

**T.C.**  
**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**İMLANT YAPIMINDA KULLANILAN Tİ6AL4V TİTANYUM  
ALAŞIMININ MEKANİK ÖZELLİKLERİNE VE  
BİYOUYUMLULUĞUNA BORLAMA İŞLEMİNİN ETKİSİ**

**DOKTORA TEZİ**

**YAVUZ KAPLAN**

**DENİZLİ, MAYIS - 2017**

**T.C.**  
**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**İMLANT YAPIMINDA KULLANILAN Tİ6AL4V TİTANYUM**  
**ALAŞIMININ MEKANİK ÖZELLİKLERİNE VE**  
**BİYOUYUMLULUĞUNA BORLAMA İŞLEMİNİN ETKİSİ**

**DOKTORA TEZİ**

**YAVUZ KAPLAN**

**DENİZLİ, MAYIS - 2017**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

YAVUZ KAPLAN tarafından hazırlanan "İMLANT YAPIMINDA KULLANILAN Ti6Al4V ALAŞIMININ MEKANİK ÖZELLİKLERİNE VE BİYOUYUMLULUĞUNA BORLAMA İŞLEMİNİN ETKİSİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 22.05.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

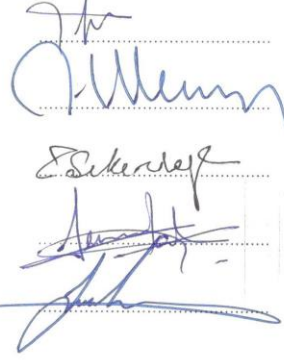
Danışman  
Yrd. Doç. Dr. Arzum ULUKÖY

Üye  
Prof. Dr. Cemal MERAN

Üye  
Prof. Dr. Tezcan ŞEKERCİOĞLU

Üye  
Yrd. Doç. Dr. Arzu YAKAR

Üye  
Yrd. Doç. Dr. Serkan APAY



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
07/06/2017 tarih ve ...22/29... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Koordinasyon Birimi tarafından 2014FBE046 nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

YAVUZ KAPLAN



## ÖZET

**İMLANT YAPIMINDA KULLANILAN Tİ6AL4V TİTANYUM  
ALAŞIMININ MEKANİK ÖZELLİKLERİNE VE  
BİYOUYUMLULUĞUNA BORLAMA İŞLEMİNİN ETKİSİ  
DOKTORA TEZİ  
YAVUZ KAPLAN  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. ARZUM ULUKÖY)**

**DENİZLİ, MAYIS - 2017**

Bu çalışmada, hem mühendislik malzemesi hem de biyomalzeme olarak büyük öneme sahip olan Ti6Al4V titanyum alaşımının atmosferik şartlar altında borlanması ve borlanmış titanyum alaşımının mekanik özellikleri ve implant olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Borlama işlemi için iki farklı borlama karışımı hazırlanmış ve Ti6Al4V alaşımının hem katı hem de sıvı ortamda atmosferik şartlar altında borlanması mümkün olmuştur. Borlama işlemiyle Ti6Al4V alaşımının sertliği 330 HV'den 2800 HV'e yükselerek yaklaşık 8,5 kat artmıştır. Çekme deneyi sonucunda elde edilen akma ve çekme mukavemeti değerlerinin işlem görmemiş titanyum alaşımına oranla, %2,7-9,6 değerleri arasında bir azalma gösterdiği tespit edilmiştir. Borlama süresi arttıkça, mukavemet değerlerinin işlemsiz numuneye yaklaştığı görülmüştür. Buna karşılık, %16 olan kopma uzaması değeri %2'ye düşmüş ve malzemenin sünek olan yapısı gevrekleşmiştir.

Borlanmış titanyum alaşımının kuru sürtünme şartlarında (30 N yük, 1200 m kayma mesafesi) aşınma direnci 17 kat, yapay vücut sıvısı içerisinde ise (30 N yük, 1200 m kayma mesafesi) 36 kat arttırdığı tespit edilmiştir. Korozyon ağırlık kaybı deneyleri sonucunda, borlama süresinin artması ile paralel olarak korozyon direncinin 1,2 kattan 5 kata kadar arttığı belirlenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektropisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon (TP) deneyleri borlanmış numunelerin korozyon ortamına karşı yüksek bir direnç gösterdiğini, aynı şartlar altında işlemsiz numune yüzeyi ile karşılaştırıldığında ise neredeyse hiç zarar görmediğini ortaya koymuştur.

Sitotoksikite testleri sonucunda işlemsiz Ti6Al4V alaşımının hücre canlılık oranı % 113, katı ortamda borlanmış Ti6Al4V alaşımının hücre canlılık oranı % 114, sıvı ortamda borlanmış Ti6Al4V alaşımının hücre canlılık oranı % 126 olduğu tespit edilmiştir. Borlanan titanyum alaşımlarının canlılık oranının %113'ün altına düşmediği için hücre ölümü olmadığı ve borlanmış titanyum numunelerin toksik etki göstermediği belirlenmiştir. Cilt içi irritasyon test sonuçlarında polar ekstre için irritasyon skoru 0,33, non-polar ekstre için 0 bulunmuştur. Bu sonuçlara göre değerler 1'den küçük olduğu için borlanmış Ti6Al4V alaşımının cilt içi irritasyona neden olmadığı belirlenmiştir.

**ANAHTAR KELİMELEER:** Borlama, Ti6Al4V, aşınma, korozyon, biyoyumluluk, sitotoksikite.

## **ABSTRACT**

### **EFFECT OF BORIDING PROCESS ON MECHANICAL PROPERTIES AND BIOCOMPATIBILITY OF Ti6Al4V TITANIUM ALLOY USED AS IMPLANT MATERIAL**

**PH.D THESIS**

**YAVUZ KAPLAN**

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
MECHANICAL ENGINEERING  
(SUPERVISOR:ASSIST. PROF. DR. ARZUM ULUKÖY)**

**DENİZLİ, MAY 2017**

In this study, Ti6Al4V titanium alloy which has great importance in both engineering material and biomaterial is aimed for boriding under atmospheric conditions. In addition to determine mechanical properties and availability of the implant of borided Ti6Al4V alloy were investigated.

Two different mediums were developed to boriding titanium under atmospheric conditions and these agents provide that boriding of titanium successfully in solid and liquid medium. Hardness of Ti6Al4V alloy increased from 330 HV to 2800 HV, approximately 8,5 times after boriding process. Tensile and yield strength values reduce between 2,7-9,6 by comparison unborided alloy. While increasing boriding time, tensile and yield strength values is increasing. Elongation at rupture which was obtained 16% before boriding process, it reduces to 2% and boriding process makes Ti6Al4V brittle.

Wear resistance of borided Ti6Al4V is higher than 17 times compared to unborided Ti6Al4V under dry sliding conditions(30 N load and 1200 m sliding distance) and higher 36 times under Ringer's solution conditions (30 N load and 1200 m sliding distance). Weight loss corrosion tests show that corrosion resistance increased from 1,2 times to 5 times while increasing boriding time. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Potentiodynamic Polarization (TP) tests show that borided specimens have high corrosion resistance in corrosive environment and hardly ever any damage on borided surface by comparison with surface of borided and unborided specimens.

Cell proliferation of unborided, liquid borided and solid borided Ti6Al4V alloy were obtained 113%, 126%, 114% respectively by cytotoxicity tests. Borided alloy doesn't have toxic effect due to cell proliferation of borided specimens don't drop to below 113%. In skin irritation tests, irritation test scores are 0,33 and 0 for polar and non-polar extract respectively. Due to all scores were obtained less 1, borided Ti6Al4V alloy doesn't cause skin irritation.

**KEYWORDS:** Boriding, Ti6Al4V, wear, corrosion, biocompatibility, cytotoxicity.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET.....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>iii</b>
<b>SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....</b>	<b>ix</b>
<b>ÖNSÖZ.....</b>	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Tezin amacı .....	5
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>6</b>
2.1 Titanyum ve titanyum alaşımlarının borlanmasıyla ilgili çalışmalar ...	6
2.2 Titanyum ve titanyum alaşımlarının yüzey çalışmaları .....	9
<b>3. BİYOMALZEMELER VE BİYUYUMLULUK.....</b>	<b>14</b>
3.1 Biyomalzeme Türleri.....	15
3.1.1 Metalik biyomalzemeler .....	16
3.1.1.1 Paslanmaz çelikler.....	17
3.1.1.2 Kobalt-Krom alaşımları .....	17
3.1.1.3 Titanyum ve titanyum alaşımları .....	18
3.1.2 Seramik biyomalzemeler .....	23
3.1.3 Polimer biyomalzemeler .....	24
3.1.4 Kompozit biyomalzemeler.....	24
3.2 Biyomalzemelere uygulanan yüzey işlemleri.....	25
3.2.1 Mekanik Yöntemler .....	27
3.2.1.1 Talaşlı imalat.....	27
3.2.1.2 Zımparalama ve parlatma.....	27
3.2.1.3 Kuşlama .....	28
3.2.2 Kimyasal yöntemler .....	28
3.2.2.1 Asitle dağlama.....	28
3.2.2.2 Anodik oksidasyon.....	29
3.2.2.3 Sol-jel kaplamalar .....	29
3.2.2.4 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) .....	30
3.2.3 Biyokimyasal yöntemler .....	32
3.2.4 Fiziksel yöntemler.....	32
3.2.4.1 Termal sprey kaplama .....	32
3.2.4.2 İyon implantasyonu .....	34
3.2.4.3 Fiziksel buhar biriktirme (PVD) .....	35
3.3 Biyomalzemelerin uğradığı hasarlar.....	36
3.3.1 Aşınma hasarı .....	36
3.3.2 Korozyon hasarı .....	36
3.3.3 Kırılma hasarı .....	38
3.4 Biyoyumluluk .....	39
3.4.1 Sitotoksosite testi (Hücresel zehirlilik testi) .....	40
3.4.1.1 MTT testi.....	41
3.4.2 Cilt irritasyon testi .....	41
3.4.2.1 Değerlendirme ölçütleri .....	42
<b>4. METALLERE UYGULANAN YÜZEY İŞLEMLERİ.....</b>	<b>43</b>
4.1 Karbürleme .....	45



4.2	Nitrürleme .....	45
4.3	Termal oksidasyon .....	46
4.4	Borlama .....	46
4.4.1	Metal borürler .....	48
4.4.2	Titanyum borür .....	49
4.4.3	Borlama yöntemleri .....	51
4.4.3.1	Kutu borlama.....	51
4.4.3.2	Sıvı borlama .....	53
4.4.3.3	Pasta borlama .....	54
4.4.3.4	Gaz borlama .....	54
4.4.3.5	Akışkan yataklı fırınlarda borlama.....	56
4.4.3.6	Plazma borlama.....	57
4.4.3.7	Plazma pasta borlama.....	57
4.4.3.8	Plazma sinter borlama.....	58
4.4.3.9	Süperplastik borlama.....	59
4.4.3.10	Çok bileşenli borlama .....	59
<b>5.</b>	<b>MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>61</b>
5.1	Deney malzemesi seçimi .....	61
5.2	Kutu borlama deneyleri .....	61
5.3	Sıvı borlama deneyleri.....	63
5.4	Mikroyapı analizi .....	65
5.5	Mikrosertlik ölçümleri.....	65
5.6	Çekme Deneyleri.....	66
5.7	Charpy çentik darbe deneyi .....	67
5.8	Aşınma deneyleri.....	68
5.9	Korozyon deneyleri .....	69
5.10	Sitotoksisite deneyi.....	72
5.10.1	Numunelerin sterilizasyonu .....	73
5.11	Cilt içi irritasyon deneyi .....	74
5.11.1	Test numunesi ekstrelerinin hazırlanması.....	74
5.11.2	Kör numunelerin hazırlanması.....	75
5.11.3	Ciltiçi irritasyon test prosedürü.....	75
5.11.4	Numunelerin sterilizasyonu .....	75
<b>6.</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>76</b>
6.1	Kutu borlama deney sonuçları.....	76
6.2	Sıvı borlama deney sonuçları .....	85
6.3	Mikrosertlik ölçüm sonuçları .....	91
6.4	Çekme deneyi sonuçları .....	93
6.5	Charpy çentik darbe deneyi sonuçları .....	96
6.6	Aşınma deney sonuçları .....	98
6.7	Korozyon deney sonuçları.....	104
6.8	Sitotoksisite deneyleri .....	112
6.8.1	Sitotoksisite deney prosedürü .....	112
6.8.2	Sitotoksisite test sonuçları .....	113
6.9	Cilt içi irritasyon deneyi sonuçları .....	115
<b>7.</b>	<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>117</b>
<b>8.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>121</b>
<b>9.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>136</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 3.1: Biyomalzeme ile değişme olasılığı olan çeşitli vücut parçalarının şematik gösterimi. ....	15
Şekil 3.2: Ti6Al4V faz diyagramı. ....	20
Şekil 3.3: Titanyum alaşımlarının mikroyapı görüntüleri a) $\alpha$ alaşımı, b) $\alpha + \beta$ alaşımı (Ti6Al4V), c) $\beta$ alaşımı, d) Ti6Al4V alaşımı (1650 °C'ye ısıtılmış ve su verilmiş). ....	21
Şekil 3.4: Plazma sprej işleminin şematik gösterimi. ....	33
Şekil 3.5: İnce film ve modifiye edilmiş yüzey katmanının oluşumu. ....	35
Şekil 3.6: Paslanmaz çelik kalça implantlarında pitting (delik) korozyon. ....	37
Şekil 3.7: Kırılmış bir sabitleme plakası. ....	38
Şekil 3.8: Total kalça protezinde femoral stemin kırılması. ....	39
Şekil 4.9: Ti-B faz diyagramı. ....	50
Şekil 4.10: Borlanmış Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde oluşan çift katmanlı tabakanın görüntüsü. ....	51
Şekil 4.11: Kutu borlamanın şematik gösterimi. ....	52
Şekil 4.12: Akışkan yatakta borlama işleminin şematik gösterimi. ....	56
Şekil 4.13: Plazma sinter borlamanın şematik gösterimi. ....	58
Şekil 4.14: Süperplastik borlama işleminin şematik gösterilmesi. ....	59
Şekil 5.15: Ekabor-2 ile borlama işlemi için hazırlanan kutu. ....	62
Şekil 5.16: Oksidasyonu engellemek için hazırlanan ve şamot harcıyla sıvı pota. ....	63
Şekil 5.17: Sıvı borlama deneylerinde kullanılan fırın, aparat ve pota. ....	64
Şekil 5.18: Mikroyapı için hazırlanan numune. ....	65
Şekil 5.19: Mikrosertlik ölçüm cihazı. ....	66
Şekil 5.20: Çekme testlerinde kullanılan çekme deney cihazının görüntüsü. ....	66
Şekil 5.21: Çekme deneyi numunesinin gösterimi. ....	67
Şekil 5.22: Charpy çentik darbe deney numunesi. ....	67
Şekil 5.23: Charpy çentik darbe cihazı. ....	68
Şekil 5.24: Pin-on-disk aşınma deney düzeneğinin şematik gösterimi. ....	68
Şekil 5.25: Aşınma deneylerinde kullanılan titanyum numuneler a) İşlemsiz b) Katı ortamda borlanmış numune c) Sıvı ortamda borlanmış numune. ....	69
Şekil 5.26: Korozyon sonucu oluşacak ağırlık kaybının tespiti için hazırlanan deney düzeneği. ....	70
Şekil 5.27: Korozyon deneyleri için hazırlanan titanyum numunelerin borlama işlemi öncesi ve sonrası görüntüleri a) İşlemsiz b) Katı ortamda borlama c) Sıvı ortamda borlama. ....	70
Şekil 5.28: Korozyon deneyi için hazırlanan elektrotlar. ....	71
Şekil 5.29: a) Deney düzeneği b) Isıtma sistemi (37 °C). ....	71
Şekil 5.30: Analiz için kullanılan $R(QR)(QR)$ devresi. ....	72
Şekil 5.31: Deney numunelerinin ekstrakte işlemi ve hazırlanan numuneler. ....	73
Şekil 5.32: 96 kuyucuklu plakaya hücrelerin ekilmesi. ....	73
Şekil 5.33: Ciltçi irritasyon testi için hazırlanan 1100 °C'de 20 saat borlanmış deney numuneleri. ....	74

Şekil 6.34: %50 B <sub>4</sub> C + %45 SiC + %5 KBF <sub>4</sub> karışımıyla 1100 °C’de 12 saat borlama sonrası a) SEM görüntüsü ve b) XRD analizi. ....	76
Şekil 6.35: %50 B <sub>4</sub> C + %45 SiC + %5 KBF <sub>4</sub> karışımıyla 1100 °C’de 20 saat borlanan numune fotoğrafları. ....	77
Şekil 6.36: %20 B <sub>4</sub> C + %75 Grafit + %5 KBF <sub>4</sub> karışımıyla 1100 °C’de 20 saat borlama sonrası a) SEM görüntüsü ve b) XRD analizi. ....	78
Şekil 6.37: Ekabor-2 ile borlama sonrası fotoğraflar a) 1000 °C 12 saat borlanmış b) 1100 °C 20 saat borlanmış. ....	79
Şekil 6.38: %93 B <sub>4</sub> C + %2 KBF <sub>4</sub> + %5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> karışımıyla 1100 °C’de 12 saat borlama sonrası a) SEM görüntüsü ve b) XRD analizi. ....	80
Şekil 6.39: %93 B <sub>4</sub> C + %2 KBF <sub>4</sub> + %5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> karışımıyla 1100 °C’de 20 saat borlama sonrası a) SEM görüntüsü ve b) XRD analizi. ....	81
Şekil 6.40: %75 B <sub>4</sub> C + %2 KBF <sub>4</sub> + %23 Al karışımıyla 1100 °C’de 12 saat borlama sonrası a) SEM görüntüsü ve b) XRD analizi. ....	83
Şekil 6.41: %75B <sub>4</sub> C + %2KBF <sub>4</sub> + %23Al karışımıyla 1100 °C’de 20 saat borlama sonrası a) SEM görüntüsü ve b) XRD analizi. ....	84
Şekil 6.42: %75B <sub>4</sub> C + %2KBF <sub>4</sub> + %23Al karışımıyla 1100 °C’de 20 saat borlanan Ti6Al4V alaşımının mikroyapı analizi. ....	84
Şekil 6.43: İki farklı içerikteki sıvı banyoda 1100 °C’de 20 saat borlanan Ti6Al4V alaşımının SEM görüntüleri a) %70 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + %30 SiC b) %65 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + %15 SiC + %20 Al. ....	86
Şekil 6.44: İki farklı içerikteki sıvı banyoda borlanan Ti6Al4V alaşımının XRD analizleri a) %70 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + %30 SiC b) %65 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + %15 SiC + %20 Al. ....	86
Şekil 6.45: Ti6Al4V yüzeyinde oluşan borür bileşiklerinin analizi. ....	87
Şekil 6.46: 1100 °C’de a) 16 saat ve b) 12 saat borlanan Ti6Al4V numunelerin SEM görüntüleri. ....	88
Şekil 6.47: 1100 °C’de a) 16 saat ve b) 12 saat borlanan Ti6Al4V numunelerin XRD analizleri. ....	89
Şekil 6.48: 1000 °C’de a) 20 saat, b) 16 saat ve c) 12saat borlanan Ti6Al4V numunelerin SEM görüntüleri. ....	89
Şekil 6.49: 900 °C’de a) 20 saat, b) 16 saat ve c) 12 saat borlanan Ti6Al4V numunelerin SEM görüntüleri. ....	90
Şekil 6.50: 1100 °C’de 20 saat borlanmış ve işlem yapılmayan Ti6Al4V alaşımının sertlik değerleri. ....	91
Şekil 6.51: 1100 °C’de farklı sürelerde borlanan ve işlemsiz Ti6Al4V alaşımının mikrosertlik grafiği *Katı ortamda borlanan numune. ....	93
Şekil 6.52: 20 saat süreyle farklı sıcaklıklarda sıvı ortamda borlanan ve işlemsiz Ti6Al4V alaşımının mikrosertlik grafiği. ....	93
Şekil 6.53: İşlemsiz Ti6Al4V alaşımının çekme deneyi sonrası görüntüsü. ....	95
Şekil 6.54: 1100 °C’de 20 Saat a) sıvı ortamda borlanmış b) katı ortamda borlanmış Ti6Al4V numunelerin çekme deneyi sonrası görüntüleri. ....	95
Şekil 6.55: Charpy çentik darbe deneyinde kırılan Ti6Al4V alaşımı numunelerin yüzey görüntüleri a), b) İşlemsiz, c), d) 1100 °C’de 20 saat sıvı ortamda borlanmış, e), f) 1100 °C’de 20 saat katı ortamda borlanmış. ....	97
Şekil 6.56: İşlemsiz ve 1100 °C’de 20 saat borlanmış Ti6Al4V alaşımının kuru şartlar altında hacim kaybı a) 10N b) 20N c) 30N. ....	99
Şekil 6.57: İşlemsiz Ti6Al4V alaşımının kuru şartlar ve yapay vücut sıvısı içerisinde hacim kaybı a) 10N b) 20N c) 30N. ....	100

Şekil 6.58: İşlemsiz ve borlanmış Ti6Al4V alaşımının yapay vücut sıvısı içerisindeki hacim kaybı a) 10N b) 20N c) 30N. ....	101
Şekil 6.59: İşlemsiz Ti6Al4V alaşımının kuru sürtünme ve yapay vücut sıvısı ortamında sürtünme katsayıları. ....	102
Şekil 6.60: İşlemsiz ve 1100 °C’de 20 saat borlanmış Ti6Al4V alaşımının a) kuru sürtünme şartlarında ve b) yapay vücut sıvısı içerisinde sürtünme katsayıları. ....	103
Şekil 6.61: Aşınma deneyi öncesi ve sonrası Ti6Al4V numunelerin yüzey fotoğrafları, Deney öncesi a) işlemsiz ve b) 1100 °C’de 20 saat borlanmış numune yüzeyleri, Deney sonrası kuru ortamda c) işlemsiz ve d) 1100 °C’de 20 saat borlanmış numune yüzeyleri, Deney sonrası yapay vücut sıvısı içerisinde e) işlemsiz ve f) 1100 °C’de 20 saat borlanmış numune yüzeyleri. ....	104
Şekil 6.62: Korozyon deneyleri öncesi Ti6Al4V numunelerin yüzey görüntüleri a) İşlemsiz b) 1100 °C’de 20 saat sıvı ortamda borlanmış c) 1100 °C’de 20 saat katı ortamda borlanmış.....	107
Şekil 6.63: Korozyon deneyleri sonrası Ti6Al4V numunelerin yüzey görüntüleri a) İşlemsiz b) 1100 °C’de 20 saat sıvı ortamda borlanmış c) 1100 °C’de 20 saat katı ortamda borlanmış. ....	107
Şekil 6.64: Aynı frekans aralığında elde edilen EIS grafiği.....	108
Şekil 6.65: Daha düşük frekans aralığında 1100 °C’de 20 saat borlanmış ve işlemsiz Ti6Al4V alaşımlarının EIS grafiği.....	108
Şekil 6.66: İşlemsiz ve borlanmış Ti6Al4V numunelerin TP grafiği. ....	109
Şekil 6.67: Korozyon deneyi öncesi işlemsiz Ti6Al4V alaşımının SEM ve EDS analizi. ....	110
Şekil 6.68: Korozyon deneyi öncesi 1100 °C’de 20 saat borlanmış Ti6Al4V alaşımının SEM ve EDS analizi. ....	111
Şekil 6.69: Korozyon deneyi sonrası işlemsiz Ti6Al4V alaşımının SEM ve EDS analizi. ....	111
Şekil 6.70: Korozyon deneyi sonrası 1100 °C’de 20 saat borlanmış Ti6Al4V alaşımının SEM ve EDS analizi. ....	111
Şekil 6.71: Kuyucuklara MTT eklenmesi. ....	113
Şekil 6.72: MTT sonrası canlı hücrelerin renk değişimi.....	113

# TABLO LİSTESİ

## Sayfa

Tablo 1.1: Titanyum elementinin fiziksel ve mekanik özellikleri. ....	2
Tablo 1.2: Farklı malzemelerinin borlanmasıyla oluşan borür fazlarının mikrosertliği ve ergime noktaları. ....	4
Tablo 3.3: İmplant yapımında kullanılan malzemeler. ....	16
Tablo 3.4: Kobalt-Krom alaşımlarının kimyasal bileşimleri. ....	18
Tablo 3.5: Kobalt-Krom alaşımlarının mekanik özellikleri. ....	18
Tablo 3.6: Ticari saflıktaki titanyumlar ve Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi (%). ....	19
Tablo 3.7: Titanyum ve bazı titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri. ....	19
Tablo 3.8: Alaşım elementlerinin 3 ana tip titanyuma etkileri. ....	22
Tablo 3.9: Biyomalzemelerin avantaj ve dezavantajları. ....	25
Tablo 3.10: Bazı metalik biyomalzemenin kortikal kemik ile karşılaştırması. .	25
Tablo 3.11: İmplantlara uygulanan çeşitli yüzey işlemleri. ....	26
Tablo 3.12: CVD elmas kaplama ve titanyumun özelliklerinin karşılaştırılması.	31
Tablo 3.13: Cilt içi reaksiyon için skorlama sistemi. ....	42
Tablo 4.14: Çeşitli yüzey işlemleri ile elde edilebilen sertlik değerleri (Sinha 1991). ....	47
Tablo 4.15: Literatürde borlama için verilen bazı tuz banyosu içerikleri. ....	53
Tablo 5.16: Ti6Al4V alaşımının kimyasal içeriği (% ağırlık). ....	61
Tablo 5.17: Kutu borlama deneylerinde kullanılan borlama içerikleri ve borlama parametreleri. ....	62
Tablo 5.18: Sıvı borlama deneylerinde kullanılan borlama içerikleri ve borlama parametreleri. ....	64
Tablo 5.19: Ringer solüsyonunun içeriği. ....	69
Tablo 5.20: Korozyon deneylerinde kullanılan yapay vücut sıvısının kimyasal bileşimi. ....	71
Tablo 6.21: Borlanan numunenin Ti, Al, V, B içerikleri (Atomik %). ....	86
Tablo 6.22: Borlanmış ve işlemsiz Ti6Al4V alaşımı numunelerin çekme deneyi sonuçları. ....	95
Tablo 6.23: İşlemsiz ve farklı koşullarda borlanmış numunelerin çentik darbe işi değerleri. ....	96
Tablo 6.24: İşlemsiz ve farklı koşullarda borlanmış Ti6Al4V numunelerin korozyon sonucu ağırlık ve hacim kayıpları. ....	106
Tablo 6.25: Yapay vücut sıvısı içinde işlemsiz ve 1100 °C’de 20 saat borlanmış Ti6Al4V alaşımının EIS sonuçları. ....	108
Tablo 6.26: Yapay vücut sıvısı içerisinde işlemsiz ve 1100 °C’de 20 saat borlanmış Ti6Al4V alaşımının TP sonuçları. ....	109
Tablo 6.27: Sitotoksitesite deney sonucu absorpsiyon değerleri. ....	114
Tablo 6.29: Polar ekstre için 24. 48. ve 72. saatlerde uygulama bölgelerinin irritasyon skorları. ....	116
Tablo 6.30: Non-polar ekstre için 24. 48. ve 72. saatlerde uygulama bölgelerinin irritasyon skorları. ....	116

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

<b><math>\alpha</math></b>	: Alfa
<b><math>\beta</math></b>	: Beta
<b>Ti</b>	: Titanyum
<b>Al</b>	: Alüminyum
<b>V</b>	: Vanadyum
<b>O</b>	: Oksijen
<b>H</b>	: Hidrojen
<b>N</b>	: Azot
<b>Sn</b>	: Kalay
<b>Zr</b>	: Zirkonyum
<b>Mo</b>	: Molibden
<b>Ni</b>	: Nikel
<b>Pd</b>	: Paladyum
<b>W</b>	: Tungsten
<b>Ga</b>	: Galyum
<b>Nb</b>	: Niyobyum
<b>B</b>	: Bor
<b>Ta</b>	: Tantal
<b>Hf</b>	: Hafniyum
<b>Cr</b>	: Krom
<b>Fe</b>	: Demir
<b>Cu</b>	: Bakır
<b>Si</b>	: Silisyum
<b>Co</b>	: Kobalt
<b>FeB</b>	: Demir borür
<b>Fe<sub>2</sub>B</b>	: Demir diborür
<b>TiB</b>	: Titanyum borür
<b>TiB<sub>2</sub></b>	: Titanyum diborür
<b>B<sub>4</sub>C</b>	: Bor karbür
<b>BN</b>	: Bor nitrür
<b>SiC</b>	: Silisyum karbür
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	: Alüminyum oksit
<b>NaCl</b>	: Sodyum klorür
<b>Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub></b>	: Susuz boraks
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	: Potasyum karbonat
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	: Sodyum karbonat
<b>KBF<sub>4</sub></b>	: Potasyum tetrafloraborat
<b>TiO<sub>2</sub></b>	: Titanyum oksit
<b>GPa</b>	: Giga paskal
<b>HV</b>	: Hardness Vickers
<b>HRC</b>	: Hardness Rockwell C
<b>MTT</b>	: 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide
<b>XRD</b>	: X-Işını kırınımı difraktometresi
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>AISI</b>	: Amerikan demir ve çelik enstitüsü
<b>ISO</b>	: Uluslararası standartlar teşkilatı
<b>TS</b>	: Türk standartları

## ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Arzum ULUKÖY'e, en içten dileklerle teşekkür ederim.

2014FBE046 numaralı proje ile doktora tezini destekleyen Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinasyon Birimi'ne (PAÜBAP) teşekkür ederim.

Biyoyumluluk deneylerinde bilgi ve desteğini esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Betül KARADEMİR'e ve Marmara Üniversitesi Genetik ve Metabolik Hastalıklar Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne (GEMHAM) teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca destek olan ve yardımlarını esirgemeyen sevgili aileme ve sevgili eşim Perihan KAPLAN'a teşekkür ederim.

# 1. GİRİŞ

Titanyum 1790'da maden bilimci ve kimyacı olan William Gregor tarafından keşfedilmesine rağmen 1900'lü yılların başına kadar saflaştırılmamış ve 20. Yüzyılın ortalarına kadar geniş bir kullanım alanı bulamamıştır. Fakat modern endüstrinin son 50 yıldaki uygulamaları titanyum kullanımını artırmıştır. Titanyum gezegende en çok bulunan 9. element, alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra en çok bulunan 4. yapısal metaldir. Titanyum elementinin mekanik ve fiziksel özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir (Donachie 2000).

Genellikle alüminyum ( $2,7 \text{ g/cm}^3$ ) ve magnezyum ( $1,7 \text{ g/cm}^3$ ) hafif metaller olarak bilinse de, titanyum da demirin yoğunluğunun yaklaşık %60'ı ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ) kadar bir yoğunluğa sahip hafif metallerden biridir. Birçok ülke bu malzemenin öneminin farkında olduğu için araştırma, geliştirme ve uygulamaya yönelik çalışmaları desteklemektedir (Chunxiang ve diğ. 2011).

Tüm titanyum alaşımları içinde Ti6Al4V alaşımının kullanımı %75-85 oranındadır. Ti6Al4V alaşımının 1954 yılında Amerika'da başarılı bir şekilde geliştirilmesiyle birlikte, ısı direnç, dayanım, plastisite, tokluk, şekillenebilirlik, kaynaklanabilirlik, korozyon dayanımı ve biyouyumluluk gibi özellikler titanyum kullanımı için daha iyi bir seviyeye gelmiştir. Diğer tüm titanyum alaşımları Ti6Al4V alaşımının değiştirilmiş hali olarak sayılabilir. Dünyada yüzlerce titanyum alaşımı geliştirilmesine rağmen bunların 20-30 tanesi ((Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2,5Sn, Ti-2Al-2.5Zr, Ti-32Mo, Ti-Mo-Ni, Ti-Pd, Ti-811, Ti-6242, Ti-1023, Ti-10-5-3, Ti-1100, BT9, BT20, IMI829, IMI834, 10-2-3, SP700, 15-3-3-3 ( $\beta$ -Ti olarak bilinir), 22-4 ve DAT51)) en çok bilinenlerdir (Ivasyshy ve Aleksandrov 2008; (Gonzalez ve diğ. 2008; Kearns 2005).



Tablo 1.1: Titanyum elementinin fiziksel ve mekanik özellikleri.

Özellik	Tanım veya değer
Atom numarası	22
Atom ağırlığı	47,90
Atom hacmi	10,6 W/D
Kovalent yarıçapı	1,32 Å
İyonlaşma potansiyeli	6,8282 V
Isıl nötron soğurma kesiti	5,6 barns/atom
Kristal yapısı	
Alfa ( $\leq 882,5$ °C)	Kapalı paket hegzagonal
Beta ( $\geq 882,5$ °C)	Hacim merkezli kübik
Renk	Koyu gri
Yoğunluk	4,51 g/cm <sup>3</sup>
Ergime noktası	1668 ± 10 °C
Katılaşma/Sıvılaşma	1725 °C
Kaynama noktası	3260 °C
Özgül ısı (25 °C'de)	0,5223 kJ/kg . K
Isıl iletkenlik	11,4 W/m . K
Füzyon ısısı	440 kJ/kg
Buharlaşma ısısı	9,83 MJ/kg
Özgül ağırlık	4,5 g/cm <sup>3</sup>
Sertlik	70-74 HRB
Kopma dayanımı	240 MPa
Elastisite modülü	120 GPa
Poisson oranı	0,361
Sürtünme katsayısı	
40 m/min	0,8
300 m/min	0,68
Doğrusal ısıl genleşme katsayısı	8,41 µm/m . K
Elektrik iletkenliği	%3 IACS (Bakır = 100 IACS)
Elektriksel direnç (20 °C)	420 nΩ . M
Elektronegatiflik	1,5 Pauling
Elektriksel direnç sıcaklık katsayısı	0,0026 / °C

Titanyum, hem mühendislik uygulamalarında hem de diş ve medikal uygulamalarda ilgi duyulan özel bir malzemedir (Subaşı ve Karataş 2012). 1930 yılından beri iyi biyouyumluluk ve mekanik özelliklerinden dolayı biyomalzeme olarak en çok tercih edilen metaldir (Ayhan 2002). Yüksek korozyon direnci, yüksek ısıl dayanım, düşük yoğunluk, kaynaklanabilirlik gibi çekici özellikler Ti6Al4V alaşımının havacılık ve uzay araçlarında, gemi, kimya, güç ve otomotiv endüstrisi gibi birçok alanda uygulama alanı bulmasına olanak sağlamaktadır. Öte yandan, titanyum ve titanyum alaşımları ana problemleri olan zayıf tribolojik özellikleri

nedeniyle sürtünme ve aşınmanın önemli olduğu mühendislik uygulamalarında tercih edilmemektedir (Dong ve Bell 2000), (Long ve Rack 1998), (Molinari ve diğ. 1997).

Araştırmacılar titanyum ve alaşımlarının aşınma özelliklerini iyileştirmek için borlama, nitrüleme, termal oksidasyon gibi birçok yüzey tekniği kullanmışlardır. Bu teknikler içerisinde borlama titanyum alaşımlarının tribolojik performansını artırmak için etkili bir yöntem olarak görülmektedir. Borlama metalik malzeme yüzeyinde borür tabakası oluşturma işlemi olarak tanımlanmaktadır. Borlama işlemi sonrası yüzeyde oluşan TiB ve TiB<sub>2</sub> borürleri duk yoğunluk, yüksek sertlik, yüksek aşınma ve korozyon dayanımı gibi çekici özelliklere sahiptir. Bu zellikler borlamayı titanyumun yüzey modifikasyonu için mükemmel bir seçenek haline getirmektedir (Rodriguez ve diğ. 1999; Badini ve diğ. 1992; Krzyminski 1973; Kunst 1973; Kaestner ve diğ. 2001). Farklı malzemelerinin borlanmasıyla oluşan borür fazlarının mikrosertlik ve ergime noktalarının karşılaştırması Tablo 1.2’de verilmiştir (Sinha ve Division 1991). Tablo 1.2’de görülebileceği gibi TiB ve TiB<sub>2</sub> borürleri çoğu borür bileiğinden daha yüksek sertlik değerlerine sahiptir.

Borlama işlemi; demir, demirdıı metaller ve sermetlere uygulanabilen termokimyasal bir yüzey sertleştirme işlemidir (Sinha ve Division 1991). Borlama işlemi termokimyasal olarak katı (toz), sıvı, pasta veya gaz ortamlarda gerçekleştirilebilir. Ayrıca gaz ortam teknikleri altında da plazma pasta borlama ve akışkan yataklı borlama diğer termokimyasal yöntemlerdir. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD), iyon implantasyonu veya plazma püskürtme gibi termokimyasal olmayan yöntemler ile de malzeme üzerinde borür tabakası oluşturulabilir. Geleneksel sertleştirme yöntemlerine kıyasla, borür tabakasının en büyük avantajı çok yüksek sertlik değerine sahip olması ve yüksek sıcaklıklarda sertliğini koruyabilmesidir (Uluköy ve Can 2006).

Tablo 1.2: Farklı malzemelerinin borlanmasıyla oluşan borür fazlarının mikrosertliği ve ergime noktaları.

Altlık	Bor tabakası içindeki fazların bileşenleri	Tabakanın mikro sertliği, HV veya kg/mm <sup>2</sup>	Ergime sıcaklığı	
			°C	°F
Fe	FeB	1900-2100	1390	2535
	Fe <sub>2</sub> B	1800-2000	...	...
Co	CoB	1850	1262	2303
	Co <sub>2</sub> B	1500-1600	...	...
	Co <sub>3</sub> B	700-800	...	...
Co-27,5 Cr	CoB	2200 (100g) <sup>a</sup>	...	...
	Co <sub>2</sub> B	~1550 (100g) <sup>a</sup>	...	...
	Co <sub>3</sub> B	700-800	...	...
Ni	Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>	1600	...	...
	Ni <sub>2</sub> B	1500	...	...
	Ni <sub>3</sub> B	900	...	...
Inco 100	...	1700 (200g) <sup>b</sup>	...	...
Mo	Mo <sub>2</sub> B	1660	2000	3630
	MoB <sub>2</sub>	2330	~2100	~3810
	Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2400-2700	2100	3810
W	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2600	2300	4170
Ti	TiB	2500	~1900	3450
	TiB <sub>2</sub>	3370	2980	5395
Nb	NbB <sub>2</sub>	2200	3050	5520
	NbB <sub>4</sub>		...	...
Ta	Ta <sub>2</sub> B		3200-3500	5790-6330
	TaB <sub>2</sub>	2500	3200	5790
Hf	HfB <sub>2</sub>	2900	3250	5880
Zr	ZrB <sub>2</sub>	2250	3040	5500
(a) 100 g yük, (b) 200 g yük				

Titanyum ve alaşımlarının oksijene afinitesi oldukça yüksektir. Özellikle 500 °C'yi geçen sıcaklıklarda titanyumun oksidasyon direnci hızlı bir şekilde düşmektedir. Titanyum içerisinde çözülen oksijen, azot ve hidrojen gibi elementler titanyumu gevrekleştirir ve malzemede çatlaklar oluşmaya başlar (Donachie 2000). Bu sebepten dolayı titanyumun borlama işlemleri oksijen ve diğer atmosferik gazların zararlı etkilerinden korunmak için ya koruyucu gaz ortamlarında ya da vakum ortamlarında yapılmaktadır.

## 1.1 Tezin amacı

Bu tez çalışmasında hem mühendislik malzemesi hem de biyomalzeme olarak büyük öneme sahip olan Ti6Al4V titanyum alaşımının atmosferik şartlar altında katı ve sıvı ortamda borlanması hedeflenmiştir. Ayrıca borlanmış titanyum alaşımının çekme, mikrosertlik, çentik darbe, korozyon ve aşınma direnci özellikleri gibi mekanik özelliklerinin tespiti ve borlanmış titanyumun implant olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Araştırmalar kapsamında borlama işlemi sonrası oluşan mikroyapının analizi için taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım spektrometresi (EDX) ve X-Işını kırınımı difraktometresi (XRD) analizleri, oluşan mikroyapının sertliğinin tespiti için Vickers mikrosertlik ölçümleri, borlanmış Ti6Al4V alaşımının akma sınırı, çekme dayanımı, kopma uzaması ve kopma büzülmesi gibi mekanik özelliklerinin tayini için çekme deneyi, borlanmış Ti6Al4V alaşımının gevrek kırılıp kırılmadığının ve çentik darbe işinin tespiti için Charpy çentik darbe deneyi, yapay vücut sıvısı içerisindeki korozyon hızının belirlenmesi için korozyon deneyi ve aşınma davranışının tespiti için pin-on-disk aşınma deneyi yapılmıştır. Borlanmış Ti6Al4V alaşımının biyoyumluluk çalışmaları kapsamında ise hücresel zehirliliğinin tespiti için sitotoksite deneyi ve borlanmış Ti6Al4V alaşımının vücut içi davranışının belirlenmesi için ciltçi irritasyon deneyleri yapılmıştır.

Atmosferik ortamda Ti6Al4V alaşımının borlanabilmesi için yeni katı ve sıvı karışım geliştirilmesi, borlanmış Ti6Al4V alaşımının mekanik özelliklerinin ve biyoyumluluğunun belirlenmesi ile birlikte; hem mekanik uygulamalarda hem de biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliğinin tespiti bu tezin amacını oluşturmaktadır. Böylece, konu iki farklı kullanım alanı göz önüne alınarak inceleneceğinden dolayı, literatürdeki konu ile ilgili boşlukların doldurulması hedeflenmiştir.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1 Titanyum ve titanyum alaşımlarının borlanmasıyla ilgili çalışmalar

Titanyum demirin yoğunluğunun yaklaşık %60'ı (4,5 g/cm<sup>3</sup>) kadar bir yoğunluğa sahiptir. Titanyum ve alaşımları hakkında araştırma, geliştirme ve uygulamaya yönelik çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır (Chunxiang ve diğ. 2011). Bu bölümde titanyum ve titanyum alaşımlarının borlanması ile ilgili yapılan araştırmalar incelenecektir.

Fenghua ve diğ. (2010) Ti6Al4V yüzeyinde bor tabakası oluşumunun kinematığı üzerine yaptıkları çalışmada 15x15x3 mm boyutlarındaki numuneleri kutu borlama yöntemiyle borlanmıştır. Bor verici ortam olarak %92-98 oranında bor karbür (B<sub>4</sub>C), %2-8 oranında seryum oksit kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıkta oksidasyondan korunmak için alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kutu, seramik bir pasta ile sıvanmıştır. Deneyle 1000-1100 °C aralığında 5-20 saat sürelerde yapılmış ve 0,8-15 µm kalınlığında borür tabakası elde edilmiştir. Sonuç olarak yüzeye yakın bölgelerde TiB<sub>2</sub> daha iç kesimlerde TiB dışlarının oluştuğu ve bor tabakası kalınlığının borlama sıcaklığı ve borlama zamanının artmasıyla arttığını bildirmişlerdir.

Huang ve diğ. (2013) %80 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (susuz boraks) ve %20 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (potasyum karbonat)'den oluşan ergimiş tuz banyosunda titanyum borlama üzerine yaptıkları çalışmalarında ticari saflıktaki titanyum (Cp-Ti) kullanmışlardır. Ergimiş banyo için tercih edilen susuz boraks ve potasyum karbonat kullanılmadan önce 150 °C'de 24 saat bekletilmiştir. Borlama işlemi 950 °C'de 8 saat süreyle gerçekleştirilmiş ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Deneyle sonucunda titanyumun yüzey sertliğinin 2049,7 MPa'dan 3270,6 MPa'a yükseldiği, oluşan tabakanın en dışında TiB<sub>2</sub> iç kısımlarda ise TiB borürlerinin oluştuğunu bildirmişlerdir.

Kartal ve diğ. (2010) titanyum yüzeyinde hızlı bir şekilde titanyum diborür ( $TiB_2$ ) tabakası oluşumuna olanak sağlayan bir borlama tekniği geliştirmişler ve işlem süresinin borür tabakasının kalınlığına, kimyasal ve morfolojik özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Deneyler, ticari saflıktaki titanyum (CP-Ti) altlık ile  $950\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $300\text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda ergitilmiş  $Na_2B_4O_7$  (susuz boraks) ve  $Na_2CO_3$  (sodyum karbonat) karışımından oluşan elektrokimyasal bir hücrede gerçekleşmiştir. 5 dakika, 15 dakika, 1 saat ve 2 saatlik borlama süreleri sonunda  $TiB_2$  tabakası zamanın artışıyla birlikte  $1,8\text{ }\mu\text{m}$ 'dan  $8,5\text{ }\mu\text{m}$ 'a kadar büyüme gösterdiğini bildirmişlerdir. Sonuç olarak; en üst yüzeyde borca zengin titanyum diborür ( $TiB_2$ ) tabakası ve hemen altında iğnesel (whiskers) yapılı TiB fazları oluşmuştur. Araştırmacıların yaptığı mikro sertlik çalışmaları üst tabakanın sertliğinin  $40\text{ GPa}$ 'a ulaştığını göstermiştir. Bu tekniğin başlıca avantajları hızlı bir şekilde çok kalın ve sert  $TiB_2$  tabakası üretmesi ve işlem sırasında ve sonrasında herhangi bir gaz emisyonu veya katı atık oluşturmamasıdır (Kartal ve diğ. 2010).

