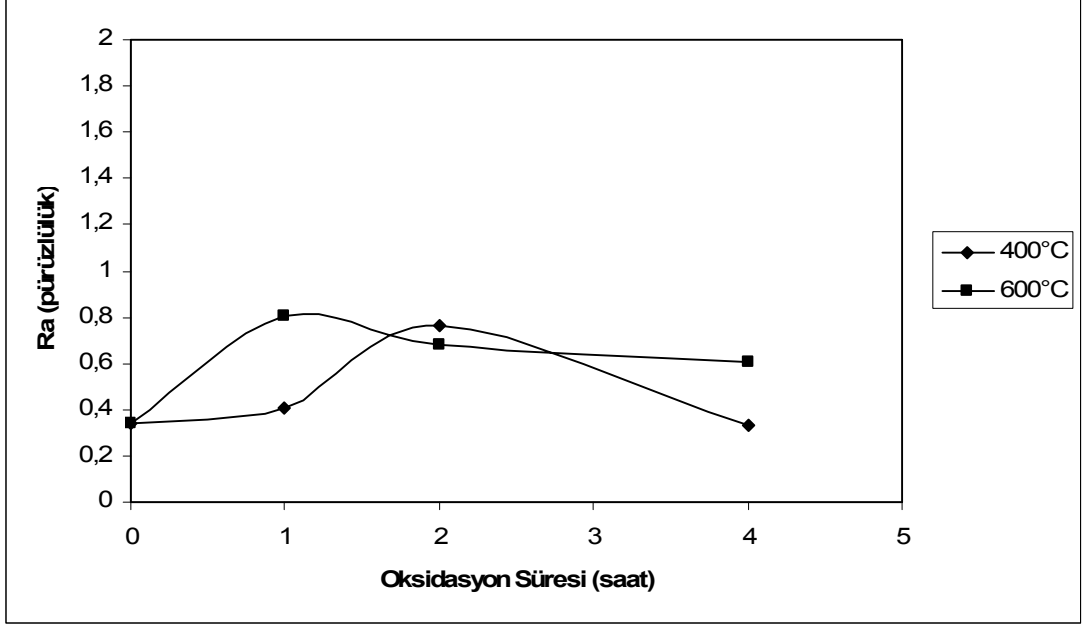
		1 saat	2 saat	4 saat
Ti6Al4V	600°C			
Ti6Al7Nb	400°C			
	600°C			

Bu çalışmada kullanılan numunelerin termal oksidasyon uygulanmadan önceki, yani dağlanmış haldeki ortalama yüzey pürüzlülük değerleri (R_a) CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb için sırasıyla $R_a=0,8 \mu\text{m}$, $R_a=0,34 \mu\text{m}$ ve $R_a=0,17 \mu\text{m}$ 'dir (Tablo 6.2) Termal oksidasyon işlemi uygulandıktan sonraki R_a değerleri Tablo A.2'de verilmiştir. CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerin R_a değerlerinin oksidasyon süresi ve sıcaklığına bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3'te görülmektedir.

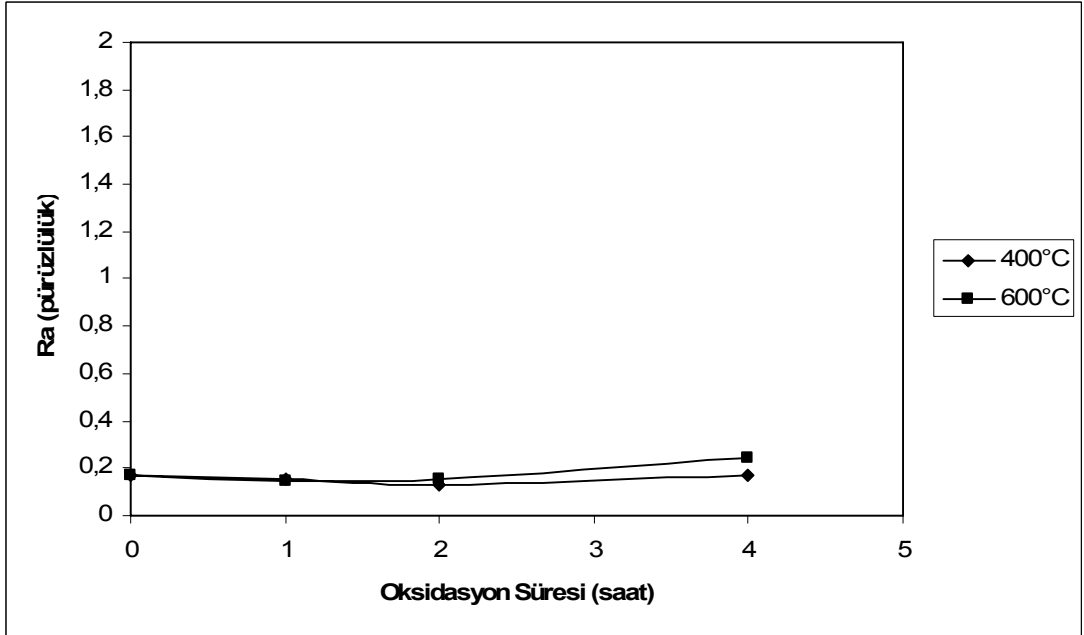
CP-Ti'da 400°C 'de yapılan oksidasyon 600°C 'de yapılan oksidasyona göre daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne sebep olmuştur. Her iki oksidasyon sıcaklığında en yüksek yüzey pürüzlülüğü değeri 2 saatlik oksidasyon süresi sonucunda elde edilmiştir. Her iki sıcaklıkta yapılan oksidasyon işleminde 1 saatlik oksidasyon sonrasında R_a değerinde bir azalmanın olduğu dikkat çekmektedir. Oksidasyon sonrası Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde meydana gelen pürüzlenme CP-Ti kadar şiddetli değildir. En yüksek pürüzlenmeye 400°C 'de yapılan oksidasyonda 1 saatte 600°C 'de yapılan oksidasyonda ise 2 saatte rastlanmaktadır. Termal oksidasyon sonucu en düşük yüzey pürüzlülüğü değerleri Ti6Al7Nb alaşımında ölçülmüştür. Oksidasyon sıcaklık ve süresinin yüzey pürüzlülüğüne belirgin bir etkisi olmadığı saptanmıştır.



Şekil 6.1: Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak CP-Ti'nin ortalama yüzey pürüzlülüğü değişimi



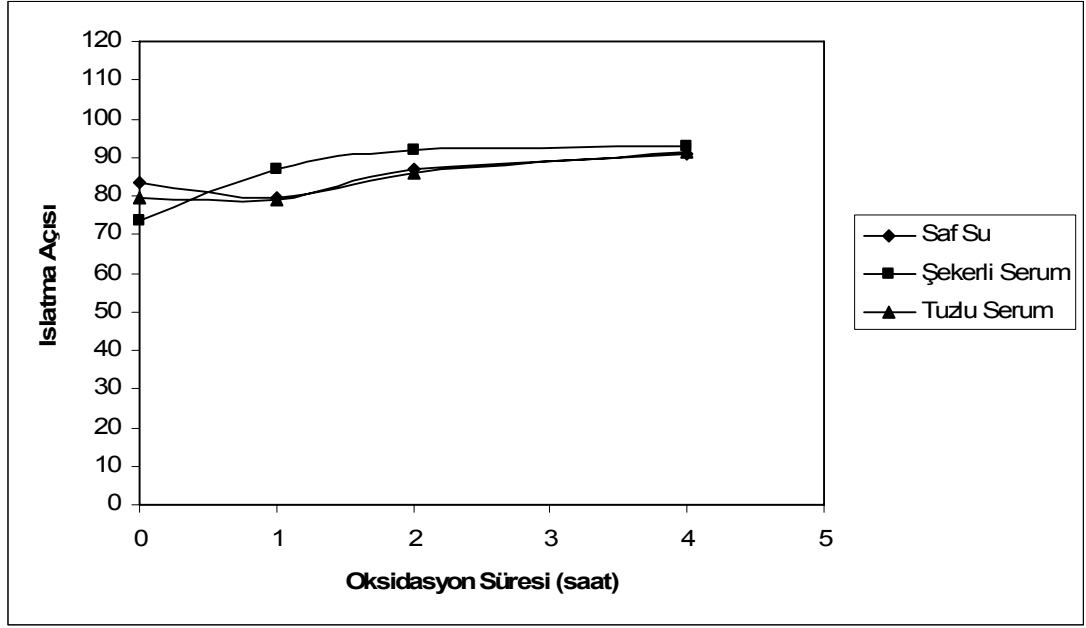
Şekil 6.2: Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak Ti6Al4V'un ortalama yüzey pürüzlülüğü değişimi



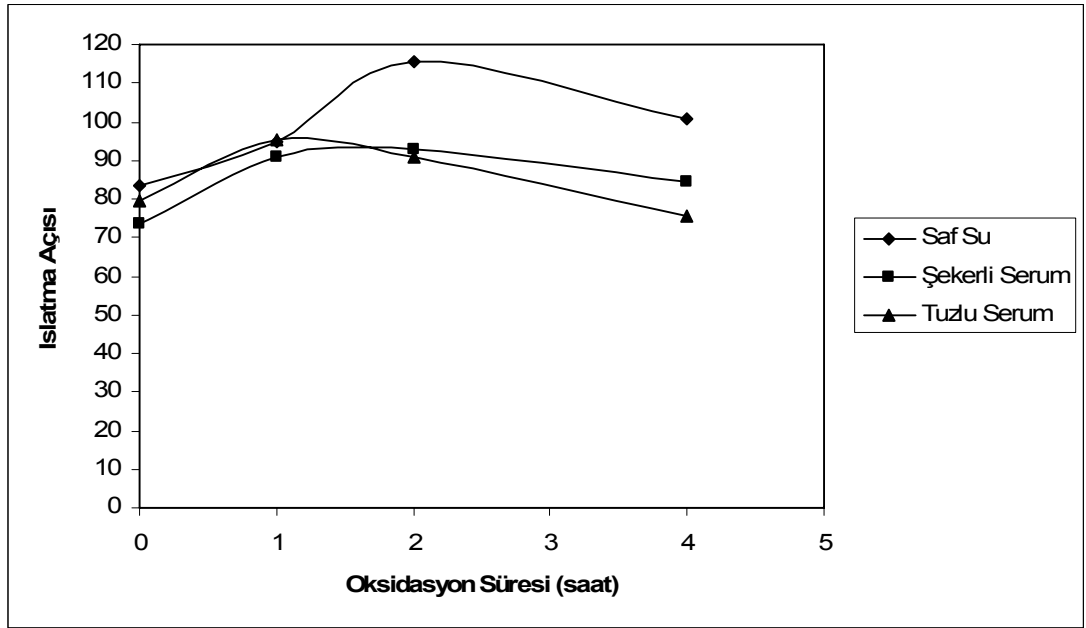
Şekil 6.3: Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak Ti6Al7Nb'un ortalama yüzey pürüzlülüğü değişimi