Jelis ve diğ. (2005) yaptığı çalışmada  $Ti6Al4V$  alaşımını bor karbür ( $B_4C$ ), potasyum tetrafloroborat ( $KBF_4$ ) ve alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ )'den oluşan toz karışımı ile kutu borlama yöntemiyle borlamışlardır. Numuneler  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $900\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $950\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda argon gazı atmosferinde 4 saat süreyle borlanmıştır. Borlama işlemi sonucunda  $850\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $2-3\text{ }\mu\text{m}$ ,  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $4-6\text{ }\mu\text{m}$  ve  $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $6-9\text{ }\mu\text{m}$  kalınlığında bor tabakası elde etmiştir. Borlama işlem sıcaklığının artması ile birlikte oluşan bor tabakasının kalınlığının arttığı tespit edilmiştir.

Atar ve diğ. (2008) ticari Ekabor-II borlama tozu kullanarak kutu borlama yöntemiyle  $Ti6Al4V$  alaşımını borlamışlardır. Borlama işlemini  $10\times 10\times 10\text{ mm}$  ölçülerindeki numunelere,  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2,5 saat süreyle uyguladıkları çalışmada titanyum alaşımının aşınma performansı ve karakteristiğini incelemişlerdir. Araştırmacılar numuneleri paslanmaz çelik bir kutuya koyulduktan sonra oksidasyondan korumak için kutuyu seramik bir pastayla sıvamıştır. Mikroyapı ve mikrosertlik çalışmaları sonucunda bor tabaka kalınlığının  $10\text{ }\mu\text{m}$ , bor difüzyon bölgesinin ise  $50\text{ }\mu\text{m}$ 'ye ulaştığını, dış katmanda daha sert bir tabakanın oluştuğunu ve ana metale doğru sertliğin düştüğünü tespit etmişlerdir. Aşınma deneylerinde ise borlanmış titanyumun kuru ve yağlayıcı ortamların her ikisinde de çok iyi tribolojik

performans gösterdiği ve hem sürtünme katsayısı hem de aşınma oranının işlemsiz titanyumdan daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir.

Çelikkann ve diğ. (2007) Ti6Al4V alaşımını literatürde verilen borlama sıcaklıklarının altında borlamayı amaçladıkları çalışmalarında, elektrokimyasal borlama yöntemiyle 500 °C sıcaklıkta titanyum yüzeyinde TiB ve TiB<sub>2</sub> borürlerinden oluşan bir tabaka elde etmeyi başarmışlardır.

Guo ve diğ. (2011) üç farklı kompozit kaplamayı lazer borlama yöntemiyle bor (B), bor nitrür (BN) ve bor karbür (B<sub>4</sub>C) kullanarak titanyum yüzeyine uygulamışlardır. Borlanmış numunelerin mikroyapı, sürtünme ve aşınma davranışlarını belirlemek için deneyler yapılmıştır. 3 farklı kompozit kaplamanın da aşınma dayanımı saf titanyum altlıktan yüksek çıkmıştır. En yüksek aşınma dayanımı bor (B) kullanılarak yapılan kaplamada elde edilmiştir.

Qin ve diğ. (2013) borlanmış Ti6Al4V alaşımının karakteristiğini ve aşınma performansı inceledikleri çalışmalarında içerisinde FeB bulunan katı borlama ortamında titanyum yüzeyinde 2 µm kalınlığında TiB, TiB<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>B ve FeB'den oluşan borür tabakası elde etmişlerdir. Borlama işlemi sonrası Ti6Al4V alaşımının yüzey sertliğinin 8,38 GPa'a ulaşarak aşınma dayanımının kayda değer bir şekilde arttığını, özellikle kuru sürtünme şartlarında işlemsiz Ti6Al4V alaşımıyla kıyaslandığında aşınma dayanımının yaklaşık 35 kat daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir.

Li ve diğ. (2007) Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> alaşımını borlamak için kutu borlama yöntemini tercih etmişler ve 1100°C ile 1400°C arasındaki sıcaklıklarda %50 B<sub>4</sub>C + %45 SiC + %2 Si + %3 KBF<sub>4</sub> karışımı ile argon gazı atmosferinde borlama işlemini gerçekleştirmişlerdir. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> alaşımın sertliği borlama işlemi ile 3,7 GPa'dan 9,3GPa'a yükselmiştir.

Sivakumar ve diğ. (2015) borlanmış ticari saflıktaki titanyumun korozyon davranışlarını yapay vücut sıvısı (Ringer Solüsyonu) içerisinde inceledikleri bu çalışmada borlama işlemini 850 °C, 910 °C ve 1050 °C'lerde 1, 3 ve 5 saat süreyle argon gazı atmosferinde gerçekleştirmiştir. Bor verici olarak %50 oranında elementel bor, aktivatör olarak %15 oranında NaCO<sub>3</sub> ve dolgu malzemesi olarak %35 oranında

grafit kullanmışlardır. Borlama işlemi sonucu yüzeyin daha dış kısmında TiB<sub>2</sub> borürleri daha iç kısımlarda ise TiB borürleri oluşmuştur. Borlanmış ticari saflıktaki titanyumun anodik polarizasyon çalışmaları pitting korozyon dayanımının 0,450-0,550 V<sub>SCE</sub> (elektrokimyasal potansiyeli)'den daha yüksek yani güvenli bölgede olduğunu tespit etmişlerdir.

## 2.2 Titanyum ve titanyum alaşımlarının yüzey çalışmaları

Biyomedikal uygulamalar için doğru biyomalzeme seçiminde korozyon dayanımı, elastisite modülü, biyouyumluluğu, yorulma dayanımı gibi özellikler etkili olmaktadır. İmplantasyon işlemi sonrası ortaya çıkan biyolojik reaksiyonlar biyolojik çevre ile biyomalzeme yüzeyi arasında gerçekleşmektedir. Bu sebeplerden dolayı yapay medikal aletlere biyolojik çevrenin cevabında malzeme yüzeyi çok önemli rol oynamaktadır (Liu ve diğ. 2004).

Bu bölümde titanyum ve titanyum alaşımlarının biyoaktiflik, biyouyumluluk, aşınma ve korozyon dayanımı gibi özelliklerini geliştirmek için kullanılan çeşitli yüzey modifikasyon teknolojileri incelenmiştir.

Bozokalfa (2012) tarafından yapılan çalışmada titanyum implant yüzeyinde yapılan nano ölçekli yüzey modifikasyonlarının kemik oluşumunu hızlandırmaya yönelik etkisi incelenmiştir. Ayrıca yüzey özelliklerinin modifikasyonunda kullanılan yöntem ve analiz tekniklerinin hücre çoğalması (proliferasyon) ve canlılığına olası etkileri araştırılmıştır. Araştırma sonucunda 30 V'da anodik oksidasyon (anodizasyon) yapılarak, yüzeyinde nano yapıların oluşturulup daha sonra yüzeylerine kollajen absorblanan titanyum implantlarda, modifikasyon yapılmamış titanyum implantlarla karşılaştırıldığında hücre çoğalmasının olumlu yönde olduğu gözlemlenmiştir.

Yeniyol (2006) saf titanyum implant yüzeylerinin değişik yöntemlerle modifikasyonu ve karakterizasyonunu amaçladıkları çalışmada; parlatma, kumlama, dağlama ve TiO<sub>2</sub> ile kaplama yapılarak modifiye edilen saf titanyum yüzeyleri incelemiştir. Yüzeylere osteoblastlar ekilerek, toplam hücre sayıları ve canlılık oran ortalamaları saptanmıştır. Sonuç olarak, toplam hücre sayısı ortalamaları ekilen hücre



sayısından daha fazla bulunmuştur. Fakat hücre canlılık oranı ortalamalarında bir düşüş saptanmıştır. Bu düşüşün, hücre kültürü koşullarından kaynaklandığı ve hücre canlılık oranı ortalamalarındaki farklı değerlerin uygulanan yüzey işlemleri sonucunda değişen yüzey kimyası kompozisyonu nedeniyle oluşmuş olabileceği sonucuna varılmıştır. Yüzeylerdeki  $Al_2O_3$  (kumlama) tanecikleri canlılıkta etkili bulunmamıştır. En fazla hücre çoğalması (proliferasyon) kumlama işlemi yapılan yüzeylerde, en yüksek canlılık değerleri ise parlatılmış saf titanyum yüzeylerde saptanmıştır. En düşük hücre çoğalması ve hücre canlılığı değerleri  $TiO_2$  ile kaplanan yüzeylerde bulunmuştur.

Tapash ve diğ. (2011) implant malzemesi olarak geniş bir kullanım alanı olan titanyum ve alaşımlarının kemik uyumunun çok iyi olmasına rağmen implant alaşımından metal iyonu salımı gibi eksi yönleri olduğunu ve küçük miktarda da olsa bu elementlerin salımının implant etrafında lokal tahrişe sebep olduğu belirtmişlerdir. Sadece implant yüzeylerinin kimyasal özelliklerini değil implantların yüzey topografisi ve pürüzlülüğünün de hücre ve doku tepkilerini etkilediğini ifade etmişlerdir. Araştırmacılar bu problemin üstesinden gelmek için iyon implantasyonu yöntemini kullanmışlardır. Kalsiyum ve fosfor iyon implantasyonunun titanyumun biyouyumluluğunu geliştirmek için, azot implantasyonunun ise titanyumun aşınma dayanımını arttırmak için kullanışlı yöntemler olduğunu bildirmişlerdir.

Kyziol ve diğ. (2014) iki farklı titanyum alaşımına ( $Ti6Al4V$  ve gama  $TiAl$ ) plazma destekli mikrodalga kimyasal buhar biriktirme (PA-MW-CVD) yöntemiyle yüzey işlemleri uygulayıp yüzeyin yapısını ve sitotoksik etkilerini inceledikleri bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Sitotoksikite testi için CT26 hücreleri kullanılmış olup üç farklı yüzey işlemi görmüş alaşımın 24, 48 ve 72 saat sürelerle hücre çoğalma ve canlılık süreçlerini incelemişlerdir. Test sonucunda plazma dağlama ve silisyum karbon nitrit ( $SiCNH$ ) kaplama yapılmış yüzeyin yanı sıra, plazma dağlandıktan sonra plazma nitrasyon yapılan yüzeyin toksik etkilerinin olmadığını belirtmişlerdir.

Bordji ve diğ. (1996) aşınmaya başlayan implantlardan kopan parçaların doku ve organlarda tespit edildiğini belirterek titanyum alaşımlarının aşınma direncini ve biyouyumluluğunu artırıcı üç yöntem denemişlerdir. Bunlar glow discharge azot implantasyonu, plazma nitrüleme ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle  $TiN$  tabakası oluşturmaktır. Özellikle plazma nitrüleme ve CVD

yöntemiyle TiN tabakası oluşturma yöntemlerinin titanyumun yüzey sertliğini arttırdığını fakat yine bu yöntemlerin hücre canlılığını düşürücü etki yaptığını bildirmişlerdir.

Müeller ve diğ. (2003) titanyum implantların yüzey pürüzlülüğü ve yüzey kimyasının kemik ve implantın birbirine bağlanmasındaki ana etkenler olduğunu bildirdikleri çalışmalarında, kumlama işlemiyle implant yüzeyini pürüzlendirmeyi amaçlamışlardır. Kumlama işlemi için  $Al_2O_3$  ve biyoseramikler kullanılmıştır. İşlemin biyolojik etkileri için titanyum örnekler 27 adet tavşana implante edilmiş ve 7, 28 ve 84 gün süreyle incelenmiştir. Kumlama işleminde  $Al_2O_3$  yerine biyoseramiklerin kullanımı başarılı sonuçlar vererek implant ve kemik ara yüzeyindeki osseointegrasyonu (canlı kemik ile implant arasındaki bağ) artırıcı bir etki göstermiştir.

Bir implantasyon işleminin başarısının ve biyouyumluluğunun ana faktörlerinden birinin yüzey özellikleri olduğunu belirten Kim ve diğ. (2003) titanyum implantların yüzey özelliklerini geliştirmek için kumlama ve termal oksidasyon işlemi uygulamışlardır. 1. grup numuneler 50  $\mu m$  tane boyutundaki alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) ile kumlanmış, 2. grup numunelere ise ilk olarak 50  $\mu m$  tane boyutundaki alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) ile kumlanmış ve daha sonra 800 °C'de 2 saat saf oksijen atmosferinde termal oksidasyon işlemi uygulanmıştır. 4 hafta sonra yapılan incelemelerde, termal oksidasyon işlemi uygulanmış implant ile kemiğin temas yüzdesinin kumlanmış implanttan daha yüksek olduğu (sırasıyla %33,3, %23,1) tespit edilmiştir. Fakat 12 hafta sonunda 2 grup arasındaki implant kemik temas yüzdeleri arasında anlamlı bir fark olmadığı görülmüştür.

Gomes ve diğ. (2011) Ti6Al4V alaşımının en çok tercih edilen metalik biyomalzeme olduğunu fakat kimyasal kompozisyonundaki vanadyumdan dolayı toksik etkilerinin olabileceğini bildirmişler ve bu alaşımının toksik etkilerini sitotoksisite ve genotoksisite deneyleriyle tespit etmeye çalışmışlardır. Sitotoksisite deneyi için mitokondri aktivitesi ve hücre canlılığını içeren MTT testi uygulamışlardır. Sonuçlar göstermektedir ki Ti6Al4V'dan iyon salınımı DNA'da hasara neden olabilmekte ayrıca biyomalzemelerden yapılan metalik implantların güvenliğini de tehlikeye atmaktadır.

Le Guehhenec ve diğ. (2007) titanyumun osseointegrasyonunu (canlı kemik ile implant arasındaki bağ) hızlandırmak için anodik oksidasyon yöntemini tercih etmişlerdir. Titanyumun  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HF$  gibi güçlü asitler içerisinde 100 V gibi yüksek potansiyelde anodik oksidasyonu sonucu yüzeyde mikro ve nano boyutlu gözenekler oluştuğu, bununla birlikte titanyum yüzeyindeki oksit tabakasının 600 nm - 1  $\mu m$  arası kalınlığa ulaştığı tespit edilmiştir. Anodik oksidasyon sonucu yüzeyde oluşan gözenekli yapı sayesinde implantın kemiğe tutunması desteklediği ve bu gözeneklerden ilaç salınımı da yapılabileceği bildirilmektedir.

Mueller ve diğ. (2011) titanyum implant osteointegrasyonunu arttırmak için titanyum yüzeyini asitle dağladıktan sonra farklı biyomoleküllerle kaplamışlardır. Kısa dönem kemik oluşumunda büyüme faktörlerinin kollajenden daha az etkili olduğu sonucuna varılmış; ancak asitle dağlanan ve kollajen kaplanan implantların çevresinde yüksek oranda kemik oluşumu belirlenmiştir.

Braceras ve diğ. (2005) iyon implantasyon işleminin osseointegrasyona etkisini araştırdıkları çalışmada, ayna parlaklığına getirdikleri Ti6Al4V ve Cp-Ti numunelere farklı doz ve enerjide iyon implantasyonu işlemi uygulamışlardır. Deneylerin ikinci aşamasında iyon implantasyonu uygulanan numunelere 24, 48, 144 ve 192 saat süreyle hücre canlılık testi gerçekleştirilmiştir. Hücre canlılık testleri sonucunda, başlangıçta hücre artış oranı işlemsiz örneklerde daha büyük olmasına rağmen, testin sonunda (192 saat sonra) hücre canlılığının artış oranı iyon implantasyonu uygulanmış numunelerde istatistiksel olarak işlemsiz numunelerden daha büyük olduğu görülmüştür. Sonuç olarak daha uzun hücre canlılık testlerinin iyon implante edilmiş yüzeylerde daha verimli olacağını bildirmektedirler.

Titanyum ve titanyum alaşımlarının borlanması ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde titanyumun borlama işleminin koruyucu gaz atmosferinde ya da vakum fırınlarında yapıldığı ve bu işlemin fazladan maliyet ve ekstra ekipman gerektirdiği görülmüştür. Bu çalışmada titanyumun atmosferik şartlar altında borlanabilmesi için iki yeni karışım geliştirilmiş ve başarılı olunmuştur.

Titanyum ve titanyum alaşımlarının yüzey çalışmalarıyla ilgili yapılan araştırmalar incelendiğinde ise yapılan yüzey çalışmalarının implant ve kemik ara

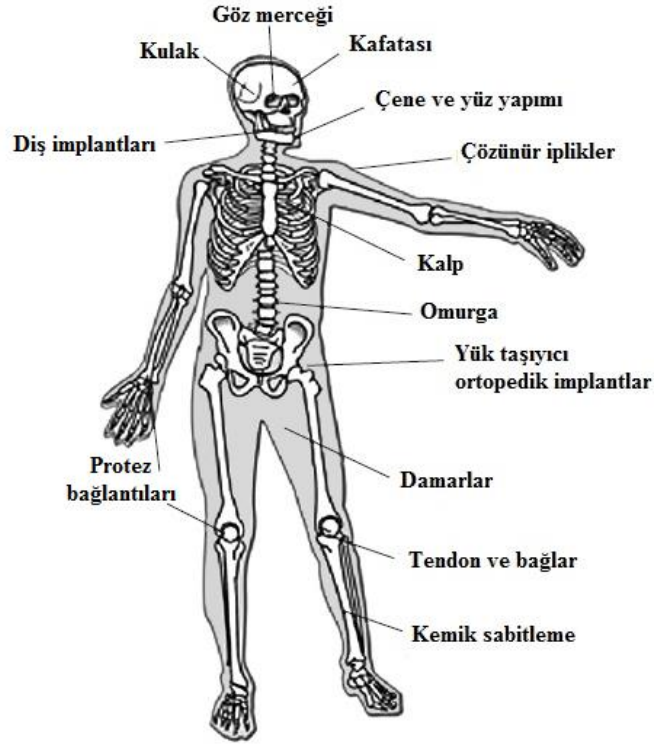
yüzeyindeki osseointegrasyonu arttırmaya yönelik olduğu görülmüştür. Bu amaç için araştırmacılar tarafından birçok yüzey tekniği kullanılmıştır. Ancak literatürde borlanmış titanyum alaşımının biyouyumluluğuyla ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmayla birlikte borlanmış titanyum alaşımının hem mekanik hem de biyouyumluluk özellikleri incelenmiştir. Hem sanayi uygulamalarında hem de implant yapımında kullanılabilecek olan borlanmış titanyum alaşımının mekanik ve biyouyumluluk ile ilgili literatürdeki boşlukların doldurulacağı düşünölmektedir.

### 3. BİYOMALZEMELER VE BİYOUYUMLULUK

Biyomalzemeler, insan vücudunu oluşturan canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da yapay malzemelerdir. İnsanın yaşam kalitesini arttırmaya ve insan ömrünü uzatmaya yardımcı olan biyomalzemeler hem vücut içerisine yerleştirilen implantların üretiminde, hem de vücut dışında kullanılan (kol, bacak v.b.) yapay organların üretiminde protez malzemesi olarak kullanılmaktadır. Biyomalzemeler çevre dokularla uyum içinde çalışan ve dokularda pıhtılaşma, iltihaplanma ve benzeri istenmeyen tepkilere neden olmayan malzemelerdir. İmplant olarak kullanılmaya elverişli malzemeler, fizyolojik ve mekanik yüklerle karşı koyarken herhangi bir hasar veya toksik reaksiyon oluşturmamalıdır (Gökçek 2006; Geetha ve diğ. 2009).

Günümüzde yeni bir alan olmasına karşın, biyomalzemelerin tarihi çok eski zamanlara kadar uzanmaktadır. En güzel örnekler Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişlerdir. Diş hekimliğinde ise, altın kullanımı 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Bununla birlikte bronz ve bakır kemik implantların kullanımı, milattan öncesine kadar gitmektedir. 19. yüzyıl ortalarına kadar, bakır iyonunun insan sağlığına olumsuz etkisi uygun malzeme bulunamadığından göz ardı edilmiştir. 19. yüzyıl ortasından itibaren yabancı malzemelerin vücut içerisinde kullanımına yönelik ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir. Örneğin 1880’de fildişi protezler insan vücuduna yerleştirilmiştir. 1938’de Charles Venable ve Walter Stuckvitalyum olarak adlandırdıkları krom-kobalt alaşımını ilk metal protez olarak geliştirmişlerdir. Bu keşfi takiben 1940’lı yıllarda öncelikle kalçada, daha sonrada dizde olmak üzere Campbell ve Boyd tarafından biyomalzeme olarak vitalyum kullanılmıştır (Riley 1976). 1960’lara kadar kullanılan bu protezler, korozyona uğradığında ciddi tehlikeler yaratmıştır. 1972’de alümina ve zirkonya isimli iki seramik herhangi bir biyolojik problem oluşturmaksızın kullanılmaya başlanmış, ancak inert yapıdaki bu seramikler dokuya bağlanamadıklarından çok çabuk zayıflamışlardır. Aynı yıllarda Hench (Hench 1991) tarafından geliştirilen biyoaktif seramikler (örneğin biyocam ve hidroksiapatit) ile bu problem çözülmüştür (Ayhan 2002), (Pasinli 2004). İnsan

vücudunda biyomalzemelerle değişme olasılığı olan çeşitli vücut parçalarının şematik gösterimi Şekil 3.1’de verilmiştir (Black 2006).



Şekil 3.1: Biyomalzeme ile değişme olasılığı olan çeşitli vücut parçalarının şematik gösterimi.

### 3.1 Biyomalzeme Türleri

Biyomalzemeler; metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere 4 gruba ayrılırlar. Ortopedi ve diş implantları, genelde metal ve seramiklerden hazırlanırken, kalp damar sistemi ve genel plastik cerrahi malzemeleri, polimerlerden üretilmektedir. Bununla birlikte, metal-polimer veya polimer-metal kompozit biyomalzemeler de farklı tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin, bir kalp kapakçığı polimer-metal biyomalzeme, bir kalça protezi de metal-polimer biyomalzemelerin kompozitlerinden oluşmaktadır (Gümüşderelioğlu 2002). Tablo 3.3 de (Hench ve Erthridge 1982) çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler verilmiştir.

Tablo 3.3: İmplant yapımında kullanılan malzemeler.

Uygulama Alanı	Malzeme Türü
<b>İskelet Sistemi</b>	
Eklemler	Ticari saflıkta titanyum, Ti6Al4V alaşımı
Dental implantlar	Ticari saflıkta titanyum, Alümina, Teflon, Poliüretan
Kırık kemik uçlarının sabitlenmesinde kullanılan ince metal levhalar	Paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları
Kemik dolgu maddesi	Polimetilmetakrilat (PMMA)
Kemikte oluşan şekil bozukluklarının tedavisinde	Hidroksiapatit
Yapay tendom ve bağlar	Teflon, polietilenteraftalat
<b>Kalp Damar Sistemi</b>	
Kan damar protezleri	Polietilenteraftalat, teflon, poliüretan
Kalp kapakçıkları	Paslanmaz çelik, karbon
Kataterler	Silikon kauçuk, teflon, poliüretan
<b>Organlar</b>	
Yapay kalp	Poliüretan
<b>Duyu Organları</b>	
İç kulak kanalında	Platin elektrotlar
Göz içi lensler	PMMA, silikon, kauçuk, hidrojel
Kontak lensler	Silikon-akrilat, hidrojel
Kornea bandajı	Kolajen, hidrojel

### 3.1.1 Metalik biyomalzemeler

Metalik biyomalzemelerin biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salınımı gibi dezavantajları vardır. Fakat bu dezavantajlara rağmen kristal yapıları ve üstün mekanik özellikleri sayesinde metalik biyomalzemeler kas-iskelet sistemimizin koşullarına en iyi uyum gösteren biyomalzemelerin başında gelirler. Bu üstün mekanik özellikleri sebebiyle metal ve alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı çok büyüktür (Park ve Kim 2000). En yaygın olarak kullanılan metalik malzemeler 316L paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları ve titanyum alaşımlarıdır (Ratner ve diğ. 1997).

### **3.1.1.1 Paslanmaz elikler**

En yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzeme AISI 316L paslanmaz elik olup, 316 malzemenin östenit yapıda olduğunu, L ise karbon miktarının düşük olduğunu göstermektedir. Düşük karbon miktarı korozyon direncinin düşmesine sebep olan tane sınırlarında krom-karbür birikimini engellenmektedir. AISI 316L alaşımına molibden (Mo) ilavesi tane sınırlarında korozyon dayanımını arttırmakta, krom (Cr) ilavesi ise metal yüzeyinde krom oksit tabakası oluşumunu sağlamaktadır. Biyouyumluluk ve korozyon direnci açısından paslanmaz elik, titanyum (Ti) ve Co-Cr-Mo alaşımlarından daha zayıftır (Walczak ve diğ. 1998; Hsu ve diğ. 2005).

### **3.1.1.2 Kobalt-Krom alaşımları**

Biyomalzeme olarak kullanılan kobalt-krom alaşımları Co-Cr-Mo ve sıcak dövülmüş Co-Ni-Cr-Mo olmak üzere iki eşitir. Dişçilikte ve yapay eklemler için Co-Cr-Mo alaşımı tercih edilmektedir. Daha yeni bir alaşım olan sıcak dövülmüş Co-Ni-Cr-Mo alaşımı diz ve kalça gibi ağır yükler taşıyan protezlerin üretiminde kullanılmaktadır. ASTM cerrahi implant uygulamaları için 4 tip Co-Cr alaşımı tavsiye etmektedir. Bunlar dökme Co-Cr-Mo alaşımı (F75), dövülmüş Co-Cr-W-Ni alaşımı (F90), dövülmüş Co-Ni-Cr-Mo alaşımı (F562) ve dövülmüş Co-Ni-Cr-Mo-W-Fe alaşımıdır (F563). Kobalt-Krom alaşımlarının kimyasal bileşimleri Tablo 3.4'de, mekanik zellikleri Tablo 3.5'de verilmiştir (Park ve Kim 2000).



Tablo 3.4: Kobalt-Krom alaşımlarının kimyasal bileşimleri.

Element	Co-Cr-Mo (F75)		Co-Cr-W-Ni (F90)		Co-Ni-Cr-Mo (F562)		Co-Ni-Cr-Mo-W-Fe (F563)	
	Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.
Cr	27	30	19	21	19	21	18	22
Mo	5	7	-	-	9	10,5	3	4
Ni	-	2,5	9	11	33	37	15	25
Fe	-	0,75	-	3	-	1	4	6
C	-	0,35	0,05	0,15	-	0,0025	-	0,05
Si	-	1	-	1	-	0,15	-	0,5
Mn	-	1	-	2	-	0,15	-	1
W	-	-	14	16	-	-	3	4
P	-	-	-	-	-	0,015	-	-
S	-	-	-	-	-	0,01	-	0,01
Ti	-	-	-	-	-	1	0,5	3,5
Co	KALAN							

Tablo 3.5: Kobalt-Krom alaşımlarının mekanik özellikleri.

Özellik	Co-Cr-Mo (F75)	Co-Cr-W-Ni (F90)	Dövme Co-Ni-Cr-Mo (F562)	
			Tavlanmış	Soğuk İşlenmiş
Çekme dayanımı (Mpa)	655	860	793-1000	min. 1793
Akma dayanımı (Mpa)	450	310	240-655	1585
Uzama (%)	8	10	50	8
Kesit daralması (%)	8	-	65	35
Yorulma dayanımı (Mpa)	310	-	-	-

### 3.1.1.3 Titanyum ve titanyum alaşımları

Titanyum 1930'lu yıllarda implant malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. İlk olarak bir kedinin uyluk kemiğinde denenmiş ve paslanmaz çelik ile vitalyum (Co-Cr-Mo alaşımı) yerine kullanılabileceği görülmüştür. Titanyumun hafifliği, iyi mekanik ve kimyasal özellikleri implant uygulamalarında öne çıkan özelliklerindedir. (Bronzino ve Peterson 2015; Park ve Kim 2000).

Cerrahi implant uygulamalarında kullanılan 4 sınıf ticari saflıkta (Cp) titanyum vardır. Tablo 3.6'da 4 sınıf ticari saflıkta titanyumun ve Ti6Al4V alaşımının kimyasal içerikleri verilmiştir. Oksijen, demir ve azot gibi saflığı bozan

elementler dikkatli bir şekilde kontrol altında tutulması gerekmektedir. Özellikle oksijen süneklik ve dayanım üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.

Tablo 3.6: Ticari saflıktaki titanyumlar ve Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi (%).

Element	1. Sınıf	2. Sınıf	3. Sınıf	4. Sınıf	Ti6Al4V <sup>a</sup>
Azot	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05
Karbon	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08
Hidrojen	0,015	0,015	0,015	0,015	0,0125
Demir	0,20	0,30	0,30	0,50	0,25
Oksijen	0,18	0,25	0,35	0,40	0,13
Titanyum	Kalan				

<sup>a</sup>Alüminyum % 6,00 (5,50 – 6,50), vanadyum % 4,00 (3,50 – 4,50), ve diğer elementler maksimum % 0,1 veya toplamda % 0,4 olmalıdır.

Titanyum alaşımları içerisinde Ti6Al4V alaşımı implant üretiminde en çok tercih edilen malzemelerden biridir. İmplant üretiminde kullanılan ticari saflıktaki titanyumların, Ti6Al4V ve Ti13Nb13Zr alaşımlarının mekanik özellikleri Tablo 3.7’de verilmiştir (Donachi 2000). Ti6Al4V alaşımının döner eğilmeli yorulma dayanımı (550 MPa) Co-Cr alaşımının yorulma dayanımıyla yaklaşık olarak aynıdır (Imam ve diğ. 1983).

Tablo 3.7: Titanyum ve bazı titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri.

	1. Sınıf	2. Sınıf	3. Sınıf	4. Sınıf	Ti6Al4V	Ti13Nb13Zr
Çekme dayanımı (min.) MPa	240	340	450	550	900	1030
% 0.2 Akma sınırı (min.) MPa	170	280	380	480	830	900
Uzama (%)	24	20	18	15	10	15
Kesit daralması (%)	30	30	30	25	25	45

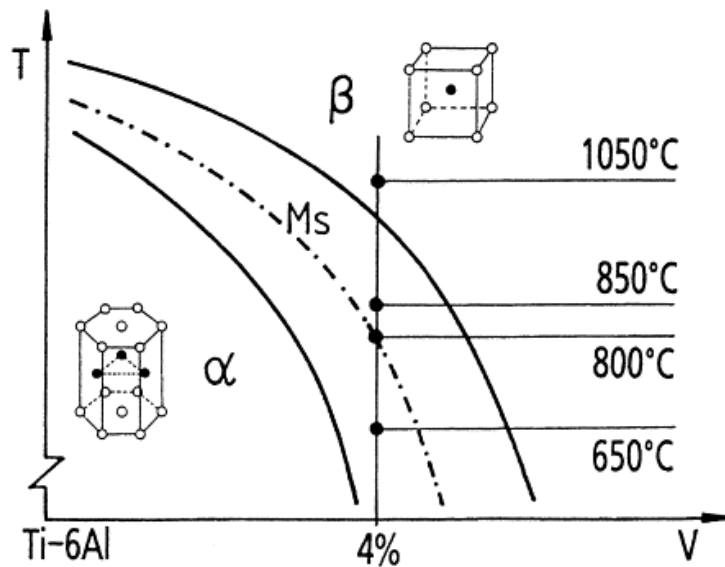
Temel olarak titanyum ve titanyum alaşımları  $\alpha$  tipi, yakın  $\alpha$  ( $\alpha + \beta$ ) tipi ve  $\beta$  tipi olarak 3 grupta sınıflandırılmaktadır. Bununla birlikte titanyuma ilave edilen alaşım elementleri  $\alpha$  ve  $\beta$  dengeleyicileri olarak iki ana gruptan oluşmaktadır. Al, Sn, Ga ve Zr gibi elementler  $\alpha$  dengeleyicisi olarak tanımlanırlar. V, Mo, Nb, Ta ve Cr gibi faz dönüşüm sıcaklığını azaltan elementler  $\beta$  dengeleyicileri olarak tanımlanırlar.  $\beta$  dengeleyicileri genellikle gevrek bir yapı oluşturur. Bununla birlikte dayanımı, kimyasal kararlılığı, kalıplanabilirliği veya tane incelmesini sağlamak için Fe, Cu, Ni, Si ve B gibi alaşım elementleri de ilave edilmektedir.

Alfa alaşımları tek fazlı bir mikro yapıya sahiptirler ve genellikle beta alaşımlarına göre daha iyi kaynaklanabilirlik ve sürünme direncine sahiptirler. Ayrıca alfa alaşımları yüksek sıcaklık ve kriyojenik uygulamalarda da tercih edilmektedir. Fakat kararlı yapıda oldukları için ısıtım işlemi ile alfa alaşımlarının dayanımı arttırılamamaktadır.

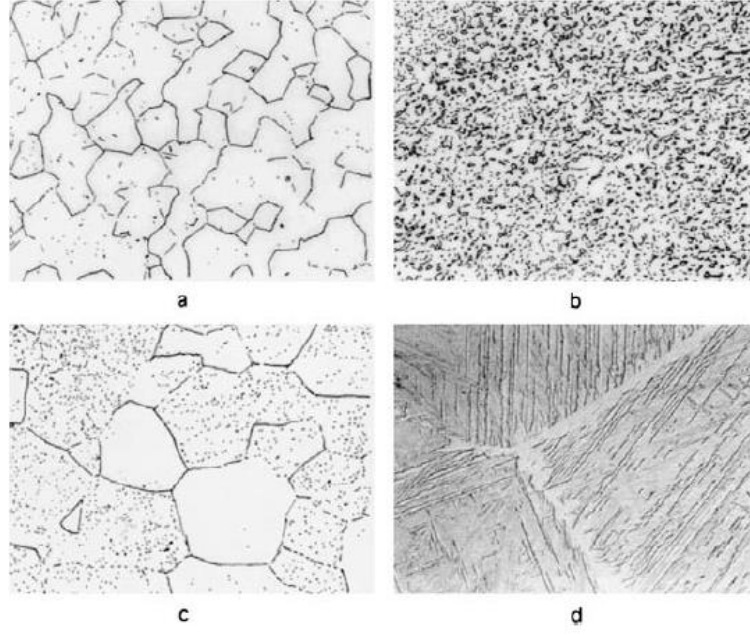
Alfa ve beta alaşımları oda sıcaklığında  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarının karışımına sahiptir. Bu grupta en çok bilinen alfa ve beta alaşımı Ti6Al4V alaşımıdır. Bu gruptaki diğer bir alaşım da eğer  $\alpha$  fazı  $\beta$  fazından fazlaysa yakın alfa alaşımı olarak tanımlanmaktadır. Dayanımı arttırılmak istenildiği zaman genellikle su verme işlemi gibi  $\beta$  dönüşüm bölgesinin üzerindeki  $\alpha$  ve  $\beta$  bölgesine kadar ısıtılıp hızlı bir şekilde soğutulur.

Beta alaşımlarında, beta titanyum alaşım elementleri daha geniş bir çözünmeye sahiptir. Beta alaşımları  $\alpha$  ve  $\beta$  faz geçiş sıcaklığını düşürme eğilimindeki V, Mo, Nb, Ta ve Cr gibi geçiş elementlerine sahiptir. Beta alaşımları çok iyi dövülebilirlik ve alfa alaşımlarına göre geniş bir dövme sıcaklık aralığına sahiptir. Bununla birlikte beta alaşımları çok iyi pekleşme ve ısıtım işlem kabiliyetine sahiptir (Park ve Bronzino 2002).

Ti6Al4V alaşımının faz diyagramı (Ducato ve diğer. 2013) Şekil 3.2’de,  $\alpha$  alaşımı,  $\alpha + \beta$  alaşımı ve  $\beta$  alaşımlarının mikroyapı görüntüleri Şekil 3.3’de, alaşım elementlerinin titanyuma etkileri Tablo 3.8’de verilmiştir (Imam ve diğer. 1983).



Şekil 3.2: Ti6Al4V faz diyagramı.



Şekil 3.3: Titanyum alaşımlarının mikroyapı görüntüleri a)  $\alpha$  alaşımı, b)  $\alpha + \beta$  alaşımı (Ti6Al4V), c)  $\beta$  alaşımı, d) Ti6Al4V alaşımı (1650 °C'ye ısıtılmış ve su verilmiş).

Tablo 3.8: Alaşım elementlerinin 3 ana tip titanyuma etkileri.

Tip/Malzeme Özellikleri	$\alpha$ ve yakın $\alpha$	$\alpha + \beta$	$\beta$ ve yakın $\beta$
$\alpha$ – Dengeleyici elementleri	Al, Sn, Ga, Zr, C, O, N		
$\beta$ – Dengeleyici elementleri			V, Mo, Nb, Ta, Cr
Malzeme çeşitleri	Ticari saflıkta titanyum	Ti-5Al-2.5Fe	Ti-3Al-8V-6Cr- 4Mo-4Zr
	Ti-5Al-2.5Sn	Ti-5Al-2Mo- 2Fe	Ti-4.5Al-3V-2Mo- 2Fe
	Ti-5Al-6Sn- 2Zr-1Mo	Ti-5Al-3Mo- 4Zr	Ti-5Al-2Sn-2Zr- 4Mo-4Cr
	Ti-6Al-2Sn- 4Zr-2Mo	Ti-5Al-2.5Fe	Ti-6Al-6Fe-3Al
	Ti-8Al-1Mo- 1V	Ti-6Al-7Nb	Ti-10V-2Fe-3Al
		Ti-6Al-4V	Ti-13V-11Cr-3Al
		Ti-6Al-6V- 2Sn	Ti-15V-3Cr-3Al- 3Sn
		Ti-6Al-2Sn- 4Zr-6Mo	Ti-35V-15Cr
			Ti-8Mo-8V-2Fe- 3Sn
			Ti-11,5Mo-6Zr- 4,5Sn
			Ti-30Mo, Ti-40Mo
			Ti-13Nb-13Zr
			Ti-25Pd-5Cr
			Ti-20Cr-0,2Sn
			Ti-30Ta
	<b><math>\alpha</math> ve yakın <math>\alpha</math></b>	<b><math>\alpha + \beta</math></b>	<b><math>\beta</math> ve yakın <math>\beta</math></b>
$\beta$ Geçiş sıcaklığı	Yüksek	←	Düşük
Elastisite Modülü		←	
İşlenebilirlik		←	
Isıl direnç		←	
Kaynaklanabilirlik		←	
Yüksek sıcaklık dayanımı		←	
Sürünme dayanımı		←	
Özel yoğunluk	Düşük	→	Yüksek
Oda sıcaklığındaki dayanım		→	
Oda sıcaklığındaki tokluk		→	
Yaşlandırma sertleşmesi		→	
Isıl işlem kabiliyeti		→	
Plastik şekillenebilirlik		→	
Gerilme oranı hassasiyeti		→	
Süperplastik şekillenebilirlik		→	

### 3.1.2 Seramik biyomalzemeler

Seramik malzemeler; metal ve ametal elementlerden meydana gelen iyonik ya da kovalent bağlarla birbirlerine bağlı oksit, karbür, nitrür gibi inorganik malzemelerdir (Carter ve Norton 2013). Güçlü atom bağlarından dolayı oldukça iyi bir kimyasal kararlılık sergilerler. Ayrıca yüksek aşınma dayanımı, düşük termal genişleme katsayısı ve yüksek ergime sıcaklığı gibi metallere göre birçok üstün özelliğe sahiptirler. Ancak, yine metallere oranla genellikle düşük tokluk ve süneklığe sahip olup, sert ve kırılgan özelliktedirler. (Smith 1996; Turan ve diğ. 1999).

Biyoseramikler, polikristalin yapılı seramik (alümina ve hidroksiapatit), biyoaktif cam, biyoaktif cam seramikler veya biyoaktif kompozitler (polietilen–hidroksiapatit) şeklinde hazırlanabilmektedir. İnorganik malzemelerin önemli bir grubunu oluşturan bu malzemeler, sağlık sektöründe çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Bunlar arasında, gözlük camları, teşhis cihazları, termometreler, doku kültür kapları ve endoskopide kullanılan fiber optikler örnek olarak verilebilir.

Ayrıca sert doku implantı olarak iskeletteki sert bağ dokusunun tamiri veya yenilenmesinde ve dişçilikte dolgu malzemesi olarak da yaygın bir biçimde kullanılıp, “diş seramikleri” olarak da isimlendirilirler. Bu malzemelere olan gereksinim, özellikle ilerleyen yaşa bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Çünkü ilerleyen yaşla birlikte kemik yoğunluğu ve dayanımı azalmakta ve kemik üreten hücreler, yani osteoblastların yeni kemik üretiminde ve kemikte oluşan mikro çatlakların kapanmasındaki üretkenliği azalmaktadır. Biyoseramiklerin kullanımını sınırlayan nedenlerin en önemlileri, bazı klinik uygulamalardaki yavaş ilerleyen çatlaklar, düşük mekanik dayanım, kırılganlık ve işlenmelerinin zor olmasıdır. Bu olumsuzlukları önlemek için kullanılan iki yeni yaklaşımdan birisi, biyoaktif kompozitler, diğeri ise biyoaktif seramiklerle yapılan kaplamalardır (Pasinli 2004), (Ungan 2009).

Seramikler, oksit seramikleri, kalsiyum-fosfat seramikleri ve cam seramikleri olmak üzere üç gruptan oluşmaktadır. İnert yapıda olan oksit seramiklerinin en önemlileri alümina ( $Al_2O_3$ ) ve Zirkonya ( $ZrO_2$ )’dır. Ortopedik kaplamalar ve diş

implantlarında, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde “kemik tozu” olarak kullanılan seramikler kalsiyum fosfat bazlı seramiklerdir. Hidroksiapatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) ve Trikalsiyum Fosfat ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) en önemli kalsiyum fosfat seramikleridir. Cam seramikler lityum/alüminyum veya magnezyum/alüminyum kristalleri içeren camlardır (Dee ve diğ. 2003), (Yazıcı 2003).

### **3.1.3 Polimer biyomalzemeler**

Çok farklı formlarda üretilen polimerler biyomedikal endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Biyomedikal alanda en çok kullanılan polimerler, polietilen (PE), poliüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET) ve silikon kauçuk (SR) olarak sıralanabilir. Polimerik biyomalzemelerden kemik dolgu ve onarımı, ilaç salım sistemleri, yara örtü malzemesi, diyaliz membranı, kornea koruyucusu, bel kemiği cerrahisi, üç boyutlu hücre kültürü, sinir hücre rejenerasyonu, hemostatik ajan, hücre kültürü için taşıyıcı gibi pek çok uygulamada kullanılan ürünler elde edilmektedir. Biyomedikal uygulamalardaki dezavantajları ise mekanik dayanımlarının zayıf olması, sıvıları yapılarına alarak şişebiliyor ya da zehirli ürünler salgılayabiliyor olmaları ve sterilizasyon işlemleri esnasında özelliklerini kaybedebilmeleridir (Dee ve diğ. 2003; Ayhan 2002; Lee ve diğ. 2000).

### **3.1.4 Kompozit biyomalzemeler**

Ortopedik cerrahide karşılaşılan en önemli problemlerden biri, kemikle metal veya seramik implantın sertlik değerlerinin birbirini tutmamasıdır. Kemik ve implanta binen yükün paylaşılması doğrudan bu malzemelerin sertliğiyle ilgilidir. Kemikte oluşacak deformasyonları engellemek için implant malzemesinin sertlik değerinin temasta olduğu dokularla aynı değerde olması gerekmektedir. Polimer kompozitler yani liflerle güçlendirilmiş polimerik malzemeler bu deformasyonları engellemek için iyi bir alternatif olarak görülmektedir. Kompozit biyomalzemelerde matris olarak çeşitli polimerler, takviye elemanı olarak ise genellikle cam, karbon ya

da polimer lifler, bazen de mika ve çeşitli toz seramikler kullanılmaktadır (Ayhan 2002).

İmplant yapımında kullanılan malzemelerin avantaj ve dezavantajları Tablo 3.9'da, yoğunluk ve elastisite modülünün sıkı kemik ile karşılaştırılması ise Tablo 3.10'da verilmiştir (Ratner ve diğ. 1997; Yazıcı 2003).

Tablo 3.9: Biyomalzemelerin avantaj ve dezavantajları.

Malzeme	Avantajlar	Dezavantajlar
Metaller Paslanmaz çelikler Co-Cr alaşımları Ti ve Ti alaşımları	Yüksek dayanım Yüksek aşınma direnci Kolay temin edilebilme İşlenebilirlik	Düşük biyouyumluluk Fizyolojik ortamda korozyon Yüksek yoğunluk Yüksek elastisite modülü
Seramikler Al, Zr, Ti oksitler Hidroksiapatit Biyoaktif cam	Yüksek biyouyumluluk Korozyona dayanıklılık Kimyasal kararlılık	Düşük darbe direnci Yüksek yoğunluk Fabrikasyon zorluğu
Polimerler Polietilen Polimetilmetakrilat	Düşük yoğunluk Esneklik Fabrikasyon kolaylığı	Düşük dayanım Zamana bağlı bozulma
Kompozitler Polimer kompozitler Seramik kaplı metaller	Yüksek biyouyumluluk Korozyona dayanıklılık Yüksek aşınma direnci	Fabrikasyon ve üretim zorluğu

Tablo 3.10: Bazı metalik biyomalzemenin kortikal kemik ile karşılaştırması.

Malzeme	Yoğunluk	Elastisite Modülü (GPa)	Akma dayanımı (MPa)	Çekme dayanımı (MPa)	Yorulma sınırı (MPa)
Kortikal kemik	~2 g/cm <sup>3</sup>	15-30	30-70	70-150	
Kobalt krom alaşımları	~8,5 g/cm <sup>3</sup>	210-253	448-1606	655-1896	207-950
Paslanmaz çelik	8 g/cm <sup>3</sup>	190	221-1213	586-1351	241-820
Ticari saflıkta titanyum	4,5 g/cm <sup>3</sup>	110	485	760	300
Ti6Al4V alaşımı	4,4 g/cm <sup>3</sup>	116	896-1034	965-1103	620

### 3.2 Biyomalzemelere uygulanan yüzey işlemleri

Yüzey işlemleri, biyomalzemelerin kısa ya da uzun dönem performanslarını arttırmak için kemiğin içe doğru büyümesini teşvik eden ve dokulara bağlanmayı arttıran işlemlerdir. Günümüzde kullanılan implant yüzeyleri sınırlı biçimde hücre



tutunmasına izin verdiğinden yüzey işlemleri ile geliştirilmeleri kaçınılmazdır (Rani ve diğ. 2012; Bozokalfa 2012).

İdeal bir implant malzemesi, kemik iyileşme mekanizmasını engellemeyecek bir yüzeye sahip olmalıdır (Cole ve Eastoe 1998). Kemik dokusu ile implant yüzeylerindeki bağlantı sürecinin olumlu yönde geliştirilmesi ve biyolojik cevabın arttırabilmesi için uygulanan çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemler Tablo 3.11’de verilmiştir (Liu ve diğ. 2004).

Tablo 3.11: İmplantlara uygulanan çeşitli yüzey işlemleri.

Yüzey İşlem Tekniği	İşlem Sonucu Oluşan Yüzey	Amaç
Mekanik Yöntemler Talaşlı imalat Kumlama Zımparalama Polisaj (Parlatma)	Pürüzlü ya da parlak yüzey	Pürüzlü yüzeyler elde ederek bağlanmada tutunmayı arttırmak
Kimyasal Yöntemler Asitle dağlama Sol-gel Anodik oksidasyon Kimyasal buhar biriktirme (CVD)	10 nm – 1 µm TiO <sub>2</sub> tabakası ve boşluklu dış yüzey	Kontaminasyonu önlemek, biyoyumluluğu, kemikle birleşimi arttırmak, korozyon ve aşınma direncini geliştirmek
Biyokimyasal Yöntemler	Fotokimyasal olarak yüzeyde fonksiyonel gruplar oluşturma	Hücre ve doku cevabını tetikleyen peptid, protein vb. biyomoleküllerin yüzeye tutunmasını sağlamak
Fiziksel Yöntemler Plazma sprej İyon implantasyonu Fiziksel buhar biriktirme (PVD)	Yüzeyde 30-200 µm kaplama (HA, TiO <sub>2</sub> , kalsiyumsilikat) oluşturma	Aşınma ve korozyon direncini arttırıp kaplamalara biyolojik özellik kazandırmak

Bagno ve Di Bello (2004) yaptıkları araştırmada uygun yüzey işlemiyle hücre fonksiyonlarının ve biyokimyasının anlaşılabileceğini belirterek bu işlemleri; mekanik, kimyasal ve biyokimyasal yöntemler adı altında üç ana başlıkla incelemişlerdir.

Mekanik yöntemler, fiziksel güçlerle yüzeyin şekillendirildiği yöntemlerdir. En fazla kullanılan mekanik teknikler; tornalama, kesme, kumlama, zımparalamadır.

Kimyasal yöntemler: titanyum ve titanyum alaşımlarının kimyasal yapısında özellikle de yüzeyinde değişiklikler yapmak için tercih edilir. Titanyum yüzeyi ile kullanılan kimyasal solüsyon arasında reaksiyonların gerçekleşmesidir. En çok tercih edilen kimyasal yöntemler; asit, alkali, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> veya ısı reaksiyonlarıdır (Liu ve diğ. 2004; Bozokalfa 2012).

### **3.2.1 Mekanik Yöntemler**

Mekanik yüzey işlemleri, katı bir malzeme ile implant yüzeyine fiziksel kuvvetler uygulanarak işlenmesi veya şekillendirilmesi işlemidir. En sık kullanılan mekanik işlemler talaşlı imalat, zımparalama, parlatma ve kumlama.

#### **3.2.1.1 Talaşlı imalat**

Talaşlı imalat medikal aletlerin üretilmesinde tercih edilen bir uygulamadır. Talaşlı imalat aslında bir yüzey işleme tekniği değildir fakat yine de özel yüzey topografilerini ve yüzey kompozisyonlarını oluşturmak için kullanılabilir. Örneğin talaşlı imalat yöntemiyle üretilmiş bir dental implant klinik uygulamalarda başarılı bir şekilde uzun yıllarca kullanılabilir. İşlem sürecinde malzemenin ve kesici takımın soğutulması için kullanılan solüsyonlardan implant yüzeyine organik ve inorganik (Si, Ca, S, Cl, Fe vb.) kirleticiler yapışabilir (Brunette ve diğ. 2001; Yenyol 2006).

#### **3.2.1.2 Zımparalama ve parlatma**

Zımparalama ve parlatma birbirine benzer işlemlerdir. Zımparalama işleminde kullanılan abrazif madde daha kabadır ve daha pürüzlü yüzeyler elde edilir. Parlatma işleminde ise yağlayıcı solüsyonlar ile daha ince abrazif madde içeren plakalar kullanılır. Böylece ayna parlaklığında yüzeyler elde edilebilir.

Zımparalama ve parlatma işlemiyle uygulanan mekanik hareket, malzeme yüzeyinde plastik deformasyona ve gerilmelere neden olmaktadır. Ayrıca,

titanyumun daha yumuşak saf tiplerinde parlatma için kullanılan tanecikler yüzeye yapışabilmektedir. Zımparalama ve parlatma işlemi esnasında ısı oluşumu ve kullanılan solüsyonlar malzeme yüzeyinin kimyasal kompozisyonunu ve oksit tabakasının yapısını değiştirebilmektedir. Eğer parlatma işlemi malzeme yüzeyindeki son işlem ise bu faktörler göz önünde bulundurulmalıdır. Fakat bu işlemler genellikle ara işlem basamağını oluşturduğundan uygulanan son yüzey işlemi yüzeyin kimyasal özelliklerini belirlemektedir (Brunette ve diğ. 2001).

### **3.2.1.3 Kumlama**

Kumlama işlemi kum olarak tabir edilen sert parçacıkların yüksek hızla malzeme yüzeyine püskürtülmesi işlemidir. Kumlama işlemi yüzeyde lokal plastik deformasyona ve malzeme kaybına sebep olur. Biyomedikal uygulamalarda kumlama işlemi yaygın olarak implant yüzeylerinin temizlenmesi ve pürüzlülüğünün artırılması için tercih edilmektedir (Brunette ve diğ. 2001).

## **3.2.2 Kimyasal yöntemler**

### **3.2.2.1 Asitle dağlama**

Hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ve hidroflorik asit (HF) gibi güçlü asitlerle titanyum ve titanyum alaşımlarının yüzeylerinin aşındırılarak pürüzlendirilmesi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Asit ile dağlama işleminde implant yüzeyinde 1,5 - 2 µm çapında çukurcuklar oluşmaktadır (Massoro ve diğ. 2002). Ayrıca asitle dağlamanın osseointegrasyonu (canlı kemik ile implant arasındaki bağ) hızlandırdığını bildiren çalışmalar da mevcuttur (Klokkevold 1997), (Wong 1995). Titanyum ve titanyum alaşımlarının asitle dağlama işlemi için en çok kullanılan ve tercih edilen solüsyon; saf su içerisinde %10-30 nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ve %1-3 hidroflorik asit (HF)'dir. Titanyum dağlamak için kullanılan diğer bir solüsyon ise 100 ml HCl ve 100 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'dür (Brunette ve diğ. 2001).

Alternatif dağlama işlemleri uygulanarak da piyasaya sürülen ticari implantlar vardır. Yüzeyleri 250-500 µm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tanecikleri ile kumlama işlemi sonrasında HCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit solüsyonu ile dağlama işleminin uygulanması ile ITI® SLA yüzeye sahip implantlar (Straumann) elde edilmektedir (Zinger ve diğ. 2004). İlk olarak Hidroflorik asit ile dağlama işlemi sonrasında Hidroklorik asit (HCl) / sülfürik asit HCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit solüsyonu ile ikinci bir dağlama işleminin uygulanması ile Osseotite® yüzeye sahip implantlar (3i/Implant Innovations) elde edilmektedir (Cordioli ve diğ. 2000). Hidroksiapatit (HA) tanecikleri ile kumlanan yüzeyin HNO<sub>3</sub> ile dağlanması sonucunda Spline Twist MTX yüzeye sahip implantlar (Centerpulse Dental) elde edilmektedir (Mazor ve Cohen 2003; Yenişol 2006).

### **3.2.2.2 Anodik oksidasyon**

Anodik oksidasyon elektrokimyasal esaslı bir yüzey tekniğidir. Oluşturulan elektrik alanıyla metal ve oksijen iyonlarının difüzyonu sağlanarak kaplanacak metal (anot) yüzeyinde oksit tabakası oluşturulması işlemine anodik oksidasyon denir. Anodik oksidasyon işlemi yüzeyi kaplanılacak anot, katot, elektrolit, güç kaynağı ve karıştırıcı bulunan bir devreden oluşmaktadır. Titanyumun anodik oksidasyon işlemiyle yüzeyinde oluşturulan oksit tabakası malzemenin aşınma direncini, korozyon direncini, yüzey pürüzlülüğünü ve biyouyumluluğu arttırıcı bir rol oynamaktadır (Meyer ve diğ. 2004; Karakafa 2010).

Bununla birlikte anodik oksidasyon işlemi ile oksit tabakası kalınlaştırılarak korozyon direnci arttırılabildiği gibi iyon salımı azaltılarak gözenekli yapıların oluşması da sağlanmaktadır (Liu ve diğ. 2004). İmplant üretiminde sıklıkla terich edilen saf titanyumun biyouyumluluğunun iyi olmasını sağlayan oksit tabakasının, anodik oksidasyonla kalınlaştırıldığında kemik cevabını olumlu yönde etkilediği yapılan araştırmalarda bildirilmiştir (Albrektesson ve diğ. 2000).

### **3.2.2.3 Sol-jel kaplamalar**

Sol-jel terimi sollar ya da koloidal süspansiyonlardan üretilen jellerin işlemlerinin geniş bir sınıfını tanımlar. “Sol-jel” isminin içeriğinden de

anlaşılabileceği gibi bu işlem koloidal süspansiyonun oluşumu yoluyla inorganik matrislerin üretimi ve bir grup jeli oluşturmak için solün jelleşmesi ve kurutma sonrası bu jelin xerogel (kuru jel) şekline dönüşmesini içerir (Aurobind ve diğ. 2006), (Toygun ve diğ. 2013).

Sol-jel yöntemi 10 µm den daha ince seramik kaplamalar oluşturmak için sıklıkla tercih edilen bir tekniktir. Geleneksel ince film kaplamalarla karşılaştırıldığında, kaplamanın kimyasal kompozisyonu ve mikroyapısı kontrol edilebilmesi, homojen filmler oluşturulması, yoğunlaşma sıcaklığının düşürülmesi, daha basit ekipmalar gerektirmesi ve daha düşük maliyetli olması gibi avantajları vardır (Liu ve diğ. 2004).

Sol-jel işleminin biyomedikal alanda kullanımı yeni bir araştırma konusudur. Son 10-15 yılda yayın sayısı hızlı bir şekilde artmıştır. Biyomedikal uygulamalar için kullanılan titanyum oksit (TiO<sub>2</sub>), kalsiyum fosfat (CaP), ve kompozit TiO<sub>2</sub>-CaP gibi çoğu kaplama titanyum üzerinde hazırlanmaktadır. Bununla birlikte bazı silika tabanlı kaplamalarda sol-jel yöntemiyle üretilebilmektedir (Liu ve diğ. 2004).

#### **3.2.2.4 Kimyasal buhar biriktirme (CVD)**

Vakum altındaki hazne içerisinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin buharlaştırılmış bileşiğin reaksiyonu sonucu malzeme yüzeyine metalik veya seramik olarak kaplanması işlemi kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition, CVD) yöntemi olarak tanımlanmaktadır. Bu yöntem üç kısımdan oluşmaktadır;

- Buhar halindeki reaksiyon bileşenlerini besleyen kısım,
- CVD reaktörü (taban ısıtıcı sistem),
- Korozif, toksik, egzoz gazlarını vs. atan kısım.

Biriktirme reaksiyonu redükleme, oksitleme ve hidroliz aşamalarını içerir. Kimyasal buhar biriktirme yönteminin dezavantajları yüksek buhar basıncı gerekmesi, reaktiflerin tehlikeli ve pahalı olması, istenilen kaplamayı oluşturabilmek için kaplanacak malzemenin 800-1000 °C gibi yüksek sıcaklıklarda ısıtılması zorunluluğudur. CVD yönteminin önemli bir avantajı ise, sertleştirilebilir çeliklerde, hemen hemen tüm geçiş elementlerinin, borürlerin, karbürlerin, nitrürlerin, oksitlerin,

karbonitrürlerin kaplanabilmesidir. Ayrıca geçiş bölgesi ve kaplama kalınlığı PVD yöntemine göre daha fazla elde edilebilmektedir (Yılmaz ve diğ. 2004).

CVD işlemi genellikle 2-3 saat süreyle yapılmaktadır. Elde edilen yüzey düzgündür. TiC, TiN ve TiC+TiN kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle en fazla kaplanan bileşiklerdir. Kaplama kalınlığı genellikle 3-7  $\mu\text{m}$ 'dir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle kaplanabilen bor bileşikleri  $\text{B}_4\text{C}$ , BN,  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{TbB}_4$ ,  $\text{TbB}$ ,  $\text{NbB}$ ,  $\text{TaB}$ ,  $\text{MoB}$ ,  $\text{Mo}_3\text{B}_2$ , WB,  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{FeB}$ ,  $\text{NiB}$ ,  $\text{Ni}_3\text{B}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$ 'dir (Blocher 1991).

Geleneksel kimyasal buhar biriktirme yöntemi yüksek sıcaklık gerektirir ve uygulamada sınırlıdır. Plazma kullanarak işlem sıcaklığı 500-550  $^\circ\text{C}$ 'ye düşürülebilir. Plazma destekli (plasma assisted) kimyasal buhar biriktirme (PACVD) işlemi ile elde edilen tabaka, düşük sürtünme katsayısı ve yüksek aşınma direnci gösterir. Karmaşık şekilli parçalar üniform bir şekilde kaplanabilir. Ayrıca oldukça düzgün yüzeyler elde edilebilir (Klimek ve diğ. 2003).

1970'lerin sonlarına doğru elmas film kaplamaların 1 atm basınç altında CVD yöntemiyle üretilebileceği kanıtlanmıştır (Spitsyn ve diğ. 1981). Sertlik, kırılma tokluğu, düşük sürtünme katsayısı, yüksek kimyasal dayanım ve çeşitli altlık malzemeye uygulanabilirliği gibi mükemmel özelliklerinden dolayı CVD elmas film kaplamalar biyomedikal uygulamalar için büyük bir potansiyele sahiptir. CVD elmas film kaplamanın ve titanyumun özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 3.12'de verilmiştir (Tang ve diğ. 1995), (Rats ve diğ. 1995).

Tablo 3.12: CVD elmas kaplama ve titanyumun özelliklerinin karşılaştırılması.

Özellikler	CVD elmas kaplama	Titanyum
Sertlik ( $\text{kg mm}^{-2}$ )	10000	230
Elastisite Modülü (GPa)	1000	120,2
Esneklik hacim modülü (GPa)	42	108,6
Isı iletimi 0-100 $^\circ\text{C}$ ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	20	0,21
Isıl genleşme katsayısı ( $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	1,10	8,80

CVD elmas ince film kaplamaların biyoyumluluğu Tang ve diğ. (1995) tarafından araştırılmıştır. Araştırma sonucunda elmas ince film kaplamaların titanyum kadar biyoyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuçla birlikte bu

kaplamalar biyomedikal implantlarda sıklıkla tercih edilir duruma gelmiştir. İnsan osteoblastlarının kullanıldığı hücre kültürü testlerinde CVD elmas film kaplamalı ve kaplamasız titanyumlar arasında hücre bölünmesi ve artışı açısından bir fark bulunamamıştır (Heinrich ve diğ. 1997).

### **3.2.3 Biyokimyasal yöntemler**

Biyokimyasal yöntemler biyomalzemelerin hücre tutunması, çoğalması ve doku cevabı gibi biyolojik olaylara karşı duyarlılığını arttırmak amacıyla uygulanan yüzey modifikasyonlarıdır. Bu amaçla implant yüzeyi peptit, protein veya büyüme faktörleriyle kaplanır. Başka bir deyişle implantların biyolojik moleküllerle kaplanarak temas edecekleri yüzeye benzer özellikli yüzeylere dönüştürüldüğü yöntemlerdir (Liu ve diğ. 2004; Bozokalfa 2012).

### **3.2.4 Fiziksel yöntemler**

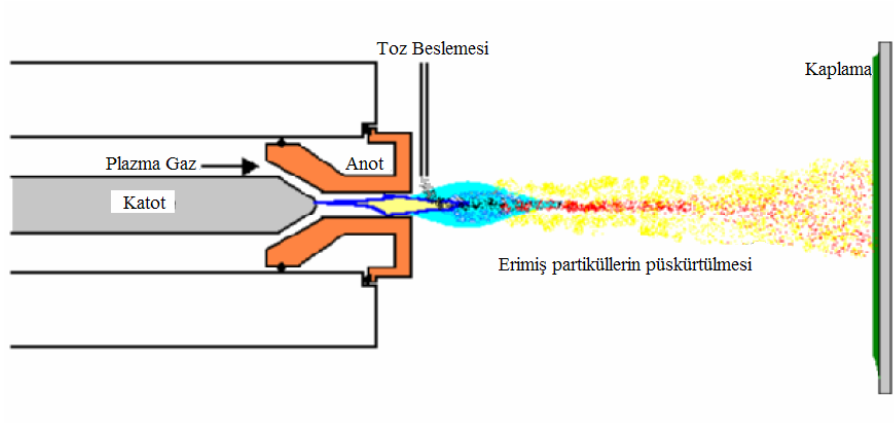
Termal sprej kaplama ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) gibi bazı yüzey işlemleri esnasında kimyasal reaksiyonlar meydana gelmez. Böyle durumlarda titanyum ve titanyum alaşımlarının yüzeyindeki tabakalar, filmler ve kaplamaların oluşumu termal, kinetik ve elektrik enerjisiyle gerçekleşmektedir. Bu bölümde fiziksel yöntem olarak termal sprej kaplama ve iyon implantasyonu incelenecektir.

#### **3.2.4.1 Termal sprej kaplama**

Termal sprej kaplama işleminde kaplama malzemesi termal olarak eritilerek sıvılaştırılır. Ergimiş malzemenin hızlı bir şekilde altlık yüzeyine püskürtülmesiyle yapılan kaplama işleminin genel ismidir. Termal spreyleme işlemi genellikle yüksek sıcaklık oluşturan donanımlarından dolayı alev spreyleme ve plazma spreyleme olarak ikiye ayrılır. Bu iki işlemin başlıca farkı ulaşabildikleri maksimum sıcaklıktır (Liu ve diğ. 2004).

Plazma sprej, ergimiş veya yumuşatılmış tozların parça yüzeyine püskürtülmesi işlemidir. Plazma sprej tabancasında kullanılan bakır nozul anot olarak, volfram (W) ise katot olarak kullanılır. Soğutma işlemi su ile yapılır. Argon, hidrojen, azot ve helyum plazma gazı olarak kullanılabilir. Gaz geçişi katottan anota doğru olur. Yüksek sıcaklıktaki plazma alevinin içerisine enjekte olması sağlanan ısıtılmış borlama tozları malzeme yüzeyine çarpar ve hızlı bir şekilde soğuyarak kaplama halini alır. Plazma sprej işlemi sırasında parçanın sıcaklığı düşük seviyelerde tutulduğu için, metalürjik değişimlerden ve çarpılmalardan etkilenmesi önlenebilir (Uluköy 2005).

Lokal iyonizasyon ve anot ile katot arasında oluşturulan yüksek gerilim boşalması sayesinde plazma oluşumu başlatılır. Arkın dolayısı ısıtıcı sıcaklığı, gazın çok yüksek sıcaklıklara çıkmasına neden olur ve gazı iyonize olmuş plazma haline getirir. Arkın kaplanacak yüzeye kadar uzatıldığı kaplama işleminden (Plazma Transferred Arc) farklı olarak, plazma ağız şeklindeki anottan serbest veya nötr plazma alevi şeklinde çıkar. Anoda yakın bir yere yerleştirilen bir toz kapısından, plazma içerisine toz beslemesi yapılır. Toz çok hızlı ısıtılır ve hızlandırılır. Şekil 3.4'de işlem şematik olarak gösterilmektedir (WEB\_3 ).



Şekil 3.4: Plazma sprej işleminin şematik gösterimi.

Yüksek kaplama hızı (80 g/min), kalın kaplama oluşturabilmesi (bazı malzemeler için 5 mm'ye kadar), düşük yatırım ve işlem maliyeti gibi özellikler plazma sprej kaplamanın avantajlarıdır. Bununla birlikte plazma sprej kaplamalar pürüzlü yüzeye sahip oldukları için kemik değişim operasyonları için uygundur. Sonuç olarak, plazma sprej kaplama titanyum implant yüzeyinde biyomedikal kaplamalar oluşturmak için sıklıkla tercih edilmektedir.  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  gibi çok

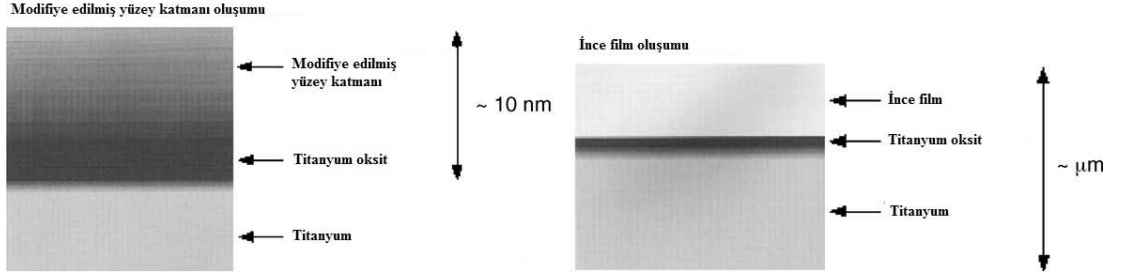


iyi mekanik özelliklere sahip olan bazı biyoinert seramikler titanyum yüzeyine plazma sprej yöntemiyle kaplanabilmektedir.

### 3.2.4.2 İyon implantasyonu

İyon implantasyonu, bir ya da daha çok elemente ait yüksek enerjili iyon ışınlarıyla malzemenin yüzeyine iyon bombardımanı yapılması işlemidir. İyon implantasyonu bir kaplama tekniği değildir ve diğer yüzey işlemlerindeki gibi ara yüzey oluşturmaz. Termal olarak aktive edilmiş difüzyon işlemleri esnasında atomların enerjileri çok düşüktür (nadiren 1 eV'den fazladır). Yüzeydeki kalın oksit filmleri ya da kirlilik difüzyon işlemi engeller. İyon implantasyonunda atomların enerjileri termal difüzyondan milyon kez büyüktür fakat modifiye edilen tabakanın kalınlığı son derece incedir (0,01-0,5 µm). İyon implantasyonu 200 °C gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Böylece bitmiş yüzeyler distorsiyona uğramadan ve işlem hassasiyeti yüksek bir biçimde iyon implantasyonu uygulanabilir (Saklakoğlu ve Saklakoğlu 2004 ).

İyon ışını teknolojisi biyomalzemelerin modifikasyonuna önemli katkı sağlamaktadır (Hanawa ve diğ. 1998). Yüzey işlemleri 2 farklı kategoriye ayrılabilir. Bunlar modifiye edilmiş yüzey katmanlarının oluşturulması veya yüzeyden tamamen farklı ince filmlerin oluşturulmasıdır. Şekil 3.5'de iki farklı yüzey işleminin şematik gösterimi verilmiştir. Örneğin, iyon implantasyonu modifiye edilmiş yüzey katmanları oluşturabilir. Aşınma dayanımı ve kemik iletimi azot ve kalsiyum iyon implantasyonu ile geliştirilebilir (Hanawa ve diğ. 1998). İyon implantasyonu ile oluşturulmuş ince film kaplamalar da kemik iletimi, korozyon ve aşınma dayanımını geliştirmek için kullanılabilir. Örnek olarak apatit, titanyum oksit ve titanyum nitrid verilebilir. Film oluşum süresinde kontrol daha kolaydır ve film malzemesi altlık malzemesine bakılmaksızın seçilebilir. Fakat film ve yüzey arasındaki yapışma zayıftır ve bu durum özellikle yüksek film gerilmeleri ve termal uyumsuzluk gibi durumlarda problem oluşturabilmektedir (Liu ve diğ. 2004).



Şekil 3.5: İnce film ve modifiye edilmiş yüzey katmanının oluşumu.

### 3.2.4.3 Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme işlemi, kaplanacak malzemenin vakum altında buharlaştırılması esasına dayanır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi genellikle, elektronik uygulamalarının yanı sıra, kesici takımlarda, kalıp malzemelerinde ve diğer aşınmaya maruz kalan makine elemanlarının ince sert seramik filmlerle kaplanıp, ömürlerinin arttırılması amacıyla tercih edilmektedir. PVD vakum altında buharlaştırılan bir elementin, kimyasal reaksiyona izin vermeden taşınması ve kaplanacak malzeme üzerine biriktirilmesi işlemidir. Gaz fazına geçirilen element, kaplanacak malzemeye ulaşmasıyla kaplama sağlanır. Fiziksel buhar biriktirme işlemi, kaplama ve taban malzemesinin hazır hale getirilmesi, kaplama malzemesinin katı fazdan buhar fazına dönüştürülmesi, buhar fazında biriktirme işlemi, buhar fazının taban malzemeye taşınımı olmak üzere beş kademede gerçekleşir.

Fiziksel buhar biriktirme işlemi, buharlaştırma, sıçratma, iyon kaplama teknikleri olarak üç grupta incelenir. Bu teknikleri birbirinden ayıran nokta, kaplanacak malzemenin buharlaştırma işleminin farklı tekniklerle yapılmasıdır. Farklı buharlaştırma yöntemleri, kaplamanın yapısını ve özelliklerini oldukça etkilemektedir. Örneğin; Manyetik Alanda Sıçratma (Magnetron Sputtering) ve Ark Fiziksel Buhar Biriktirme (PAPVD) işlemleri kesici takımların sert seramiklerle kaplanmasında en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemlerin uygulamada avantaj ve dezavantajları olsa da, her ikisi de uygun özelliklere sahip sert seramik kaplama üretebilmektedir. İki tekniğin birbirinden temel farkı, Ark PVD tekniğinin (plazma destekli) iyonizasyon oranının çok yüksek olmasından dolayı kaplama mukavemetinin artmasıdır. Ayrıca manyetik sıçratma tekniğine göre kaplama yüzeyi kalitesi daha iyidir (Yılmaz ve diğ. 2004).

### **3.3 Biyomalzemelerin uğradığı hasarlar**

#### **3.3.1 Aşınma hasarı**

Mekanik etkilerle, sürtünme halindeki yüzeylerden parçacıkların kopup ayrılması aşınma olarak tanımlanmaktadır (Ludema 1996). DIN 50320'de aşınma, malzeme yüzeylerinden mekanik etkilerle küçük parçacıkların ayrılması sonucu, arzu edilmeyen şekilde meydana gelen değişiklik olarak tanımlanmaktadır. Aşınma sebebiyle yüzeyler ilk şekillerini kaybederler, parçalar arasındaki boşluklar artar ve istenilen işlevi gerektiği şekilde gerçekleştiremez (Owsalou 2012).

İmplantasyon uygulamalarında metalik implantların aşınması vücuttaki diğer biyomalzemeler için ciddi bir durumdur. Özellikle kalça ve diz eklemi gibi ortopedik protezlerde operasyonel problemlerin başlıca nedeninin aşınma olduğu görülmektedir. Örneğin tipik bir kalça protezinde metalik kısım seramik bir topa bağlanır ve bu seramik top asetabular polimer kap içinde hareket eder. Metal-seramik bağlantı arayüzeyinde oluşan aşınma implantın gevşemesine yol açabilmektedir. Bununla birlikte vücut sıvısı ve çeşitli proteinler aşınma hızını artırabilmektedir (Basu ve diğ. 2009; Batchelor ve diğ. 2004).

Aşınma sadece implantların gevşemesine sebep olmaz. Gevşemeden çok daha önemli diğer bir konuda ortopedik protezlerin aşınan yüzeylerinden kopan partiküllerdir. Bu partiküller çeşitli patolojik sonuçlar doğurmaktadır (Green ve diğ. 1998). Makrofajlar ve lenfositler aşınma parçacıklarını sindirmeye çalışırlar ve metabolik aktivite metal iyonlarının çözünmesine neden olur. Enflamasyon (iltihaplanma), hidroperoksit ve hipoklorit gibi kuvvetli oksidanların salgılanmasını içerir, bunlar metal ile tepkimeye girerek çözünmüş katyonlar oluştururlar (Xing ve diğ. 2002).

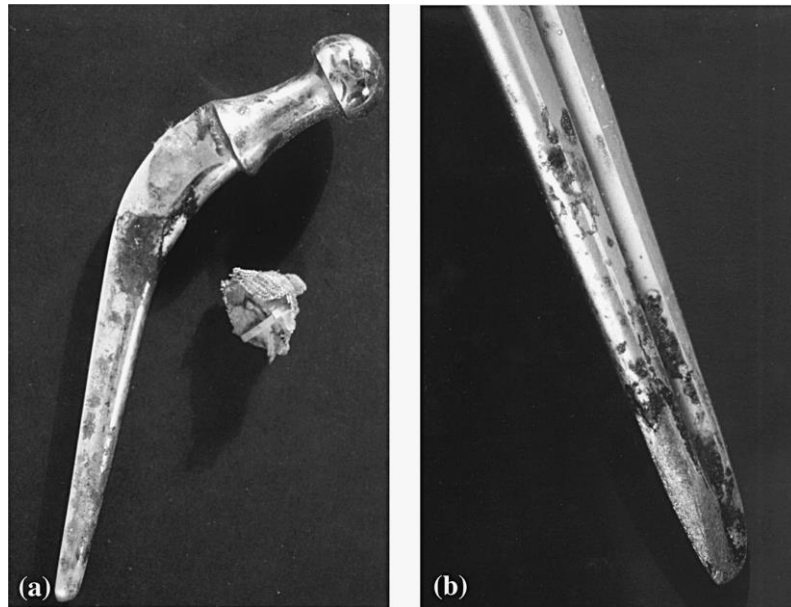
#### **3.3.2 Korozyon hasarı**

Korozyon metal ve çevre arasındaki istemeyen kimyasal reaksiyondur. İnsan vücut sıvısı su, çözünmüş oksijen, proteinler ve klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar

barındırmaktadır. Sonuç olarak insan vücudu implant olarak kullanılan metaller için çok agresif bir çevre oluşturmaktadır. Bundan dolayı metalik implantların korozyon direnci biyoyumlulukları açısından önemli bir konudur (Park ve Kim 2000).

Korozyon vücutta kullanılan metalik implantlarda en çok görülen hasarlardan biridir. Çoğu metalik implant vücut sıvısıyla temas ettiğinde korozyona uğramaktadır. Korozyon ürünleri vücut için zararlıdır ve çoğu zaman memeli hücreleri bu korozyona uğramış atıkları metabolize edemez. Bu yüzden *in vivo* uygulamadan önce metalik implantların korozyon davranışları *in vitro* çalışmalar yapmak önemlidir (Basu ve diğ. 2009).

Kalça protezlerinde, implantların aşınmış yüzeyi üzerinde korozyon kaynaklı çukurların oluştuğu görülmüştür. Bunun nedeninin, kobalt, krom ve molibden içeren implant alaşımı ile titanyum ve alüminyum içeren yabancı maddeler arasında oluşan galvanik hücre olduğu düşünülmektedir (Koerten ve diğ. 2001). Bu kirlilikler imalat sürecinde yüzeyde çökelmiş olabilir. Kobalt alaşımı bir femur implantında, korozyon yüzünden yılda 100 nm doğrusal boyutta bir azalma meydana gelir. Aşınma parçacıkları paslanarak vücuda olumsuz etkileri olabilecek çözünür ürünler oluştururlar (Batchelor ve diğ. 2004). Korozyona uğramış bir kalça protezi Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6: Paslanmaz çelik kalça implantlarında pitting (delik) korozyon.

### 3.3.3 Kırılma hasarı

Ortopedik protezler orijinal eklemlerde olduğu gibi oldukça değişken yüklere karşı koymalıdır. Ortopedik protezin yüksek yorulma dayanımı, zıplamalı fiziksel aktiviteleri içeren aktif kullanıcılar için kritik önem taşımaktadır. Ortopedik protezlerde kullanılan metalik implantlar yüksek yorulma dayanımları sayesinde uzun servis ömrü sunmaktadırlar. Diz protezi takılan hastaların geçmiş operasyonları incelendiğinde kırılmanın başlıca sebebinin protezin aşınması ve proteze komşu olan dokunun büyük enfeksiyonu olduğu görülmektedir (Van Loon ve diğ. 2000). Şekil Şekil 3.7 ve 3.8’de kırılmış bir sabitleme plakasının ve kalça protezinin görüntüleri verilmiştir.

Ortopedik protez kırıklarının çoğu parmak protezlerinde görülmektedir. Kullanılan çoğu yapay parmak protezi parmağın hareketine ve eğilmesine izin veren elastomer silikon malzemedan yapılan Swanson protezidir (Swanson 1972).



Şekil 3.7: Kırılmış bir sabitleme plakası.



Şekil 3.8: Total kalça protezinde femoral stemin kırılması.

### 3.4 Biyouyumluluk

Biyouyumluluk, bir malzemenin canlı vücuduna yerleştirildiğinde herhangi zararlı bir etki yaratmamasını ve malzemenin vücut tarafından kabul edilmesini ifade eder. Biyouyumlu bir malzeme, iltihaplanmaya neden olmaz, alerjik etkiler yaratmaz, kansere neden olmaz (Park ve Bronzino 2002). ISO standartlarına göre (ISO 10993-1 2009) bir dizi test tanımlanmış olup bu testlerden geçen bir malzeme biyouyumlu olarak tanımlanmaktadır. Yine ISO-10993-1 standartına göre tıbbi cihazların hepsine minimum 3 adet 1. Seviye olarak tanımlanan tarama testlerinin yapılması gerekmektedir. Bunlar sitotoksisite, cilt (içi) irritasyon ve sensizitasyon testleridir. Bu 3 testten geçen tıbbi cihaz kullanılacağı yere (kemik, doku, kan vb.), kalacağı süreye (24 saat, 24 saat ile 30 gün, 30 günden daha uzun) ve maruz kalacağı diğer faktörlere göre seçilecek olan testler uygulanır (ISO 10993-1 2009).

Bir malzeme, basitten karışık testlere doğru, laboratuvar ortamında yapılan testlerden hayvan testlerine, insanlarda prelinik testlerden klinik testlere doğru 3 basamakta incelenmelidir. Yeni geliştirilen bir malzeme 1. seviye başarıyla geçebilirse 2. seviyede incelenmeli ve 2. seviyeden geçebilen malzeme 3. seviyede incelenmelidir. Bu kademeli inceleme tarama olarak adlandırılmakta olup toksik malzemeler testin ilk safhalarında elenmektedir. Bu testleri geçen malzemeler testlerin daha pahalı, karışık ve zaman alıcı ileri basamaklarına geçebilmektedir (Schmalz 1997). Tarama testleri üç seviyede belirtilmektedir.

1. Genel toksisite (hücre kültürleri veya küçük laboratuvar hayvanları ile),
2. Spesifik toksisite (uygulama testleri, örneğin primatlarda),
3. İnsanlarda klinik testlerin uygulanması.

Hayvan deneyleri ve insanlarda yapılan klinik çalışmalarla karşılaştırıldığında *in vitro*(vücut dışı) toksisite testlerinin avantajları şunları içermektedir;

- Kontrollü deneysel koşullar,
- Düşük maliyet,
- Hızlı performans,
- Etik problemlerin olmamasıdır.

Malzemelerin hücre kültürü ile toksisite testlerindeki sınırlamaları genellikle *in vivo* (vücut içi) durumun tam anlamıyla yansıtılamaması ve elde edilen bulguların hastalarda öngörülebilmesidir (Schmalz 1994; Yenişol 2006). Malzemelerin biyolojik etkilerini değerlendirmek için en basit metot *in vitro* sitotoksosite çalışmalarıdır (Spangberg 1973).

Tez çalışmaları kapsamında 1100 °C’de 20 saat katı ve sıvı ortamda borlanmış Ti6Al4V alaşımının biyoyumluluğunu tespit etmek için ISO 10993-1 Tıbbi cihazların biyolojik değerlendirilmesi standartında belirtilen sitotoksosite ve ciltiçi irritasyon deneyleri yapılmıştır.

### **3.4.1 Sitotoksosite testi (Hücresel zehirlilik testi)**

Sitotoksosite deneyi, test malzemesinin uygun hücre kültürlerindeki hücre büyüme oranı ve morfolojik özellikleri üzerine etkisinin negatif ve pozitif kontrol grupları kullanılarak değerlendirildiği yöntemdir (ISO 10993-5 2009), (ISO 7405 2008). Sitotoksitenin değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan test ise MTT [3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide] testidir. Bu test, MTT'yi mavi, çözünmeyen formazan bileşiğine dönüştürebilen enzim aktivitesini ölçmektedir (Tunçel 2005).

### **3.4.1.1 MTT testi**

MTT testi hücrelerin canlılık ölçümünde, hücre çoğalmasında (proliferasyon) ve hücrelerin aktivasyonunun belirlenmesinde kullanılan hassas ve güvenilir nicel bir canlılık testidir. MTT testi hücre çoğalmasında renk değişimini ölçen standart kolorimetrik bir test yöntemidir. Bu yöntem canlı hücrelerdeki mitokondriyal dehidrogenaz enzimlerinin, sarı renkli suda çözünebilir substratları [3-(4,5-dimetiltiyazolil)-2,5-difenil tetrazolyum bromid] (MTT), koyu mavi formazan suda çözünmeyen ürünlere dönüştürmesi esasına dayanır. Formazan üretimi miktarı doğrudan canlı hücre miktarı ile orantılıdır (Altaş 2009). Çözünen malzemenin optik yoğunluğu spektrofotometrik olarak ölçülerek dönüşen boyanın emilimi, konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak elde edilmektedir ki bu da kültürdeki metabolik olarak aktif hücrelerin sayısı ile doğrudan ilişkilidir (Celis 2006).

Biyouyumluluk testleri içerisinde MTT testi hızlı sonuç vermesi ve çok hassas olmasıyla birlikte malzemelerin çok düşük seviyedeki toksisitelerinin dahi tespit edilmesine olanak sağlayan en güvenilir yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir (Wataha ve diğ. 1992; Bean ve diğ. 1995).

### **3.4.2 Cilt irritasyon testi**

Cilt irritasyon testi malzemenin ciltte meydana getirebileceği irritasyonu ve malzemenin cilt ile uyumunu tespit etmek için kullanılan önemli bir yöntemdir. Cilt irritasyon testleri ürünün uygulanmasını takiben ciltte oluşabilecek kızarıklık, kaşıntı, şişlik gibi hasarların seviyesini saptamakta kullanılan bir testtir. Deneyler ISO 10993-10 Tıbbi cihazların biyolojik değerlendirilmesi – Bölüm 10: Tahriş ve cilt duyarlılığı için deneyler standartına göre yürütülmektedir. Bu standart, tıbbi cihazlardan salınan, cilt ve mukoza tahrişi, göz tahrişi veya cilt duyarlılığı oluşturabilen kimyasal maddelerin temas yoluyla oluşturdukları muhtemel tehlikeleri değerlendirir (ISO 10993-10).



### 3.4.2.1 Değerlendirme ölçütleri

Uygulama bölgeleri, enjeksiyonları izleyen 24, 48 ve 72. saatlerde eritem (kızarıklık) ve ödem açısından gözlemlenmektedir. İrritasyon, Tablo 3.13’de verilen ISO 10993-10 “Cilt reaksiyon için skorlama sistemi” kullanılarak skorlanmıştır. 72. saatte yapılan gözlemin sonrasında; 24, 48, ve 72. saatlerdeki gözlem noktalarında her bir deney hayvanı için her bir test veya kör numunesine ait beş farklı uygulama bölgesinin tüm eritem ve ödem dereceleri toplanmıştır. Test ve kör numunelerin skorları bu toplam değerlerin 15’e bölünmesiyle elde edilmektedir (5 uygulama bölgesi x 3 gözlem noktası). Her bir ekstre için ortalama skor; her bir hayvana ait irritasyon skorlarının toplanıp, 3’e bölünmesi ile elde edilmektedir. İrritasyon skorunu hesaplamak için test numunesi değerinden kör numunenin değerleri çıkarılmaktadır. Cilt içi irritasyon için irritasyon skoru (hem polar hem non-polar ekstre için) 1 veya 1’den küçükse, implantın cilt içi irritasyona sebep olmadığı anlamına gelmektedir.

Tablo 3.13: Cilt içi reaksiyon için skorlama sistemi.

Reaksiyon	İrritasyon skoru
<b>Eritem ve Skar oluşumu</b>	
Eritem yok	0
Çok hafif eritem (güç anlaşılır)	1
Sınırları belirgin eritem	2
Orta derecede eritem	3
Şiddetli eritem- eritem gözlenmesini engelleyecek skar oluşumu	4
<b>Ödem oluşumu</b>	
Ödem yok	0
Çok hafif ödem (güç anlaşılır)	1
Sınırları belirgin ödem (şişkinliğin kenarları ayırt edilebilir)	2
Orta derecede ödem (yaklaşık 1 mm şişkinlik)	3
Şiddetli ödem (1mm'den fazla şiş ve uygulama alanından geniş)	4
İrritasyon için mümkün olan en yüksek skor	8
Cilt bölgelerinde gözlenen değişiklikler kaydedilmeli ve raporlanmalıdır.	

## 4. METALLERE UYGULANAN YÜZEY İŞLEMLERİ

İstenilen özellikleri elde etmek için, metal ve alaşımlarına uygulanan ardışık ısıtma ve soğutma işlemleri ısıtma işlemi olarak tanımlanmaktadır (Metals Handbook 1998a). Isıtma işlemleri, metallerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için yaygın bir şekilde kullanılır. Isıtma işlemleri ile malzemenin hem çekirdeği, hem de yüzey özellikleri değiştirilebilir. Makine parçalarında oluşan hasarlar genellikle parçanın yüzeyinden başlar. Korozyon, oksidasyon ve aşınma yüzeyden başlar. Eğme ve burma zorlamalarında en fazla gerilmeler yüzeyde meydana gelir. Yorulma çatlakları genellikle yüzeyde başlar. Yüzey sertleştirme işlemleri malzemelerin yüzeyden başlayan hasarlarını engellemek için önemli bir parametredir.

Birçok farklı yüzey kaplama yöntemi bulunmasına rağmen en çok tercih edilen tekniklerinden bazıları karbon, azot, bor, oksijen ya da krom gibi elementlerin difüzyonu yoluyla gerçekleşen ve kullanılan elemente bağlı olarak adlandırılan karbürleme, borlama, nitrürleme, oksitleme ve kromlama yüzey sertleştirme yöntemleridir (Tikekar 2007).

Yüzey sertleştirme işlemleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Lampman 1991).

### a) Tabaka ilaveli

#### - Sert yüzey işlemleri

Termal sprej

Füzyonla kaynaklama

#### - Kaplamalar

Elektrokimyasal

CVD (Kimyasal buhar biriktirme)

PVD (Fiziksel buhar biriktirme)

İyon karıştırma

### b) Yüzey değişimli (Kabuk sertleştirme)

#### - Difüzyon esaslı (termokimyasal) yöntemler

Karbürleme

Nitrürleme

Karbonitrürleme

Borlama

- Diğer yöntemler

Alevle yüzey sertleştirme

İndüksiyon ile yüzey sertleştirme

Lazerle yüzey sertleştirme

Elektron bombardımanı ile yüzey sertleştirme

İyon implantasyonu ile yüzey sertleştirme

TS EN ISO 4885 (2017) “Demir esaslı malzemeler-Isıl işlemler-Sözlük” standartına göre difüzyon ile yüzeyin kimyasal yapısı değiştirilerek yapılan sertleştirme işlemleri kabuk sertleştirme, yüzeyin kimyasal özelliklerini değiştirmeden yapılan sertleştirme işlemleri yüzey sertleştirme işlemleri olarak tanımlanmaktadır. Bu tanıma göre borlama kabuk sertleştirme işlemidir.

Termokimyasal yöntemler ile metal yüzeylerinin kimyasal yapısı değiştirilebilir. Bu tekniklerle karbon, azot, bor gibi elementlerin metalin yüzeyine difüzyonu ile malzeme yüzeyi değişik zorlamalara karşı dayanımlı hale gelir.

Difüzyon dışında bahsedilen diğer yüzey işlemlerinin maliyetinin yüksek olmasının yanında 10 µm'den daha büyük tabaka kalınlıklarına ulaşmakta zorluk çekilmektedir. Sonuç olarak sadece daha büyük tabaka kalınlığının elde edilmesini sağlayan değil, aynı zamanda hem düşük maliyetli hem de farklı geometriye sahip parçaların kaplanmasını sağlayan kaplama tekniklerinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Difüzyon esaslı kaplama teknikleri arasında titanyum nitrürleme, titanyum karbürleme, titanyum oksitleme ve titanyum borlama işlemleri içerisinde Ti-B sistemi  $TiB_2 + TiB$  çift tabakalı yapı oluşturması sebebiyle daha ilgi çekici bir hale gelmektedir (Tikekar 2007; Lee ve diğ. 2008; Kartal ve diğ. 2010).