Tablo A.3'te saf su, şekerli serum ve tuzlu serumla yapılan deneyler sonrasında bütün numuneler için elde edilen değerler verilmiştir. Şekil 6.4, 6.5 ve 6.6, CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin 400°C ve 600°C'de farklı sürelerdeki termal

oksidasyonunun, ıslanabilirlikleri üzerindeki etkilerini göstermektedir. Başlangıç değeri olarak her numunenin dağlandıktan sonraki ıslatma açıları alınmış; ıslatıcı sıvı olarak saf su, şekerli serum ve tuzlu serum kullanılmıştır. Termal oksidasyon başlangıç durumuna göre ıslatma açısında bir artışa sebep olmaktadır. 400°C’de yapılan oksidasyon işlemlerinde Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb’un oksidasyon süresine bağlı olarak ıslatma açısının değişimi kompleks bir davranış sergilemektedir. En yüksek ıslatma açıları 400°C’de yapılan oksidasyon işlemlerinde genellikle şekerli serum, 600°C’de yapılan oksidasyon işlemlerinde ise saf su kullanıldığında elde edilmektedir.



(a)

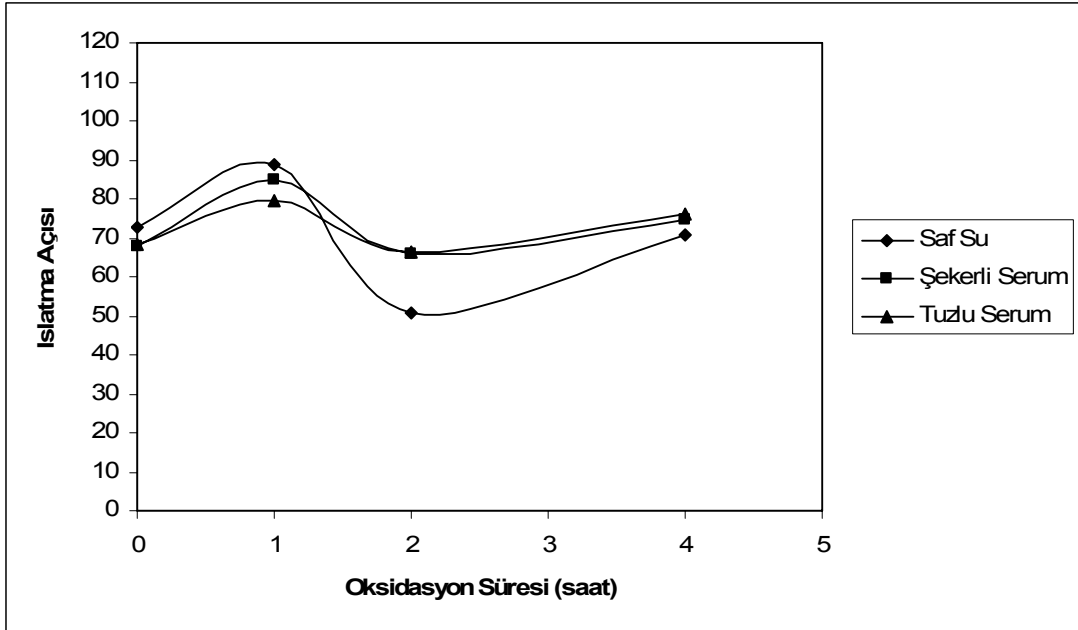


(b)

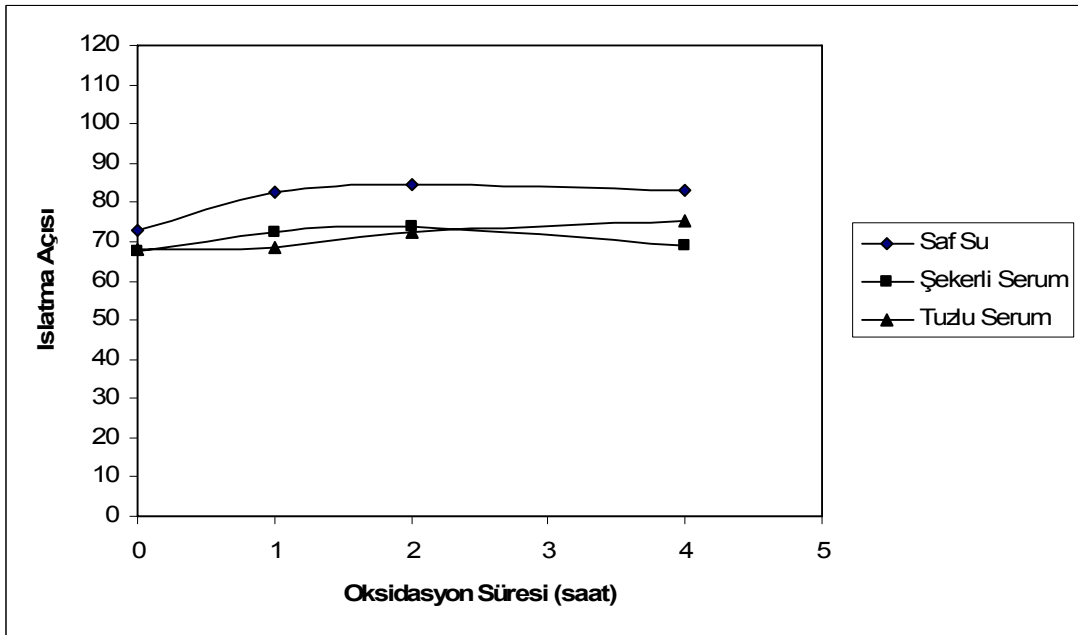
Şekil 6.4: CP-Ti'nin (a) 400°C (b)600°C'deki termal oksidasyonunda, farklı sıvılarla ıslatma açısının oksidasyon süresine bağlı değişimi

Termal oksidasyon işlemi sonrasında Ti6Al4V numuneleri nispeten en iyi ıslanabilirlik sonuçlarını vermiştir. ıslatma açısı sıralamasında Ti6Al7Nb ikinci sırada yer alırken, en yüksek ıslatma açısı değerlerinin CP-Ti'a ait olduğu görülmüştür. Deney sonuçlarında elde edilen veriler, 600°C'de gerçekleştirilen

oksidasyon işlemleri sonrasındaki ıslatma açılarının 400°C'dekilerden daha yüksek olduğunu göstermiştir.

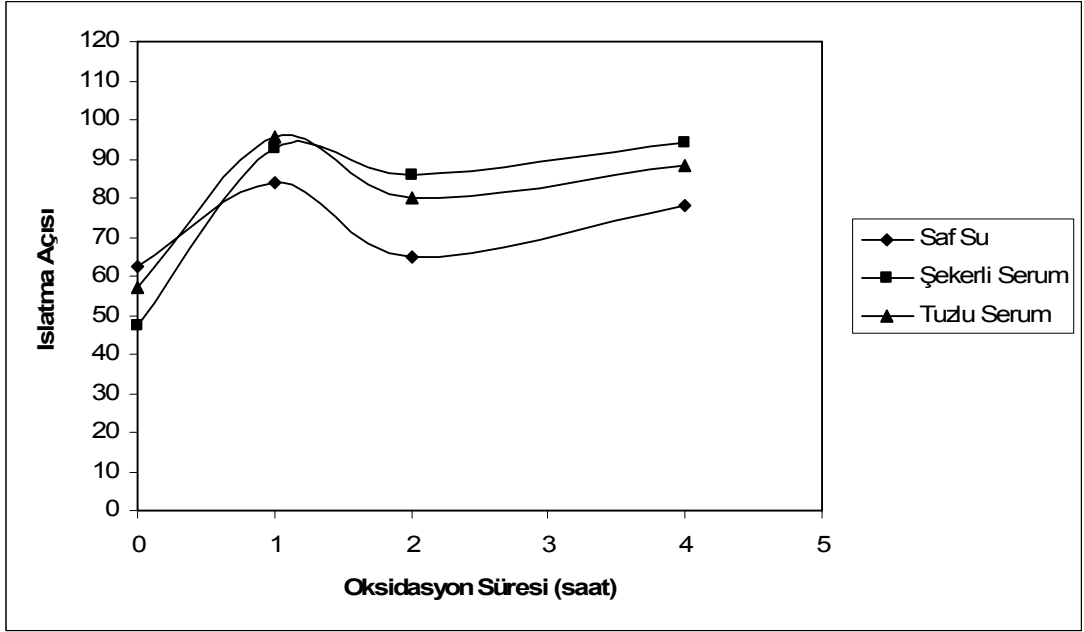


(a)

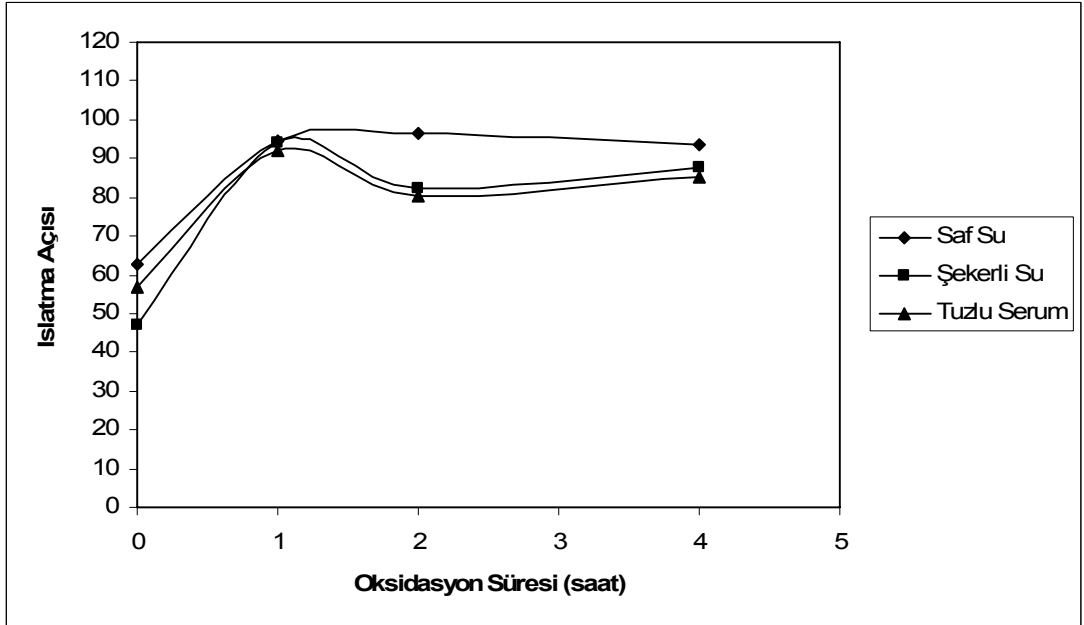


(b)

Şekil 6.5: Ti6Al4V alaşımının (a)400°C (b)600°C'deki termal oksidasyonunda, farklı sıvılarla ıslatma açısının oksidasyon süresine bağlı değişimi



(a)



(b)

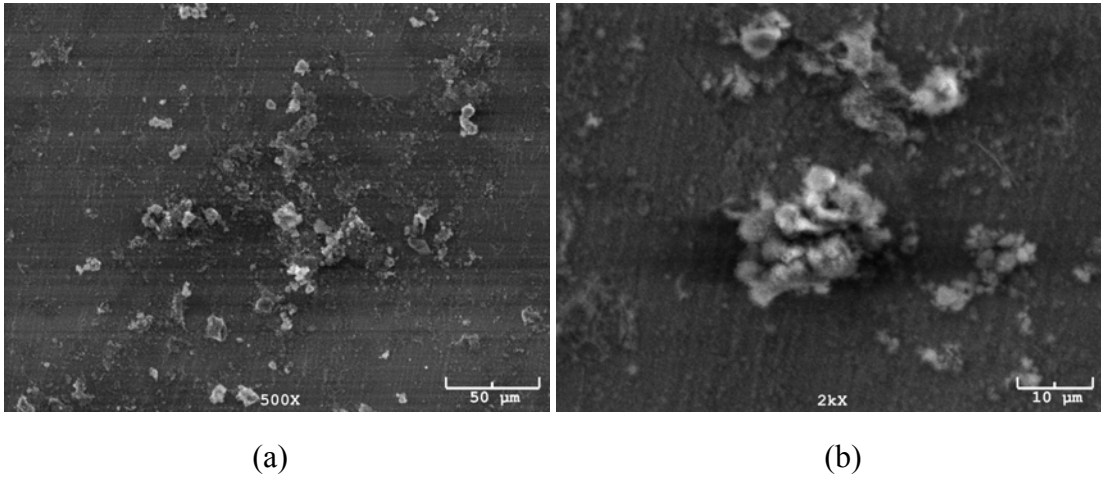
Şekil 6.6: Ti6Al7Nb alaşımının (a)400°C (b)600°C'deki termal oksidasyonunda, farklı sıvılarla ıslatma açısının oksidasyon süresine bağlı değişimi

6.3 Biyoaktivite Karakterizasyonu

Biyoaktivite deneyleri asitle dağlanıp 400°C'de 1,2 ve 4 saat termal oksidasyon uygulanan CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları ile asitle dağlanıp ardından 600°C'de 1 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan CP-Ti ve 600°C'de 60 saat

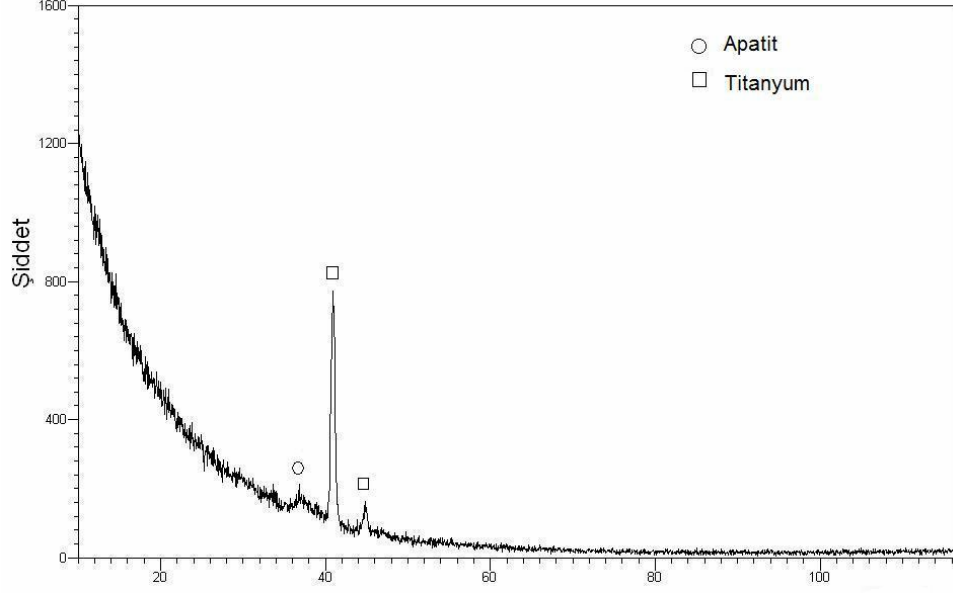
termal oksidasyon işlemi uygulanan Ti6Al4V numunelerine uygulanmıştır. Birer haftalık biyoaktivite deneyine tabi tutulan numunelerden 400°C'de 1 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan CP-Ti'un yüzey karakterizasyonu için x-ışını difraksiyon (XRD) yöntemi kullanılmış ve ardından SEM görüntüleri alınmıştır. Biyoaktivite deneyine tabi tutulan diğer CP-Ti numuneleri ile Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin karakterizasyonu ise SEM ve EDS analizleri ile yapılmıştır.

Biyoaktivite deneyi sonucunda numunelerin tabi tutulduğu karakterizasyon deneyleri, 400°C'de 1 ve 2 saat termal oksidasyon uygulanan CP-Ti numuneleri ile 400°C'de 4 saat termal oksidasyon uygulanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numuneleri ve 600°C'de 60 saat termal oksidasyon uygulanan Ti6Al4V'nin yüzeyinde apatit oluştuğunu ortaya koymuştur. Şekil 6.7'de 400°C'de 1 saat termal oksidasyon uygulanan CP-Ti'un yüzey görüntüsü iki farklı büyütmede görülmektedir.



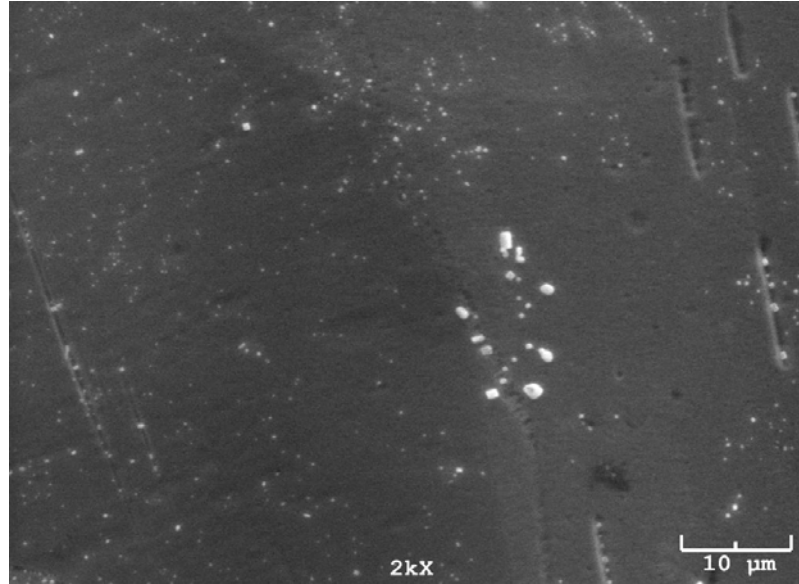
Şekil 6.7: 400°C'de 1 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan CP-Ti'un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü (a) 500x (b)2000x

400°C'de 1 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan CP-Ti numunesi yüzeyindeki apatitin analizi x ışınları yöntemi ile de desteklenmiştir. Şekil 6.8, 400°C'de 1 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan CP-Ti yüzeyinde biyoaktivite deneyi sonrası apatit oluştuğunu göstermektedir. Elde edilen XRD grafiği apatitin standart difraksiyon paterni (Kart No:00-003-0727) ile uyum içerisindedir.



Şekil 6.8: 400°C’de 1 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan CP-Ti’un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası XRD analizi sonucu

400°C’de 2 saat termal oksidasyon uygulanan CP-Ti numunesine ait yüzey görüntüsü Şekil 6.9’da verilmiştir. Yapılan EDS analizi de malzeme yüzeyinde kalsiyum fosfat oluştuğunu göstermiştir. 400°C’de 2 saat termal oksidasyon uygulanan CP-Ti numunesine ait analiz sonuçları Tablo 6.5’te yer almaktadır.