Yüzey sertleştirme işlemleri çalışma kapsamında kullanılmış olan ve ilgi çekici özelliklerinden dolayı birçok mühendislik uygulamalarında tercih edilen titanyum açısından değerlendirilecek olunursa, tüm yüzey geliştirme teknolojileri titanyum ve alaşımları için uygulanabilir olmasına rağmen dikkat edilmesi gereken faktörler mevcuttur. Titanyum yüksek kimyasal aktifliğinden dolayı arayer elementleriyle, özellikle oksijenle afinitesinin çok yüksek olmasından dolayı yüzey

işlemlerinin vakum ya da koruyucu gaz atmosferinde gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca titanyum en kararlı elementlerle dahi farklı sıcaklıklarda reaksiyona girebilmesiyle geniş aralıkta difüzyon esaslı yüzey işlemlerinin yapılabilmesine imkân sağlamaktadır (Tikekar 2007; Zhecheva ve diğ. 2005; Sha ve Malinov 2009).

Termokimyasal yöntemlerle malzeme yüzeyinin sertliğinin, aşınma ve korozyon direncinin artırılması ve sürtünme katsayısının düşürülmesi ile ilgili yapılan çalışmalara ilgi artmaktadır. Özellikle karbürleme, nitrürleme, borlama ve oksidasyon en yaygın olan teknikler arasındadır (Tikekar 2007; Zhecheva ve diğ. 2005; Sha ve Malinov 2009; Liu ve diğ. 2005; Wilson ve diğ. 1999; Fu ve Batchelor 1998).

#### **4.1 Karbürleme**

Titanyum ve titanyum alaşımlarının karbürleme işlemi karbonca zengin ortamda 1050 °C'in üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Oksijen ve azota nazaran karbon elementinin titanyum içerisindeki çözünürlüğü oldukça düşüktür. İşlem sonucunda 1-10 µm kalınlığında aşınmaya karşı dirençli bir tabaka elde edilmektedir. Motor kapaklarının yüzey sertleştirme işlemleri için titanyum karbürleme işlemi tercih edilmektedir (Zhecheva ve diğ. 2005; Sha ve Malinov 2009).

#### **4.2 Nitrürleme**

Titanyum ve alaşımlarının nitrürlenmesiyle ilgili birçok araştırma yapılmış olup, nitrürlemenin aşınmaya ve korozyon dayanımını arttığı bildirilmektedir. Azotun,  $\alpha$ -Ti içinde çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle yüzey tabakasının mukavemetini büyük ölçüde arttırmaktadır. Titanyum nitrürlenmesine yönelik tüm teknikler (plazma, iyon bombardımanlı, lazer, gaz nitrürleme) oksitlenme eğiliminin yüksek olması nedeniyle kontrollü atmosferde gerçekleştirilmektedir (Zhecheva ve diğ. 2005; Sha ve Malinov 2009).

### 4.3 Termal oksidasyon

Termal oksidasyon tekniği ile pek çok araştırma olmasına rağmen, bu işleme tribolojik yzney geliştirme tekniği olarak çok az ilgi gsterilmektedir. Titanyum yksek kimyasal aktifliği, ozellikle oksijenle afinitesinin çok yksek olması titanyum yzney kaplama işlemlerinin vakum ya da koruyucu inert gaz atmosferi harici durumlarda gercekleşmesini zorlaştırmaktadır. Oksidasyon işlemi sonucunda yzneyde meydana gelen kararlı ve yksek yapışma ozelliğine sahip oksit film sayesinde normal Őartlardaki korozyon direnci yksektir. Bu korucuyu oksit tabakasının oluşması iain 450-850 °C arasına 2-10 dakika szuresince ısıtılması yeterlidir. Fakat bu oksit tabakası herhangi bir darbeye maruz kaldığında kolaylıkla zarar gormekte ve aşınma dayanımının arttırılmasına katkı sağlayamamaktadır (Tikekar 2007; Zhecheva ve diğ. 2005; Sha ve Malinov 2009).

### 4.4 Borlama

Bor, periyodik tabloda B simgesi ile gsterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 olan geaiş elementidir. Bor doğada serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 eēřit bor minerali olduğu bilinmektedir. eēiritli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gsterdiği farklı ozellikler, endzstride birçok bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiğlerin elektrik iletkenliği azdır, ancak, farklı olarak saf bor iletkendir. Kristalize bor gszrnm ve optik ozellikleri aēısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir (WEB\_1).

Farklı endzstriyel alanlarda, eēiritli rzrn ve malzemelerin rzretiminde bor mineralleri ve bor bileşiğleri yaygın olarak kullanılmaktadır. rnek verilecek olursa; cam endzstrisi, seramik endzstrisi, nzkleer sanayi, zırlı askeri araçlar, elektrik, elektronik ve bilgisayar endzstrisi, iletişim araçları, metalzrji ve enerji sektzru, otomobil, tekstil, ilaç ve kozmetik endzstrisi, tıp, kimya ve tarım sektzru, kompozit malzemeler, spor malzemeleri ve manyetik cihazlar gibi pek çok alanda bor mineralleri ve bor bileşiğleri tercih edilmektedir (WEB\_1).

1895 yılından beri uygulandığı bilinen borlama işlemi; sementasyon eeliklerine, ıslah eeliklerine, takım eeliklerine, paslanmaz eeliklere, dzkme eeliklere,

dökme demirlere, sinterlenmiş metal tozlarına, nikel, kobalt, molibden ve titanyum gibi demir dışı metallere ve alaşımlarına uygulanabilen termokimyasal bir yüzey sertleştirme işlemidir (Özbek 2000; Matuschka 1980).

Borlama işleminin en büyük avantajı borlanan yüzeyde oluşan bor tabakasının çok yüksek sertlik değerlerine (1450-5000 HV) ulaşması ve bu sertliğini yüksek sıcaklıklarda korumasıdır. Borlama ve diğer yüzey işlemleriyle elde edilen sertlik değerlerinin karşılaştırması Tablo 4.14’de verilmiştir. Borlama ile oluşan tabakanın sertliği ile geleneksel sertleştirme teknikleriyle elde edilen sertlik değerleri arasındaki fark açık bir şekilde görülmektedir. Çeliklerin borlanmasıyla elde edilen sertlik değerleri su verilerek sertleştirilen takım çeliğinden ve sert krom kaplamadan yüksek, volfram karbür ile eşdeğerdir. Ti6Al4V alaşımının borlanmasıyla elde edilen sertlik değeri ise diğer tüm yüzey sertleştirme işlemleriyle elde edilen sertlik değerlerinden yüksektir (Sinha ve Divison 1991; Uluköy ve Can 2006).

Yüzey sertliğinin yüksek, sürtünme katsayısının düşük olması başta adezyon ve abrazyon aşınması olmak üzere korozyon ve yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı da önemli bir dayanım sağlar. Az alaşımlı çeliklerin aside karşı dayanımlarını (örneğin sülfürik, hidroklorik ve fosforik asit) arttırabilir. Ostenitik paslanmaz çeliklerin hidroklorik aside karşı dayanımını arttırır (Özbek ve diğ. 2004).

Tablo 4.14: Çeşitli yüzey işlemleri ile elde edilebilen sertlik değerleri (Sinha 1991).

Malzeme	Mikrosertlik (HV)
Borlanmış yumuşak çelik	1600
Borlanmış AISI H13 kalıp çeliği	1800
Borlanmış AISI A2 çeliği	1900
Borlanmış Ti6Al4V	2500-3370
Su verilmiş çelik	900
Su verilmiş ve temperlenmiş H13 çeliği	540-600
Su verilmiş ve temperlenmiş A2 çeliği	630-700
Yüksek hız çeliği BM 42	900-910
Nitrülenmiş çelik	650-1700
Sementasyonlu düşük alaşımlı çelik	650-950
Sert krom kaplama	1000-1200
WC-Co	1160-1820
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub> seramikler	1483
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiC + ZrO <sub>2</sub> seramikler	1730

Borlama işleminin avantajları özetlenirse;

- Diğer kabuk sertleştirme işlemi uygulanmış metallerin sertliğini koruyamadığı sıcaklıklarda bor tabakası sertliğini korur.
- Borlama, özellikle demir esaslı malzemelerin alkali veya seyreltik asit çözeltisi içerisindeki korozyon dayanımını artırır. Bu sayede endüstride tercih edilen bir uygulamadır.
- Yüksek sıcaklıklarda dahi borlanmış metalin oksidasyon direnci yüksektir.
- Oksitleyici ve korozif ortamlarda çalışan malzemelerin yorulma dayanımı ve çalışma süresini artırır.

Borlamanın bazı dezavantajları ise şöyle sıralanabilir:

- Gaz sementasyon ve plazma nitrüleme işlemlerine göre borlama işleminin maliyeti daha yüksek ve uygulaması daha zordur.
- Borlanmış metallerin temas yorulma dayanımı (pullanma dayanımı) karbürleşmiş ve nitrürlenmiş metallere göre daha düşüktür.
- Borlama işlemi sonucunda bor tabakasında hacim genişlemesi olduğu için parça ölçülerinde değişimler olur (Sinha 1991).
- Yüksek hız çeliklerinin sertleştirme sıcaklıkları genellikle 1150 °C'den yüksek olduğu için borlamaya uygun değildirler (WEB\_2).

Borlama işlemi ile metallerin yüzeyinde tek fazlı veya çift fazlı intermetalik borür tabakaları oluşmaktadır. Bizmut, altın, bakır, kurşun, tellür, antimon ve kadmiyum dışındaki tüm metallerin borür yapıları oluşmaktadır (Kartal 2004).

#### **4.4.1 Metal borürler**

Borürler, karbürler ve nitrürler yüksek sıcaklık seramikleri olarak bilinmektedir. Bu refrakter bileşiklere yönelik uygulama alanları her geçen gün artmaktadır. Metal borürler yüksek sertlikleri, yüksek elektrik iletkenlikleri, yüksek ergime sıcaklıkları ve kimyasal dayanıklılıkları gibi üstün özelliklerinden dolayı endüstride kullanım alanı bulmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki termal ve kimyasal kararlılık, korozyon ve oksidasyon dayanımı, yüksek mukavemet, yüksek sertlik ve

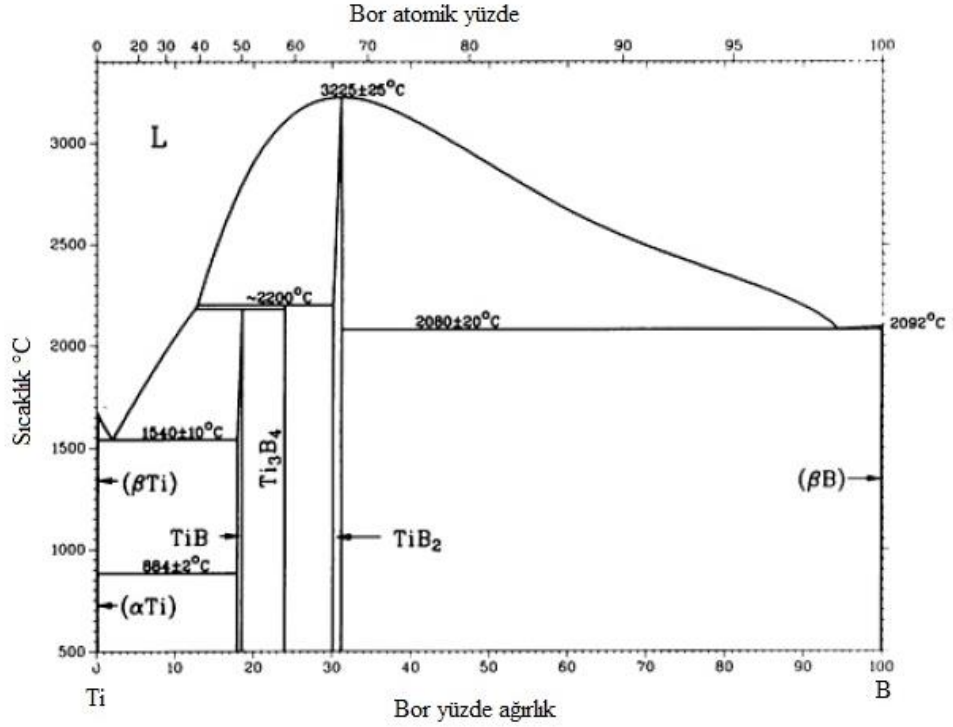
yüksek ergime sıcaklığı gibi özelliklere sahip olmasının sebebi kuvvetli kovalent bağ yapısıdır. Bununla birlikte bor bağlarının elektronik yapıda olması yüksek termal ve elektrik iletkenlik özelliklerini geliştirmektedir (Aypar 2010; Koyuncu 2009).

Borürlerin fiziksel özellikleri bor da olduğu gibi saflığına çok bağlıdır. Metalce zengin borürlerin erime noktaları genellikle bileşimindeki metalinkine benzemektedir. Borca zengin borürlerde ise erime noktası metalin etkisinin olmasına rağmen bor yapısına bağlıdır (Koyuncu 2009).

#### **4.4.2 Titanyum borür**

Geçiş metal borürü olan titanyum diborür ( $TiB_2$ ) 3225 °C ergime noktasına, 4,52 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa ve yaklaşık 3000 HV sertlik değerine sahiptir ve bu üstün özellikler aşınma ve yüksek sıcaklık içeren uygulamalarda titanyum diborürün tercih edilmesini sağlamaktadır. Titanyum diborürler türbin kanatları, yanma hücresi kaplaması, roket memeleri, ablatif kalkanlar, magneto hidrodinamik güç üretimindeki bazı parçalarda, yüksek sıcaklık reaktörleri, pompa pervaneleri, termokulp kılıfları, kesici takımlarda, aşınma direnci ekipmanlarında, zırh yapımında ve elektrolitik alüminyum üretiminde katot malzemesi olarak kullanılabilir. Nötron absorblama özelliği bulunduğundan, yüksek sıcaklık nükleer reaktörlerde kontrol çubuk malzemesi olarak da kullanılmaktadır (Mark ve Otmer 1970; Yalaz ve diğ. 1987; Koyuncu 2009). Titanyum bor faz diyagramı Şekil 4.9'da (Murray 1987) verilmiştir.

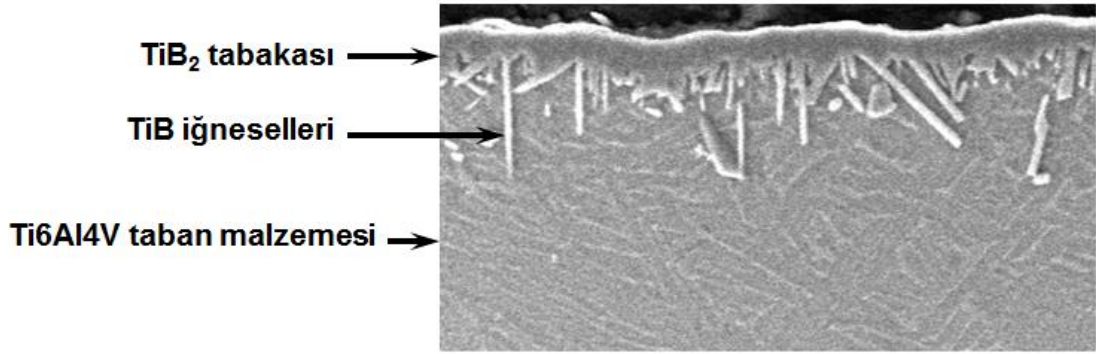




Şekil 4.9: Ti-B faz diyagramı.

Şekil 4.9 TiB,  $Ti_3B_4$  ve  $TiB_2$  borürlerinin B ağırlıklarını göstermektedir. Bor oranlarının  $TiB$ 'de %18-18,5  $Ti_3B_4$ 'de %22,4,  $TiB_2$ 'de ise %30,1-31,1 olduğu Ti-B faz diyagramında görülmektedir. Borun doyumluğa ulaşımı  $TiB$ ,  $Ti_3B_4$ ,  $TiB_2$  sırasını takip ederek artış göstermektedir. Bununla birlikte  $Ti_3B_4$  bileşiğinin oluşumuyla ilgili ihtilaflar vardır. Teorik olarak  $Ti_3B_4$  fazı oluşturulabilmesine rağmen uygulamalarda bu faza rastlanmamaktadır. Borca zengin kısımda bor ve titanyumun reaksiyonu sonucu ilk olarak  $TiB_2$  oluşmakta fakat reaksiyon bölgesindeki bor konsantrasyonu %18-18,5 değerlerinin altına düşmesiyle  $TiB$  fazına dönüşmektedir (Tikekar 2007; Aich ve Ravi 2002).

Şekil 4.10'da borlanmış  $Ti6Al4V$  malzemenin mikroyapı görüntüsü verilmiştir (Tikekar 2007). Şekilden de görüldüğü üzere en üstte borca zengin  $TiB_2$  tabakası ve hemen altında iğnel yapıda  $TiB$  fazları titanyum malzeme üzerinde oluşmaktadır.



Şekil 4.10: Borlanmış Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde oluşan çift katmanlı tabakanın görüntüsü.

Borlama işlemi genellikle termokimyasal yöntemlerle yapılan bir yüzey sertleştirme işlemidir. Borlama yöntemleri olarak katı, sıvı, gaz, pasta ve plazma borlama işlemleri sayılabilir. Bu tekniklerin dışında çok bileşenli borlama, süperplastik borlama, ötektik borlama, plazma sinterleme gibi değişik yöntemler de geliştirilmiştir.

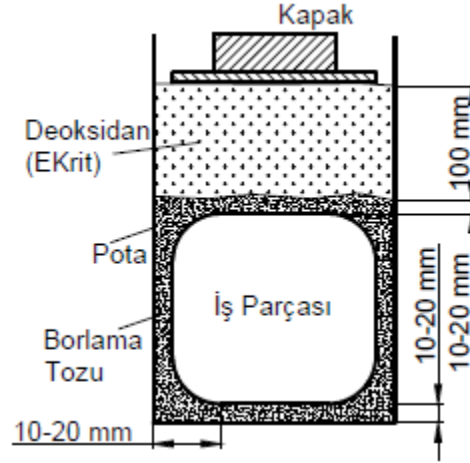
#### 4.4.3 Borlama yöntemleri

##### 4.4.3.1 Kutu borlama

Çok fazla donanım gerektirmemesi, kolay uygulanabilirliği, ekonomik, güvenli ve borlama karışımının içeriğinde değişiklik yapılabilmesi gibi avantajlarından dolayı en yaygın kullanılan borlama yöntemlerinden biridir. Katı borlama olarak da bilinen kutu borlama, borlanacak parçanın bor verici toz karışım içerisinde belirli sıcaklık ve sürelerde bekletilmesiyle gerçekleştirilir (Uluköy 2005). Kutu borlamanın şematik gösterimi Şekil 4.11’de verilmiştir.

Kutu borlama işleminde, borlama karışımı borlanacak malzemenin etrafını en az 10 ile 20 mm arasında kaplayacak biçimde konumlandırılır. Borlama karışımının üzerine bir dolgu malzemesi doldurulur ve üst kısma hava girişini engelleyecek biçimde kapak kapatılır. Pota hacmi, potada meydana gelebilecek iç gerilmeler, çatlaklar, kutu yüzeyindeki malzeme dökülmelerini önlemek ve borlama sırasında toz ilavesi gerektiği durumlarda borlama işlemine devam edebilmek için fırın hacminin %60’ını geçmemelidir. Borlama karışımı bor verici bir madde, bir dolgu

malzemesi ve aktivatörden oluşur. En çok tercih edilen bor verici bileşikler bor karbür ( $B_4C$ ), ferrobör ve amorf bördür. Ferrobör ve amorf bor çok iyi bor verici bileşiklerdir ve kalın borür tabakası oluştururlar. Silisyum karbür ( $SiC$ ) ve alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) çözünmeye yardımcı olur. Aktivatör olarak da sodyum tetraflorborat ( $NaBF_4$ ), Potasyum tetraflorborat ( $KBF_4$ ),  $(NH_4)_3BF_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $BaF_2$  ve  $Na_2B_4O_7$  kullanılır (Sinha 1991).



Şekil 4.11: Kutu borlamanın şematik gösterimi.

Pota olarak alaşımsız çelik, paslanmaz çelik veya alümina kutular kullanılabilir. Borlama kaynağı olarak literatürde verilen toz karışımları şöyledir (Sinha 1991; Özbek 2000);

- %5  $B_4C$ , %90  $SiC$ , %5  $KBF_4$
- %50  $B_4C$ , %45  $SiC$ , %5  $KBF_4$
- %85  $B_4C$ , %15  $Na_2CO_3$
- %95  $B_4C$ , %5  $Na_2B_4O_7$
- %84  $B_4C$ , %16  $Na_2B_4O_7$
- Amorf bor (%95–97), %(3-5)  $KBF_4$
- %(40–80)  $B_4C$ , %(20–60)  $Fe_2O_3$
- %60  $B_4C$ , %5  $B_2O_3$ , %5  $NaF$ , %30 demir oksit
- %50 Amorf bor, %1  $NH_4F.HF$ , %49  $Al_2O_3$
- %100  $B_4C$
- %20  $B_4C$ , %5  $KBF_4$ , %75 Grafit
- %95 Amorf bor, %5  $KBF_4$

#### 4.4.3.2 Sıvı borlama

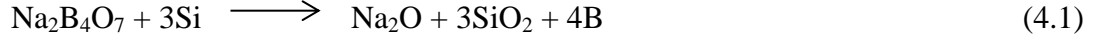
Sıvı borlama malzemenin, aktivatör ve redükleyici maddelerden oluşan ergimiş tuz banyosuna daldırılmasıyla gerçekleşir. Bor verici olarak bor karbür ( $B_4C$ ), susuz boraks ( $Na_2B_4O_7$ ), metaborik asit ( $HBO_2$ ), borik asit ( $B_2O_3$ ) gibi bor bileşikleri kullanılmaktadır. Borlama işlemi  $900-1100\text{ }^\circ C$ 'de 2-9 saat süre ile yapılmaktadır. Borlama banyosunun sıcaklığı  $850\text{ }^\circ C$ 'nin altına düştüğünde banyonun akışkanlığı azaldığı için borlama işlemi neredeyse imkânsız hale gelmektedir. Bundan dolayı sıcaklık sıvı borlama işleminin dezavantajıdır (Bayça ve Şahin 2004). Borlama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesi için borlama ortamının vizkozitesi artmamalıdır. Bundan dolayı borlama banyosuna tuz (bor verici karışım) ilavesi yapılmalıdır. Borlama işlemi sonrası malzeme yüzeyine tuz kalıntıları yapışabilmektedir ve bunların temizlenmesi zaman ve para kaybına yol açar. Ayrıca korozif ortamlara dayanıklı fırınlara ihtiyaç vardır. (Sinha 1991).

Elektrolitik sıvı borlama işlemi demir esaslı malzemeler için  $900-950\text{ }^\circ C$  sıcaklık aralığında 4-6 saat süreyle  $0,15-0,20\text{ A/cm}^2$  akım altında gerçekleştirilmektedir. Borlama banyosunda borlanacak parça katot, grafit anot olarak, boraks ise elektrolit olarak görev yapmaktadır. Homojen bir bor tabakası elde edebilmek için elektroliz sırasında parça döndürülmektedir. Düşük alaşımlı çeliklerde yüksek akım yoğunluğu kullanılarak çok kısa sürelerde bor tabakası elde edilmektedir. Alaşımlı çeliklerde ise kalın bor tabakalarının elde edilmesi için düşük akım yoğunluğu ve uzun sürelerde borlama yapılması gerekmektedir (Matuschka 1980; Sinha 1991; Özbek 2000). Tablo 4.15'de literatürde verilen bazı tuz banyosu içerikleri verilmiştir.

Tablo 4.15: Literatürde borlama için verilen bazı tuz banyosu içerikleri.

Banyo içeriği (% ağırlık)								Araştırmacılar
Sıra	$Na_2B_4O_7$	$B_4C$	$KBF_4$	$B_2O_3$	SiC	Ferro-Si	Al	
1	66			14		20		(Bindal 1991)
2	65			15		20		(Şen 1998)
3	70				30			(Yüksel ve diğ. 1995)
4	70			10	20			
5	60	40						
6	0	2,5	10		87,5			

Boraks ve SiC kullanılarak yapılan çelik borlama işleminde gerçekleşen reaksiyonlar (4.1 - 4.3)'de (Şen 2005) titanyum borlama işleminde gerçekleşen reaksiyonlar (4.4 ve 4.5)'de verilmiştir.



#### 4.4.3.3 Pasta borlama

Kutu borlama işleminin zor ve yüksek maliyetli olduğu veya zaman kaybının yaşanacağı durumlarda tercih edilen bir tekniktir. Karmaşık şekilli parçaların tamamen veya kısmen hızlı bir şekilde borlanması için pasta borlama kullanılabilir. Bu işlemde borlama pastasını hazırlamak için %45 bor karbür ( $\text{B}_4\text{C}$ ) ve %55 kriyolit ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) veya metil selülozun sulu çözeltisi gibi iyi bir bağlayıcıyla geleneksel borlama toz karışımı olan bor karbür ( $\text{B}_4\text{C}$ ) + silisyum karbür ( $\text{SiC}$ ) + potasyum tetrafloroborat ( $\text{KBF}_4$ ) kullanılabilir. Hazırlanan borlama pastası parçanın üzerine 1-2 mm kalınlığında tabaka oluşturacak şekilde sürülerek kurutulmaktadır. Pasta borlama demir esaslı malzemelere geleneksel fırınlarda 800-1000 °C arasında 5 saat süreyle uygulanmaktadır. Pasta borlamada koruyucu atmosfer olarak argon (Ar), amonyak ( $\text{NH}_3$ ) veya azot ( $\text{N}_2$ ) kullanılmaktadır. 1000 °C'de 20 saat pasta borlanan malzeme yüzeyinde 50 µm tabaka kalınlığı elde edilebilmektedir. Büyük parçaların veya belirli alanların borlanması için oldukça kullanışlı bir yöntemdir (Sinha 1991; Özbek 2000).

#### 4.4.3.4 Gaz borlama

Gaz borlama işlemi kendi içinde oldukça basit olmasına rağmen karmaşık donanımlar gerektirmektedir. Gaz borlama işleminde kullanılan gazlar bortriflorid

(BF<sub>3</sub>), bortriklorid (BCl<sub>3</sub>), bortribromid (BBr<sub>3</sub>), diboran (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), trimetilborür (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B ve trietilborür (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B olarak sıralanabilir. En çok tercih edilen gazlar ise şunlardır (Matuschka 1980), (Sinha 1991);

- Diboran (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) - H<sub>2</sub> karışımı,
- Borhalid (iyonize bor )-H<sub>2</sub>/veya (75/25 N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) gaz karışımı,
- (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B ve (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B gibi organik bor bileşikleri.

Diboran (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) - H<sub>2</sub> gaz karışımı oldukça zehirli ve patlayıcı olmasından dolayı ticari olarak tercih edilmemektedir. Siyanürle kıyaslandığında siyanürün zehirlilik sınırı 10 ppm iken diboranın zehirlilik sınırı 0,1 ppm'den düşüktür. Hidrojen ile seyreltilse bile diboranın maliyeti oldukça yüksektir. Organik gazlar kullanıldığında ise (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B ve ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B borür ve karbür bileşikleri birlikte oluşmaktadır. Bor triboromi'de (BBr<sub>3</sub>) yüksek maliyetli bir gazdır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta kararlılığının sağlanması için bor triflorit'e (BF<sub>3</sub>) ihtiyaç duyulması ve suyla reaksiyona girmesi gibi sebepler ile kullanım açısından tercih edilmemektedir. Gaz borlamada en fazla kullanılan gaz bor triklorür (BCl<sub>3</sub>)'dür. Gaz borlama işlemi 1/15 BCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> gaz karışımında 700-950 °C sıcaklık aralığında ve 67 kPa basınç altında (0,67 bar) gerçekleştirilmektedir (Matuschka 1980; Sinha 1991; Özbek 2000).

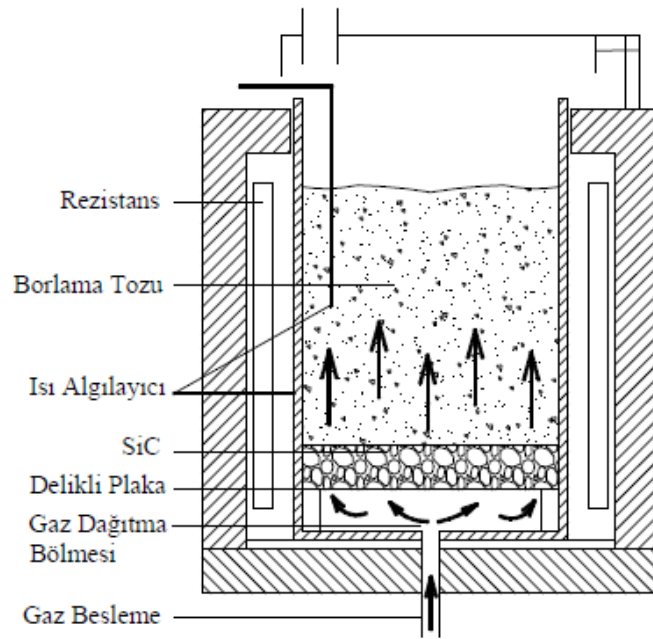
Bor klorür ve hidrojen gazı kullanılarak yapılan borlama işleminde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Hunger 1997);



#### 4.4.3.5 Akışkan yataklı fırınlarda borlama

Akışkan yataklı fırınlarda borlama yöntemi katı ortamda borlamanın farklı bir biçimidir. Oksijensiz gaz (azot veya hidrojen gibi) ile akıcı hale gelen borlama tozu için EKabor kullanılabilir. Borlama tozu ile oksijensiz gaz akışkan ortamı oluşturmaktadır. Şekil 4.12’de akışkan yataklı fırınlarda borlama işleminin şematik gösterimi verilmiştir. Bu işlemin sahip olduğu bazı avantajlar şunlardır:

- Borlama sıcaklığına hızlı bir şekilde ısıtılabilir ve daha kısa süre borlanacak parçaları fırın dışına çıkarabilmek mümkündür.
- Borlanan malzeme ve hareketli parçacıklar arasındaki ısı transfer hızının yüksek olması sebebi ile mükemmel termal kararlılık sağlar.
- Seri çalışma imkânı vardır. Borlanacak malzemeler aralıklarla şarj edilebilir ve fırının dışına alınabilir.
- Akışkan yataklı fırında borlama ve su verme işlemleri tek seferde yapılabilir. Yani borlama işlemi sonrası malzemeye doğrudan su verilebilir (Sinha 1991; Özbek 2000).
- Geleneksel borlama işlemiyle 2-6 saat borlama sonucu elde edilebilecek 120-200 µm tabaka kalınlığına akışkan yatakta 30-60 dakika borlama ile ulaşılabilmektedir (Balandin 2004).



Şekil 4.12: Akışkan yataklı fırında borlama işleminin şematik gösterimi.

#### 4.4.3.6 Plazma borlama

Plazma borlama, güvenilirlik, ekonomiklik, çevre dostu olması, borlama süresinin kısa olması, çok iyi aşınma direnci, minimum çarpılma ve mikroyapının kontrol edilebilirliği gibi geleneksel kabuk sertleştirme yöntemlerinde olmayan birçok avantaja sahiptir (Çelik ve diğ. 2002).

Plazma içerisinde iyon, elektron, uyarılmış atom, foton ve nötr atom veya molekülden oluşan bir karışımdır. Plazma pratikte ısı enerjisi verilerek, ışınla veya en yaygın olarak kullanılan elektriksel boşalmayla elde edilir. Gaz içerisinde bulunan iletken iki plaka arasına elektrik gerilim kaynağı bağlandığında ve gerilim plakalar arasındaki gazın delinme geriliminin üzerine çıktığında iki iletken plaka arasında elektrik boşalması olur ve plakalar arasında bir elektrik akımı akışı meydana gelir (Çelik ve diğ. 2002).

Plazma borlama argon ve hidrojen gazları ile bor verici olarak  $BCl_3$ ,  $B_2H_6$ ,  $BF_3$  veya  $B(OCH_3)_3$  (trimetilborat) kullanarak 800-1000 °C sıcaklıkta yaklaşık  $10^{-2}$  Pa gibi düşük bir basınçta oluşan plazma içerisinde yapılan işlemdir. İşlem sıcaklığı, gaz karışım oranları, malzeme kompozisyonları, işlem basınç değişim oranları ve uygulanan akım yoğunluğu gibi değişkenlerle mikroyapı ve bor tabakasının büyümesi kontrol edilebilmektedir (Çelik ve diğ. 2002).

#### 4.4.3.7 Plazma pasta borlama

Tuz banyosu ve gaz ortamda borlamanın neden olduğu çevre kirliliği, zehirli ve patlayıcı olma gibi dezavantajlarından dolayı yeni borlama yöntemleri geliştirilmektedir. Plazma pasta borlama da bu yöntemlerden biridir.

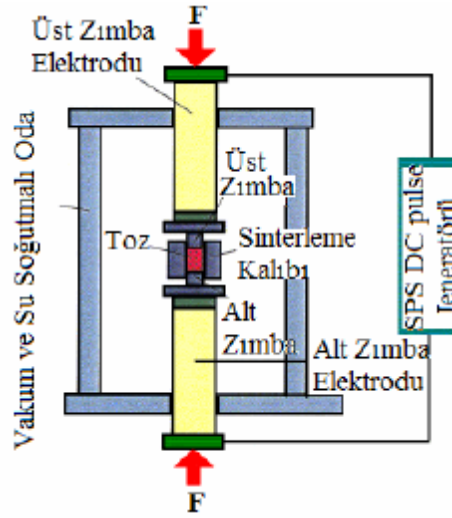
Yüksek enerji verimliliği, düşük işlem sıcaklığından dolayı parçadaki çarpılmaların minimum olması, yüksek sıcaklık fırınları ve donanımlarını gerektirmemesi, bor tabakasının kalınlığı ve kimyasal kompozisyonunun kontrol edilebilirliği gibi geleneksel borlama tekniklerinde olmayan biri çok avantajı vardır. Plazma pasta borlamada bor kaynağı olarak kullanılan  $B_2H_6$  ve  $BCl_3$  gazlarının son derece zehirli, maliyetinin yüksek ve patlayıcı olması bu yöntemin dezavantajıdır.



Bir diğerk problemde  $BCl_3$ 'ün vakum odasını korozyona uğratmasıdır. Bu dezavantajların üstesinden gelebilmek için plazma pasta borlama işlemi de geliştirilmektedir (Sinha 1991), (Yoon ve diğ. 1999).

#### 4.4.3.8 Plazma sinter borlama

Düşük sıcaklıkta, yüksek yoğunluklu kaplama elde edilebilen plazma sinter borlama metal ve seramik tozlarına kolayca uygulanabilen yeni bir sinterleme yöntemidir (Yu ve diğ. 2002). Geleneksel sıcak presleme işlemine benzeyen bu teknikde elektrik iletkenliği iyi olan ve genellikle grafitten yapılan bir kalıp içerisindeki parçanın etrafına kaplanan tozlara sinterleme süresince, tek eksenli yük uygulanır. Harici bir ısı kaynağı yerine, basınç kalıbına doğru darbeli DC akım uygulanır. Elektrik iletkeni olan kalıptan parçaya geçen akım sayesinde, parçanın hem içi hem de dışı ısıtılmış olur. (Shen ve Nygren 2001; Yu ve diğ. 2002). Plazma sinter borlama yönteminin şematik resmi Şekil 4.13'de verilmiştir.

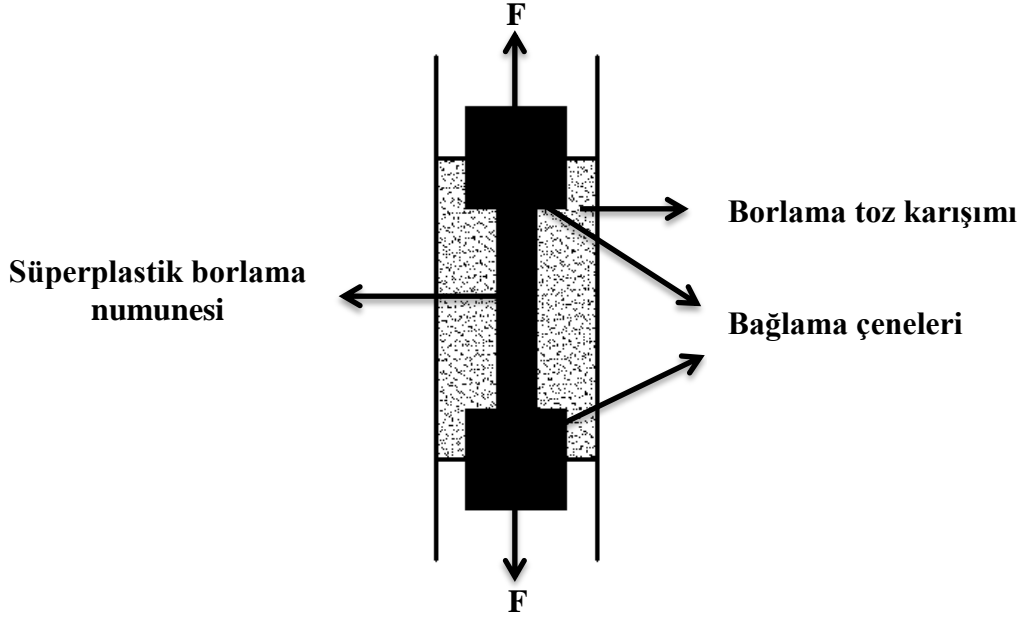


Şekil 4.13: Plazma sinter borlamanın şematik gösterimi.

Yüksek yoğunluklu elektrik boşalması (2000 A'den 20000 A'e kadar) ile işlem çok kısa sürelerde gerçekleşmekte (600 °C/min kadar) ve parçanın %100 kaplanmasının yanı sıra yoğunluğu yüksek kaplamalar elde edilmesi sağlanmaktadır (Shen ve Nygren 2001).

#### 4.4.3.9 Süperplastik borlama

Süperplastik borlama, borlama ile birlikte plastik deformasyon uygulama işlemidir. Bu teknikte bir kalıp hazırlanır ve kalıp içerisine konan borlanacak parçanın etrafı borlama toz karışımı ile kaplanır. Kalıp ısıtılır ve kalıbın bağlı olduğu pres ile parçaya çeki kuvveti uygulanır. Hem borlama hem de plastik deformasyon uygulanan parçanın özellikle mekanik özellikleri, diğer borlama yöntemlerine göre daha iyidir (Xu ve diğ. 1997). Süper plastik borlamanın şematik gösterimi Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14: Süperplastik borlama işleminin şematik gösterilmesi.

#### 4.4.3.10 Çok bileşenli borlama

Çok bileşenli borlama, bor elementiyle birlikte alüminyum, krom, silisyum, vanadyum ve titanyum gibi metalik elementlerden bir veya birkaçının metal yüzeyine aynı anda veya ardarda difüzyonu esasına dayanan termokimyasal bir borlama işlemidir. İşlem katı ortamda yapılabildiği gibi sıvı ortamda da yapılabilmektedir. Çok bileşenli borlama genellikle iki kademeli bir işlemdir ve 850-1050 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. Çok bileşenli borlamada ilk aşama borlama işlemidir. Borlama işlemi geleneksel borlama yöntemlerinden biriyle 30 µm tabaka kalınlığı oluşturacak şekilde yapılmalıdır. İkinci aşamada alüminyum, krom, silisyum, vanadyum ve titanyum gibi metalik elementlerin tabakaya difüzyonu

gerçekleştirilmektedir. Çok bileşenli borlama; bor-alüminyumlama, bor-silisyumlama, bor-kromlama, bor-krom-titanyumlama, bor-krom-vanadyumlama ve bor vanadyumlama şeklinde altı gruba ayrılmaktadır (Sinha 1991).

Yorulmalı korozyon dayanımını arttırmak için bor-silisyumlama, nemli ortamlarda daha iyi korozyon ve aşınma dayanımı için bor-alüminyumlama işlemleri tercih edilmektedir. Bor-kromlama işlemi ile bor-alüminyumlama işlemindekenden daha yüksek oksidasyon direncine ve geleneksel borlamadan daha iyi korozyon ve yorulmalı korozyon direncine ulaşılmaktadır. Bu sebepten dolayı bor-kromlanmış parçaların ısıtma işlemleri kontrollü atmosfer gerektirmeksizin yapılabilmektedir. Bor-krom-titanyumlama işlemiyle parça yüzeyinde 5000 HV sertlikte titanyum borür tabakası oluşmaktadır. Bu borür tabakası çok yüksek aşınma ve korozyon dayanımı sağlamaktadır. Bor-vanadyumlama ve bor-krom-vanadyumlama işlemlerinde de malzemenin yüzey sertliği 3000 HV değerlerine ulaşmaktadır. İşlem sonrası yüzeyde sünek tabakalar elde edildiğinden bu işlem darbeli yüklemelere maruz kalacak olan parçalara uygulanabilmektedir (Sinha 1991; Özbek 2000).

Yukarıda sayılan çok bileşenli borlama tekniklerine, bor-karbürleme (borocarburing) bor-karbür-nitrürleme (borokarbonitriding) (Pertek ve Kulka 2003<sup>a,b</sup>), bor-karbür-silisyumlama (carburosiliconizing) (Aves 1985<sup>a,b</sup>) ve bor-nitrürleme (boronitriding) (Balandin 2004; Maragoudakis ve diğ. 2002) yöntemleri de ilave edilebilir. Bu yöntemlerde borlama ikinci işlem olarak uygulanmaktadır. Elde edilen tabaka kalınlıkları ve geçiş bölgesinin sertliği daha yüksek olmakta, matris yapı ile bor tabakasının sertliği arasındaki fark daha yumuşak bir geçiş ile sağlanmaktadır (Uluköy 2005).

## 5. MALZEME VE YÖNTEM

### 5.1 Deney malzemesi seçimi

Deneysel çalışmalar için imalat ve biyomedikal sektöründe en çok kullanılan titanyum alaşımlarından biri olan Ti6Al4V alaşımı seçilmiştir. Ti6Al4V alaşımının kimyasal içeriği Tablo 5.16'da verilmiştir.

Tablo 5.16: Ti6Al4V alaşımının kimyasal içeriği (% ağırlık).

Al	C	H	Fe	O	N	V	Ti
5,5-6,5	<0,08	<0,015	<0,3	<0,2	<0,05	3,5-4,5	Kalan

### 5.2 Kutu borlama deneyleri

Borlama deneylerinde ilk olarak endüstride en çok kullanılan yöntemlerden biri olan kutu borlama yöntemi kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda literatürde verilen borlama içerikleri incelenmiş ve bu içeriklerle borlama yapılmıştır. Araştırmalar Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Isıl İşlem Laboratuvarlarında Ø10x25 mm ölçülerinde Ti6Al4V alaşımı silindirik numuneler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Titanyum ve alaşımlarının oksijene afinitesi oldukça yüksektir. Özellikle 500 °C'yi geçen sıcaklıklarda titanyumun oksidasyon dayanımı hızlı bir şekilde düşmektedir. Titanyum içerisinde çözülen oksijen, azot ve hidrojen gibi elementler tarafından gevrekleştirilerek çatlaklar oluşmaya başlamaktadır (Donachie 2000). Bu sebepten dolayı titanyum borlama işlemleri oksijen ve diğer atmosferik gazların zararlı etkilerinden korunmak için ya koruyucu gaz ortamlarında ya da vakum ortamlarında yapılmaktadır. Deneysel çalışmalarda koruyucu gaz veya vakum ortamı kullanmadan titanyumun atmosferik şartlar altında katı ortamda borlanabilmesi için yeni bir borlama karışımı hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan borlama içerikleri Tablo 5.17'de verilmiştir.

Tablo 5.17: Kutu borlama deneylerinde kullanılan borlama içerikleri ve borlama parametreleri.

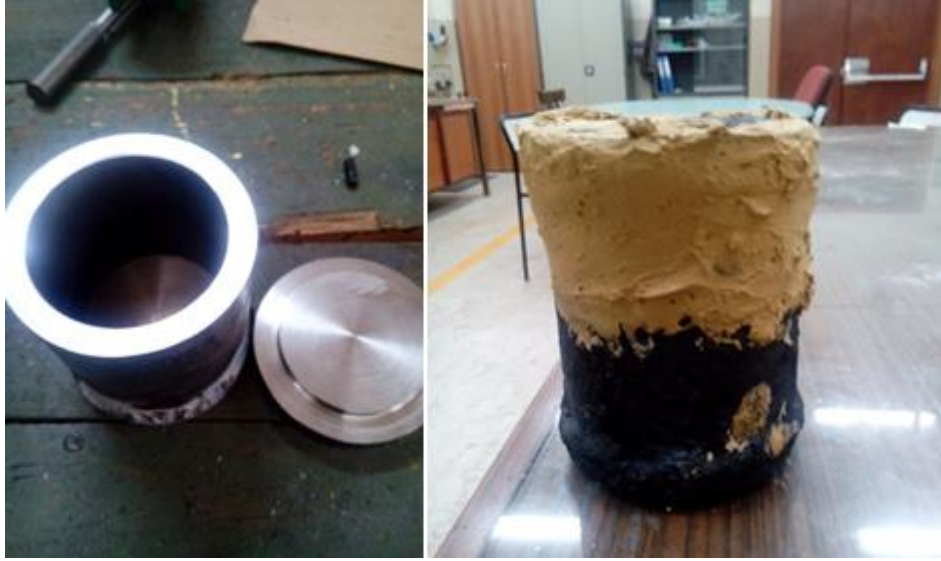
Borlama ortam içeriği	Borlama Süresi (saat)	Borlama Sıcaklığı (°C)	Referans Çalışmalar
%50 B <sub>4</sub> C + %45 SiC + %5 KBF <sub>4</sub>	12	1100	(Sinha ve Divison 1991), (Petrova ve diğ. 2008)
	20	1100	
%20 B <sub>4</sub> C + %75 Grafit + %5 KBF <sub>4</sub>	20	1100	(Özbek 2000), (John ve Sammells 1981)
Ekabor-2	20	1100	(Atar ve diğ. 2008)
	12	1000	
%93 B <sub>4</sub> C + %2 KBF <sub>4</sub> + %5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	1100	(Jelis ve diğ. 2005)
	20	1100	
%75 B <sub>4</sub> C + %2 KBF <sub>4</sub> + %23 Al	12	1100	Yeni karışım
	20	1100	

Borlama için kullanılan Ekabor-2 tozu ticari bir borlama ürünü (bileşeni) olup Almanya BorTec firması tarafından üretilmektedir. Ürünün içeriği firma tarafından saklı tutulmaktadır. Ekabor tozları kutu borlama için en çok kullanılan borlama ürünlerinden biridir. Ekabor-2 ürünü Manisa/Salihli Vezneli A.Ş.'den temin edilmiştir. Kutu borlama için firmanın tavsiye ettiği biçimde kutu Şekil 5.15'deki gibi hazırlanmıştır. Kutunun kapağı kapatıldıktan sonra oksidasyonu engellemek için yine ticari bir ürün olan Ekrit kullanılmıştır. Borlama işleminden sonra numuneler fırından çıkarılıp oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 5.15: Ekabor-2 ile borlama işlemi için hazırlanan kutu.

Diğer borlama ortamları için Şekil 5.16'daki kutu hazırlanmış ve borlama karışımları koyulduktan sonra kapağı kapatılıp oksidasyonu engellemek için yüksek sıcaklığa ve termal şoklara dayanıklı bir harç olan şamot harcıyla sıvanarak borlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Genellikle borlama işlemlerinde paslanmaz çelik kalıp ve potalar tercih edilmesine rağmen, bu çalışmada maliyet açısından çok daha ucuz olduğu için S235 çeliğinden üretilmiş tek kullanımlık kalıp ve potalar tercih edilmiştir.



Şekil 5.16: Oksidasyonu engellemek için hazırlanan ve şamot harcıyla sıvanan pota.

### 5.3 Sıvı borlama deneyleri

Sıvı borlama deneyleri ilk olarak önceki araştırmalarda tecrübe edilen %70  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (susuz boraks) ve %30 SiC karışımından oluşan banyoda yapılmıştır. Titanyum ve alaşımlarının borlama işlemi koruyucu gaz atmosferinde veya vakum ortamında yapılması gerektiğinden ve deneysel çalışmalarımızda koruyucu gaz veya vakum ortamı bulunmadığından dolayı titanyumun atmosferik şartlar altında sıvı ortamda borlanabilmesi için yeni bir borlama karışımı hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan borlama parametreleri ve içerikleri Tablo 5.18'de verilmiştir. Literatür incelendiğinde titanyum ve alaşımlarının termokimyasal borlama yöntemlerinde 900 °C sıcaklığın ve 12 saat borlama süresinin altında titanyum yüzeyinde tabaka oluşumu gözlemlenmediği için deney süreleri Tablo 5.18'de verilen değerler seçilmiştir.

Tablo 5.18: Sıvı borlama deneylerinde kullanılan borlama içerikleri ve borlama parametreleri.

Borlama ortam içeriği	Borlama süresi (Saat)	Borlama Sıcaklığı (°C)
%70 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + %30 SiC	20	1100
%65 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + %15 SiC + %20 Al	12	1100
	16	
	20	
	12	1000
	16	
	20	
	12	900
	16	
	20	

Sıvı borlama deneyleri Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Isıl İşlem Laboratuvarlarında Ø10x25 mm ölçülerinde Ti6Al4V alaşımı silindirik numuneler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Borlama işleminin açık ortamda yapılması gerektiği ve ısı kaybını en aza indirmek için ayrıca bir aparat hazırlanmış ve cam yünü ile fırının üzeri kapatılmıştır. Her deneye yeni borlama karışımıyla başlanmıştır. Şekil 5.17'de fırın ve kullanılan aparat görülmektedir.



Şekil 5.17: Sıvı borlama deneylerinde kullanılan fırın, aparat ve pota.

#### 5.4 Mikroyapı analizi

Mikroyapı analizi için, numune yüzeyleri 200, 400, 600, 800, 1000 ve 1200'lük zımparalarla zımparalanmış ve 3 µm ve 6 µm'luk elmas solüsyonlarla parlatılmıştır. Zımparalama ve parlatma işlemi sonunda numuneler %85 saf su, %10 HF ve %5 HNO<sub>3</sub>'den oluşan Kroll çözeltisiyle dağlanmıştır. Borlama işlemi sonucu oluşan tabakanın kalınlığı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, oluşan tabakanın özellikleri ise enerji dağılım spektrometresi (EDX) ve X-Işını kırınımı difraktometresi (XRD) ile tespit edilmiştir. Mikroyapı analizi için hazırlanan numunenin fotoğrafları Şekil 5.18'de verilmiştir.



Şekil 5.18: Mikroyapı için hazırlanan numune.

#### 5.5 Mikrosertlik ölçümleri

Mikrosertlik ölçümleri, Metkon marka Vickers sertlik ölçüm cihazında 50 g yük altında ve 5 s bekletme süresiyle yapılmıştır. Deneyler Pamukkale Üniversitesi Makine Mühendisliği Tahribatlı Malzeme Muayene Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Her deney için en az 3 ölçüm yapılmış ve ortalama değerleri alınmıştır. Mikrosertlik ölçümünde kullanılan METKON marka mikrosertlik ölçüm cihazı Şekil 5.19'da verilmiştir.





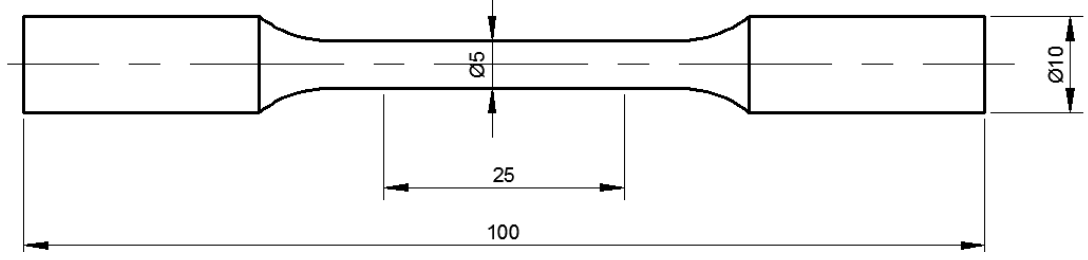
Şekil 5.19: Mikrosertlik ölçüm cihazı.

## 5.6 Çekme DeneYleri

Çekme deneYleri TS EN ISO 6892-1 standartına uygun olarak Pamukkale Üniversitesi Makine Mühendisliği tahribatlı malzeme muayene laboratuvarında bulunan ALŞA marka çekme deney cihazında yapılmıştır. Çekme deney makinesi Şekil 5.20’de ve deneYlerde kullanılan numune boyutları Şekil 5.21’de verilmiştir.



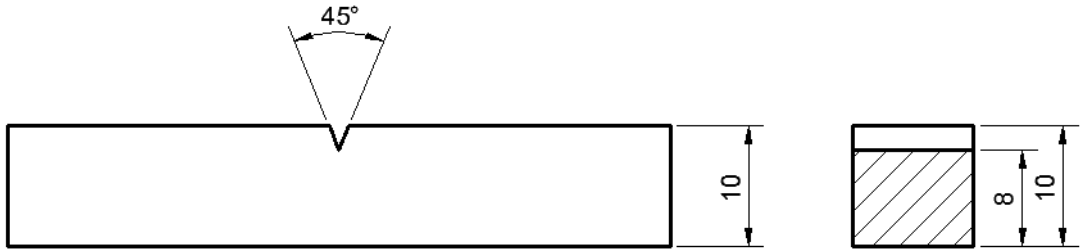
Şekil 5.20: Çekme testlerinde kullanılan çekme deney cihazının görüntüsü.



Şekil 5.21: Çekme deneyi numunesinin gösterimi.

### 5.7 Charpy çentik darbe deneyi

Charpy çentik darbe deneyleri 1100 °C’de 20 saat katı ortamda borlanmış, 1100 °C’de 20, 16 ve 12 saat sıvı ortamda borlanmış ve borlanmamış titanyum numuneler için Pamukkale Üniversitesi Makine Mühendisliği tahribatlı malzeme muayene laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Çentik darbe deneyi için kullanılacak numuneler TS EN ISO 148-1 standartına uygun olarak Şekil 5.22’de gösterildiği gibi hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan çentik darbe deney cihazının fotoğrafı Şekil 5.23’de verilmiştir.



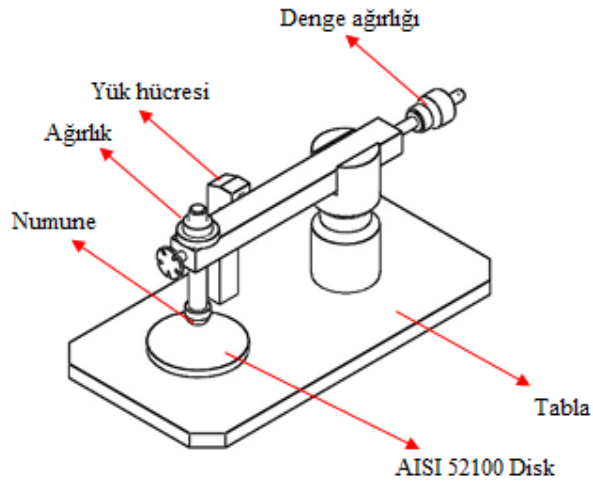
Şekil 5.22: Charpy çentik darbe darbe deney numunesi.



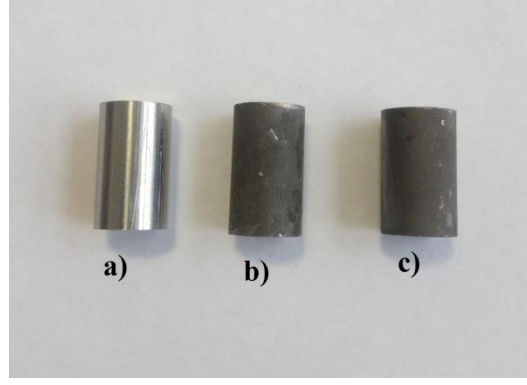
Şekil 5.23: Charpy çentik darbe cihazı.

## 5.8 Aşınma deneyleri

Aşınma deneyleri ASTM G99 standardına uygun olarak pin-on-disk aşınma deney cihazında gerçekleştirilmiştir.  $\text{Ø}10 \times 25$  mm ölçülerindeki borlanmış numuneler pim, AISI 52100 malzeme ise disk olarak kullanılmıştır. Disk malzemesinin sertliği, su verme işlemi sonucu 60 HRC olarak tespit edilmiştir. Deney cihazının şematik gösterimi Şekil 5.24’de, deneylerde kullanılan numunelerin fotoğrafları Şekil 5.25’de verilmiştir.



Şekil 5.24: Pin-on-disk aşınma deney düzeneğinin şematik gösterimi.



Şekil 5.25: Aşınma deneylerinde kullanılan titanyum numuneler a) İşlemsiz b) Katı ortamda borlanmış numune c) Sıvı ortamda borlanmış numune.

Aşınma deneyleri 1100 °C’de 20 saat katı ortamda borlanmış, sıvı ortamda borlanmış ve borlanmamış Ti6Al4V numuneler için 2 m/s kayma hızında 3 farklı yük (10 N, 20 N ve 30 N), 3 farklı kayma mesafesi (600 m, 900 m ve 1200 m) seçilerek kuru sürtünme ve Ringer solüsyonu içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ringer solüsyonunun tercih edilme nedeni aşınma deneylerinde insan vücut ortamını simüle etmektir. Ringer solüsyonu birçok çalışmada yapay vücut sıvısı olarak kullanılmıştır (Alagic ve diğ. 2011; Berradja ve diğ. 2006; Geringer ve diğ. 2006; Niinomi ve diğ. 1999; Sioshansi ve diğ. 1985; Rieu ve diğ. 1991). Ringer solüsyonunun içeriği Tablo 5.19’da verilmiştir.

Tablo 5.19: Ringer solüsyonunun içeriği.

Kimyasal Bileşenler	Miktar (g/100 ml)
Enjeksiyonluk Su	100 ml
NaCl	0,86 g
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,033g
KCl	0,03g

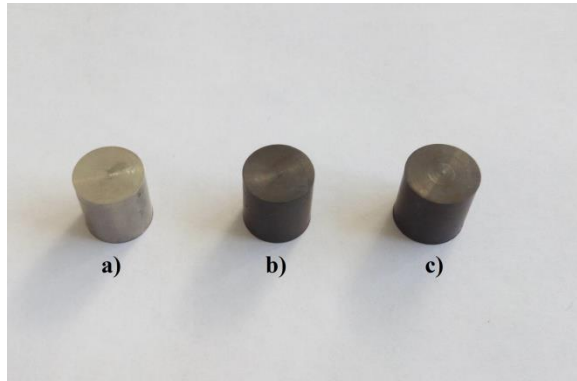
## 5.9 Korozyon deneyleri

Korozyon deneyleri ağırlık kaybının tespiti ve elektrokimyasal impedans ölçümü yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Ağırlık kaybının tespiti 1100 °C’de 20 saat katı ortamda borlanmış, 1100 °C’de 20, 16 ve 12 saat sıvı ortamda borlanmış ve herhangi bir işlem uygulanmayan Ø12x20 mm boyutlarında Ti6Al4V numuneler için gerçekleştirilmiştir. Ağırlık kaybı deneyleri vücut ortamını simüle etmek için 37 °C sıcaklığında ve yapay vücut sıvısı (Ringer Solüsyonu) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaç için, 37 °C sıcaklığında su dolu akvaryuma yapay vücut sıvısı içerisindeki

numuneler ayrı ayrı fanuslarda yerleştirilmiş ve 90 gün süreyle bekletilmiştir. Hazırlanan deney düzeneği Şekil 5.26'da, korozyon deneyi için hazırlanan numunelerin görüntüleri Şekil 5.27'de verilmiştir. Korozyon sonucu oluşabilecek ağırlık kaybının tespiti için numuneler 15 gün aralıkla temizlenip kurutulduktan sonra 0,0001 g hassasiyetindeki terazide tartılmıştır. Yine korozyon sonucu yüzeyde oluşabilecek korozyon ürünlerinin tespiti için yüzey görüntüleri deney başlangıcı ve sonunda optik mikroskopla çekilerek borlanmış Ti6Al4V alaşımının korozyon davranışı tespit edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 5.26: Korozyon sonucu oluşacak ağırlık kaybının tespiti için hazırlanan deney düzeneği.



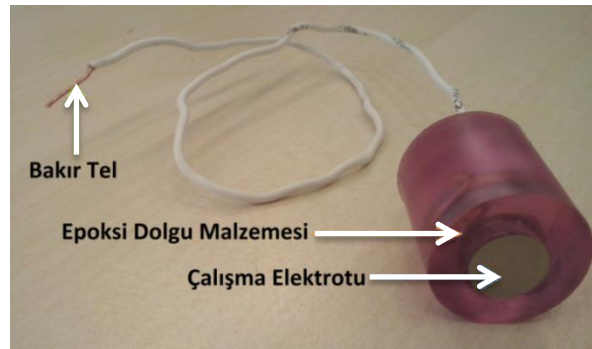
Şekil 5.27: Korozyon deneyleri için hazırlanan titanyum numunelerin borlama işlemi öncesi ve sonrası görüntüleri a) İşlemsiz b) Katı ortamda borlama c) Sıvı ortamda borlama.

Titanyum numuneleri korozyona zorlamak için (numunelerin korozyon direncini tespit edebilmek için) ağırlık kaybı deneylerinin yanında yapay vücut sıvısı içerisinde 37 °C sıcaklıkta elektrokimyasal korozyon deneyleri de yapılmıştır. Elektrokimyasal korozyon deneyleri için kullanılan (Kokubo ve Takadama 2006) yapay vücut sıvısının kimyasal bileşimi Tablo 5.20'de verilmiştir. Korozyon çalışmaları Düzce Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Korozyon

Araştırmaları Laboratuvarında yapılmıştır. Deneyler için hazırlanan elektrotlar (Ti6Al4V numuneler) Şekil 5.28’de gösterildiği gibi taban alanı açıkta kalacak Şekilde etrafı epoksi dolgu malzemesi ile kaplanmıştır. Numunelerin yüzeyi optik mikroskopla deney öncesinde incelenerek polyester kaplama ile metal parça arasındaki olası açılma kontrol edilmiştir. Elektrokimyasal korozyon deneylerini yapmak için Şekil 5.29’da verilen deney düzeneği hazırlanmıştır.

Tablo 5.20: Korozyon deneylerinde kullanılan yapay vücut sıvısının kimyasal bileşimi.

S. No.	Kimyasal Bileşenler	Miktar (g/1000 ml)
1	NaCl	8,035
2	NaHCO <sub>3</sub>	0,355
3	KCl	0,225
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,231
5	MgCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	0,311
6	1 M HCl	40
7	CaCl <sub>2</sub>	0,292
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,072
9	((CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub> )	6,118
10	1 M HCl	pH 7,4 oluncaya kadar uygun madde miktarı ilave edilecektir.



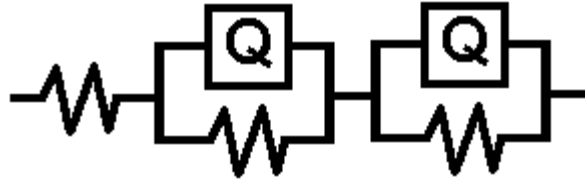
Şekil 5.28: Korozyon deneyi için hazırlanan elektrotlar.



Şekil 5.29: a) Deney düzeneği b) Isıtma sistemi (37 C).

Korozyon deneyleri Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemi ve Potansiyodinamik Polarizasyon (TP) yöntemi kullanılarak yapay vücut sıvısı ortamında gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), otuz yıldan beri korozyon hızı ölçümlerinde başarıyla kullanılan bir yöntemdir. Korozyona uğrayan elektrotların küçük genlikteki çok sayıda değişen frekanstaki alternatif potansiyel sinyallerine verdiği yanıtlar Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ile analiz edilir (Chang ve Park 2010), (Bereket ve Gerengi 2015). Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yönteminde işlemsiz ve borlanmış Ti6Al4V alaşımlarının korozyon potansiyelleri GAMRY PC3/600 potansiyostat/galvanostat/ZRA sisteminde 0,01 Hz-100 kHz ve 0,005 Hz-100 kHz frekans aralıklarında yapılmıştır. Deney sonrasında elde edilen veriler  $R(QR)(QR)$  devresi (Şekil 5.30) yardımıyla ZsimpWin 3.21 yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir.



Şekil 5.30: Analiz için kullanılan  $R(QR)(QR)$  devresi

Potansiyodinamik Polarizasyon (TP) yöntemi kullanılarak yapay vücut sıvısı ortamında işlemsiz ve borlanmış Ti6Al4V alaşımlarının korozyon potansiyeli de GAMRY PC3/600 potansiyostat/galvanostat/ZRA sisteminde  $\pm 300$  mV frekans aralığında 1 mV/s'lik sabit bir tarama hızı ile yapılmıştır. Gamry Echem Analyst 5.60 yazılımı kullanılarak E - Log I grafikleri analiz edilmiştir.

## 5.10 Sitotoksisite deneyi

Sitotoksisite testinde 1100 °C'de 20 saat katı ve sıvı ortamda borlanmış ve herhangi bir işlem uygulanmayan Ti6Al4V titanyum alaşımının sitotoksik etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Deneyler için Ø5x5 mm ölçülerinde 10'ar adet numune hazırlanmıştır. Deney numunelerinin sitotoksik etkileri *in vitro* koşullarda, MTT testi

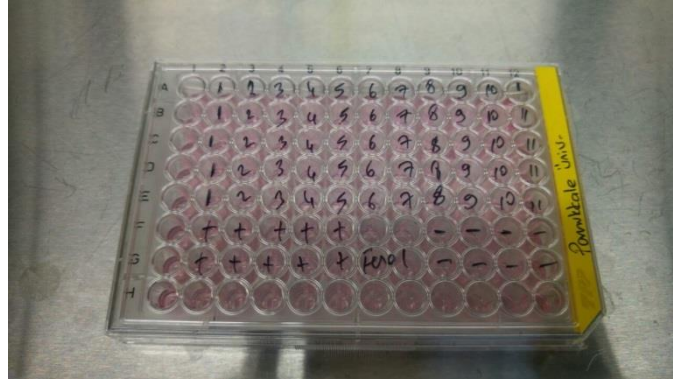


ile değerlendirilmiştir. Sitotoksosite testi ISO-10993-5 standartına göre Marmara Üniversitesi Genetik ve Metabolik Hastalıklar Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (GEMHAM) yapılmıştır. Hücre olarak insan kaynaklı deri fibroblast hücreleri (ATCC® PCS-201-012, Manassas, USA) kullanılmıştır. İlk olarak numuneler 37 °C'de 72 saat boyunca Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM) içerisinde bekletilerek ekstrakte edilmiştir. Sitotoksosite deneyleri için hazırlanan numuneler ve ekstrakte işlemi Şekil 5.31'de verilmiştir.

Testlerde kullanılan hücreler 96 kuyucuklu plakalara Şekil 5.32'de gösterildiği gibi ekilerek 37 °C'de %5 CO<sub>2</sub> ve %95 hava atmosferinde 24 saat inkübe edilmiştir.



Şekil 5.31: Deney numunelerinin ekstrakte işlemi ve hazırlanan numuneler.



Şekil 5.32: 96 kuyucuklu plakaya hücrelerin ekilmesi.

### 5.10.1 Numunelerin sterilizasyonu

Isı uygulaması maddelerin sterilize edilmesi için en basit yöntemdir. Ancak sterilize edilecek maddelerin ısıya dayanıklı olması gerekmektedir. 100 °C'lik bir ısı sporlar dışında bütün bakteri şekillerini 2-3 dakika içinde öldürmektedir. Sporları



öldürebilmek için 121 °C'lik bir ısının 15 dakikalık bir süre uygulanması yeterlidir. Bakteriler nemli ısıda daha kolay öldükleri için ısı ile sterilizasyonda genellikle buhar kullanılır. Buhar, ısının sterilizasyon kabının her yanına eşit olarak dağılması için bir aracı işi görür (Pekşen 2006). Sitotoksisite deneyi için hazırlanan numuneler 121 °C'de 30 dakika boyunca basınçlı buhar uygulanarak (otoklavlama) sterilize edilmiştir.

### 5.11 Cilt içi irritasyon deneyi

Cilt içi irritasyon testi, test ve kontrol malzemelerinin tek uygulamada oluşturduğu lokalize spesifik olmayan inflamatuvar (iltihaplanma) yanıtın incelenmesidir. Cilt içi irritasyon testleri Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmakoloji Anabilim Dalında yapılmıştır. Bu amaçla her bir numune için üç adet tavşan kullanılmıştır. Cilt içi irritasyon deneyi için her biri 1 g gelecek şekilde Ø5x12 mm ölçülerinde işlemsiz, katı ortamda ve sıvı ortamda borlanmış 5'er adet numune hazırlanmıştır. Deneyler için hazırlanan borlanmış numunelerin fotoğrafları Şekil 5.33'de verilmiştir.



Şekil 5.33: Cilt içi irritasyon testi için hazırlanan 1100 °C'de 20 saat borlanmış deney numuneleri.

#### 5.11.1 Test numunesi ekstralarının hazırlanması

Test numunelerinin ekstresi ISO 10993-12: Numune hazırlanması ve referans malzemeler standartı Tablo 1'e göre alınmıştır. Ekstreler polar çözücü serum

fizyolojik (% 0,9 (m/v) NaCl) ve non-polar çözücü susam yağı ile 37 °C'de 72 saatlik sürede elde edilmiştir.

### **5.11.2 Kör numunelerin hazırlanması**

Kör numune, cilt içine enjekte edilecek olan ekstreye vücudun vereceği tepkiye borlanmış Ti6Al4V alaşımının yanında kullanılan çözücülerin de katkısının olup olmadığının tespiti için kullanılmaktadır. Bu amaçla kör numune polar çözücü: Serum fizyolojik (% 0,9 (m/v) NaCl) ve non-polar çözücü: susam yağı kullanılarak hazırlanmıştır.

### **5.11.3 Ciltiçi irritasyon test prosedürü**

Deneylerde üç adet sağlıklı yetişkin albino tavşan kullanılmıştır. Testten bir gün önce, hayvanların sırtındaki tüyler tıraş edilmiştir. Test bölgeleri olarak omurganın her iki yanında, uygulama ve gözlem için yeterli olacak bir alan seçilmiş ve dört bölgeye ayrılmıştır. Alanın sol üst bölgesine polar ekstre; sağ üst bölgesine polar çözücü; sol alt bölgesine non-polar ekstre; sağ alt bölgesine non-polar çözücü beş farklı noktaya her biri 0,2 ml olacak şekilde toplam 1 ml intradermal (Cilt içi) olarak enjekte edilip uygulama bölgelerinin etrafı işaretlenmiştir.

### **5.11.4 Numunelerin sterilizasyonu**

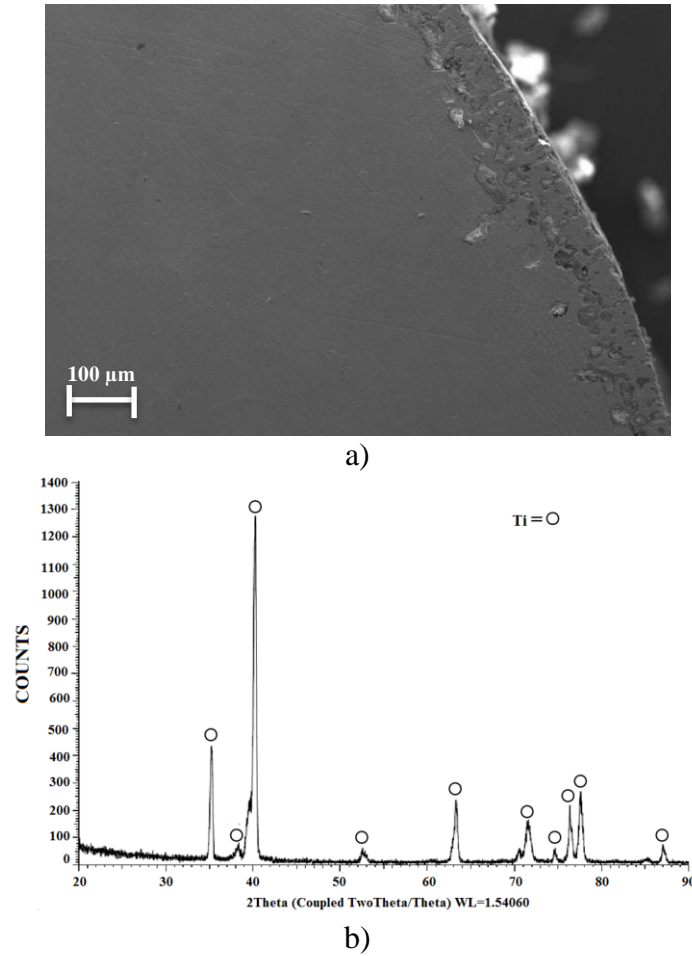
Cilt içi irritasyon deneyi için hazırlanan numuneler 121 °C'de 30 dakika boyunca basınçlı buhar uygulanarak (otoklavlama) sterilize edilmiştir.

## 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

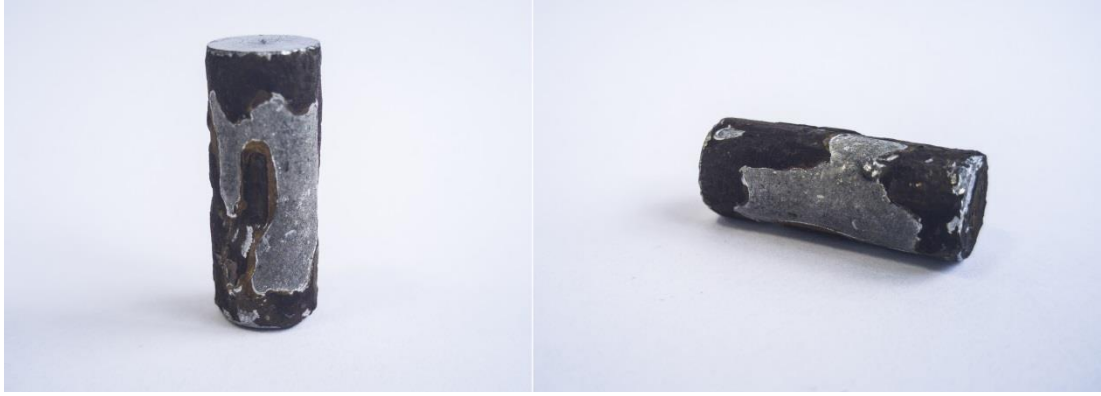
### 6.1 Kutu borlama deney sonuçları

Ti6Al4V alaşımının atmosferik şartlar altında kutu borlama yöntemiyle borlayabilmek için literatürde verilen borlama içerikleri incelenmiş ve bu içeriklerle borlama yapılmıştır.

%50 B<sub>4</sub>C + %45 SiC + %5 KBF<sub>4</sub> karışımından oluşan katı ortamda 1100 °C'de 12 saat borlanan Ti6Al4V alaşımının SEM görüntüsü ve XRD analizi Şekil 6.34, 20 saat borlanan Ti6Al4V alaşımının fotoğrafları Şekil 6.35'de verilmiştir.



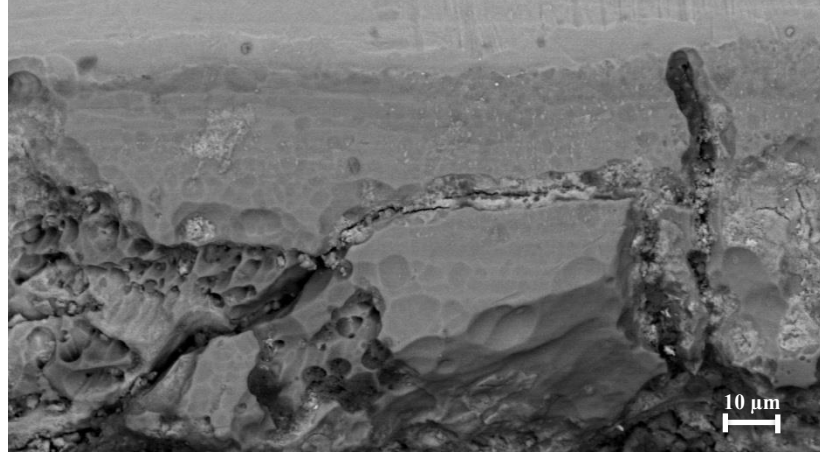
Şekil 6.34: %50 B<sub>4</sub>C + %45 SiC + %5 KBF<sub>4</sub> karışımıyla 1100 °C'de 12 saat borlama sonrası a) SEM görüntüsü ve b) XRD analizi.



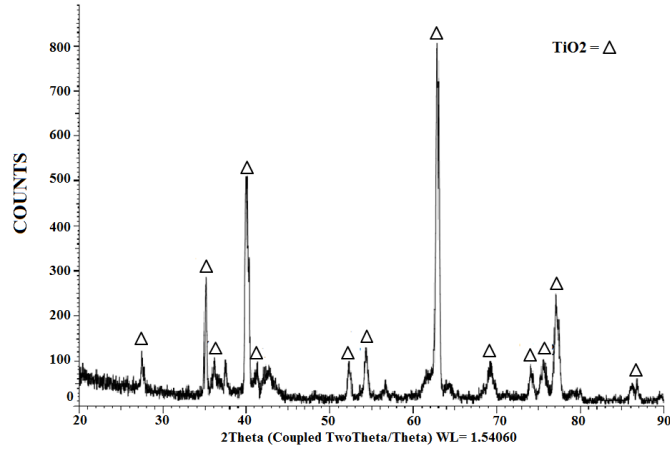
Şekil 6.35: %50 B<sub>4</sub>C + %45 SiC + %5 KBF<sub>4</sub> karışımıyla 1100 °C’de 20 saat borlanan numune fotoğrafları.

Petrova ve diğ. (2008) B<sub>4</sub>C ve KBF<sub>4</sub> karışımıyla Ti6Al4V alaşımını 900 °C’de 4 saat süreyle argon gazı atmosferinde borlamış ve yüzeyde 3-5 µm kalınlığında tabaka elde etmişlerdir. Bu çalışmada, atmosferik şartlar altında borlama yapıldığı için Ti6Al4V numune yüzeyinde bor tabakası elde edilmediği gibi 12 saat borlanan numunede 100 µm yakın bir deformasyon bölgesi, 20 saat borlanan numunede ise göz ile görülebilecek büyüklükte deformasyonlar oluşmuştur. Sonuç olarak kullanılan bu borlama içeriğiyle atmosferik şartlar altında Ti6Al4V yüzeyinde bor tabakası oluşumu tespit edilmemiştir.

%20 B<sub>4</sub>C + %75 Grafit + %5 KBF<sub>4</sub> karışımıyla 1100 °C’de 20 saat borlanan Ti6Al4V alaşımının SEM görüntüsü ve XRD analizi Şekil 6.36’da verilmiştir. Ti6Al4V numune yüzeyinde borlama sonrası deformasyon ve çatlak oluşumu görülmektedir. XRD analizi sonucunda da numunenin yüzeyinde bor tabakası yerine TiO<sub>2</sub> oluşumu tespit edilmiştir. Ti6Al4V numune yüzeyinde oluşan çatlakların ve deformasyonun ve oluşmayan bor tabakasının sebebinin de oksijen olduğu düşünülmektedir.



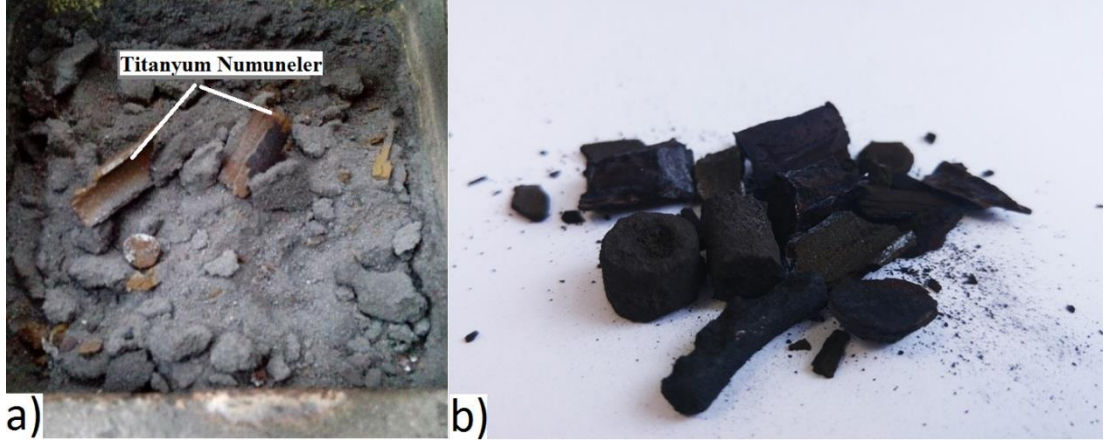
a)



b)

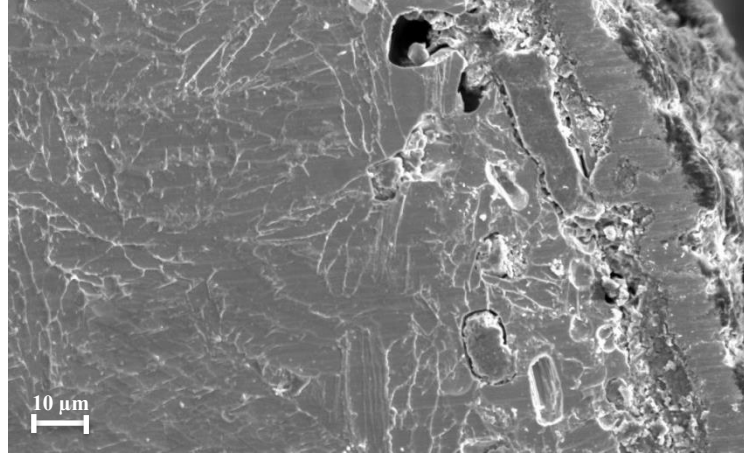
Şekil 6.36: %20 B<sub>4</sub>C + %75 Grafit + %5 KBF<sub>4</sub> karışımıyla 1100 °C’de 20 saat borlama sonrası a) SEM görüntüsü ve b) XRD analizi.

Ekabor-2 ticari borlama tozu ile 1000 °C’de 12 saat ve 1100 °C’de 20 saat süreyle borlanmış Ti6Al4V alaşımını numunelerin fotoğrafları Şekil 6.37’de verilmiştir. Borlama işlemi için titanyum numunelerin konulduğu çelik kutu oksidasyondan korunmak için ticari Ekrit ile korunmasına rağmen çelik kutu içerisindeki tüm titanyum numunelerin yanmış olduğu belirlenmiştir. Tüm borlama deneyleri içerisinde en kötü sonuç Ekabor-2 ile borlama işleminde elde edilmiştir. Alınan bu kötü sonuçtan dolayı numunelerin SEM ve XRD analizleri yapılmamıştır. Atmosferik şartlar altında Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde bor tabakası Ekabor-2 ticari borlama tozuyla borlama sonucu elde edilememiştir.

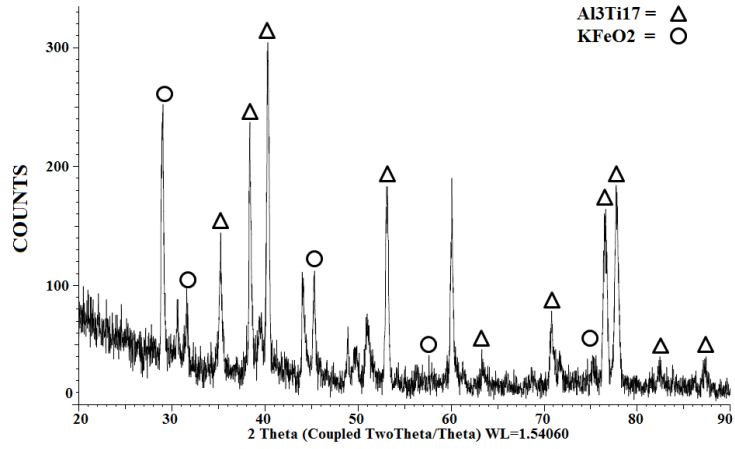


Şekil 6.37: Ekabor-2 ile borlama sonrası fotoğraflar a) 1000 °C 12 saat borlanmış b) 1100 °C 20 saat borlanmış.

%93 B<sub>4</sub>C + %2 KBF<sub>4</sub> + %5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> borlama içeriğiyle 1100 °C'de 12 saat borlanmış Ti6Al4V numunenin SEM görüntüsü ve XRD analizi Şekil 6.38'de verilmiştir. SEM ve XRD sonuçlarına bakıldığında numune yüzeyinde herhangi bir borür bileşiğinin oluşmadığı görülmektedir. Fakat Al<sub>3</sub>Ti<sub>17</sub> ve KFeO<sub>2</sub> bileşiklerinin oluşumu tespit edilmiştir. Al<sub>3</sub>Ti<sub>17</sub> fazı, Ti-Al orta seviye, metallar arası ve metastabil fazdır. KFeO<sub>2</sub> oluşumu da oldukça ilginç bir sonuçtur. KFeO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>'ün katı halinden sentezlenmektedir ve Moon ve diğ. (2006) tek fazlı KFeO<sub>2</sub> elde etmenin oldukça zor olduğunu bildirmektedir. KFeO<sub>2</sub> fazı F<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve K kaynaklarının reaksiyonu sonucu oluşmaktadır (Muhler ve diğ. 1992). KFeO<sub>2</sub> fazı ferromanyetik değildir ve potasyumun kolay oksidasyonundan dolayı kararsız yapıdadır (Moon ve diğ. 2006; Guzzi ve diğ. 1992).



a)

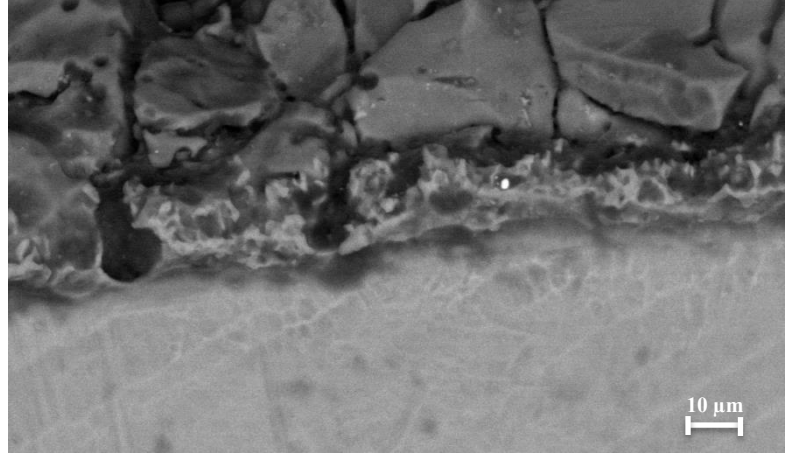


b)

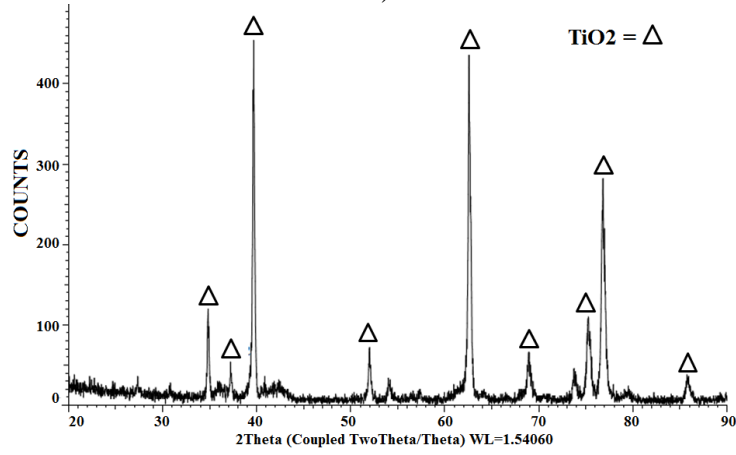
Şekil 6.38: %93 B<sub>4</sub>C + %2 KBF<sub>4</sub> + %5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımıyla 1100 °C’de 12 saat borlama sonrası a) SEM görüntüsü ve b) XRD analizi.

%93 B<sub>4</sub>C + %2 KBF<sub>4</sub> + %5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> borlama içeriğiyle 1100 °C’de 20 saat borlanmış Ti6Al4V numunenin SEM görüntüsü ve XRD analizi Şekil 6.39’da verilmiştir. SEM fotoğrafına bakıldığında numune yüzeyinde 30-40 μm’a yakın deformasyon bölgesi olduğu görülmektedir. Titanyum numune içerisinde çözünen oksijen, azot ve hidrojen gibi elementler tarafından gevrekleştirilerek yüzeyde çatlaklar oluşmuştur. XRD sonuçlarına bakıldığında ise numune yüzeyinde sadece titanyum oksit (TiO<sub>2</sub>) oluşumu tespit edilmiştir. Sonuç olarak %93 B<sub>4</sub>C + %2 KBF<sub>4</sub> + %5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımıyla 1100 °C’de 20 saat borlama sonucunda Ti6Al4V numunenin yüzeyinde bor tabakası oluşumu gerçekleşmemiştir.





a)



b)

Şekil 6.39: %93 B<sub>4</sub>C + %2 KBF<sub>4</sub> + %5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımıyla 1100 °C'de 20 saat borlama sonrası a) SEM görüntüsü ve b) XRD analizi.

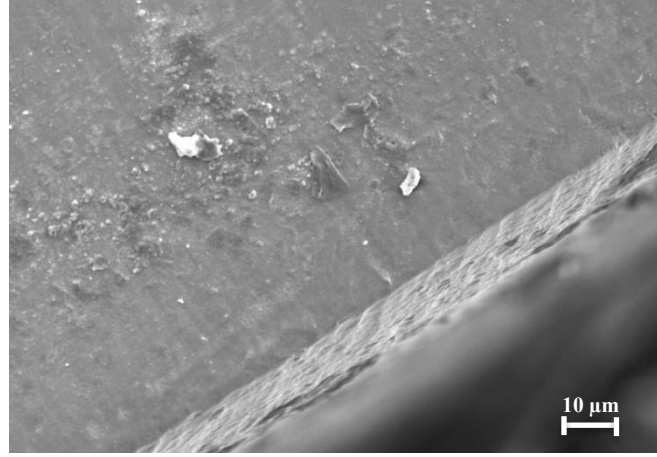
Atmosferik şartlar altında yapılan borlama işlemleri sonucunda Ti6Al4V alaşımı numunelerin yüzeyinde bor tabakası ve borür bileşikleri elde edilememiştir. Borlamanın başarısız olmasının sebebinin yukarıda da bahsedildiği gibi 500 °C'yi geçen sıcaklıklarda titanyumun oksidasyon direncinin hızlı bir şekilde düşüyor olmasıdır. Titanyum, içerisinde çözünen oksijen, azot ve hidrojen gibi elementler tarafından gevrekleştirilerek çatlaklar oluşmaya başlamaktadır. Şekil 6.34-Şekil 6.39'da görülen sonuçlar, bu durumu doğrulamaktadır. Bu sebepten dolayı titanyum borlama işlemleri oksijen ve diğer atmosferik gazların zararlı etkilerinden korunmak için ya koruyucu gaz ortamlarında ya da vakum ortamlarında yapılmaktadır (Petrova ve diğ. 2008; Makuch ve diğ. 2017; Ataibis ve Taktak 2015; Aich ve Ravi 2002).