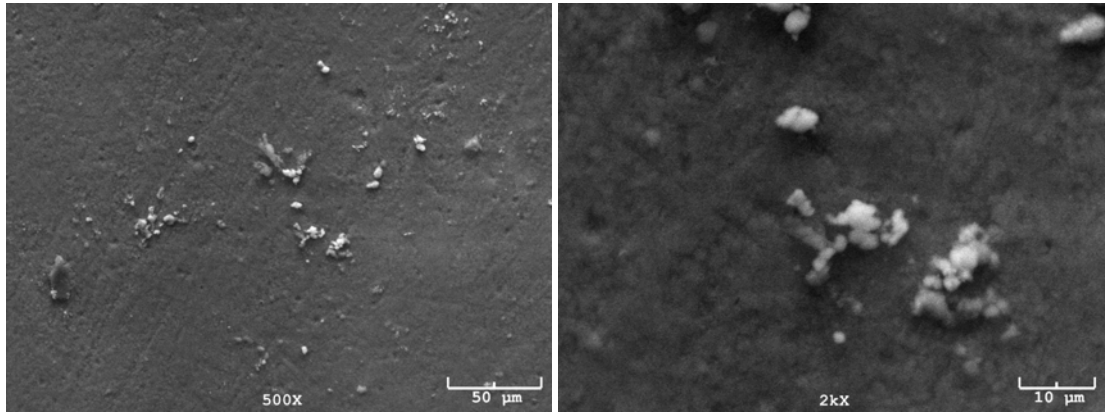


Şekil 6.9: 400°C’de 2 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan CP-Ti’nin bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü

Tablo 6.5: Şekil 6.9’da görülen mikrograf alanından alınan EDS analizi sonucu

Element	%Atomik	% Ağırlık
O	67,872	47,827
Na	2,071	2,097
P	11,480	15,661
Cl	1,123	1,753
Ca	12,069	21,305
Ti	5,386	11,355

400°C’de 4 saat termal oksidasyon uygulanan Ti6Al4V numunesine ait yüzey görüntüleri Şekil 6.10’da iki farklı büyütmede verilmiştir. Yapılan EDS analizi de malzeme yüzeyinde apatit oluştuğunu göstermiştir. 400°C’de 4 saat termal oksidasyon uygulanan Ti6Al4V numunesine ait analiz sonuçları Tablo 6.6’te yer almaktadır.



(a)

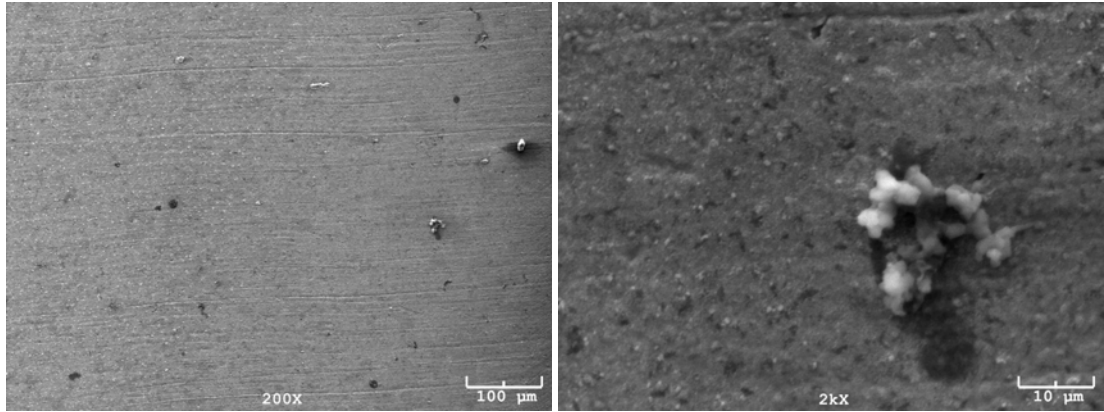
(b)

Şekil 6.10: 400°C’de 4 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan Ti6Al4V’un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü (a) 500x (b)2000x

Tablo 6.6: Şekil 6.10 (b)'de görülen mikrograf alanından alınan EDS analizi sonucu

Element	%Atomik	% Ağırlık
O	76,636	57,460
Al	1,286	1,626
P	7,916	11,490
Ca	6,421	12,061
Ti	7,741	17,363

Şekil 6.11'da, 600°C'de 60 saat termal oksidasyon uygulanan Ti6Al4V alaşımına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Diğer numunelere kıyasla 600°C'de 60 saat termal oksidasyon uygulanan Ti6Al4V numunesinde çok daha az miktarda kalsiyum fosfat oluştuğu görülmüştür. Numune yüzeyinin kimyasal analizi için kullanılan EDS sonuçları da Tablo 6.7'de verilmiştir.



(a)

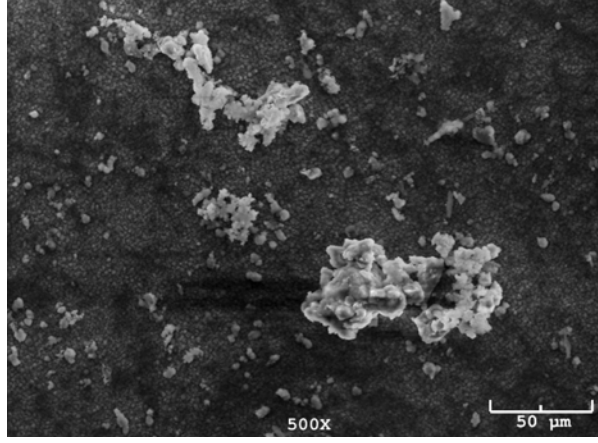
(b)

Şekil 6.11: 600°C'de 60 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan Ti6Al4V'un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü (a) 200x (b)2000x

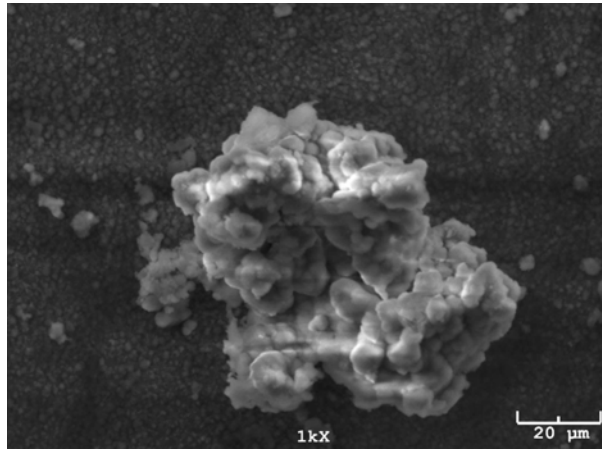
Şekil 6.12'da, 400°C'de 4 saat termal oksidasyon uygulanan Ti6Al7Nb alaşımına ait 500, 1000 ve 2000 büyütmelelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. Ti6Al7Nb alaşımında diğer numunelerdekilerden daha fazla miktarda apatit oluştuğu gözlemlenmiş ve numune yüzeyinin kimyasal analizi için kullanılan EDS yöntemi ile de bu sonuç desteklenmiştir (Tablo 6.8).

Tablo 6.7: Şekil 6.11 (b)'de görülen mikrograf alanından alınan EDS analizi sonucu

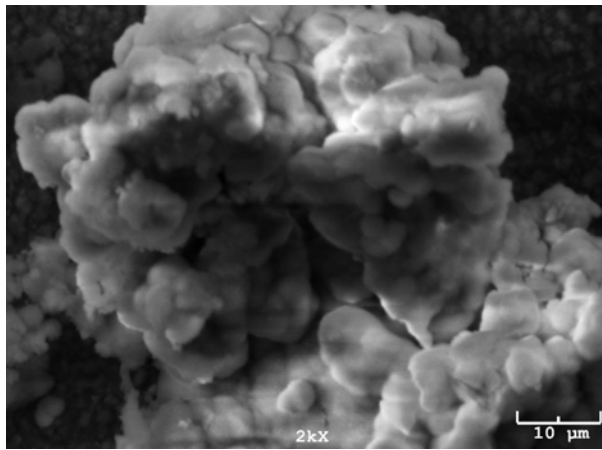
Element	%Atom	% Ağırlık
O	45,784	25,490
Na	5,465	4,372
Al	13,972	13,118
P	0,283	0,305
Cl	2,097	2,586
Ca	0,203	0,284
Ti	30,165	50,244
V	2,031	3,601



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.12: 400°C'de 4 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan Ti6Al7Nb'un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü (a) 500x (b)1000x (c)2000x

Tablo 6.8: Şekil 6.12 (c)'de görülen mikrograf alanından alınan EDS analizi sonucu

Element	%Atom	% Ağırlık
Al	8,022	4,873
P	14,620	10,196
Ca	12,281	11,082
Ti	61,419	66,196
Nb	3,658	7,652

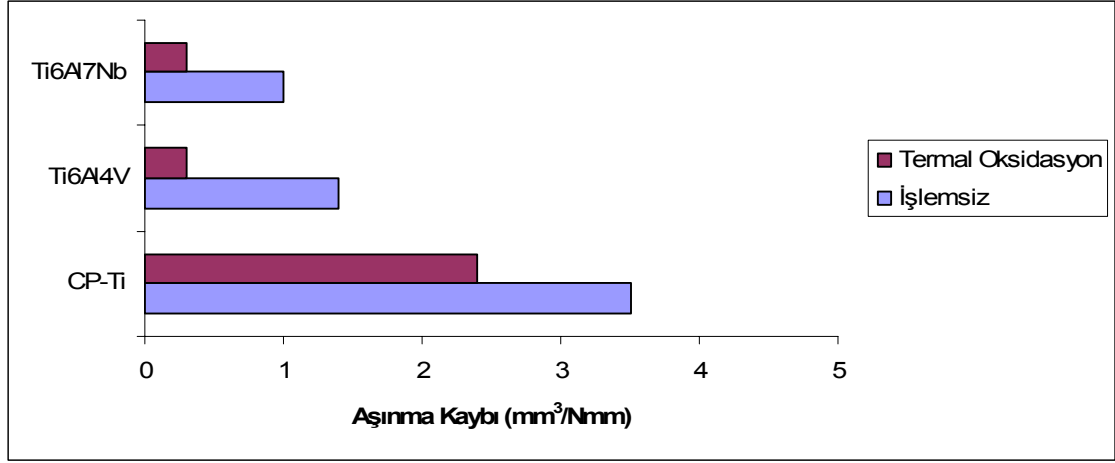
Bir haftalık biyoaktivite deneyleri sonucu yüzeylerinde apatit oluşumu görülmeyen 400°C'de 1 ve 2 saat termal oksidasyon uygulanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numuneleri ile 400°C'de 4 saat ve 600°C'de 1 saat termal oksidasyon uygulanan CP-Ti numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil A.1, A.2, A.3, A.4, A.5 ve A.6'da; EDS analizi sonuçları da Tablo A.4, A.5, A.6 ve A.7'de verilmiştir.

6.4 Aşınma Testleri

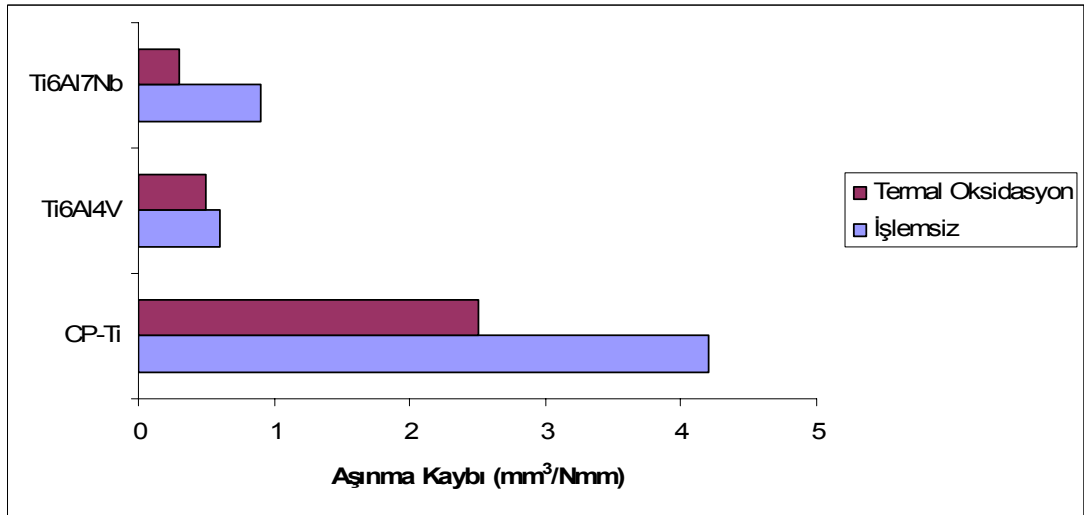
Biyoaktivite deneyleri sonucunda en fazla kalsiyum fosfat oluşumu 400°C'de 4 saat termal oksidasyon uygulanan Ti6Al7Nb ve Ti6Al4V numunelerinde görüldüğü için aşınma testleri de bu koşulda işlem gören numunelere ve karşılaştırma yapmak amacıyla işlemsiz numunelere uygulanmıştır.

İşlemsiz ve termal oksidasyon uygulanmış CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin kuru ortamda ve yapay vücut sıvısı ortamındaki aşınma kayıpları Şekil 6.13'te verilmektedir. Deney sonuçları, termal oksidasyon işleminin her üç numunenin de aşınma dirençlerini artırdığını göstermektedir. İşlemsiz numunelerden her iki koşulda da en fazla aşınan CP-Ti iken; kuru ortamda Ti6Al7Nb, yapay vücut sıvısı içerisinde ise Ti6Al4V alaşımı en az aşınma kaybına uğramıştır. Termal oksidasyon uygulanan numuneler arasında da en fazla aşınma kaybına uğrayan CP-Ti numunesi olmuştur. İşlem görmüş Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımı kuru ortamda benzer performans sergilemiş, yapay vücut sıvısı ortamında ise Ti6Al7Nb numunesi daha az aşınma kaybına uğramıştır.

Aşınma deyenine tabi tutulan numunelerin aşınma izlerinin ve aşınma toplarının optik mikroskop görüntüleri Tablo A.8 ve Tablo A.9’da, sürtünme katsayıları ise Tablo A.10’da yer almaktadır.



(a)



(b)

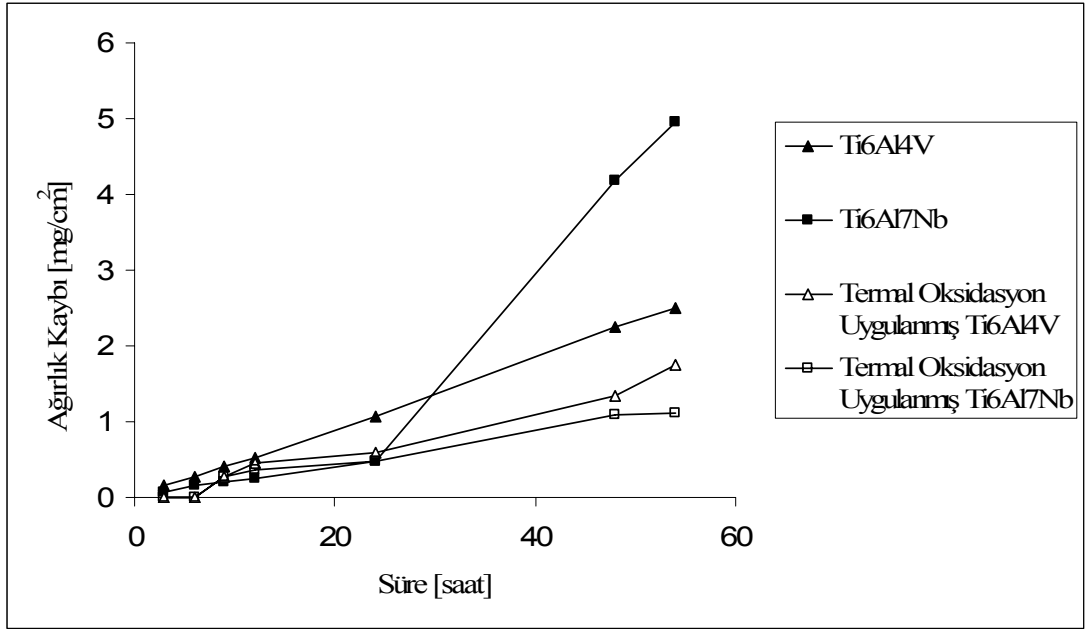
Şekil 6.13: 400°C’ta 4 saat termal oksidasyon uygulanan CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin (a)kuru ortamda ve (b)yapay vücut sıvısı içerisinde gerçekleştirilen testler sonucundaki aşınma kayıpları

6.5 Korozyon Testleri

Korozyon testleri işlem görmemiş Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb ile 400°C’ta 4 saat termal oksidasyon uygulanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerine uygulanmıştır. Şekil 6.14, 5M HCl çözeltisine daldırılmış numunelerin zamana bağlı olarak uğradıkları

ağırlık kayıplarını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi termal oksidasyon işlemi her iki numunenin de korozyon dirençlerini artırmıştır. İşlem görmemiş numuneler yaklaşık ilk 20 saate kadar benzer bir performans göstermekle beraber 54 saat sonundaki korozyon kaybı Ti6Al4V numunesinde Ti6Al7Nb'a oranla daha azdır. 400°C'ta 4 saat termal oksidasyon uygulanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numuneleri ise deney süresince birbirine çok yakın bir korozyon direnci sergilemişlerdir.

Termal Oksidasyon uygulamış numunelerin korozyon öncesi, 12 saat ve 54 saat sonraki optik mikroskop görüntüleri Tablo A.11'de verilmiştir.



Şekil 6.14: İşlemsiz ve 400°C'ta 4 saat termal oksidasyon uygulanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin zamana bağlı korozyon kayıpları

7. GENEL SONUÇLAR

Bu tez kapsamında CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb'un biyouyumluluklarını arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla bu üç malzemeden kesilen numuneler zımparalanmış dağlanmış, 400°C ile 600°C sıcaklıklarında 1,2 ve 4 saat sürelerde termal oksidasyona tabi tutulmuştur. Numunelerin karakterizasyonu; mikroskopik incelemeler, yüzey pürüzlülüğü, ıslanabilirlik testleri ve biyouyumluluk testleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

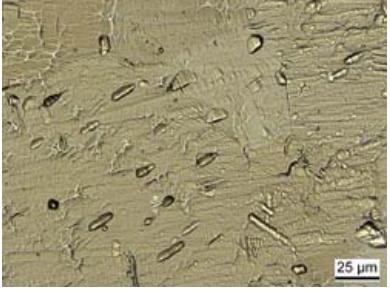

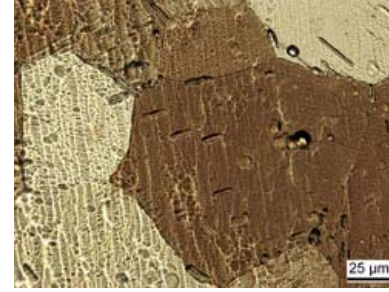
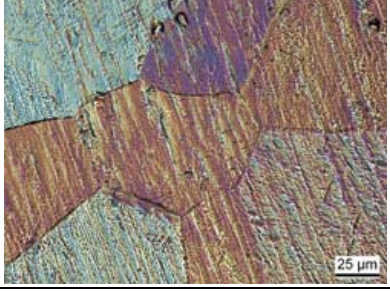
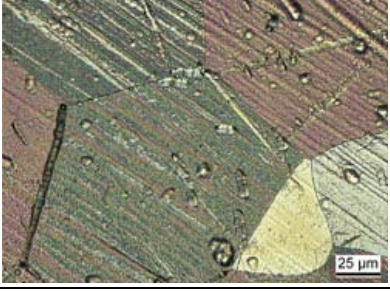
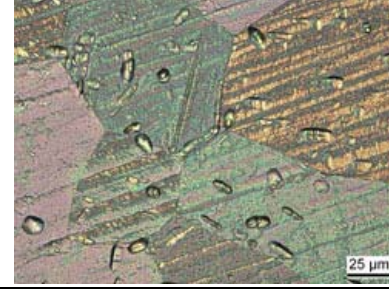