Deneyisel çalışmada düşük maliyetli ortamda titanyumun borlanması hedeflendiğinden ekstra donanım gerektiren koruyucu gaz veya vakum ortamı kullanılmamıştır. Bunun yerine titanyumun atmosferik şartlar altında katı ortamda borlanabilmesi için yeni bir borlama karışımı hazırlanmıştır. Bu karışıma oksijene

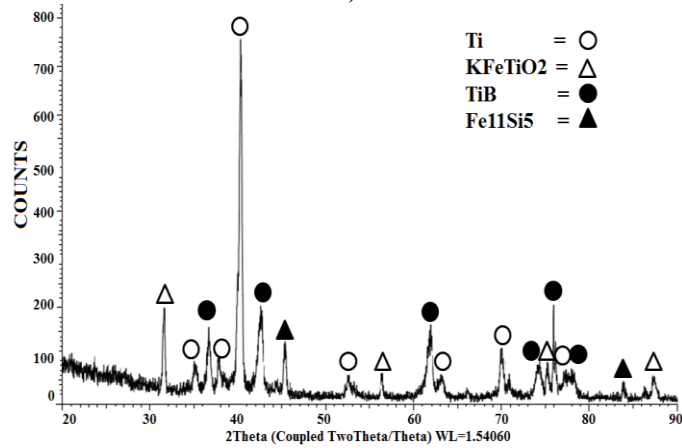


karşı afinitesi titanyumdan daha yüksek olan alüminyum eklenmiştir. Hazırlanan karışım içerisinde oksijen olmayan bileşiklerden oluşmaktadır. Bor kaynağı olarak  $B_4C$ , aktivatör olarak  $KBF_4$ , ve oksijen tutucu olarak Al tercih edilmiştir. Alüminyum tercih edilmesinin sebebi kolay temin edilebilir, ucuz ve oksijene afinitesinin titanyumdan yüksek daha yüksek olmasıdır. Karışıma ilave edilecek alüminyum oranı  $B_4C$  ve  $KBF_4$ , taneleri arasında kalan taneler arası boşluk belirlenerek hesaplanmıştır. Pota içerisine hava girişi seramik pastayla sıvanarak engellendiği için titanyum borlama için problemin taneler arasındaki boşluk olduğu düşünülmüştür. Borlama için kullanılan tozlar ne kadar küçük olursa olsun taneler arasında boşluklar kalmaktadır. Bor tozları arasındaki boşluk, dereceli bir kaba belirli hacimlerde  $B_4C$ ,  $KBF_4$  ve su koyularak tespit edilmiştir. Dereceli kaba belirli hacimlerde koyulan borlama tozları ve suyun toplam hacmi beklenen hacminden yaklaşık olarak %23 daha az çıkmıştır. Bu %23'lük kısım toz taneleri arasındaki boşluk miktarı olarak belirlenmiş ve %75  $B_4C$  + %2  $KBF_4$  + %23 Al karışımı elde edilmiştir.

%75  $B_4C$  + %2  $KBF_4$  + %23 Al karışımıyla 1100 °C'de 12 saat borlanmış  $Ti_6Al_4V$  alaşımının SEM görüntüsü ve XRD analizi Şekil 6.40'da verilmiştir. Ayrıca bu karışımla 1100 °C'de 12 saat borlama işleminde gerçekleşebilecek reaksiyon mekanizması eşitlik (6.11)'de verilmiştir. XRD analiziyle tespit edilen ve demir gerektiren  $KFeTiO_2$ ,  $KFeO_2$  ve  $Fe_{11}Si_5$  bileşiklerindeki demir potadan borlama banyosuna difüze olmuştur. Alüminyum eklenerek hazırlanan karışımla 1100 °C'de 12 saat borlama işlemi sonucu  $Ti_6Al_4V$  numune yüzeyinde herhangi bir deformasyon oluşmadığı görülmektedir. Bununla birlikte yüzeyde herhangi bir tabaka oluşumu da belirlenmemiştir. Fakat XRD analizi sonuçlarında yüzeyde titanyum borür (TiB) oluşumu tespit edilmiştir. Sonuç olarak alüminyum eklenmiş karışım deformasyonu engellemiş ve yüzeyde TiB oluşumunu sağlamıştır. Bor tabakası oluşmamasının sebebinin borlama süresinin yetersiz gelmesi olduğu düşünüldüğünden aynı şartlar altında %75  $B_4C$  + %2  $KBF_4$  + %23 Al karışımıyla 20 saat süreyle yapılan borlama sonuçları Şekil 6.41'de verilmiştir.

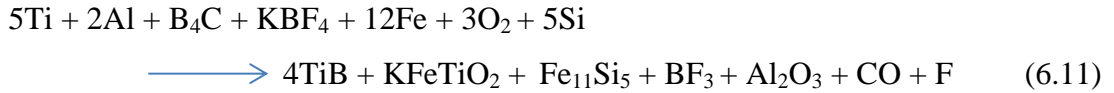


a)



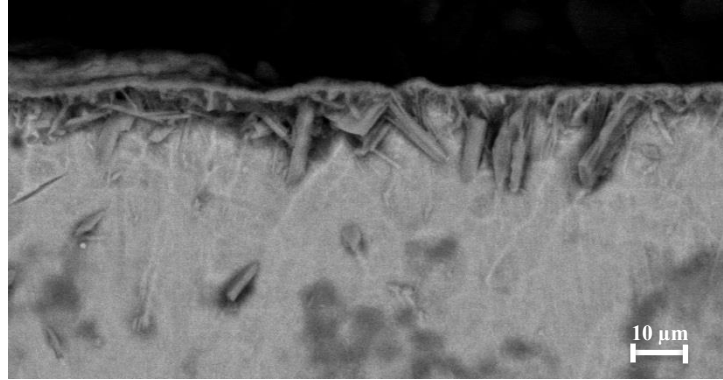
b)

Şekil 6.40: %75 B<sub>4</sub>C + %2 KBF<sub>4</sub> + %23 Al karışımıyla 1100 °C’de 12 saat borlama sonrası a) SEM görüntüsü ve b) XRD analizi.

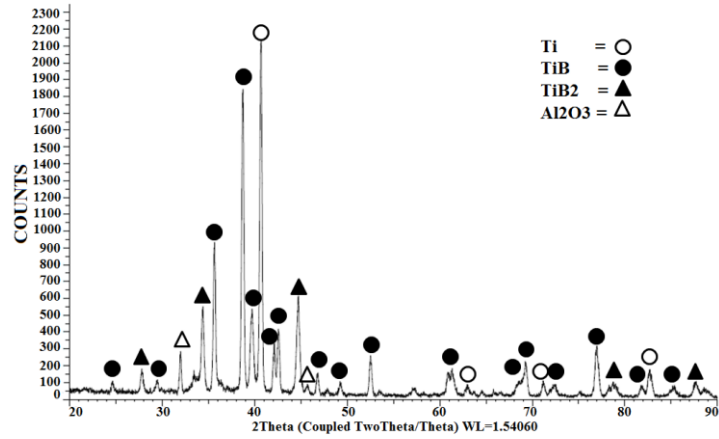


Titanyum yüzeyinde TiB ve TiB<sub>2</sub>’den oluşan borür tabakası oluşturmak için alüminyum eklenerek hazırlanan %75 B<sub>4</sub>C + %2 KBF<sub>4</sub> + %23 Al’den oluşan yeni borlama içeriğiyle 1100 °C’de 20 saat borlanan Ti6Al4V alaşımı numunelerin SEM görüntülerine bakıldığında yüzeylerin deformasyona uğramadığı görülmektedir. Bununla birlikte yaklaşık 2-3 μm kalınlığında TiB<sub>2</sub> tabakası, 10 μm’a yakın TiB iğneleri olduğu Şekil 6.42’de verilen mikroyapı analizinde görülmektedir. XRD analizi sonuçlarından da oluşan tabakanın düşük yoğunluk, yüksek sertlik, yüksek aşınma ve korozyon dayanımı gibi özelliklere sahip TiB ve TiB<sub>2</sub> borürlerinden olduğu kanıtlanmıştır. Bu karışımla 1100 °C’de 20 saat borlama işleminde gerçekleşebilecek reaksiyon mekanizması eşitlik (6.12)’de verilmiştir. Sonuç olarak atmosferik şartlar altında yapılan, maliyeti düşük ve herhangi bir atık gazın olmadığı

bu çevre dostu yöntem ile titanyum yüzeyinde bor tabakası oluşturmak mümkün olmuştur.

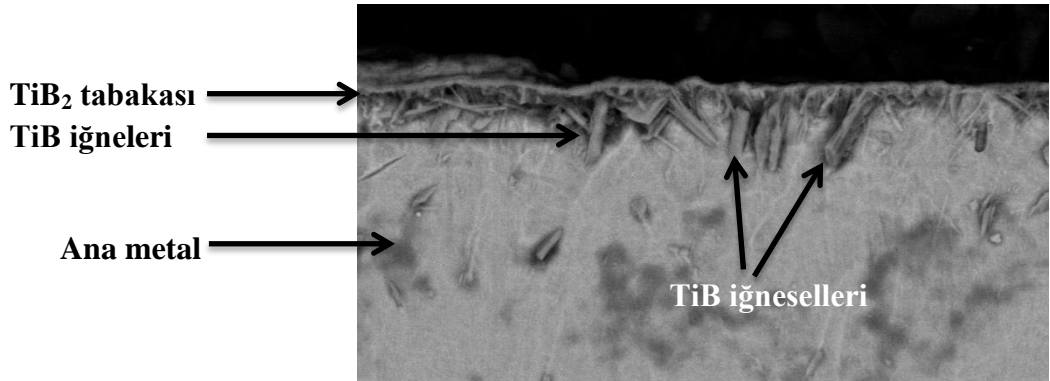


a)

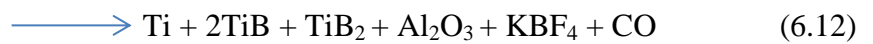


b)

Şekil 6.41: %75B<sub>4</sub>C + %2KBF<sub>4</sub> + %23Al karışımıyla 1100 °C’de 20 saat borlama sonrası a) SEM görüntüsü ve b) XRD analizi.



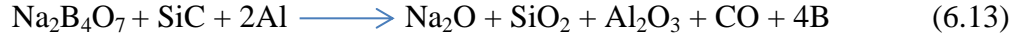
Şekil 6.42: %75B<sub>4</sub>C + %2KBF<sub>4</sub> + %23Al karışımıyla 1100 °C’de 20 saat borlanan Ti6Al4V alaşımının mikroyapı analizi.



## 6.2 Sıvı borlama deney sonuçları

Sıvı borlama deneylerinde %70 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + %30 SiC'den oluşan borlama içeriği tercih edilmiş ve bu içerik kullanılarak farklı sıcaklık ve farklı süreler ile borlama deneyleri yapılmıştır. Deneyler sonucunda titanyum yüzeyinde bor tabakası oluşumu tespit edilememiştir. Bunun sebebinin de sıvı borlama deneylerinin açık havada yapılması gerekliliği ve açık havadaki oksijen ve diğer atmosferik gazların ve Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> içerisinde bulunan oksijenin bor tabakası oluşumunu engellemiş olabileceği düşünülmektedir.

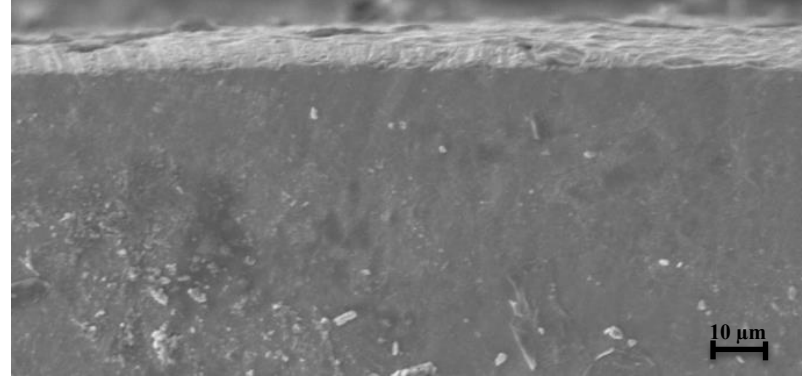
Ortamdaki oksijeni bertaraf etmek için sıvı haldeki %70 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + %30 SiC karışımın içine alüminyum ilave edilerek titanyum borlama deneylerine devam edilmiştir. Eşitlik (6.13 - 6.15)'de gerçekleşen reaksiyon mekanizmaları verilmiştir (Şen 2005).



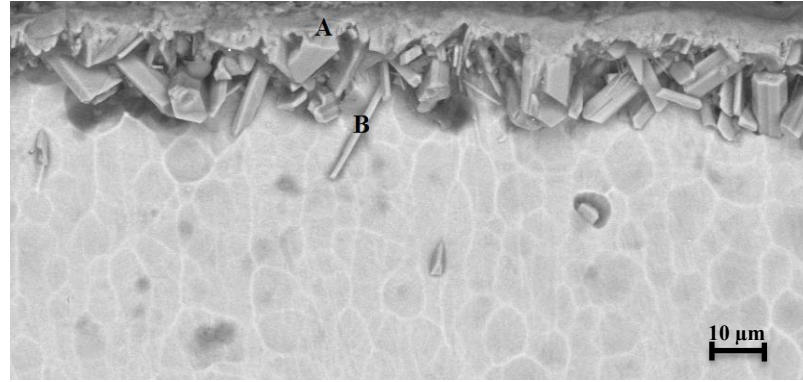
Eşitlikte (6.16)'da verilen reaksiyonlar kütleli (g/mol) olarak denkleştirildiğinde ortamdaki oksijeni bertaraf etmek için yaklaşık olarak %20 oranında alüminyum ilavesi gerektiği belirlenmiştir. Alüminyum ilavesinden sonra borlama içeriğinin oranları %65 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + %15 SiC + %20 Al olmuştur. Alüminyum ilavesi sonucu Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> içindeki oksijen alüminyumla bağlanarak ortamdaki uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Alüminyum tercih edilmesinin nedeni ise alüminyumun oksijen afinitesinin titanyumdan daha yüksek olmasıdır. Yani oksijen titanyumla reaksiyona girmeden önce alüminyumla reaksiyona girmektedir.

Borlama banyosu 1100 °C'ye geldiğinde alüminyum ilave edilmekte ve reaksiyonların gerçekleşmesi için 30 dakika beklendikten sonra titanyum numuneler potaya eklenmektedir. Son olarak potanın üzeri grafit tozu ile doldurularak havayla bağlantısı kesilmektedir. Sonuçlar SEM görüntüleri, EDS ve XRD analizleri ile yorumlanmıştır.

Numuneler ilk olarak iki farklı içerikten (%70 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + %30 SiC ve %65 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + %15 SiC + %20 Al) oluşan banyoda 1100 °C’de 20 saat borlanmıştır. Şekil 6.43’de borlanan numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir.



a)

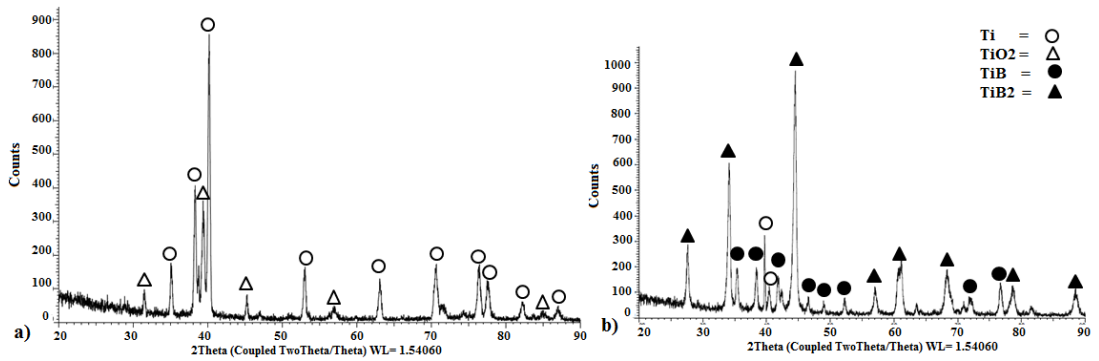


b)

Şekil 6.43: İki farklı içerikteki sıvı banyoda 1100 °C’de 20 saat borlanan Ti6Al4V alaşımının SEM görüntüleri a) %70 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + %30 SiC b) %65 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + %15 SiC + %20 Al.

Tablo 6.21: Borlanan numunenin Ti, Al, V, B içerikleri (Atomik %).

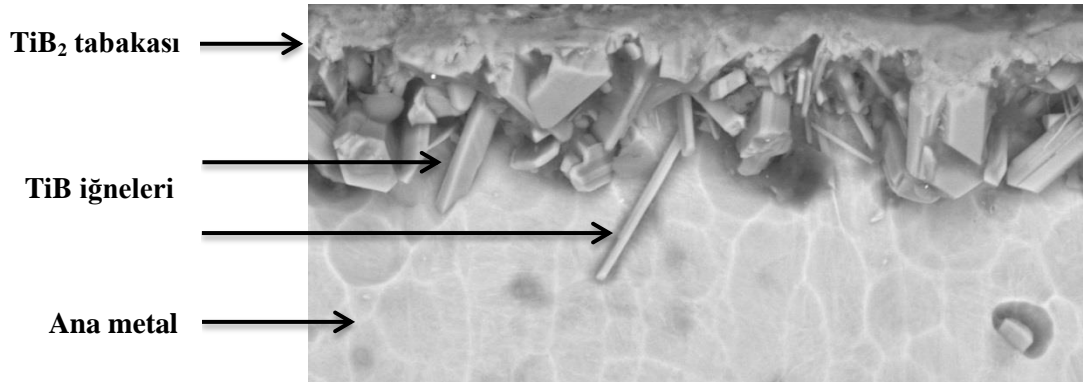
	Ti	B	Al	V
A noktası	23,11	76,55	0,01	0,33
B noktası	42,11	56,95	0,08	0,86



Şekil 6.44: İki farklı içerikteki sıvı banyoda borlanan Ti6Al4V alaşımının XRD analizleri a) %70 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + %30 SiC b) %65 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + %15 SiC + %20 Al.

Şekil 6.43’de verilen SEM fotoğraflarında da görüldüğü üzere alüminyum bulunmayan içerikle yapılan borlamada titanyum yüzeyinde herhangi bir bor tabakası oluşmamasına rağmen alüminyum ilave edilerek hazırlanan %65  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + %15 SiC + %20 Al içeriğiyle borlanan titanyum alaşımının yüzeyinde yaklaşık 12  $\mu\text{m}$  kalınlığında bor tabakası ve iğne yapılı borürlerin oluştuğu görülmektedir. Titanyum numunenin yüzeyinde seçilen iki noktada yapılan EDS analizinde (Tablo 6.21), A noktasının B noktasına göre borca zengin olduğu görülmektedir. Oluşan borür tabakasının hangi fazlardan oluştuğunun tespiti için yapılan XRD analiz (Şekil 6.44) sonuçlarında ise numunenin düşük yoğunluk, yüksek sertlik, yüksek aşınma ve korozyon dayanımı gibi özelliklere sahip TiB ve  $\text{TiB}_2$  borürlerinden oluştuğu tespit edilmiştir.

Literatür araştırması kısmında da bahsedildiği gibi titanyumun borlanması sonucunda oluşan  $\text{TiB}_2$  yüzeyin daha dış kısımda tabaka şeklinde, TiB ise daha iç bölgelerde iğnesel şekilde oluşmaktadır. Şekil 6.45’de 1100 °C’de 20 saat sıvı ortamda borlanan numunenin yüzeyinde oluşan borür bileşiklerinin analizi verilmiştir.



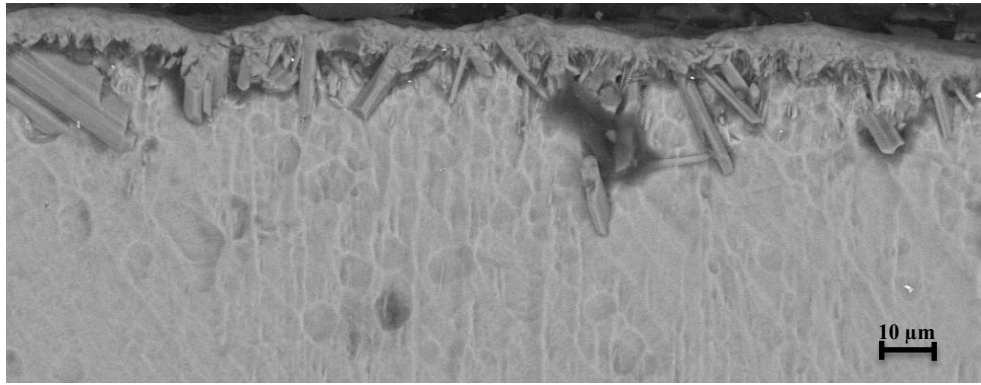
Şekil 6.45: Ti6Al4V yüzeyinde oluşan borür bileşiklerinin analizi.

Şekil 6.43’deki SEM ve Şekil 6.44’de ki XRD sonuçları atmosferik şartlar altında yapılan, düşük maliyetli ve herhangi bir atık gazın olmadığı bu çevre dostu yöntem ile titanyum yüzeyinde bor tabakası oluşturmanın mümkün olduğunu göstermektedir.

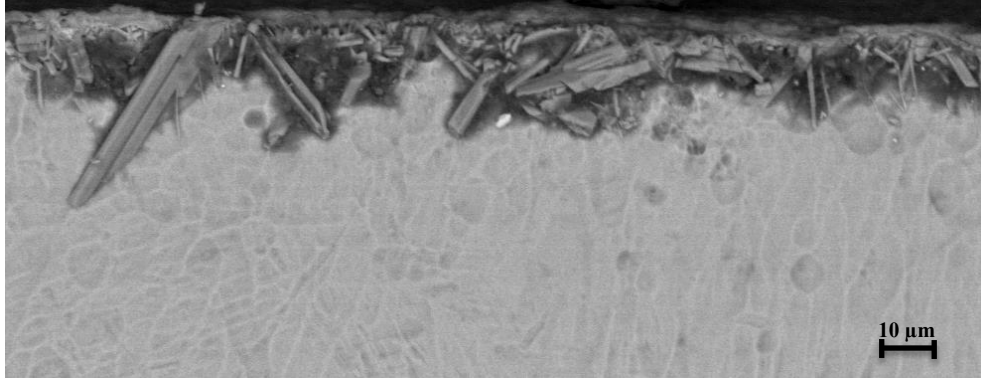
%65  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + %15 SiC + %20 Al borlama içeriğiyle yapılan borlamada istenilen sonuçlar elde edildiği için diğer borlama deneyleri bu içerikle yapılmıştır. Sıcaklık ve zamanla bor tabakasının değişimini tespit etmek için yapılan deneylerin

sonuçları aşağıda verilmiştir. Şekil 6.46'da 1100 °C'de 16 saat ve 12 saat borlanan Ti6Al4V numunelerin yüzey görüntüleri Şekil 6.47'de ise XRD analizleri verilmiştir.

Her iki borlama süresinde de numunelerin yüzeyinde yaklaşık 10-15 µm kalınlığında bor tabakası olduğu Şekil 6.46'da verilen SEM görüntüleriyle belirlenmiştir. Şekil 6.47'de verilen XRD sonuçlarında da 16 saat borlanan numunenin yüzeyinde sadece TiB<sub>2</sub> borürleri, 12 saat borlanan numunenin yüzeyinde ise TiB ve TiB<sub>2</sub> borürleri tespit edilmiştir. Bununla birlikte artan borlama süresi ile XRD paternindeki TiB<sub>2</sub> fazına ait piklerin sayısında ve şiddetinde önemli artışlar gerçekleşmiştir. Borlama süresinin artması bor difüzyonunu da arttırmış ve yüzeyde borca zengin bir borür tabakası oluşmasına sebep olmuştur.



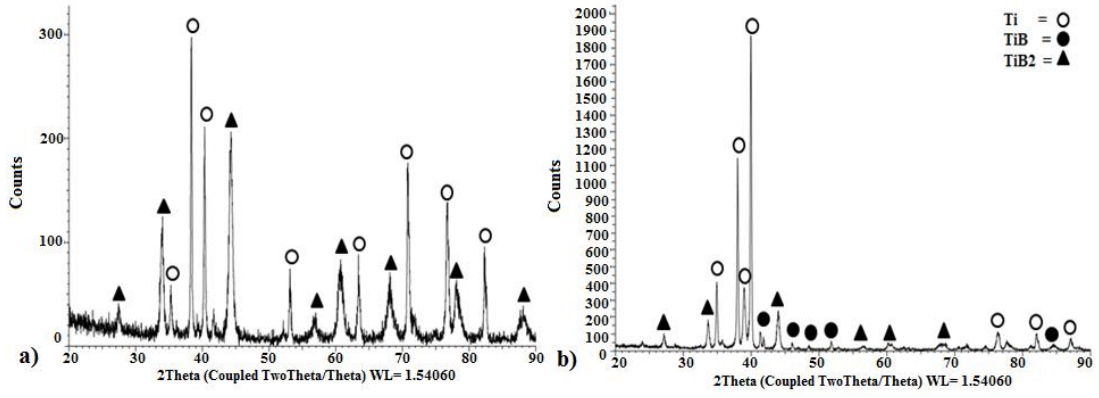
a)



b)

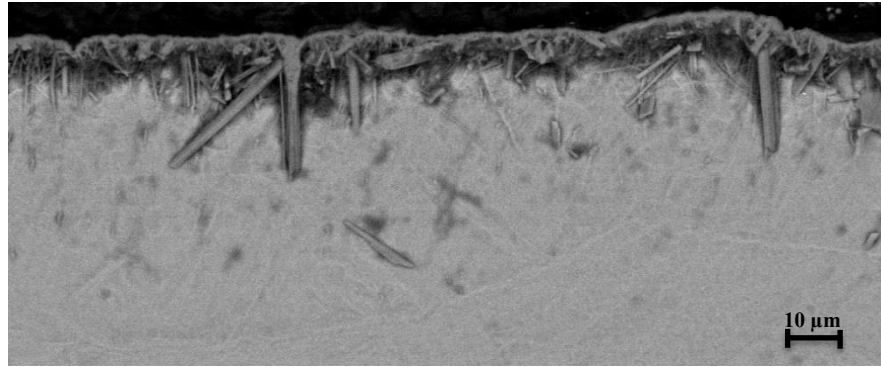
Şekil 6.46: 1100 °C'de a) 16 saat ve b) 12 saat borlanan Ti6Al4V numunelerin SEM görüntüleri.



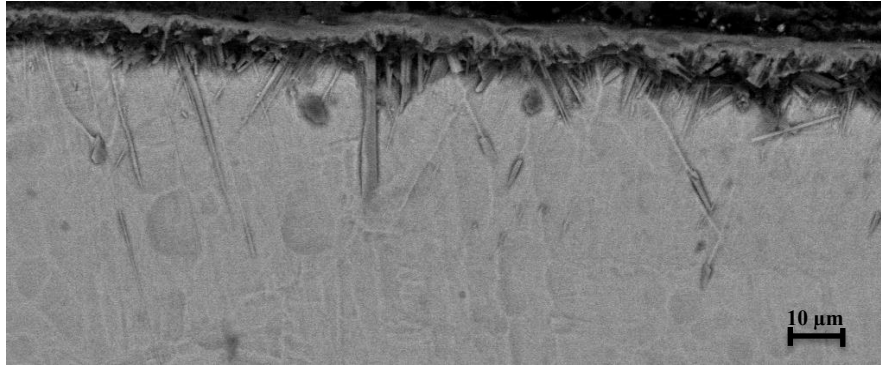


Şekil 6.47: 1100 °C’de a) 16 saat ve b) 12 saat borlanan Ti6Al4V numunelerin XRD analizleri.

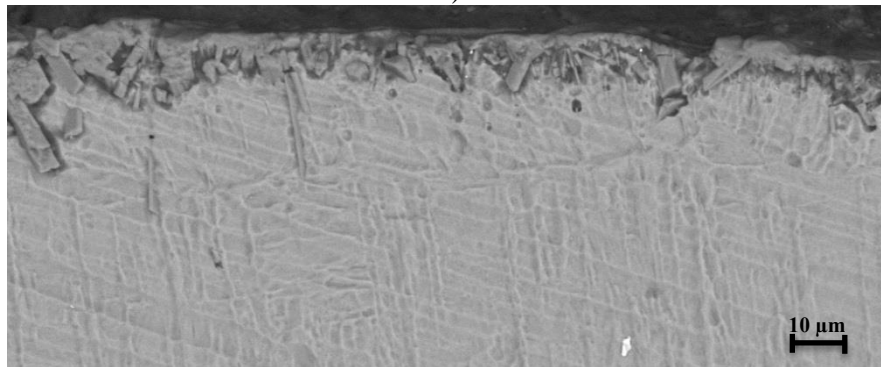
Aynı şartlar altında 1000 °C sıcaklıkta 20, 16 ve 12 saat borlanan numunelerin SEM görüntüleri Şekil 6.48’de verilmiştir.



a)



b)



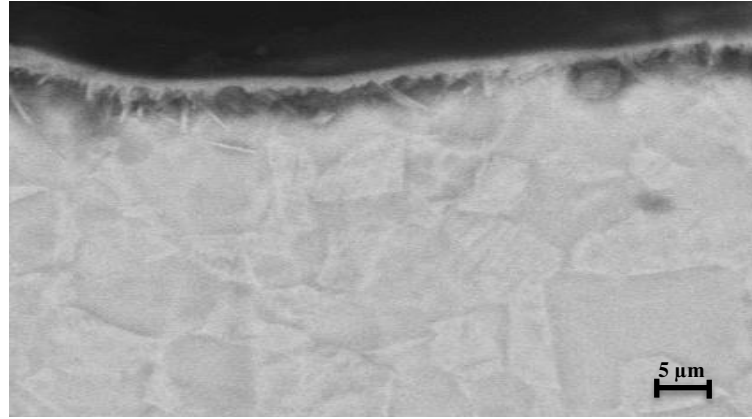
c)

Şekil 6.48: 1000 °C’de a) 20 saat, b) 16 saat ve c) 12saat borlanan Ti6Al4V numunelerin SEM görüntüleri.

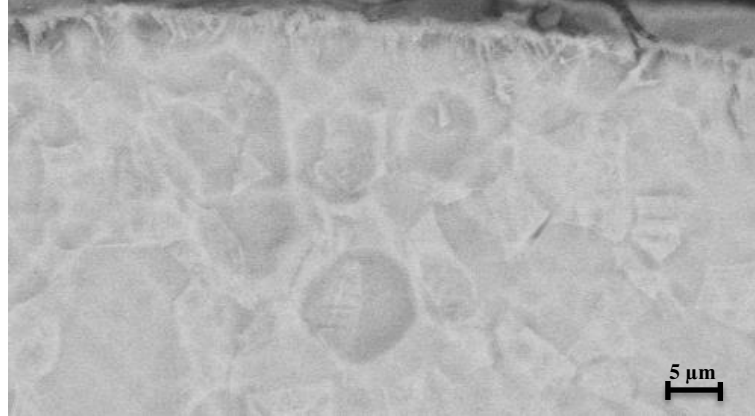


Şekil 6.48’de açık bir şekilde görüldüğü gibi artan borlama süresiyle bor tabakası kalınlığı ve kararlılığı artmaktadır. Borlama süresinin 1100 °C sıcaklıkta 1000 °C’den daha etkili olduğu Şekil 6.43-6.48’de verilen SEM görüntüleriyle belirlenmiştir.

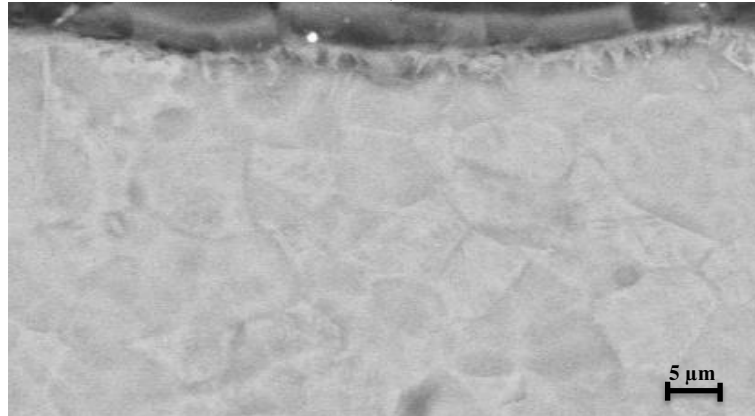
900 °C’de 20, 16 ve 12 saat süreyle %65 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + %15 SiC + %20 Al içeriğiyle borlanan Ti6Al4V alaşımının numunelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 6.49’da verilmiştir.



a)



b)



c)

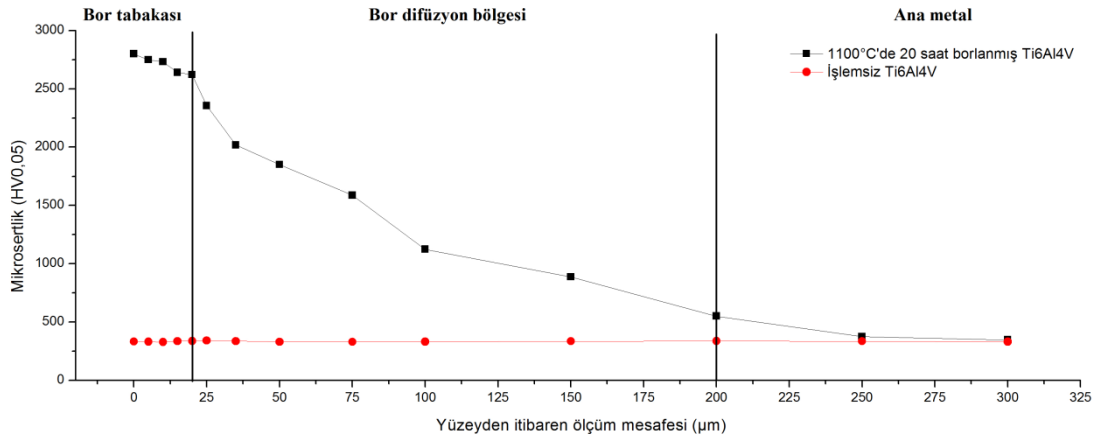
Şekil 6.49: 900 °C’de a) 20 saat, b) 16 saat ve c) 12 saat borlanan Ti6Al4V numunelerin SEM görüntüleri.

900 °C’de oluşan bor tabakası kalınlığı 1000 °C ve 1100 °C’ e göre çok daha düşüktür. Oluşan tabaka kalınlığı yaklaşık 2-3 µm kalınlığındadır. Titanyum borlama işleminde borlama sıcaklığının azalması, oluşan tabaka kalınlığını da azaltmıştır.

Sıvı borlama deneylerinde iki farklı borlama içeriği, 3 farklı sıcaklık ve 3 farklı borlama süresi Ti6Al4V alaşımı numunelere uygulanmıştır. Borlama içeriğine alüminyum eklenmesinin titanyum yüzeyinde bor tabakası oluşumuna büyük etkisi olduğu SEM görüntüleri ve XRD analizleriyle tespit edilmiştir. Sonuç olarak, %65 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + %15 SiC + %20 Al’den oluşan maliyeti düşük ve herhangi bir atık gazın olmadığı bu çevre dostu borlama yöntemiyle titanyumun atmosferik şartlar altında borlanması mümkün olmuştur. Artan borlama sıcaklığına bağlı olarak borür tabakasındaki TiB<sub>2</sub> faz miktarının, TiB faz miktarına göre artması bor atomlarının TiB içindeki difüzyon katsayısının TiB<sub>2</sub> içindeki difüzyon katsayısından 45 kat daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Prytula 2004).

### 6.3 Mikrosertlik ölçüm sonuçları

Borlama işlemi sonucu Ti6Al4V alaşımının sertliği 330 HV’den 2800 HV’e yükselmiştir. Borlama işlemiyle Ti6Al4V alaşımının sertliği yaklaşık 8,5 kat artmıştır. Şekil 6.50’de 1100 °C’de 20 saat sıvı ortamda borlanmış ve işlemsiz Ti6Al4V alaşımının yüzeyden itibaren mikrosertlik değerleri verilmiştir. Grafiklerde 0 µm ölçüm uzaklığı ile gösterilen değer borlanmış malzeme kesit alınmadan önce yüzeyinden ölçülen sertlik değeridir.

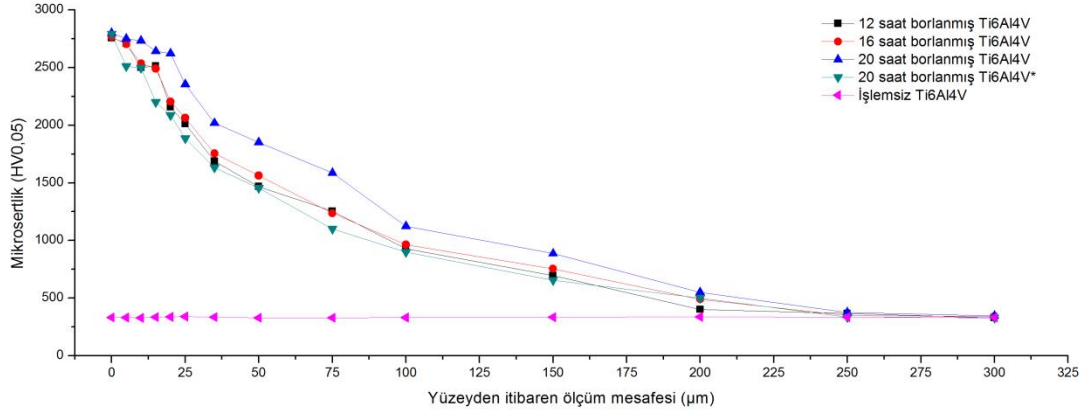


Şekil 6.50: 1100 °C’de 20 saat borlanmış ve işlem yapılmayan Ti6Al4V alaşımının sertlik değerleri.

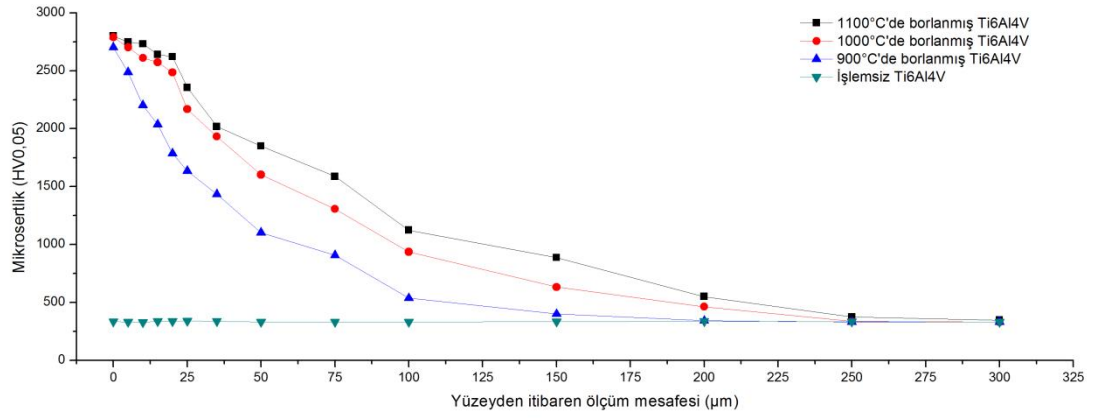
Şekil 6.50’de görüldüğü üzere yüzeiden merkeze gidildikçe sertlik değerleri azalmaktadır. En yüksek sertlik değerlerinin TiB ve TiB<sub>2</sub>’den oluşan bor tabakasının olduğu ilk 20 µm’lik kısımda olduğu belirlenmiştir. 20 µm ile 200 µm arasındaki bölgede kademeli bir sertlik düşüşü tespit edilmiştir. Bu bölge bor difüzyon bölgesi olarak tanımlanmaktadır. 200 µm’den sonraki ölçümlerde ise sertlik değerlerinin ana metalin sertlik değeri olan yaklaşık 330 HV değerine düştüğü verilen grafikte görülmektedir.

Borlama sıcaklığı ve süresinin malzemenin sertlik değerlerine etkisini incelemek için sıvı ortamda 1100 °C’de 12, 16, 20 saat borlanmış, katı ortamda 1100 °C’de 20 saat borlanmış ve herhangi bir işlem uygulanmamış Ti6Al4V alaşımının mikrosertlik ölçümleri Şekil 6.51 ve 6.52’de verilmiştir.

Şekil 6.51 ve 6.52 incelendiğinde her iki grafikte de ana metale kadar olan en yüksek sertlik değerlerinin en yüksek borlama sıcaklığı ve en uzun borlama sürelerinde (katı borlama hariç) meydana geldiği görülmektedir. Borlama süresi ve sıcaklığı bor tabakası oluşumuyla doğrudan ilişkilidir. Borlama süresinin artmasıyla borun ana metale difüzyon süresi artmakta, sıcaklığının artmasıyla da bor difüzyonu hızlanmaktadır. Bor difüzyonunun artmasıyla sertliği daha yüksek olan TiB<sub>2</sub> fazının oluşumu TiB fazına göre daha baskın olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı sertlik değerleri hem bor tabakasının olduğu bölgede hem de bor difüzyon bölgesinde artmıştır. Bununla birlikte 20 saat katı ortamda borlanan Ti6Al4V numunenin sertlik değerlerinin diğer borlanmış numunelere göre düşük olduğu belirlenmiştir. Katı borlamada ortam katı haldedir. Borlama tozları ile borlanacak parça temas halinde olmasına rağmen taneler arasında boşluklar kalmaktadır. Bu da titanyum için bor difüzyonunun katı borlamada sıvı borlamadan daha yavaş gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Bölüm 6.1 ve 6.2’de katı borlama ve sıvı borlama sonrası mikroyapı analizi sonuçlarında da belirtildiği gibi aynı sıcaklık ve sürede sıvı ortamda borlanan numunelerde oluşan bor tabakası kalınlığı daha fazladır.



Şekil 6.51: 1100 °C’de farklı sürelerde borlanan ve işlemsiz Ti6Al4V alaşımının mikrosertlik grafiği  
\*Katı ortamda borlanan numune.



Şekil 6.52: 20 saat süreyle farklı sıcaklıklarda sıvı ortamda borlanan ve işlemsiz Ti6Al4V alaşımının mikrosertlik grafiği.

#### 6.4 Çekme deneyi sonuçları

Borlanmış Ti6Al4V alaşımının akma dayanımı, çekme dayanımı, uzama ve kesit daralması değerlerini belirlemek için yapılan çekme deney sonuçları Tablo 6.22’de verilmiştir. Akma dayanımı ve çekme dayanımı değerleri çekme deneyi grafiğinden, uzama ve kesit daralması değerleri sırasıyla denklem (6.16) ve (6.17)’de verilen formüller ile hesaplanmıştır.

$$A (\%) = \frac{L_u - L_0}{L_0} \times 100 \quad (6.16)$$

Denklemdaki sembollerin tanımı şöyledir;

A : Uzama (%)

L<sub>0</sub> : Çekme deneyi öncesi işaretlenen ilk uzunluk (mm)

$L_u$  : Çekme deneyi sonrası işaretlenen uzunluk (mm)

$$Z (\%) = \frac{S_u - S_0}{S_0} \times 100 \quad (6.17)$$

Denklemdaki sembollerin tanımı şöyledir;

Z: Kesit daralması (%)

$S_0$ : Çekme işlemi öncesi ilk kesit alanı ( $\text{mm}^2$ )

$S_u$ : Çekme işlemi sonrası en küçük kesit alanı ( $\text{mm}^2$ )

Tablo 6.22 incelendiğinde referans olarak kullanılan işlemsiz Ti6Al4V alaşımının akma ve çekme dayanımı tüm borlanmış numunelerden yüksektir. Borlama işlemiyle Ti6Al4V alaşımının mukavemetinin azda olsa (%2,7 ile %9,6 arasında) düştüğü belirlenmiştir. Borlanmış titanyumlar kendi içlerinde kıyaslandığında ise en yüksek akma ve çekme dayanımının 1100 °C’de 20 saat borlanan numunede, en düşük akma ve çekme dayanımının ise 1100 °C’de 12 saat borlanan numunede elde edilmiştir. Bununla birlikte %16 olan uzama %2, %44 olan kesit daralması %4 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlarına göre borlamanın titanyum alaşımının sünekliğini azalttığı sonucuna varılabilir. Literatürde de borlama işleminin çeliklerin akma dayanımı yaklaşık %10-20 arttırdığı, kopma dayanımını yaklaşık %10-20 azalttığı (Çalık ve diğ. 2009), titanyum alaşımlarının akma ve kopma dayanımlarını ise yaklaşık %5 düşürdüğü belirtilmektedir (Sarkar ve diğ. 2013). Borlanmış Ti6Al4V alaşımına yapılan çekme deneyi sonucunda akma ve çekme mukavemeti değerleri literatürle uyum göstermektedir. Şekil 6.53 ve Şekil 6.54’de verilen numune fotoğrafları incelendiğinde borlanmamış Ti6Al4V alaşımının boyun verip uzayarak sünek koptuğu, borlanmış Ti6Al4V numunelerin ise boyun vermeden gevrek bir şekilde koptuğu görülmektedir. Bunun sebebinin yüzeyde çok ince bir şekilde oluşan bor tabakasının ve ana malzemenin mekanik özelliklerinin uyumsuzluğu olduğu düşünülmektedir. Titanyumun elastisite modülü 110 GPa iken, bor tabakasını oluşturan bor fazlarından TiB2’nin elastisite modülü 366,9 GPa, TiB’nin ise elastisite modülü 480 – 550 GPa’dır (Gorsse ve diğ. 2003; Shackelford ve Alexander 2001). Sonuçlar göz önüne alındığında ve kırık yüzeyler incelendiğinde elastik uyumsuzluğun borlanmış numuneye uygulanan çekme deneyinde malzemenin gevrek kırılmasına neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca bor dışlarına dik uygulanan kuvvetin, malzemenin gevrek kırılmasına sebep olduğu söylenebilir.

Tablo 6.22: Borlanmış ve işlemsiz Ti6Al4V alaşımı numunelerin çekme deneyi sonuçları.

Çekme deneyi için hazırlanan numuneler	Akma Dayanımı $R_p0.2$ (MPa)	Çekme Dayanımı $R_m$ (MPa)	Uzama A (%)	Kesit Daralması Z (%)
İşlemsiz Ti6Al4V	1080	1131	16	44
1100 °C 12 Saat Borlanmış Ti6Al4V	980	1022	2	4
1100 °C 16 Saat Borlanmış Ti6Al4V	1025	1067	2	4
1100 °C 20 Saat Borlanmış Ti6Al4V	1050	1095	2	4
1100 °C 20 Saat (Katı Borlama) Ti6Al4V	1030	1080	2	4



Şekil 6.53: İşlemsiz Ti6Al4V alaşımının çekme deneyi sonrası görüntüsü.



a)



b)

Şekil 6.54: 1100 °C'de 20 Saat a) sıvı ortamda borlanmış b) katı ortamda borlanmış Ti6Al4V numunelerin çekme deneyi sonrası görüntüleri.

## 6.5 Charpy çentik darbe deneyi sonuçları

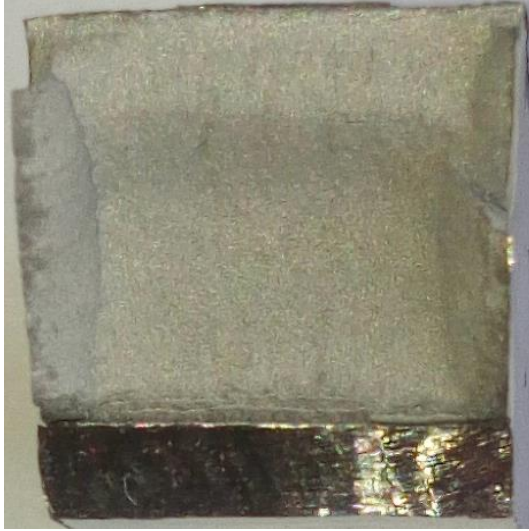
İşlemsiz ve farklı sürelerde ve ortamlarda borlanmış Ti6Al4V alaşımının çentik darbe işi değerlerini tespit etmek için gerçekleştirilen Charpy çentik darbe deneyi sonuçları Tablo 6.23’de, yüzey fotoğrafları Şekil 6.55’de verilmiştir.

Tablo 6.23: İşlemsiz ve farklı koşullarda borlanmış numunelerin çentik darbe işi değerleri.

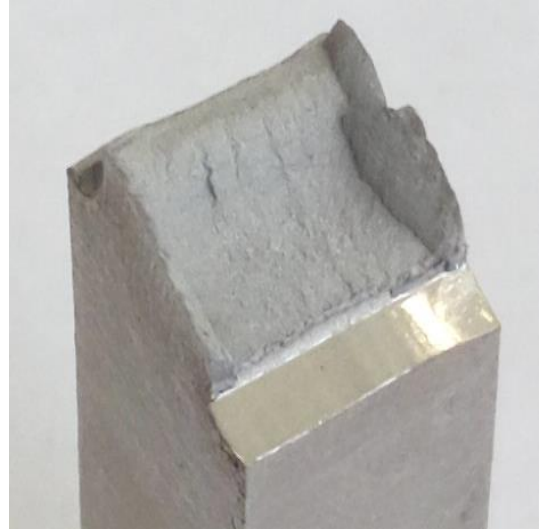
Numune	Çentik darbe işi (J)
İşlemsiz	30
1100 °C 20 saat Sıvı borlama	31
1100 °C 16 saat Sıvı borlama	31
1100 °C 12 saat Sıvı borlama	32
1100 °C 20 saat Katı borlama	30

Tablo 6.22 incelendiğinde borlama işleminin çentik darbe işi değerlerini düşürmediği bununla birlikte sıvı ortamda borlanan numunelerin darbe enerjisi değerlerinde kayda değer bir değişim görülmemektedir. Borlama işleminin çeliklerde darbe enerjisini düşürdüğü bilinmektedir (Çalık 2009; Jurči ve Hudáková). Çekme deneyi sonucunda borlanmış malzeme gevrek bir şekilde kırıldığı halde (Şekil 6.53-6.54) çentik darbe deneyi sonucunda malzemenin tokluğunda herhangi bir azalma tespit edilmemiştir. Bor tabakasının çok ince olmasından dolayı tokluğa olumlu veya olumsuz bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Ancak çekme deneyi sonuçlarıyla karşılaştırıldığında şu sonuca varılabilir ki oluşan bor tabakasındaki borür dışlarına paralel uygulanan kuvvetin borlanmış alaşımının gevreklik ve tokluğuna bir etkisi tespit edilmemiştir. Bu sonuçların literatüre katkıda bulunacağı düşünülmektedir.





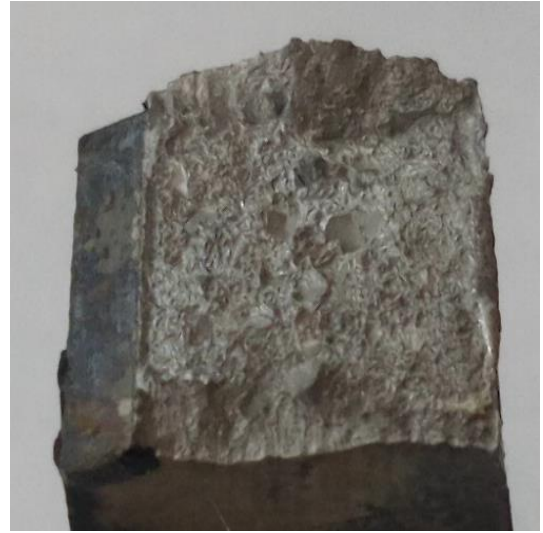
a)



b)



c)



d)



e)



f)

Şekil 6.55: Charpy çentik darbe deneyinde kırılan Ti6Al4V alaşımı numunelerin yüzey görüntüleri a), b) İşlemsiz, c), d) 1100 °C'de 20 saat sıvı ortamda borlanmış, e), f) 1100 °C'de 20 saat katı ortamda borlanmış.



Şekil 6.55 (a) ve (b) incelendiğinde kırılma sonrası işlemsiz Ti6Al4V numunenin kenarlarında büyük miktarlarda uzamalar olduğu ve sünek yapıda kırıldığı, (c), (d), (e), (f) sıvı ve katı ortamda borlanmış numunelerde ise numune kırılma bölgesi kenarlarındaki uzamaların daha az olduğu, ancak numunelerin kırılma yüzeylerinde mat renkli oyuklar oluştuğu görülmektedir. Yüzeylerde oyuklar dışında, gevrek kırılma ibarelerinden olan nehir oluşumu (küçük kılcak çatlakların birleşerek büyük çizgisel çatlaklara dönüşümü) veya düzgün parlak kopma yüzeyleri tespit edilmemiştir. Elde edilen deney sonuçları da, malzemenin gevrekleşmediğini doğrulamaktadır. Sonuç olarak, çeliklerin tam aksine borlama işleminin Ti6Al4V alaşımını gevrekleştirmedeği belirlenmiştir.

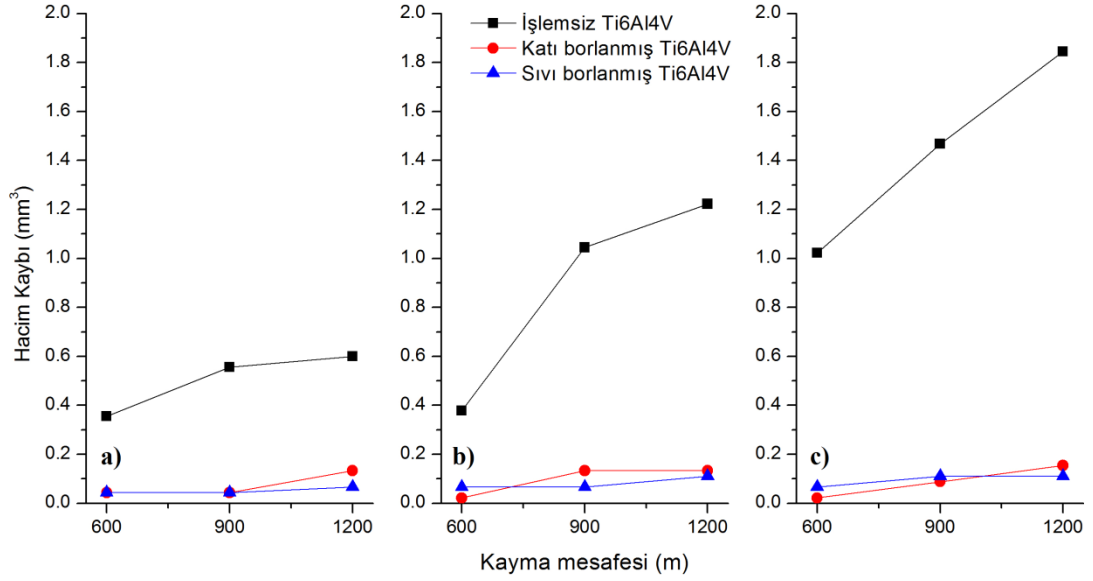
## 6.6 Aşınma deney sonuçları

Aşınma deneyleri sonunda ölçülen ağırlık kayıpları denklem (6.18)'de verilen eşitlikle hacim kaybına çevrilmiştir.

$$\text{Hacim kaybı (mm}^3\text{)} = \frac{\text{Kütle kaybı (g)}}{\text{Yoğunluk (g/cm}^3\text{)}} \times 1000 \quad (6.18)$$

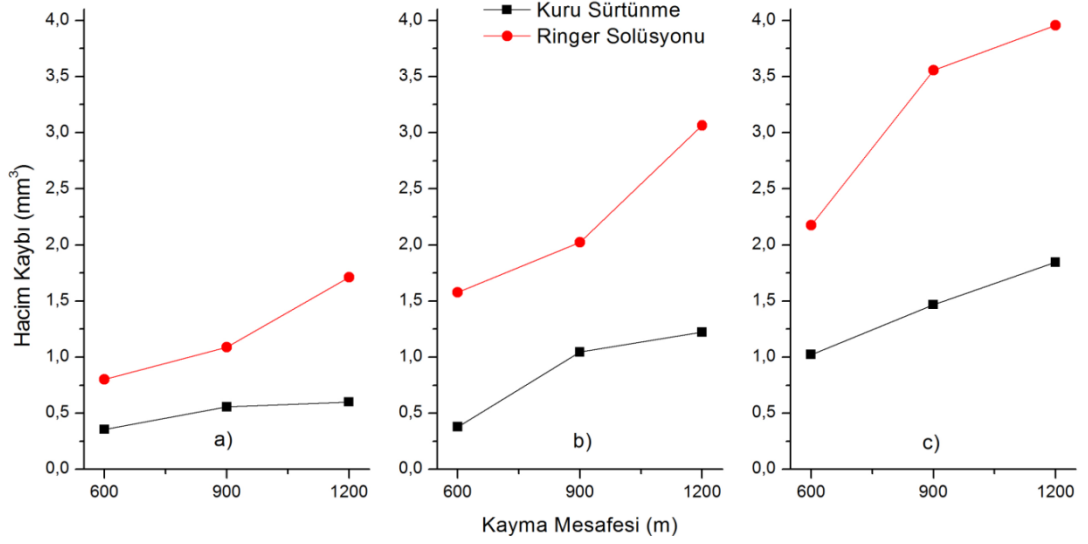
Borlanmış ve borlanmamış Ti6Al4V alaşımının ıslak ve kuru sürtünme şartlarındaki aşınma davranışını belirlemek için yapılan deney sonuçları Şekil 6.56, Şekil 6.57, Şekil 6.58, Şekil 6.59 ve 6.60'de verilmiştir.

İşlemsiz ve borlanmış Ti6Al4V alaşımının kuru sürtünme şartları altındaki hacim kayıpları verilen Şekil 6.56 incelendiğinde her iki ortamda da borlanmış numunelerin işlem yapılmamış numunelere göre çok daha az hacim kaybına uğradığı açık bir şekilde görülmektedir. Bununla birlikte uygulanan kuvvet arttıkça borlanan ve işlemsiz numunelerin arasındaki hacim kaybı farkı daha da büyümektedir. Özellikle 30 N yük altında 1200 m kayma mesafesinde sıvı ortamda borlanmış titanyum alaşımının hacim kaybı yaklaşık 0,11 mm<sup>3</sup> iken işlemsiz numunenin hacim kaybı yaklaşık 1,9 mm<sup>3</sup> olarak ölçülmüştür. Bu şartlar altında borlama işleminin Ti6Al4V alaşımının aşınma dayanımını yaklaşık 17 kat arttırdığı belirlenmiştir.



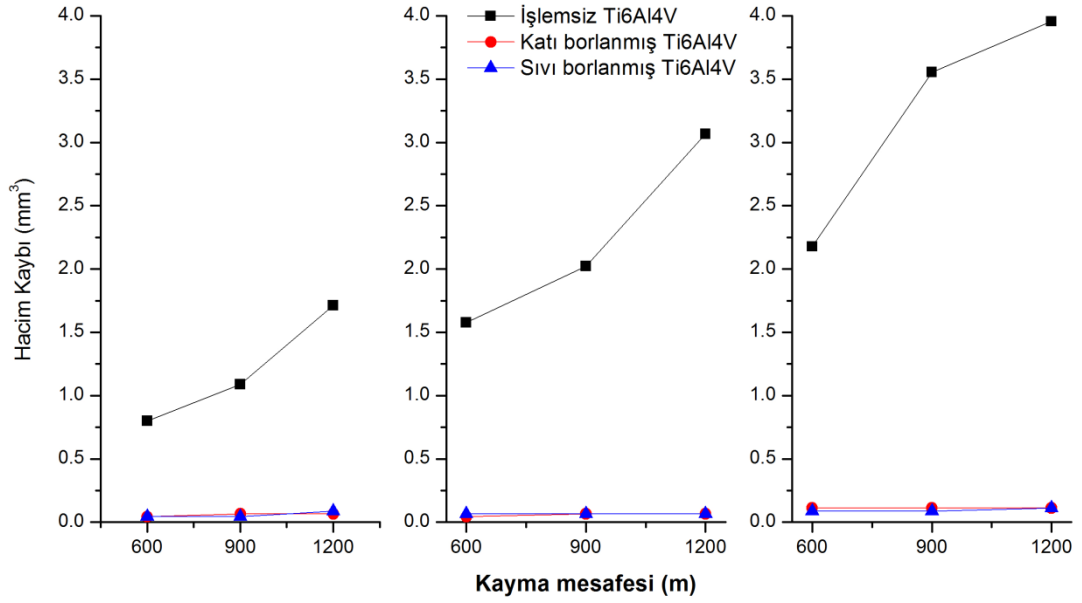
Şekil 6.56: İşlemsiz ve 1100 °C’de 20 saat borlanmış Ti6Al4V alaşımının kuru şartlar altında hacim kaybı a) 10N b) 20N c) 30N.

Şekil 6.57’de Ti6Al4V alaşımının kuru sürtünme şartlarında ve yapay vücut sıvısı içerisindeki aşınma deney sonuçları verilmiştir. Yapay vücut sıvısının işlemsiz Ti6Al4V alaşımına uygulanan 3 farklı yük ve 3 farklı kayma mesafelerinin tümünde hacim kaybını arttırıcı bir etki yaptığı belirlenmiştir. Titanyum ve alaşımlarının, temas bölgesinde tribo-kimyasal reaksiyonlar meydana geldiğinde oksidatif aşınma dirençleri düşmektedir. Araştırmacılar korozyonun aşınmayı ivmelendirici bir faktör olduğunu, yapay vücut sıvıları aşınma oranını arttıran elektrokimyasal reaksiyonlar meydana getirebileceğini bildirmektedirler (Manivasagam ve diğ. 2003; Majumdar ve diğ. 2007). Bu sonuçlar göz önüne alındığında Ti6Al4V’den yapılan ve vücut içerisinde kullanılan implantların vücut dışında kullanılan implantlara göre aşınma direncinin daha düşük olacağı söylenebilir. Literatür incelendiğinde de yapay vücut sıvısının aşınmayı ivmelendirici bir etki yaptığı görülmüştür (Basu ve diğ. 2009; Masmoudi ve diğ. 2006; Majumdar ve diğ. 2007).



Şekil 6.57: İşlemsiz Ti6Al4V alaşımının kuru şartlar ve yapay vücut sıvısı içerisinde hacim kaybı a) 10N b) 20N c) 30N.

Katı ve sıvı ortamda borlanmış Ti6Al4V alaşımının yapay vücut sıvısı içerisindeki hacim kaybı değerlerinin verildiği Şekil 6.58’de borlama işleminin Ti6Al4V alaşımının aşınma dayanımını yapay vücut sıvısı içerisinde de arttırdığı görülmektedir. Özellikle 30 N yük altında ve 1200 m kayma mesafesinde yapılan aşınma deneylerinde borlanmış Ti6Al4V alaşımı yaklaşık 0,11 mm<sup>3</sup> hacim kaybına uğrarken borlama işlemi yapılmamış Ti6Al4V alaşımı yaklaşık 4 mm<sup>3</sup> hacim kaybına uğramıştır. Bu şartlar altında borlama işlemi Ti6Al4V alaşımının aşınma direncini yaklaşık 36 kat arttırmıştır. Sertlik, eşitlik 6.19’da da görüldüğü gibi malzemenin aşınma direnci üzerinde oldukça etkilidir. Sertlik arttıkça, aşınma direnci de artmaktadır ve aşınma sonucu kaybedilen hacim miktarı azalmaktadır. (Matuschka 1980, Sinha 1991). Borlama işlemiyle yüzey sertliği arttığından aşınma direncinde de önemli bir artış gerçekleşmiştir.



Şekil 6.58: İşlemsiz ve borlanmış Ti6Al4V alaşımının yapay vücut sıvısı içerisindeki hacim kaybı a) 10N b) 20N c) 30N.

$$k = \frac{V \times (HB)}{F_n \times L} \quad (6.19)$$

Denklemdaki sembollerin açıklaması aşağıdaki gibidir.

- $k$  : Boyutsuz aşınma katsayısı
- $V$  : Aşınan hacim
- $HB$  : Malzemenin Brinell sertlik değeri ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )
- $F_N$  : Yüze normal yönde etkiyen kuvvet (kg)
- $L$  : Kayma uzunluğu

Malzemelerin aşınma davranışını belirlemede kullanılan diğer bir yöntemde sürtünme katsayısı ölçümüdür. Sürtünme katsayısının hesaplanmasında kullanılan eşitlik (6.20)'de verilmiştir. Borlanmış ve borlanmamış deney numunelerinin kuru sürtünme ve yapay vücut sıvısı ortamında 10 N yük, 600 m kayma mesafesinde gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayılarının karşılaştırması Şekil 6.59 ve Şekil 6.60'da verilmiştir.

$$\mu = \frac{F_n}{F_s} \quad (6.20)$$

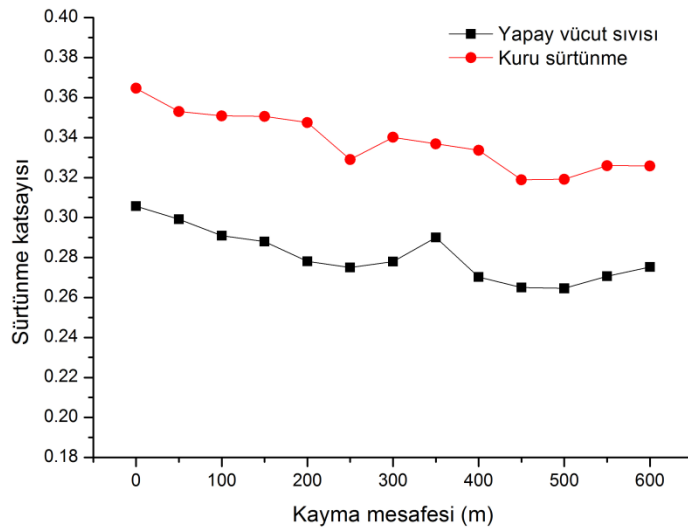
Denklemdede;

$\mu$ : Sürtünme katsayısı

$F_N$ : Yüzeeye dik etki eden kuvvet

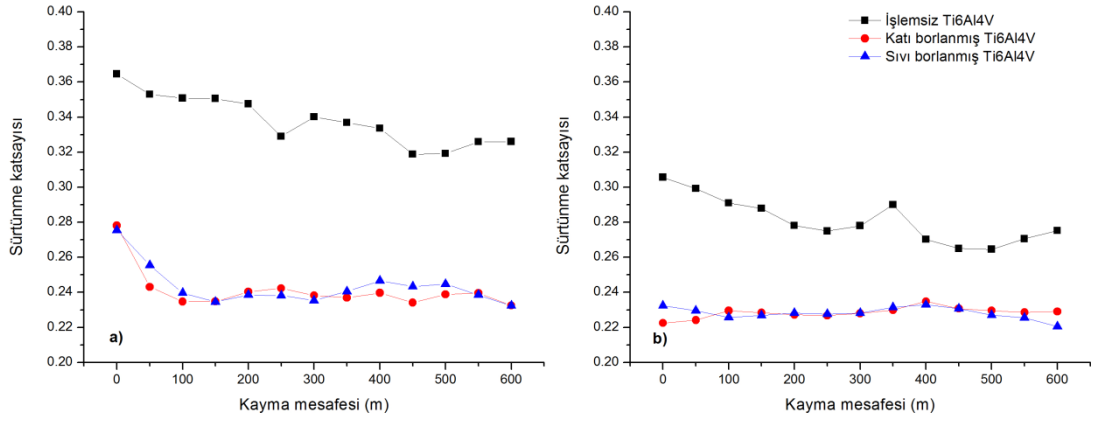
$F_s$ : Sürtünme kuvveti'dir.

Ti6Al4V alaşımının kuru sürtünme ve yapay vücut sıvısı ortamında yapılan aşınma deneyleri (10 N, 600 m) sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerleri verilen Şekil 6.59 incelendiğinde yapay vücut sıvısının yağlama etkisi yaptığı ve sürtünme katsayısını düşürdüğü görülmektedir.



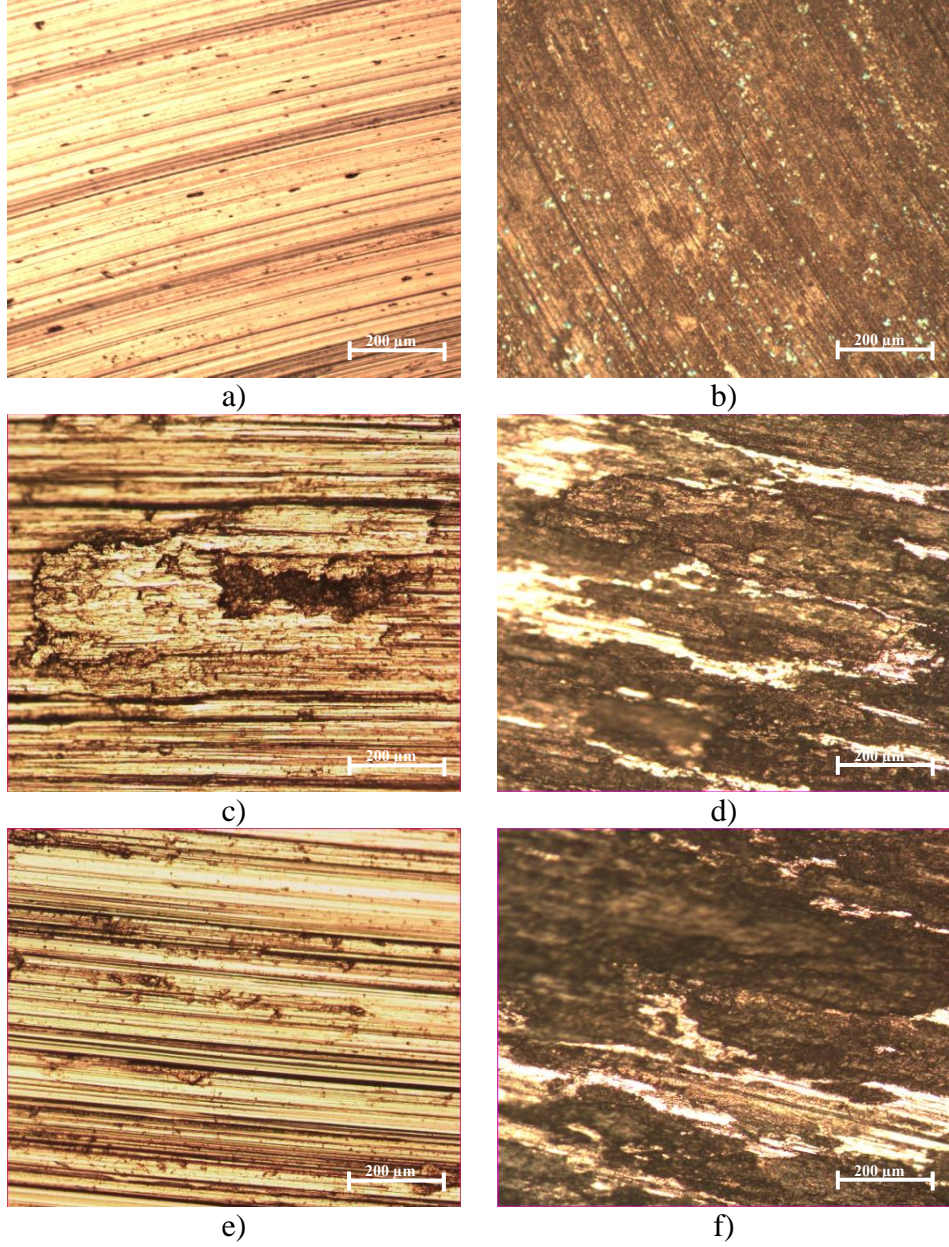
Şekil 6.59: İşlemsiz Ti6Al4V alaşımının kuru sürtünme ve yapay vücut sıvısı ortamında sürtünme katsayıları.

Borlanmış ve borlanmamış Ti6Al4V numunelerin hesaplanan sürtünme katsayısı değerleri kıyaslandığında; borlanmış Ti6Al4V alaşımının sürtünme katsayısı borlanmamış Ti6Al4V alaşıma göre daha düşük, yapay vücut sıvısı içerisinde yapılan deneylerdeki sürtünme katsayısı değerleri de kuru sürtünme şartlarında elde edilen değerlerden daha düşük olduğu Şekil 6.60'da verilen grafikte belirlenmiştir. Borlama ortamları karşılaştırıldığında ise kuru sürtünme ve yapay vücut sıvısı şartlarının ikisinde de hem katı hem de sıvı borlanan numunelerde belirgin bir sürtünme katsayısı farkı bulunmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 6.60: İşlemsiz ve 1100 °C’de 20 saat borlanmış Ti6Al4V alaşımının a) kuru sürtünme şartlarında ve b) yapay vücut sıvısı içerisinde sürtünme katsayıları.

Aşınma deneyleri öncesi ve sonra çekilen Ti6Al4V alaşımı numune yüzey fotoğrafları verilen Şekil 6.61 incelendiğinde deney sonrası borlanmamış Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde yapışmalar, borlanmış numunenin yüzeyinde ise kazınmalar görülmektedir. Kuru sürtünme şartlarında Ti6Al4V alaşımı (Şekil 6.61 c) sünek bir malzeme olduğu için adezyon kaynaklı yapışma ve sonrasında yüzeyden büyük miktarda madde kaybına uğradığı ve aynı zamanda derin çizikler şeklinde kazındığını göstermektedir. Borlanmış numunenin (Şekil 6.61 d) ise yüksek yüzey sertliğinden dolayı çok az aşınmaya maruz kaldığı yüzeyde hafif aşınma şeklinde izler oluştuğu görülmektedir. Yapay vücut sıvısı içerisinde yapılan deneylerde işlemsiz Ti6Al4V numunenin (Şekil 6.61 e) yüzeyindeki yapışmaların azaldığı, borlanmış numunede ise (Şekil 6.61 f) yüzeyde hafif aşınma şeklinde devam ettiği görülmektedir. Yapışmaların azalmasının sebebinin, kullanılan solüsyonun aşınma yüzeyindeki ısıyı ve buna bağlı olarak sürtünme katsayısını azaltmış olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.61: Aşınma deneyi öncesi ve sonrası Ti6Al4V numunelerin yüzey fotoğrafları, Deney öncesi a) işlemsiz ve b) 1100 °C'de 20 saat borlanmış numune yüzeyleri, Deney sonrası kuru ortamda c) işlemsiz ve d) 1100 °C'de 20 saat borlanmış numune yüzeyleri, Deney sonrası yapay vücut sıvısı içerisinde e) işlemsiz ve f) 1100 °C'de 20 saat borlanmış numune yüzeyleri.

## 6.7 Korozyon deney sonuçları

Borlanmış Ti6Al4V alaşımının korozyon davranışının tespiti için yapay vücut sıvısı içerisinde ve vücut ısısında ( $37 \text{ °C} \pm 1$ ) 90 gün bekletilerek ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Ağırlık ölçüm sonuçları Tablo 6.24'de verilmiştir. Ağırlık kaybı verilerinden de görüleceği gibi borlanmamış ve borlanmış Ti6Al4V alaşımları 90 günlük sürede kayda değer şekilde korozyona uğramamıştır. Titanyum ve alaşımları



soy metal olmasından dolayı yükseltgenmeye ve dolayısıyla korozyona karşı oldukça dirençlidirler.

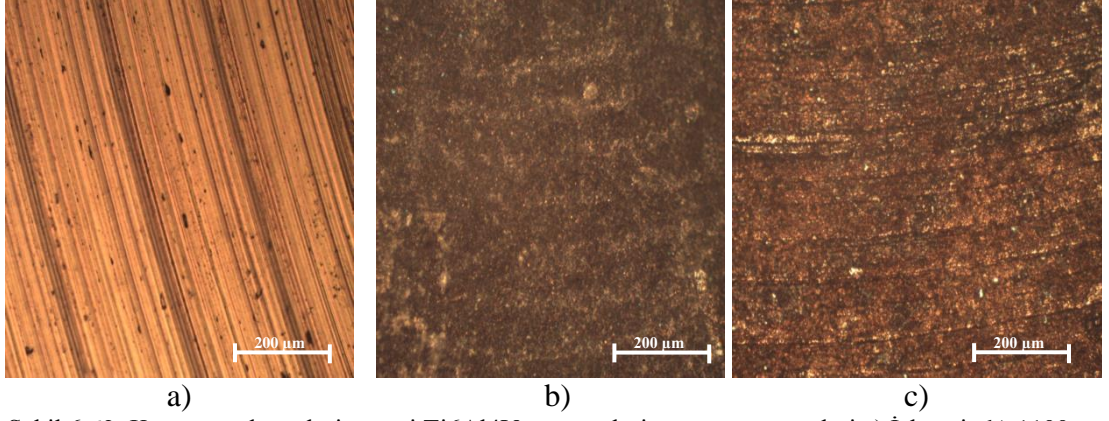
Tablo 6.24'de ağırlık ve hacim kaybı değerleri kendi içlerinde kıyaslandığında ise en düşük korozyon direncine borlanmamış Ti6Al4V alaşımının sahip olduğu sonucu çıkarılmaktadır. İşlemsiz numuneler 90 günün sonunda 0,0015 g (0,3333 mm<sup>3</sup>) ağırlık kaybına uğrarken; sırasıyla 12, 16 ve 20 saat 1100 °C'de borlanmış numunelerin ağırlık kayıpları 0,0012 g (0,2666 mm<sup>3</sup>), 0,0007 g (0,1555 mm<sup>3</sup>), 0,0003 g (0,0666 mm<sup>3</sup>) olarak bulunmuştur. Katı ortamda 20 saat 1100 °C'de borlanmış numunelerin ise ağırlık kayıpları 0,0006 g (0,1333 mm<sup>3</sup>) olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, borlama işlemi ile en kısa borlama süresinde (12 saat), %20 daha az ağırlık kaybı tespit edilmiştir. Borlama süresi arttıkça, sırasıyla 16 ve 20 saat, bu oran %54 ve %80 olarak tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, bu çalışmada, borlama süresinin artması ile de korozyon direncinin 1,2 kattan 5 kata kadar arttığı belirlenmiştir. Ayrıca, sıvı ortamda borlanmış numunelerin ağırlık kayıplarının, katı ortamda borlanmış numunelerin ağırlık kayıpları değerlerinden, aynı borlama süresi ve sıcaklığında (20 saat 1100 °C), %50 daha az olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, ağırlık ve hacim kaybı değerleri çok düşük olsa da borlama işlemi Ti6Al4V alaşımının korozyon direncini arttırmıştır.



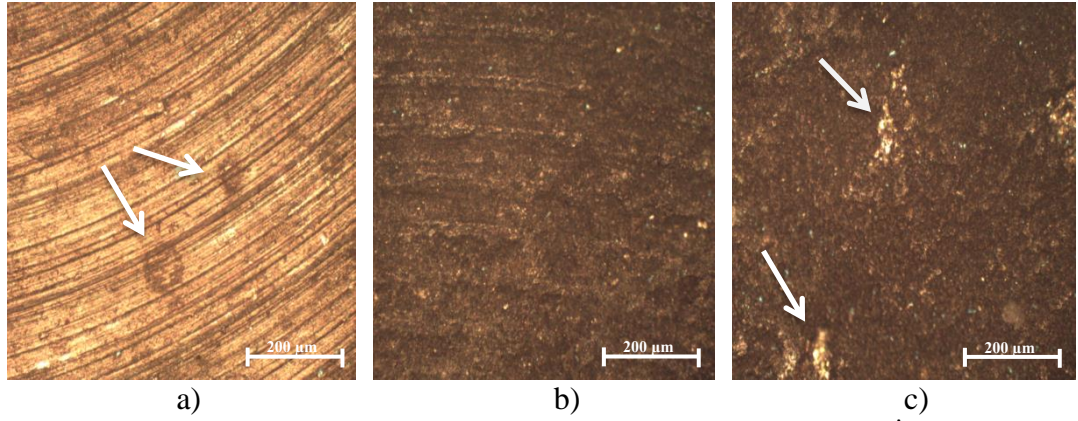
Tablo 6.24: İşlemsiz ve farklı koşullarda borlanmış Ti6Al4V numunelerin korozyon sonucu ağırlık ve hacim kayıpları.

Deney numunesi	Korozyon süresi (gün)	İlk ağırlık (g)	Son ağırlık (g)	Ağırlık Kaybı (g)	Hacim kaybı (mm <sup>3</sup> )
İşlemsiz Ti6Al4V	1	6,0850	6,0850	0	0
	15	6,0850	6,0850	0	0
	30	6,0850	6,0850	0	0
	45	6,0850	6,0845	0,0005	0,1111
	60	6,0845	6,0845	0	0
	75	6,0845	6,0842	0,0003	0,0666
	90	6,0842	6,0835	0,0007	0,1555
	Toplam			0,0015	0,3333
1100 °C 20 saat borlanmış Ti6Al4V	1	6,1398	6,1398	0	0
	15	6,1398	6,1398	0	0
	30	6,1398	6,1398	0	0
	45	6,1398	6,1398	0	0
	60	6,1398	6,1398	0	0
	75	6,1398	6,1395	0,0003	0,0666
	90	6,1395	6,1395	0	0
	Toplam			0,0003	0,0666
1100 °C 20 saat borlanmış Ti6Al4V (Kutu borlama)	1	6,0250	6,0250	0	0
	15	6,0250	6,0250	0	0
	30	6,0250	6,0250	0	0
	45	6,0250	6,0250	0	0
	60	6,0250	6,0250	0	0
	75	6,0250	6,0244	0,0006	0,1333
	90	6,0244	6,0244	0	0
	Toplam			0,0006	0,1333
1100 °C 16 saat borlanmış Ti6Al4V	1	6,3455	6,3455	0	0
	15	6,3455	6,3455	0	0
	30	6,3455	6,3455	0	0
	45	6,3455	6,3455	0	0
	60	6,3455	6,3455	0	0
	75	6,3455	6,3451	0,0004	0,0888
	90	6,3451	6,3448	0,0003	0,0666
	Toplam			0,0007	0,1555
1100 °C 12 saat borlanmış Ti6Al4V	1	6,3227	6,3227	0	0
	15	6,3227	6,3227	0	0
	30	6,3227	6,3227	0	0
	45	6,3227	6,3227	0	0
	60	6,3227	6,3222	0,0005	0,1111
	75	6,3222	6,3220	0,0002	0,0444
	90	6,322	6,3215	0,0005	0,1111
	Toplam			0,0012	0,2666

Yapay vücut sıvısı içerisinde 90 gün süre bekletilen işlemsiz ve 1100 °C’de 20 saat borlanan numunelerin deney öncesi ve sonrası yüzey fotoğrafları Şekil 6.62 ve Şekil 6.63’de verilmiştir.



Şekil 6.62: Korozyon deneyleri öncesi Ti6Al4V numunelerin yüzey görüntüleri a) İşlemsiz b) 1100 °C’de 20 saat sıvı ortamda borlanmış c) 1100 °C’de 20 saat katı ortamda borlanmış.



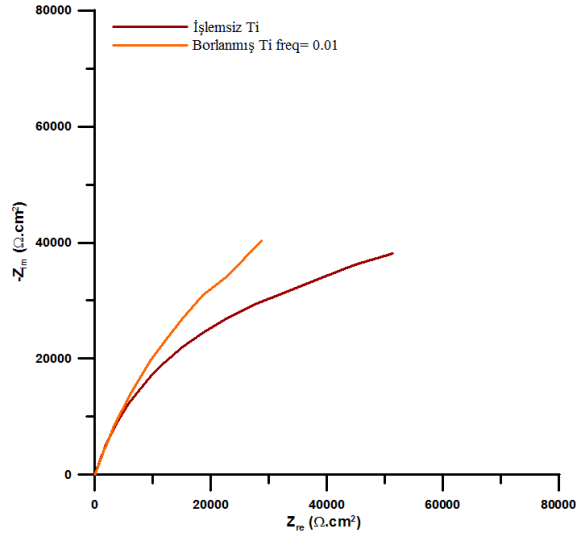
Şekil 6.63: Korozyon deneyleri sonrası Ti6Al4V numunelerin yüzey görüntüleri a) İşlemsiz b) 1100 °C’de 20 saat sıvı ortamda borlanmış c) 1100 °C’de 20 saat katı ortamda borlanmış.

Şekil 6.62 ve 6.63 incelendiğinde işlemsiz Ti6Al4V alaşımı numunede korozyon kaynaklı izler oluştuğu, sıvı ortamda borlanan numunede herhangi bir değişiklik olmadığı, katı ortamda borlanan numunede ise borlanmış yüzeyde bazı oyukların oluştuğu görülmektedir. Yüzey fotoğrafları ağırlık kaybı deneyinde elde edilen sonuçları desteklemektedir.

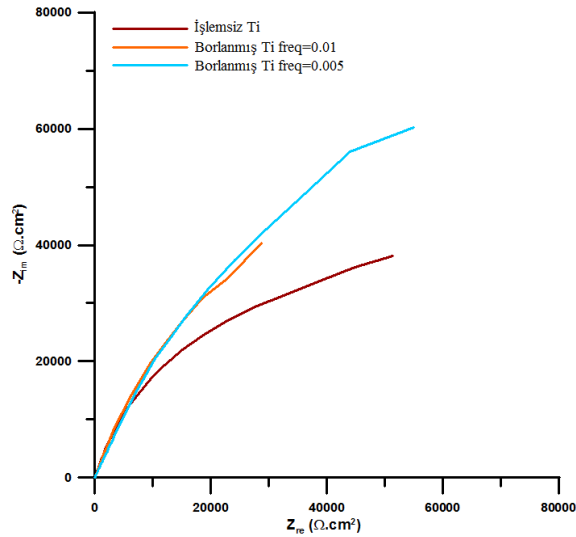
Titanyum numuneleri korozyona zorlamak ve korozyon davranışını tespit etmek için ağırlık kaybı deneylerinin yanında yapay vücut sıvısı içerisinde 37 °C sıcaklıkta Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve Potansiyodinamik Polarizasyon (TP) deneyleri de yapılmıştır. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanılarak yapay vücut sıvısı ortamında işlemsiz ve 1100 °C’de 20 saat sıvı ortamda borlanmış Ti6Al4V alaşımlarının korozyon analizleri sonucunda elde edilen değerler Tablo 6.25’de EIS grafikleri Şekil 6.64 ve Şekil 6.65’de verilmiştir.

Tablo 6.25: Yapay vücut sıvısı içinde işlemsiz ve 1100 °C’de 20 saat borlanmış Ti6Al4V alaşımının EIS sonuçları.

Numuneler	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_{dl}$ ( $\mu\Omega s^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n_{dl}$ ( $0 \leq n \leq 1$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_{layer}$ ( $\mu\Omega s^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n_{layer}$ ( $0 \leq n \leq 1$ )	$R_{layer}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{total} = R_{ct} + R_{layer}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
İşlemsiz	12,79	74,5	0,8109	104299	209	1	41	104340
Borlanmış (Freq:0,01)	18,39	139	0,7948	117800	479	0,8811	38	117838
Borlanmış (Freq:0,005)	15,1	162	0,7965	119000	390	0,8263	1058	120058



Şekil 6.64: Aynı frekans aralığında elde edilen EIS grafiği.

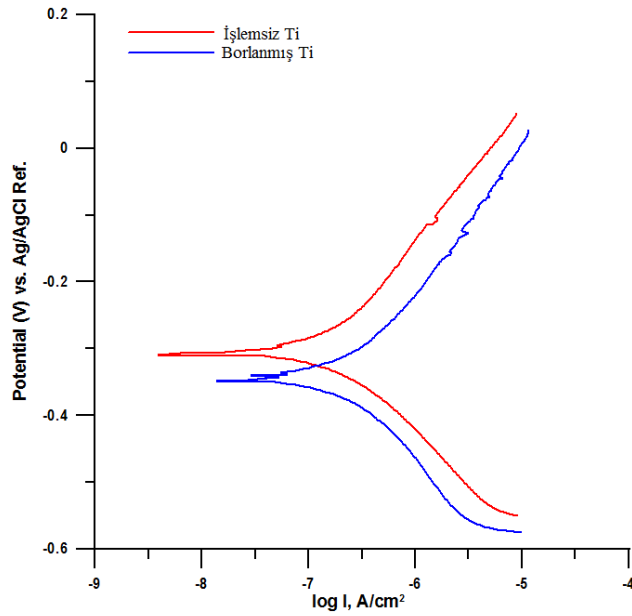


Şekil 6.65: Daha düşük frekans aralığında 1100 °C’de 20 saat borlanmış ve işlemsiz Ti6Al4V alaşımlarının EIS grafiği.

Şekil 6.64’de görüldüğü üzere borlanmış Ti6Al4V alaşımı için aynı frekans aralığında daha kısa diyagram elde edilmiştir. Bunun sebebi elektronların transferinde yaşanan güçlükten kaynaklanmaktadır. Bor elementinin elektrik direnci 20 °C’de 150 n $\Omega$ ·m iken titanyum elementinin aynı sıcaklıktaki elektrik direnci 0,420

$\mu\Omega\cdot m$  dur (Emsley 2001). Bu yüzden daha düşük frekans bölgesi araştırılmıştır. Şekil 6.65’de 0,005 Hz kadar Elektrokimyasal Empedans Spektrumu yapılmıştır. Yani deney 1 saat daha uzatılmış ve malzeme daha çok korozyona maruz bırakılmıştır. Tablo 6.25’de verilen  $R_{layer}$  değerindeki artış da bu durumu desteklemektedir.

Potansiyodinamik Polarizasyon (TP) yöntemi kullanılarak yapay vücut sıvısı ortamında işlemsiz ve 1100 °C’de 20 saat sıvı ortamda borlanmış Ti6Al4V alaşımının elde edilen TP grafiği Şekil 6.66’da analiz sonuçları ise Tablo 6.26’te verilmiştir.



Şekil 6.66: İşlemsiz ve borlanmış Ti6Al4V numunelerin TP grafiği.

Şekil 6.66’da yapay vücut sıvısına maruz bırakılan işlemsiz ve borlanmış Ti6Al4V alaşımlarının TP deneyleri sonrası elde edilen polarizasyon grafikleri üst üste çizildiğinde borlanmış numunenin TP eğrisinin katodik bölgeye doğru kaydığı görülmektedir.

Tablo 6.26: Yapay vücut sıvısı içerisinde işlemsiz ve 1100 °C’de 20 saat borlanmış Ti6Al4V alaşımının TP sonuçları.

Deney numunesi	$\beta_a$ mV/Dec	$\beta_c$ mV/Dec	$E_{corr}$ mV	$I_{corr}$ nA
İşlemsiz Ti6Al4V	263	150	-308	214
Borlanmış Ti6Al4V	132	71	-349	126

Tablo 6.26’da verilen  $E_{corr}$  korozyon potansiyeli,  $\beta_a$  anodik Tafel sabiti,  $\beta_c$  katodik Tafel sabiti,  $I_{corr}$  ise korozyon akımı (korozyon hızı/korozyon yoğunluğu) olarak ifade etmektedir.  $I_{corr}$  ile korozyon oranı doğru orantılıdır.  $I_{corr}$ ’un artmasıyla korozyon oranı artmakta,  $I_{corr}$ ’un azalmasıyla korozyon oranı azalmaktadır. Korozyon akımının ( $I_{corr}$ ) hesaplanması için (6.21)’de verilen eşitlik kullanılmıştır.