1. Zımparalama işlemi sonrasında 2,75 mol/l HF+3,94 mol/l HNO₃ çözeltisinde yapılan dağlama işleminin ardından saf su, şekerli serum ve tuzlu serum damlatılarak ölçülen ıslatma açıları artmıştır. Dağlama işlemi sonucunda en az yüzey pürüzlülüğü ve en iyi ıslanabilirlik değerleri Ti6Al7Nb alaşımına aitken en yüksek pürüzlülük ve ıslatma açısı değerleri ise CP-Ti'ye aittir.
2. Termal oksidasyon genel olarak, malzemelerin ortalama yüzey pürüzlülüğünü artırma eğiliminde olmasına rağmen Ti6Al7Nb alaşımında belirgin bir değişime sebep olmamıştır.
3. Termal oksidasyon genel olarak ıslatma açısını artırma eğilimindedir. Termal oksidasyon sonrası ıslanabilirliği en fazla olan malzeme Ti6Al7V'dur.
4. Yapılan biyoaktivite testleri sonucunda 400°C'de 1 saat ve 2 saat termal oksidasyon uygulanan CP-Ti, 400°C'de 4 saat termal oksidasyon uygulanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb ile 600°C'de 60 saat termal oksidasyon uygulanan malzeme yüzeylerinde kalsiyum fosfat oluşmuştur. Kalsiyum fosfatın en yoğun görüldüğü malzeme Ti6Al7Nb alaşımıdır.
5. Termal oksidasyon malzemelerin korozyon ve aşınma dirençlerini artırmıştır. Kuru ortamda yapılan aşınma deneylerinde yapay vücut sıvısı içinde yapılanlara kıyasla daha az aşınma kaybı olmakla birlikte, termal oksidasyon uygulanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları kuru ortamda aynı aşınma kaybına uğramış, yapay vücut sıvısı içerisinde ise Ti6Al7Nb alaşımı daha iyi aşınma direnci sergilemiştir.

KAYNAKLAR

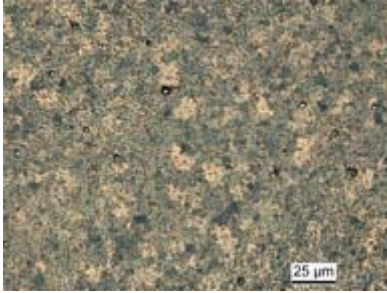




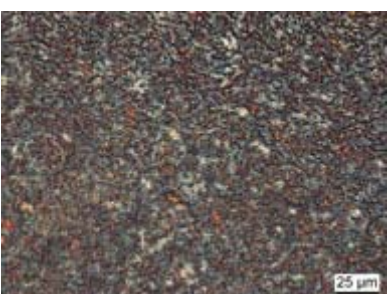

- [1] **Leyens, C. and Peters, M.**, 2003. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications, Wiley-VCH, Weinheim.
- [2] **Lütjering, G. and Williams, C.**, 2003. Titanium, Springer-Verlag, Heidelberg.
- [3] **Brunette, D.M., Tengwall, B., Textor, M. and Thomsen, P.**, 2001. Titanium in medicine, Springer Verlag, Heidelberg.
- [4] **Yamamuro, T., M.D., Hench, L.L., Ph.D., Wilson, J., Ph.D.**, 1990. Handbook of Bioactive Ceramics, CRC Press, Inc., Florida.
- [5] **Zhu, X., Chen, J., Scheideler, Lutz., Reichl, R. and Geis-Gerstorfer, J.**, 2004, Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses, *Biomaterials*, 25, 4087-4103
- [6] **Ayhan H.**, 2002 Biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik*, Temmuz 2002, 2-11
- [7] **Gür, A.K., Taşkın, M.**, 2004. Metalik biyomalzemeler ve biyoyoum, *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları Dergisi*, 2, 107-114
- [8] **Dee, K.C., Puleo, D.A. and Bizios, R.**, 2003. An Introduction To: Tissue-Biomaterial Interactions, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- [9] **Black, J.**, 1999. Biological Performance of Materials, Marcel Dekker, New York.
- [10] ttb.eng.wayne.edu/~grimm/BME5370/BME5370.html
- [11] **Yazıcı, T.**, 2003. Plazma sprey yöntemiyle üretilmiş biyocam kaplamaların karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [12] **Hin, T.S.**, 2004. Engineering Materials for Biomedical Applications, World Scientific, Singapore.
- [13] **Demirkıran, H.**, 2003. Biyocam takviyeli hidroksiapatit kompozitlerinin geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] **Gültekin, A.H.**, 1993. Titanyum mineral yatakları, kayaçlarda titanyum: içeriği ve bölümlenmesi, *Jeoloji Mühendisliği*, 42, 21-37
- [15] <http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2005/temmuz/05.pdf>
- [16] <http://www.dominolimited.com/titanyum.PDF>
- [17] http://www.yapi.com.tr/V_Images/arastirma/278mimaridetitanyum.pdf
- [18] **Ensarioğlu, C., Çakır, M.C.**, 2005. Titanyum ve alaşımlarının işlenebilirlik etüdü, *Mühendis ve Makine*, 46, 36-46
- [19] http://www.feppd.org/ICB-Dent/campus/biomechanics_in_dentistry/ldv_data/mech/basic_titanium.htm

- [20] **Vanzillotta, P.S., Sader, M.S., Bastos, I.N., Soares, G.A.**, 2006. Improvement of in vitro titanium bioactivity by three different surface treatments, *Dental Materials*. 22, 275-282
- [21] **Cui, C., Liu, H., Li, Y., Sun, J., Wang, R., Liu, S., Greer, A.L.**, 2005. Fabrication and biocompatibility of nano-TiO₂/titanium alloys biomaterials, *Materials Letters*, 59, 3144-3148
- [22] <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=1520>
- [23] **Wanga, X.X., Wei Yana, Hayakawab, S., Tsurub, K., Osaka, A.**, 2003. Apatite deposition on thermally and anodically oxidized titanium surfaces in a simulated body fluid, *Biomaterials*. 24, 4631-4637
- [24] **Kasuga, T., Kondo, H., Nogami, M.**, 2002. Apatite formation on TiO₂ in simulated body fluid, *Journal of Crystal Growth*. 235, 235-240
- [25] **Gil, F.J., Padros, A., MAnero, J.M., Aparicio, C., Nilsson, M., Planell, J.A.**, 2002. Growth of bioactive surfaces on titanium and its alloys for orthopaedic and dental implants, *Materials Science and Engineering*, 22, 53-60
- [26] **Zhao, X., Liu, X., Ding, C., Chu, P.K.**, 2006. In vitro bioactivity of plasma-sprayed TiO₂ coating after sodium hydroxide treatment, *Surface & Coatings Technology*, 200, 5487-5492
- [27] www.materials.qmul.ac.uk/casestud/implants
- [28] http://www.agami.ru/img/small/FAQ_implantation1.jpg
- [29] **Lin, J., Chang, C., Chen, Y., Lin, G.**, 2005. Formation of bone-like apatite on titanium filament by a simulated body fluid inducing process, *Surface & Coatings Technology*. 200, 3665-3669
- [30] **Gu, Y.W., Khor, K.A., Cheang, P.**, 2003. In vitro studies of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings in simulated body fluid (SBF), *Biomaterials*, 24, 1603-1611
- [31] **Lee, H.S., Yoon, J.H., Yi, Y.M.**, 2007, Oxidation behavior of titanium alloy under diffusion bonding, *Thermochimica Acta*, 455, 105-108
- [32] **Kofstad, P.**, 1988. High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, London.
- [33] **Hench, L.L., and Wilson, J.**, 1993. An Introduction To Bioceramics, World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd., Singapore, New Jersey, London, Hong Kong.
- [34] **Kokubo, T., Takadama, H.**, 2006. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials*, 27, 2907-2915
- [35] **Arısoy, C.F., Şeşen, M.K.**, 2006. Alaşımli dökme demir kalıp malzemelerinin cam ambalaj üretimindeki davranışı, *itüdergisi/d:mühendislik*, 5, 108-118

Tablo A.1: Farklı sıcaklık ve sürelerde oksitlenmiş numunelerin farklı boyuttaki mikroyapı görüntüleri

		1 saat	2 saat	4 saat
CP-Ti	400°C			
	600°C			
Ti6Al4V	400°C			

Tablo A.1: Devam

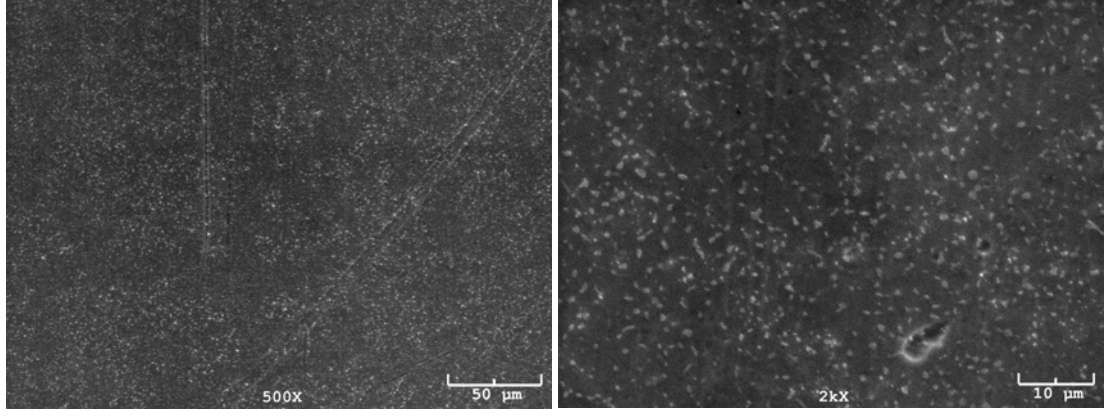
		1 saat	2 saat	4 saat
Ti6Al4V	600°C			
Ti6Al7Nb	400°C			
	600°C			

Tablo A.2: CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin farklı işlemler sonrası yüzey pürüzlülükleri

Malzeme	Zımparalanmış	Dağlanmış	400 °C-1saat	400 °C-2saat	400 °C-4saat	600 °C-1saat	600 °C-2saat	600 °C-4saat
CP-Ti	0,27µm	0,8µm	0,67µm	1,69µm	0,98µm	0,30µm	0,75µm	0,59µm
Ti6Al4V	0,17µm	0,34µm	0,41µm	0,76µm	0,33µm	0,80µm	0,68µm	0,61µm
Ti6Al7Nb	0,08µm	0,17µm	0,15µm	0,13µm	0,17µm	0,15µm	0,16µm	0,24µm

Tablo A.3: CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin işlem görmeyen önce ve farklı işlemlerden sonraki ıslatma açısı değerleri

Malzeme	Islatıcı Sıvı	İşlemsiz	Dağlanmış	400°C-1saat	400°C-2saat	400°C-4saat	600°C-1saat	600°C-2saat	600°C-4saat
CP-Ti	Saf Su	67,7	83,7	79,7	86,9	90,9	94,7	115,5	100,8
	Şekerli Serum	78,8	73,8	86,9	91,9	92,8	91,1	92,6	84,5
	Tuzlu Serum	64,4	79,7	78,9	86,1	91,5	95,2	90,9	75,5
Ti6Al4V	Saf Su	54,6	72,7	88,7	50,9	70,9	82,5	84,6	83,2
	Şekerli Serum	74,7	67,7	84,9	65,9	74,5	72,4	73,8	69,1
	Tuzlu Serum	52,5	68,2	79,7	66,5	76,1	68,3	72,2	75,1
Ti6Al7Nb	Saf Su	49,2	62,6	83,7	65,0	78,1	94,6	96,4	93,5
	Şekerli Serum	71,3	47,2	92,9	85,7	94,3	93,9	82,4	87,9
	Tuzlu Serum	46,2	56,9	95,5	80,2	88,3	91,9	80,2	85



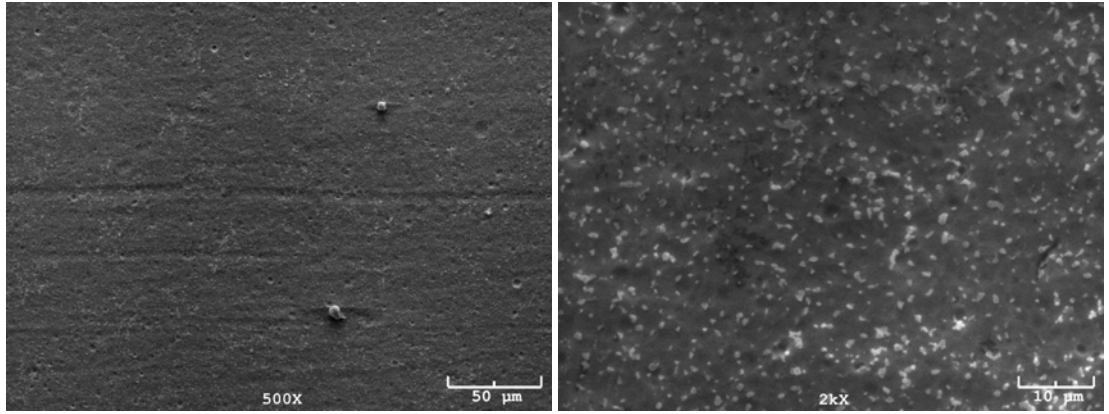
(a)

(b)

Şekil A.1: 400°C’de 1 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan Ti6Al4V’un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü (a) 500x (b)2000x

Tablo A.4: Şekil A.1 (b)’de görülen mikrograf alanından alınan EDS analizi sonucu

Element	% Atom	% Ağırlık
Al	15,689	9,493
Ti	84,311	90,507



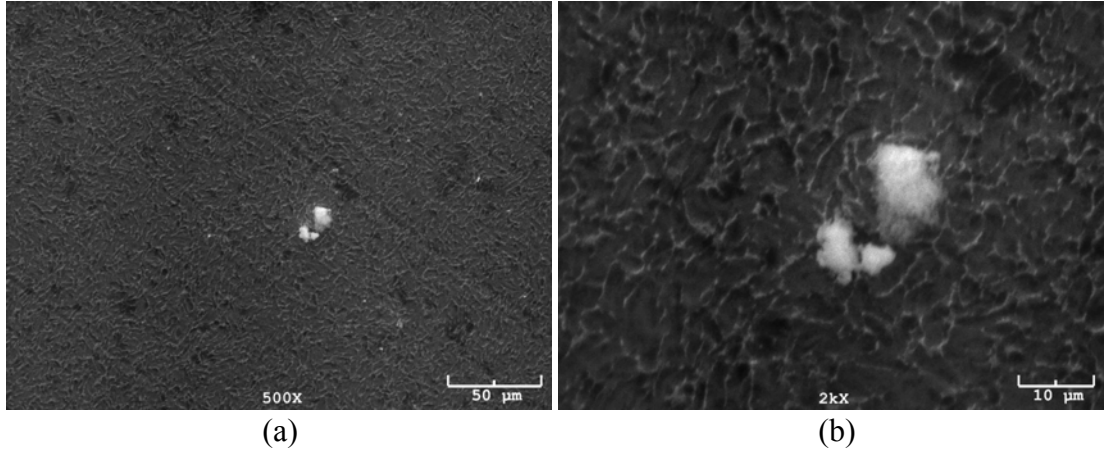
(a)

(b)

Şekil A.2: 400°C’de 2 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan Ti6Al4V’un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü (a) 500x (b)2000x

Tablo A.5: Şekil A.2 (b)'de görülen mikrograf alanından alınan EDS analizi sonucu

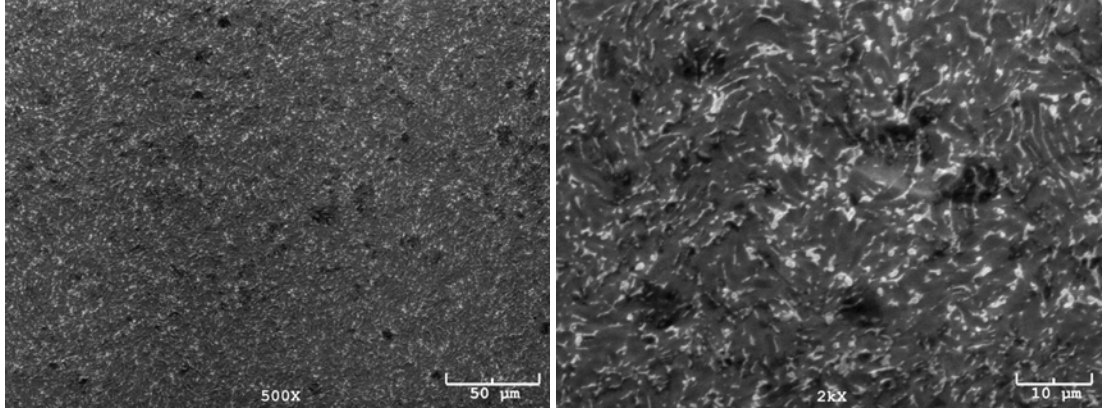
Element	% Atom	% Ağırlık
N	42,439	19,240
Na	3,209	2,388
Al	8,176	7,140
Cl	0,766	0,879
Ti	45,409	70,352



Şekil A.3: 400°C'de 1 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan Ti6Al7Nb'un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü (a) 500x (b)2000x

Tablo A.6: Şekil A.3 (b)'de görülen mikrograf alanından alınan EDS analizi sonucu

Element	% Atom	% Ağırlık
N	12,402	4,064
Al	11,966	7,553
Ti	72,126	80,765
Nb	3,505	7,619



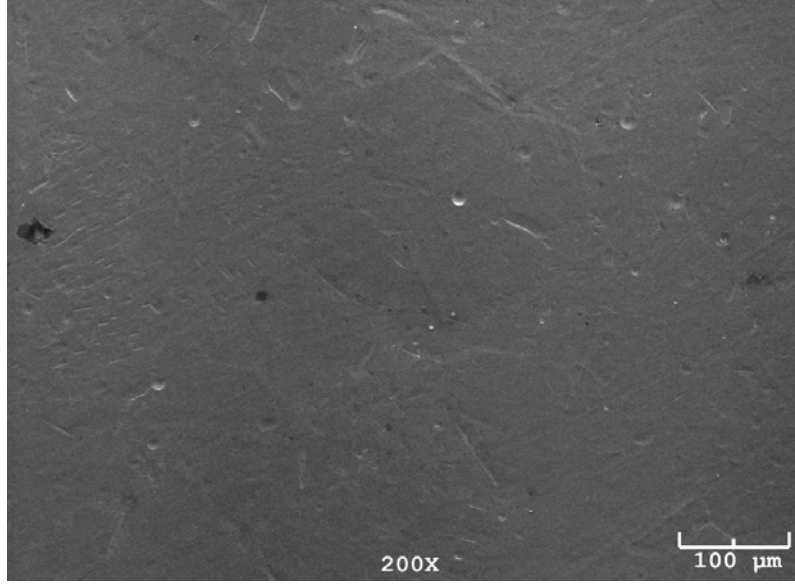
(a)

(b)

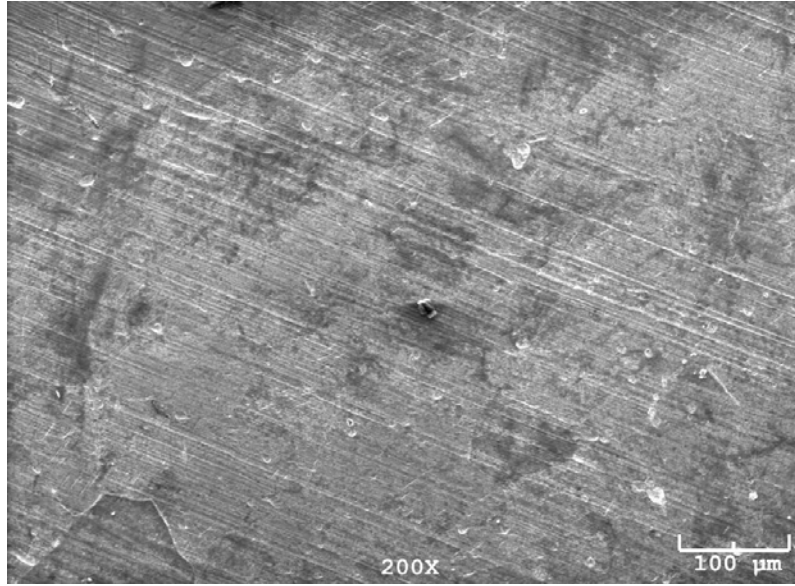
Şekil A.4: 400°C’de 2 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan Ti6Al7Nb’un bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü (a) 500x (b)2000x

Tablo A.7: Şekil A.4 (b)’de görülen mikrograf alanından alınan EDS analizi sonucu

Element	% Atom	% Ağırlık
Na	7,040	3,622
Al	13,029	7,866
Cl	2,086	1,655
Ti	74,386	79,669
Nb	3,458	7,189

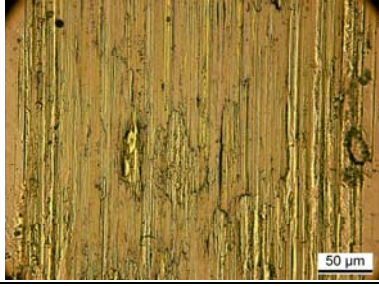

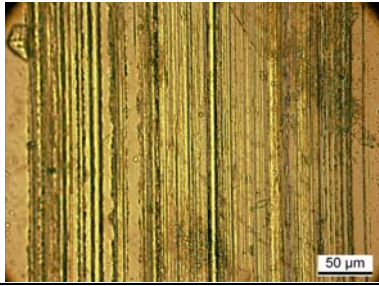

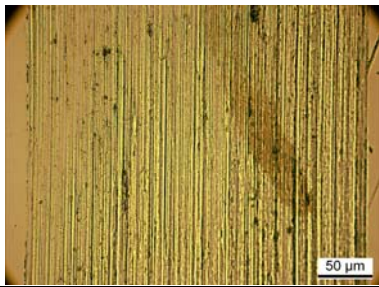

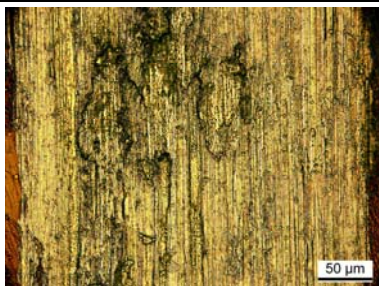

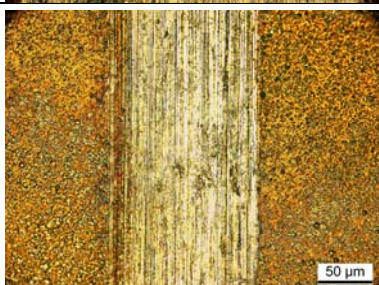

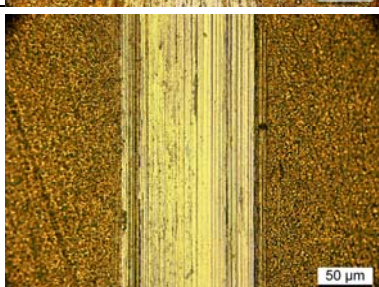
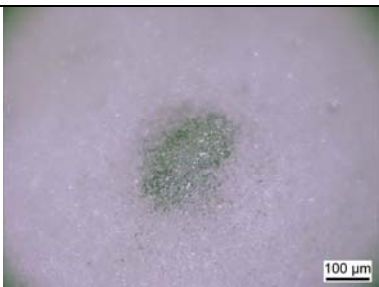


Şekil A.5: 400°C’de 4 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan CP-Ti’nin bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü

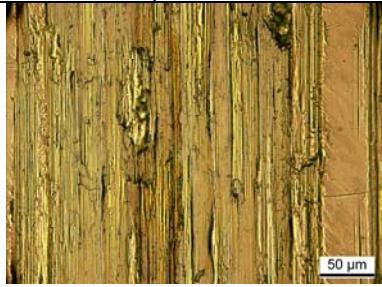
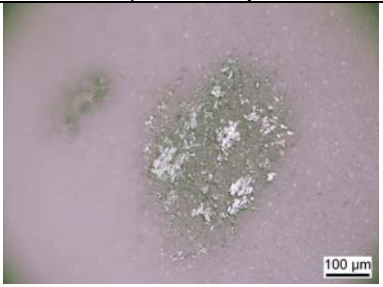
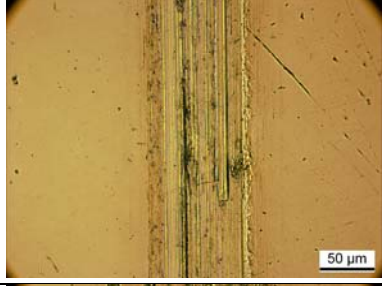

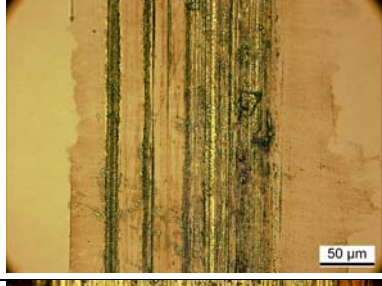

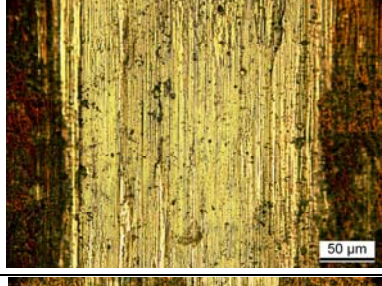

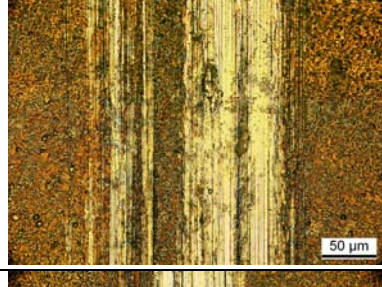

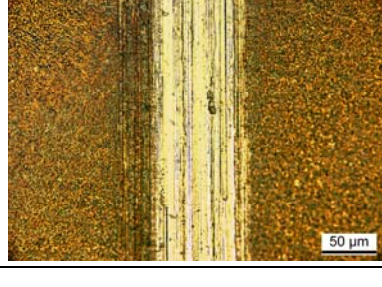



Şekil A.6: 600°C’de 1 saat termal oksidasyon işlemi uygulanan CP-Ti’nin bir haftalık biyoaktivite deneyi sonrası yüzey görüntüsü

Tablo A.8: Kuru ortamda gerçekleştirilen aşınma deneyinden sonraki aşınma izi ve aşınma topu optik mikroskop görüntüleri

		Aşınma İzi	Aşınma Topu
İşlemsiz Numuneler	CP-Ti		
	Ti6Al4V		
	Ti6Al7Nb		
Termal Oksidasyon Uygulanan Numuneler	CP-Ti		
	Ti6Al4V		
	Ti6Al7Nb		



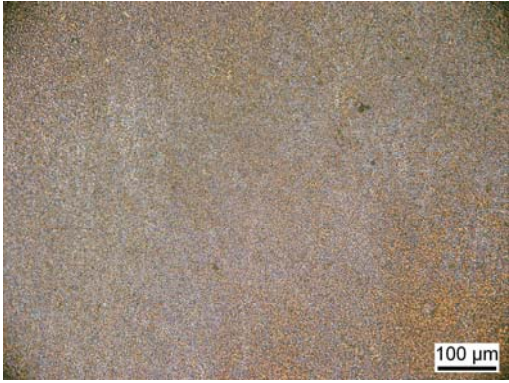


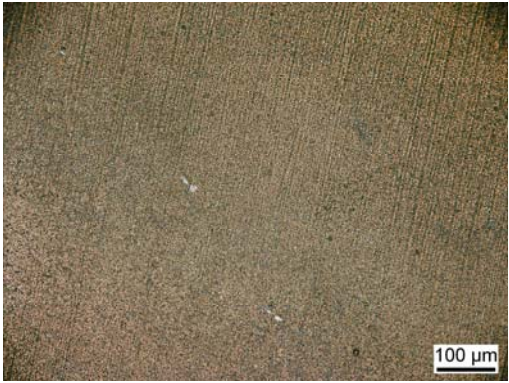
Tablo A.9: Yapay vücut sıvısı ortamında gerçekleştirilen aşınma deneyi sonrasındaki aşınma izi ve aşınma topu optik mikroskop görüntüleri

		Aşınma İzi	Aşınma Topu
İşlemsiz Numuneler	CP-Ti		
	Ti6Al4V		
	Ti6Al7Nb		
Termal Oksidasyon Uygulanan Numuneler	CP-Ti		
	Ti6Al4V		
	Ti6Al7Nb		

Tablo A.10: İşlemsiz ve termal oksidasyon uygulanmış CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin sürtünme katsayılarının karşılaştırılması

		İşlemsiz	Termal Oksidasyon Uygulanmış
Kuru Ortamda	CP-Ti		
	Ti6Al4V		
	Ti6Al7Nb		
Yapay Vücut Sıvısı Ortamında	CP-Ti		
	Ti6Al4V		
	Ti6Al7Nb		

Tablo A.11: 400°C'ta termal oksidasyon uygulanmış Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin korozyon öncesi, 12 saat ve 54 saat sonraki optik mikroskopta yüzey görüntüleri

	Ti6Al4V	Ti6Al7Nb
Korozyon Öncesi		
12 saat		
54 saat		

ÖZGEÇMİŞ

Nuray Balaban 1984 yılında Samsun'da doğdu. 2000 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne girdi. 2005 yılında mezun olup aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Mühendisliği Programında yüksek lisansa başladı.