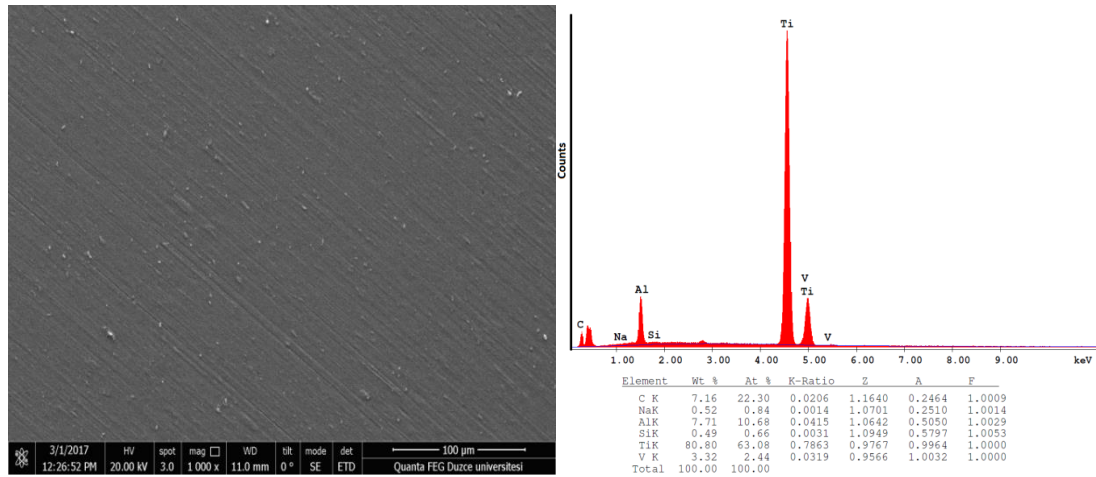
$$I_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,3R_p(\beta_a + \beta_c)} \quad (6.21)$$

Denklemdaki;

$R_p$ : Polarizasyon direnci’dir.

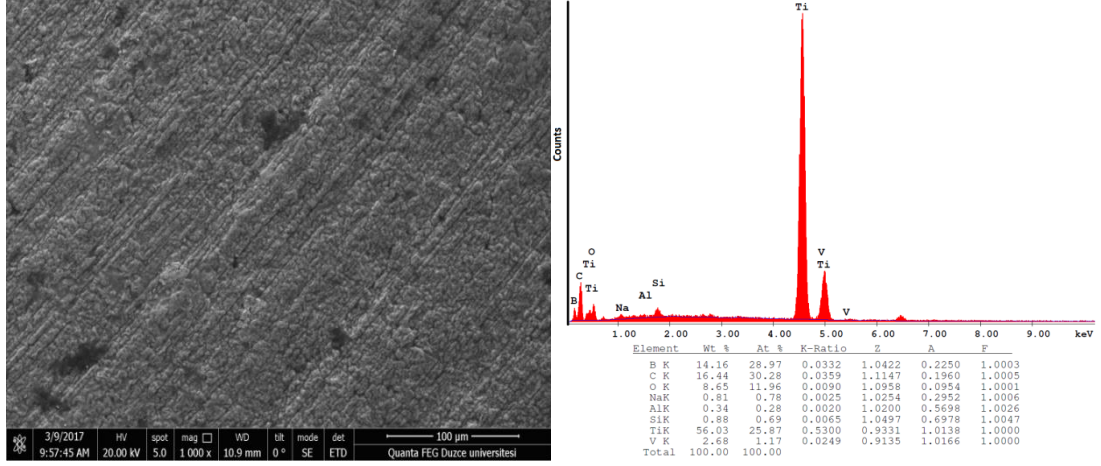
Tablo 6.26’da görüldüğü gibi yapay vücut sıvısı ortamında işlemsiz ve borlanmış Ti6Al4V alaşımlarına ait TP sonuçları incelendiğinde  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  değerlerinde azalma olduğu görülmektedir. İşlemsiz numuneye ait  $E_{corr}$  değeri -308 mV iken borlandığında bu değer -349 mV olarak daha negatif değer aldığı gözlenmiştir.  $I_{corr}$  değerinin 214 nA’den 126 nA’ye düşmesi borlanmış numunenin korozyona karşı direncinin daha yüksek olduğunu ifade etmektedir.

Şekil 6.67, Şekil 6.68, Şekil 6.69 ve Şekil 6.70’de korozyon deneyleri öncesi ve sonrasında yapılan SEM ve EDS analizleri verilmiştir.

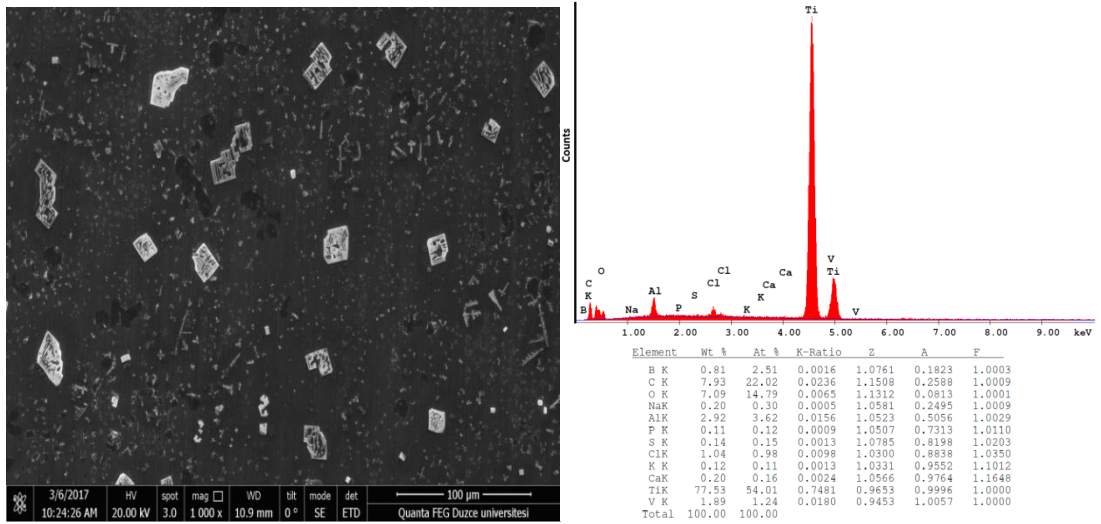


Şekil 6.67: Korozyon deneyi öncesi işlemsiz Ti6Al4V alaşımının SEM ve EDS analizi.

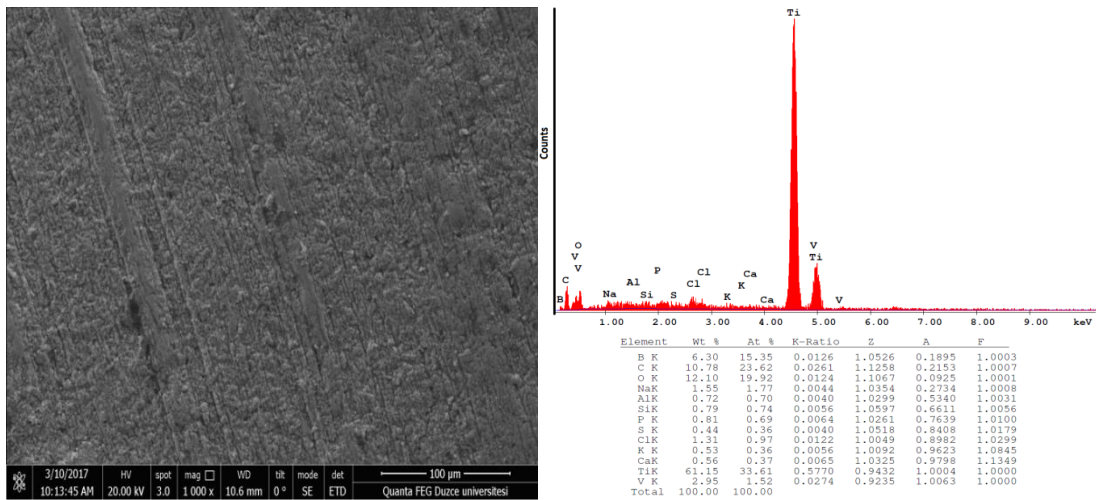




Şekil 6.68: Korozyon deneyi öncesi 1100 °C'de 20 saat borlanmış Ti6Al4V alaşımının SEM ve EDS analizi.



Şekil 6.69: Korozyon deneyi sonrası işlemsiz Ti6Al4V alaşımının SEM ve EDS analizi.



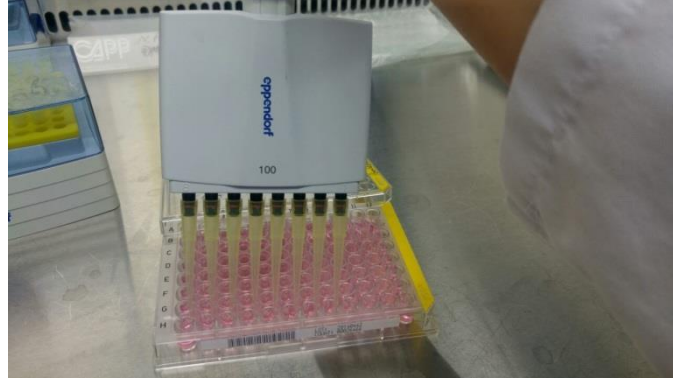
Şekil 6.70: Korozyon deneyi sonrası 1100 °C'de 20 saat borlanmış Ti6Al4V alaşımının SEM ve EDS analizi.

Korozyon deneyi öncesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 6.67 ve Şekil 6.68), titanyum yüzeyinin hazırlanmasına bağlı olarak oluşan parlatma izleri görülmektedir. Deney öncesi EDS analizleri incelendiğinde ise borlanmış alaşımda Ti oranının azaldığı görülmektedir. Numune yüzeylerinde, işlemsiz alaşım ağırlıkça %80,80 titanyum içerirken, borlanmış alaşım %56,03 titanyum içermektedir. Deney sonrasında, işlemsiz alaşımın yüzeyinde korozyon ürünlerinin, çukurların ve boşlukların olduğu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. EDS analizleri sonucunda yapay vücut sıvısı çözeltisinin kimyasal bileşiminde bulunan elementler (Potasyum ve Kalsiyum) deney numunelerinin yüzeyinde tespit edilmiştir. Deney numuneleri borlandığında korozif ortama karşı direnç gösterdiği ve bu numunenin neredeyse hiç zarar görmediği Şekil 6.69 ve Şekil 6.70'deki SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. EDS analizine göre deney sonrasında borlanmış alaşım yüzeyinde ağırlıkça bor oranının % 14,16'dan % 6,30'a kadar azaldığı, titanyum oranının %56,03'den %61,15'e arttığı ve oksijen oranının %8,65'den %12,10'a arttığı görülmektedir. Bu durum, korozyon nedeniyle azalan bor oranı nedeniyle yüzeyde titanyum oksit oluşumu olduğu ve oluşan oksit tabakanın ise metali korozyona karşı koruduğu şeklinde analiz edilebilir. Sonuç olarak borlanmış Ti6Al4V alaşımın diğer referans elektroda nazaran yapay vücut sıvısı içerisinde daha az korozyona uğradığı EIS, TP ve yüzey morfolojisi araştırmalarından (SEM-EDS) anlaşılmaktadır.

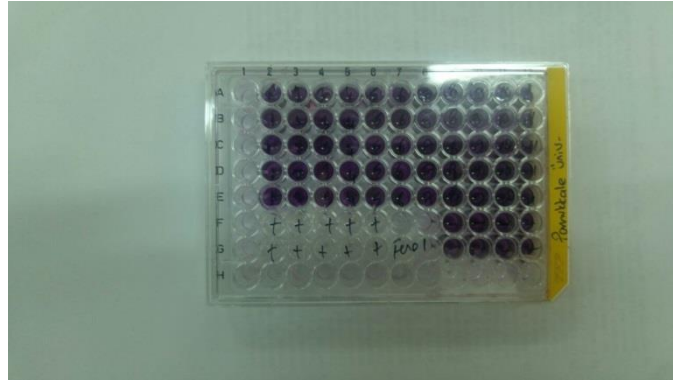
## **6.8 Sitotoksisite deneyleri**

### **6.8.1 Sitotoksisite deney prosedürü**

Hücre ekim işlemi sonrası borlanmış Ti6Al4V alaşımını numunelerin ekstreleri kuyulara eklenerek hücreler ile birlikte 37 °C'de 24 saat inkübe edilmiş ve MTT boyası Şekil 6.71'de gösterildiği gibi kuyulara eklenmiştir. MTT içerisinde bulunan ve canlı hücre ile reaksiyona girince renk değiştiren formazan kristalleri Şekil 6.72'deki gibi canlı hücrelerin buldukları kuyucuklarda mor renk alırken ölü hücrelerin bulunduğu kuyularda belirgin bir renk oluşumu gözlemlenmemiştir.



Şekil 6.71: Kuyucuklara MTT eklenmesi.



Şekil 6.72: MTT sonrası canlı hücrelerin renk değişimi.

Kuyucuklardaki hücre canlılığının tespiti için yapılan absorbans ölçümü Şekil 6.73'de gösterilen ELISA okuyucusunda 570 nm'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.73: Absorbans ölçümünde kullanılan ELISA okuyucu.

## 6.8.2 Sitotoksite test sonuçları

Katı ve sıvı ortamda 1100 °C'de 20 saat borlanmış Ti6Al4V alaşımının hücresel düzeyde zehirliliğini araştırmak için yapılan sitotoksite deney sonuçlarının verildiği Tablo 6.27'de ki “% canlılık” sütununda görüldüğü üzere hücre ölümü



olmamış ve numuneler herhangi bir toksik etki göstermemiştir. Hücre canlılık oranı eşitlik (6.22) yardımıyla hesaplanmıştır. Eşitlik (6.23), (6.24) ve (6.25)'de borlanmış ve borlanmamış Ti6Al4V alaşımlarının % hücre canlılık oranları hesaplanmıştır.

$$\%Canlılık\ Oran\ \iota = \frac{\text{Numunelerin absorbans ort.}-\text{Blank absorbans ort.}}{\text{Kontrol absorbans ort.}-\text{Blank absorbans ort.}} \times 100 \quad (6.22)$$

$$\text{İşlemsiz Ti6Al4V hücre canlılık oranı (\%)} = \frac{0,128-0,102}{0,125-0,102} \times 100 = 113 \quad (6.23)$$

$$\text{Sıvı borlanmış Ti6Al4V hücre canlılık oranı (\%)} = \frac{0,131-0,102}{0,125-0,102} \times 100 = 126 \quad (6.24)$$

$$\text{Kati borlanmış Ti6Al4V hücre canlılık oranı (\%)} = \frac{0,1282-0,102}{0,125-0,102} \times 100 = 114 \quad (6.25)$$

Tablo 6.27: Sitotoksisite deney sonucu absorbans değerleri.

24 Saat	Blank	Kontrol	İşlemsiz Ti6Al4V	Sıvı borlanmış Ti6Al4V	Kati borlanmış Ti6Al4V
Absorbans Değerleri	0,101	0,121	0,13	0,121	0,131
	0,1	0,12	0,125	0,127	0,136
	0,098	0,126	0,125	0,126	0,126
	0,102	0,126	0,129	0,127	0,128
	0,11	0,124	0,119	0,125	0,124
	0,097	0,128	0,133	0,128	0,123
	0,099	0,126	0,129	0,17	0,126
	0,102	0,126	0,132	0,128	0,132
	0,101	0,127	0,124	0,128	0,127
	0,106	0,128	0,133	0,13	0,129
Ortalama	0,102	0,125	0,128	0,131	0,1282
Canlılık			1,13	1,26	1,14
Canlılık (%)			113	126	114

**Blank (MTT+Besiyesi) :** MTT testi, hücre ve MTT'nin etkileşime girerek MTT maddesinin kırmızı renkli bir türevine dönüşmesi ve bu renkli maddenin

absorbansının ölçülmesiyle gerçekleşmektedir. Blankın amacı absorbans ölçümlerinde besiyeriden kaynaklı oluşan absorbans değerlerinin tespit edilmesidir. Blankın az da olsa bir absorbans değeri olabilir. Eğer olursa sitotoksisite testi yapılan numunenin absorbans değerlerinden çıkarılarak canlılık değerleri hesaplanır.

**Kontrol (Hücre+Besiyeri) :** Kontrolün amacı deney numuneleri yokken hücrelerin kendi başına ne kadar sağ kaldığını görmektir. Böylece sadece numuneden kaynaklı ölümler görülebilir. Eğer canlılık oranı düşük çıktıysa kontrole bakılır. Kontroldekiler hücrelerde ölüm yoksa ekim başarılı olmuş, testi yapılan malzeme hücreleri öldürmüş demektir.

Sonuç olarak eşitlik (6.24) ve (6.25)'de verilen borlanmış ve borlanmamış Ti6Al4V alaşımının % hücre canlılık oranlarına bakıldığında Ti6Al4V alaşımının hücre canlılık oranı %113, sıvı ortamda borlanmış Ti6Al4V alaşımının hücre canlılık oranı %126, katı ortamda borlanmış Ti6Al4V alaşımının hücre canlılık oranı %114 olarak tespit edilmiştir. Borlanmış olan alaşımlar, toksik etki göstermediği gibi, işlemsiz numuneden daha fazla hücre artışı sağlamıştır. Bu sonuçlar, borlanmış alaşımın biyouyumluluğunun hücre canlılığı bakımından yüksek olduğunu göstermektedir.

## 6.9 Cilt içi irritasyon deneyi sonuçları

Negatif kontrol olarak polar çözücü kullanıldığında gözlemlenen eritem ve ödem dereceleri Tablo 6.29, non-polar çözücü kullanıldığında gözlemlenen eritem ve ödem dereceleri Tablo 6.30'da verilmiştir. Borlanmış numuneler için yapılmış olan cilt içi irritasyon deneyleri sonucunda, polar ekstre için irritasyon skoru 0,33 non-polar ekstre için irritasyon skoru 0 olarak tespit edilmiştir. Tüm skorların 1'den daha küçük olduğu bulunmuştur. Tüm bu sonuçlar ışığında, borlanmış alaşımın cilt içi irritasyona neden olmadığı ve vücut içi (*in vivo*) implant malzemesi olarak kullanım için çok iyi bir aday olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

Tablo 6.28: Polar ekstre için 24. 48. ve 72. saatlerde uygulama bölgelerinin irritasyon skorları.

Tavşan numaraları	Gözlem zamanları (Saat)	Test numunesi (Polar çözücü içinde ekstre)		Kör Numune (Polar çözücü)	
		Eritem+Ödem	Skor	Eritem+Ödem	Skor
1. Tavşan	24	0	0	0	0
	48	0		0	
	72	0		0	
2. Tavşan	24	5	1	0	0
	48	5		0	
	72	5		0	
3. Tavşan	24	0	0	0	0
	48	0		0	
	72	0		0	
Ortalama Skor			0,33		0
İrritasyon skoru: Polar ekstre için: $0,33-0=0,33<1$					

Tablo 6.29: Non-polar ekstre için 24. 48. ve 72. saatlerde uygulama bölgelerinin irritasyon skorları.

Tavşan numaraları	Gözlem zamanları (Saat)	Test numunesi (Non-polar çözücü içinde ekstre)		Kör Numune (Non-polar çözücü)	
		Eritem+Ödem	Skor	Eritem+Ödem	Skor
1. Tavşan	24	10	1,33	10	1,33
	48	5		5	
	72	5		5	
2. Tavşan	24	10	1,67	10	1,67
	48	10		10	
	72	5		5	
3. Tavşan	24	0	0	0	0
	48	0		0	
	72	0		0	
Ortalama Skor			1		1
İrritasyon skoru: Non-polar ekstre için $1-1=0<1$					

## 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, hem mühendislik malzemesi hem de biyomalzeme olarak büyük öneme sahip olan Ti6Al4V alaşımının atmosferik şartlar altında borlanması ve borlanmış titanyum alaşımının mekanik özellikleri ile birlikte aşınma ve korozyon direncinin tespiti amaçlanmıştır. Ayrıca borlama işlemi sonucunda tribolojik özellikleri iyileştirilen alaşımın, vücut içi implant olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçlarla yapılan deney sonuçları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1) Atmosferik şartlarda titanyum alaşımının sıvı ve katı ortamda borlanabilirliği araştırılmıştır. Sıvı ortamda borlama deneyleri için, %70 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + %30 SiC'den oluşan borlama içeriği, katı ortamda borlama deneyleri için 4 farklı borlama içeriği (%50 B<sub>4</sub>C + %45 SiC + %5 KBF<sub>4</sub>, %20 B<sub>4</sub>C + %75 Grafit + %5 KBF<sub>4</sub>, Ekabor-2 ve %93 B<sub>4</sub>C + %2 KBF<sub>4</sub> + %5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kullanılmıştır. Atmosferik şartlarda, bu farklı içeriklerle bor tabakası eldesi mümkün olmadığı gibi, yüzeyde büyük miktarlarda deformasyon ve çatlaklar tespit edilmiştir.

2) Oksijene afinitesi titanyumdan daha yüksek olan alüminyumun eklenmesiyle hazırlanan borlama karışımları ile atmosferik şartlarda titanyum alaşımının yüzeyinde TiB ve TiB<sub>2</sub> borürlerinden oluşan bor tabakası elde edilmiştir. %75 B<sub>4</sub>C + %2 KBF<sub>4</sub> + %23 Al'dan oluşan yeni katı borlama içeriğiyle 1100 °C'de 20 saat borlanan Ti6Al4V alaşımı numunelerin yüzeylerin deformasyona uğramadığı ve 10 µm'a yakın bir bor tabakası oluştuğu, %65 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + %15 SiC + %20 Al'dan oluşan yeni sıvı borlama içeriğiyle 1100 °C'de 20 saat borlanan Ti6Al4V alaşımı numunelerin yüzeylerin deformasyona uğramadığı ve 12 µm'a yakın bir bor tabakası oluştuğu belirlenmiştir.

3) Borlama işlemi sonucu Ti6Al4V alaşımının sertliği 330 HV'den 2800 HV'e yükselmiş ve yaklaşık 8,5 kat artmıştır. En yüksek sertlik değerlerinin TiB ve TiB<sub>2</sub>'den oluşan bor tabakasının olduğu yüzeyden itibaren 20 µm'lık kısımda olduğu belirlenmiştir. 20 µm ile 200 µm arasındaki bölgede kademeli bir sertlik düşüşü olduğu, yani bor difüzyon bölgesinin yaklaşık 200 µm olduğu tespit edilmiştir.

4) Çekme deneyi sonucunda elde edilen akma ve çekme mukavemeti değerlerinin işlem görmemiş titanyum alaşımına oranla, %2,7-9,6 değerleri arasında bir azalma gösterdiği ve borlama süresi arttıkça, borlanmış numunelerin mukavemet değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Buna karşılık, işlemsiz durumda %16 olan kopma uzaması değeri borlanmış numunelerde %2'ye düşmüş ve malzemenin sünek olan yapısı gevrekleşmiştir. Bunun sebebinin yüzeyde çok ince bir şekilde oluşan bor tabakasının ve ana malzemenin mekanik özelliklerinin uyumsuzluğu olduğu düşünülmektedir.

5) Charpy çentik darbe deneyi sonucunda borlama işleminin çentik darbe işi değerlerini düşürmediği bununla birlikte sıvı ortamda borlanan numunelerin darbe enerjisi değerlerinde kayda değer bir değişim tespit edilmemiştir. Borlama işleminin çeliklerde darbe enerjisini düşürmesine rağmen titanyum gibi demir dışı metallerde durumun farklı olabileceği sonucuna varılmıştır. Kırılma yüzeyleri incelendiğinde işlemsiz Ti6Al4V numunenin kenarlarında büyük miktarlarda uzamalar olduğu ve sünek yapıda kırıldığı, sıvı ve katı ortamda borlanmış numunelerde gevrek kırılma ibareleri olmadığı belirlenmiştir. Bor tabakasının çok ince olmasından dolayı tokluğa olumlu veya olumsuz bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Ancak çekme deneyi sonuçlarıyla karşılaştırıldığında şu sonuca varılabilir ki oluşan bor tabakasındaki borür dişlerine paralel uygulanan kuvvetin borlanmış alaşımının gevreklik ve tokluğuna bir etkisi tespit edilmemiştir.

6) Borlanmış titanyum alaşımının aşınma davranışını belirlemek için yapılan pin-on-disk aşınma testi sonucunda borlama işleminin kuru sürtünme şartlarında (30 N yük, 1200 m kayma mesafesi) Ti6Al4V alaşımının aşınma direncini 17 kat, Ringer solüsyonu içerisinde ise (30 N yük, 1200 m kayma mesafesi) 36 kat arttırdığı tespit edilmiştir. Borlanmış ve borlanmamış Ti6Al4V numunelerin aşınma deneyleri sonucu hesaplanan sürtünme katsayısı değerleri kıyaslandığında; borlanmış Ti6Al4V alaşımının sürtünme katsayısı borlama işlemi yapılmamış alaşıma göre daha düşük bulunmuştur. Yapay vücut sıvısı içerisinde yapılan aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin de kuru sürtünme şartlarında elde edilen değerlerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Borlama ortamları karşılaştırıldığında ise kuru sürtünme ve yapay vücut sıvısı şartlarının ikisinde de

hem katı hem de sıvı borlanan numunelerde belirgin bir sürtünme katsayısı farkı bulunmadığı belirlenmiştir.

7) Borlanmış Ti6Al4V alaşımının korozyon davranışının tespiti için yapay vücut sıvısı içerisinde ve vücut ısısında ( $37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) 90 gün bekletilerek ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Ağırlık kaybı deneyleri sonucunda, borlama süresinin artmasına paralel olarak, korozyon direncinin borlanmamış numeye oranla 1,2 kattan 5 kata kadar arttığı belirlenmiştir. Ayrıca, sıvı ortamda borlanmış numunelerin ağırlık kayıplarının, katı ortamda borlanmış numunelerin ağırlık kayıpları değerlerinden, aynı borlama süresi ve sıcaklığında ( $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  20 saat), %50 daha az olduğu görülmektedir.

8) EIS ve TP deneyleri, borlanmış numunelerin korozif ortama karşı yüksek bir direnç gösterdiği ve aynı şartlar altında işlemsiz numune yüzeyi ile karşılaştırıldığında, neredeyse hiç zarar görmediğini ortaya koymuştur. Deney sonrasında, işlemsiz alaşımın yüzeyinde korozyon ürünlerinin (çukur ve boşluklar) oluştuğu tespit edilmiştir. Deney numuneleri borlandığında korozif ortama karşı direnç gösterdiği ve numunenin oldukça az korozyona uğradığı belirlenmiştir.

8) Borlanmış Ti6Al4V alaşımının hücresel düzeyde toksik etkisinin olup olmadığının araştırıldığı sitotoksite testi sonucunda işlemsiz Ti6Al4V alaşımının hücre canlılık oranı % 113, katı ortamda borlanmış Ti6Al4V alaşımının hücre canlılık oranı % 114, sıvı ortamda borlanmış Ti6Al4V alaşımının hücre canlılık oranı % 126 olduğu tespit edilmiştir. İki farklı ortamda da borlanan titanyum alaşımlarının canlılık oranının %113'ün altına düşmediği için hücre ölümü olmadığı ve titanyum numunelerin toksik etki göstermediği tespit edilmiştir.

9) Borlanmış Ti6Al4V alaşımının ciltte meydana getirebileceği irritasyonu ve malzemenin cilt ile uyumunu tespit etmek için yapılan cilt içi irritasyon test sonuçlarında polar ekstre için irritasyon skoru 0,33, non-polar ekstre için 0 bulunmuştur. Her iki değer de 1 den küçük olduğu için ISO 10993-10 "Cilt reaksiyon için skorlama sistemine göre borlanmış Ti6Al4V alaşımının cilt içi irritasyona neden olmadığı belirlenmiştir.

Tez çalışması sonucunda atmosferik şartlar altında borlanan Ti6Al4V alaşımının aşınma, korozyon gibi mekanik özelliklerinde iyileşme, çekme ve akma mukavemeti değerlerinde ve sünekliğinde azalma, tokluğunda ise herhangi bir değişim tespit edilmemiştir. Ayrıca yapılan sitotoksisite ve cilt içi irritasyon testlerinde borlanmış titanyum alaşımının toksik etki göstermediği belirlenmiştir.

Borlanmış Ti6Al4V alaşımının biyouyumlu bir malzeme olduğunu söyleyebilmek için ISO 10993-1 standartında belirtilen diğer biyouyumluluk testlerinin ve bununla birlikte hayvan ve insan testlerinin yapılması gerekmektedir.

Metalik biyomalzemelerin dezavantajlarından biri olan iyon salınımının borlanmış titanyum için de geçerli olup olmadığı gelecek çalışmalarda incelenebilir.

Titanyum borlama için termokimyasal yöntemlerin yanında elektrokimyasal yöntemler deneyerek borlama süreleri kısaltılabilir. Araştırmacıların bu konular üzerinde çalışması tavsiye edilmektedir.

## 8. KAYNAKLAR

Aich, S. and Ravi Chandran, K. S., “TiB whisker coating on titanium surfaces by solid-state diffusion: Synthesis, microstructure, and mechanical properties”, *Metall. Mater. Trans. A*, 33, 3489-3498, (2002).

Alagic, I. C., Cvijovic, Z., Mitrovic, S., Panic, V. and Rakin, M., “Wear and corrosion behaviour of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V alloys in simulated physiological solution”, *Corros. Sci.*, 53, 796-808, (2011).

Albrektesson T., Johansson C., Lundgren A. K., Sul Y. T. and Gottlow J., “Experimental studies on oxidized implants. A histomorphometrical and biomechanical analysis”, *App. Osseointegration. Res.*1, 21-24, (2000).

Altaş, E., “Co-Cr ve Ni-Cr esaslı kron köprü protezlerin üretimi sürecinde meydana gelebilecek işçi kaynaklı hataların sitotoksik ve genotoksik etkilerinin *in-vitro* koşullarda araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, (2009).

Ataibis, V. ve Taktak, S., “Characteristics and growth kinetics of plasma paste borided Cp-Ti and Ti6Al4V alloy”, *Surf. Coat. Tech.*, 279, 65-71, (2015).

Atar, E., Kayali, E. S. ve Çimenoğlu, H. “Characteristics and wear performance of borided Ti6Al4V alloy”, *Surf. Coat. Technol.*, 202, 4583-4590, (2008).

Aurobind, S. V., Amirthalingam, K. P. and Gomathi, H., “Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis”, *Adv. Colloid. Interfac.*, 121, 1-7, (2006).

Aves, W. L. and Jr. Pack “Composition for carburosiliconizing Ferrous Substrates”, *U.S. Patent Documents*, Patent Numarası: 4,539,053 (1985).

Aves, W. L. and Aves, G. A., “Borocarburing Ferrous Substrates”, *U.S. Patent Documents*, Patent Numarası: 4,495,006 (1985).

Ayhan, H., “Biyomalzemeler”, *Bilim ve Teknik*, Temmuz, 2-11, (2002).

Aypar, A., “Elektrokimyasal yöntemle titanyum ve titanyum alaşımlarının borlanması ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik*



*Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2010).*

Badini, C., Bianco, M., Talentino, S., Guo, X.B. and Gianoglio, C., “Laser boronizing of some titanium alloys”, *Appl. Surf. Sci.*, 54, 374-380, (1992).

Bagno, A. and Di Bello, C., “Surface treatments and roughness properties of Ti based biomaterials”, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 15, 935-949. (2004).

Balandin, Y. A., “Boronitriding of die steels in fluidized bed”, *Met. Sci. Heat Treat.*, 46, (385-387), (2004)

Basu, B., Katti, D. and Kumar, A. “Materials for Orthopedic Applications”, In *Advanced biomaterials: Fundamentals, processing, and applications*, 53-93, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, (2009).

Batchelor, A. W., Batchelor, J. R. and Chandrasekaran, M., “Service characteristics of biomedical materials and implants” 61-93, London, United Kingdom: Imperial College Press, (2004).

Bayça, S. U. ve Şahin, S., “Borlama”, *Mühendis ve Makine Dergisi*, (2004).

Bean, T., A., Zhuang, W., C., Tong, P., Y., Eick, J., D., Chappelow., C., C. and Yourtee, D., M., “Comparison of tetrazolium colorimetric and 51Cr release assays for cytotoxicity determination of dental biomaterials”, *Dent. Mater.*, 11, 327-331, (1995).

Bereket, G. and Gerengi, H., “How truly electrochemical measurements are evaluated in corrosion researches ?”, *Korozyon*, 21, 33-44, (2015).

Berradja, A., Bratu, F., Benea, L., Willems, G. and Celis, J. P., “Effect of sliding wear on tribocorrosion behaviour of stainless steels in a Ringer’s solution”, *Wear*, 261, 987-993, (2006).

Bindal, C., “Az alaşımlı ve karbon çeliklerinde borlama ile yüzeye kaplanan borürlerin bazı özelliklerinin tesbiti, Doktora Tezi, *İ.T.Ü. Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1991).*

Black, J., “Biological performance of materials: Fundamentals of biocompatibility”, CRC Press, U.S., (2006).

Blocher, J., “Handbook of deposition technologies for films and coatings: Chemical vapor deposition, Noyes Publications, (1982).

Bordji, K., Jouzeau J. Y., Mainard, D., Payan, E., Netter, P., Rie, K. T., Stucky, T. and Hage-Ali, M., "Cytocompatibility of Ti-6Al4V and Ti-5Al-2.5Fe alloys according to three surface treatments, using human fibroblasts and osteoblasts", *Biomaterials*, 17, 929-940, (1996).

Bozokalfa, G., "Nano ölçekli yüzey modifikasyonlarının titanyum implant osteointegrasyonuna etkisi", Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2012).

Braceras, I., Onate, J. I., Goikoetxea, L., Viviente, J. L., Alava, J. I. and De Maeztu, M. A., "Bone cell adhesion on ion implanted titanium alloys", *Surf. Coat. Tech.*, 196, 321-326, (2005).

Brunette, D., M., Tengvall, P., Textor, M. and Thomsen, P., "Titanium in medicine", New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2001).

Callister, W. D., "Materials Science and Engineering an Introduction", Seventh Edition, Chapter 5 Diffusion, John Wiley and Sons Inc, 89-107, (2007)

Carter, C. B. and Norton, M. G., *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Springer Publisher, New York, (2013).

Celis, J. E., *Cell Biology: A Laboratory Handbook*. California: Academic Press; (2006).

Chang, B. Y. and Park, S. M., "Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 3, 207-229, (2010).

Chunxiang, C., Baomin, H. and Shuangjin, L., "Titanium alloy production technology, market prospects and industry development" *Mater. Design*, 32, 1684-1691, (2011).

Cole, A. S. and Eastoe, J. E., "Biochemistry and Oral Biology, Second Edition, Wright. (1998).

Cordioli, G., Majzoub, Z., Piattelli, A., Scarano, A., "Removal torque and histomorphometric investigation of 4 different titanium surfaces: an experimental study in the rabbit tibia" *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, 15, (2000).

Çalik, A., Şahin, O. and Uçar, N., "Mechanical properties of boronized AISI 316, AISI 1040, AISI 1045 and AISI 4140 steels", *Acta Phys. Pol. A*, 115, 694-698, (2009).

Çelik, A., Alasaran, A. ve Karakan, M., “Plazma ile termokimyasal yüzey işlemleri”, *Mühendis ve Makina*, 510, 43, 17-21, (2002).

Çelikkın, H., Öztürk, M. K., Aydın, H. and Aksu, M. L., “Boriding titanium alloys at lower temperatures using electrochemical methods”, *Thin Solid Films*, 515, 5348-5352, (2007).

Dee, K. C., Puleo, D. A. and Bizios, R., “An introduction to: Tissue-biomaterial interactions”, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, (2003).

Donachie, M. J., Titanium: a technical guide, USA: ASM International, 1-3, (2000).

Dong, H. and Bell, T., “Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment”, *Wear*, 238, 131-137, (2000).

Ducato, A., Fratini, L., La Cascia, M. and Mazzola, G., “An automated visual inspection system for the classification of the phases of Ti-6Al-4V titanium alloy”, *In International Conference on Computer Analysis of Images and Patterns*, 362-369, Springer Berlin Heidelberg, (2013).

Emsley, J., “Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements”, Oxford: Oxford University Press, ISBN 0-19-850341-5, (2001).

Fenghua, L., Xiaohong, Y., Jinglei, Z., Zhanguo F., Dianting G. and Zhengping. X., “Growth kinetics of titanium boride layers on the surface of Ti6Al4V”, *Acta Metall. Sin.*, 23, 293-300, (2010).

Fu, Y. and Batchelor, A. W., “Laser nitriding of pure titanium with Ni, Cr for improved wear performance”, *Wear*, 214, 83-90, (1998).

Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R. and Gogia, A. K., “Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review”, *Prog. Mater. Sci.*, 54, 397-425, (2009).

Geringer, J., Forest, B. and Combrade, P., “Wear analysis of materials used as orthopaedic implants”, *Wear*, 261, 971–979, (2006).

Gomes, C. C., Moreira, L. M., Santos, V. J. S. V., Ramos, A. S., Lyon, J. P., Soares, C. P. and Santos, F. B., “Assessment of the genetic risks of a metallic alloy used in medical implants”, *Genet. Mol. Biol.*, 34, 116-121, (2011).

Gonzalez, M., Maskos, K., Hargrave, R. and Kuberry, J., "Titanium alloy tubing for HP/HT applications", *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, ABD, Denver, Society of Petroleum Engineers, (2008).

Gorsse, S., Le Petitcorps, Y., Matar, S. and Rebillat, F., "Investigation of the Young's modulus of TiB needles in situ produced in titanium matrix composite", *Mater. Sci. Eng. A*, 340, 80-87, (2003).

Gökçek, E. I., "Ortopedik implant ve protez tasarımı için biyomalzemelerin mekanik özelliklerinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, *Karaelmas Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Zonguldak, (2006).

Guczi, L., Frigyes, S. and Tétényi, P., "New frontiers in catalysis", *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis*, Budapest, 75, (1992).

Guo, C., Zhou, J., Zhao, J., Guo, B., Yu, Y., Zhou, H. and Chen, J., "Microstructure and friction and wear behavior of laser boronizing composite coatings on titanium substrate", *Appl. Surf.Sci.*, 257, 4398-4405, (2011).

Gümüşderelioğlu, M., "Tıbbın geleceği biyomalzemeler", *Bilim ve Teknik Dergisi*, 2-4, (2002).

Green, T. R., Fisher, J., Stone, M., Wroblewski, B. M. and Ingham, E., "Polyethylene particles of a 'critical size' are necessary for the induction of cytokines by macrophages in vitro", *Biomaterials*, 19, 2297-2302, (1998).

Hanawa, T., Asami, K. and Asaoka, K., "Repassivation of titanium and surface oxide film regenerated in simulated bioliquid", *J. Biomed. Mater. Res.*, 40 530-538, (1998).

Heinrich, G., Grögler, T., Rosiwal, S. M. and Singer, R. F., "CVD diamond coated titanium alloys for biomedical and aerospace applications", *Surf. Coat. Tech.*, 94, 514-520, (1997).

Hench, L. L., "Bioceramics from concept to clinic", *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, 74, 1487-1510, (1991).

Hench, L. L. and Ethridge, E. C. "Biomaterials: An interfacial approach" Academic Press Inc., 385, (1982).

Huang, Y. G., Chen, J. R., Zhang, M. L., Zhong, X. X., Wang, H. Q. and Li, Q. Y., "Electrolytic boronizing of titanium in Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-20% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>", *Mater. Manuf. Processes*, 28, 1310-1313, (2013).

Hunger, H. J. and Löbig, G., “Generation of boride layers on steel and nickel alloys by plasma activation of boron trifluoride”, *Thin Solid Films*, 310, 244-250, (1997).

Hsu, R., Yang, C.C., Huang, C. and Chen, Y., “Electrochemical corrosion properties of Co-Cr-Mo implant alloy in the biological environment”, *Mater Chem Phys*, 93, 531-538 (2005).

ISO 10993-1, “Biological evaluation of medical devices-Part 1: Evaluation and testing within a risk management process”, *International Organization for Standardization*, Geneva, Switzerland, (2009).

ISO 10993-5, “Biological evaluation of medical devices Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity”, *International Organization for Standardization*, Geneva, Switzerland, (2010).

ISO 10993-10, “Biological evaluation of medical devices Part 10: Tests for irritation and skin sensitization”, *International Organization for Standardization*, Geneva, Switzerland, (2014).

ISO 7405, “Dentistry- Evaluation of biocompatibility of medical devices used in dentistry”, *International Organization for Standardization*, Geneva, Switzerland, (2008).

Ivasyshyn, O. M. and Aleksandrov, A. V., “Status of the titanium production, research, and applications in the CIS”, *Mater. Sci.*, 44, 311-327, (2008).

Jelis, E., Suwattananont, N. and Petrova, R. S. “Boronizing of Ti-6Al-4V Eli by powder pack method for biomedical application”, 31. Annual North Bioengineering Conference-USA, (2005).

John, St. and Sammells, A. F. “Characterization of an iron boride coating produced by pack boronization of low carbon steel”, *J. Mater. Sci.*, 16 2327-2329, (1981).

Jurči, P., and Hudáková, M., “Diffusion boronizing of H11 hot work tool steel”, *J. Mater. Eng. Perfor.*, 20, 1180-1187.

Kaestner, P., Olfe, J. and Riea, K. T., “Plasma-assisted boriding of pure titanium and TiAl6V4”, *Surf. Coat. Tech.*, 142, 248-252, (2001).

Karakafa, H., “Titanyumun anodikk oksidasyon işleminde kaplanması”, Yüksek Lisans Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2010).

Kartal, G., “Ergimiş tuz elektroliz yöntemiyle çeliklerin borlanması ve proses parametrelerinin optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2004).

Kartal, G., Timur, S., Urgan, M. and Erdemir, A., “Electrochemical boriding of titanium for improved mechanical properties”, *Surf. Coat. Tech.*, 204, 3935-3939, (2010).

Kearns, M., “Titanium: alive, well, and booming!” *Adv. Mater. Process*, 163, 63-64, (2005).

Kim, Y. H., Koak, J. Y., Chang, I. T., Wennerberg, A. and Heo, S. J. “A histomorphometric analysis of the effects of various surface treatment methods on osseointegration”, *Int. J. Oral Max. Impl.*, 18, 3, 349-356, (2003).

Klimek, K., S., Ahn, H., Seebach, I., Wang, M. and Rie, K. T., “Duplex process applied for die-casting and forging tools”, *Surf. Coat. Tech.*, 174, 677-680, (2003).

Klokkevold, P. R., Nishimura, R. D., Adachi, M. and Caputo A., “Osseointegration enhanced by chemical etching of the titanium surface: A torque removal study in the rabbit”, *Clin. Oral Implants Res.*, 8, 442-447, (1997).

Koerten, H. K., Onderwater, J. J. M., Koerten, E. W. A., Bernoski, F. P. and Nelissen, R. G. H. H. “Observations at the articular surface of hip prostheses: an analytical electron microscopy study on wear and corrosion”, *J. Biomed. Mater. Res.*, 54, 591-596. (2001).

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

Koyuncu, U., “Bazı metal borürlerin sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Bozok Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Yozgat, (2009).

Krzyminski, H., “Borieren refraktärer Metalle, I: Verfahrenstechnik”, Almanya: Harter Tech. Mitt., 28, 100-104, (1973).

Kunst, H., “Borieren refraktärer Metalle, II: Konstitution und Eigenschaften der Boridschichten”, Almanya: Harter Tech. Mitt., 28, 105-112, (1973).

Kyziol, K., Kaczmarek, L., Brzezinka, G. and Kyziol, A., “Structure, characterization and cytotoxicity study on plasma surface modified Ti–6Al–4V and  $\gamma$ -TiAl alloys”, *Chem. Eng. J.*, 240, 516-526, (2014).

- Le Guéhenec, L., Soueidan, A., Layrolle, P. and Amouriq, Y. “Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration”, *Dent. Mater.*, 23, 844-854, (2007).
- Lee, C., Sanders, A., Tikekar, N. and Chandran, K. S. R., “Tribology of titanium boride-coated titanium balls against alumina ceramic: Wear, friction, and micromechanisms”, *Wear*, 265, 375-386, (2008).
- Lee, H. B., Khang, G. and Lee, J. H., “Polymeric biomaterials”, The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition. CRC Press LLC, (2000).
- Li, C., Li, M. S. and Zhou, Y. C., “Improving the surface hardness and wear resistance of  $Ti_3SiC_2$  by boronizing treatment”, *Surf. Coat. Tech.*, 201, 6005-6011, (2007).
- Liu, L., Ernst, F., Michal, G. M. and Heuer, A. H., “Surface hardening of Ti alloys by gas-phase nitridation: Kinetic control of the nitrogen surface activity”, *Metall. Mater. Trans. A*, 36, 2429-2434, (2005).
- Liu, X., Chu, P. K. and Ding, C., “Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications”, *Mater. Sci. Eng. R*, 47, 49-121, (2004).
- Long, M. and Rack, H. J., “Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective”, *Biomaterials*, 19, 1621-1639, (1998).
- Ludema, C. K., “Friction, Wear, Lubrication”, *A Textbook in Tribology*, 107-108, (1996).
- Majumdar, P., Singh, S. B. and Chakraborty, M., “Wear response of heat-treated Ti-13Zr-13Nb alloy in dry condition and simulated body fluid”, *Wear*, 264, 1015-1025, (2008).
- Mahyudin, F., Widhiyanto, L. and Hermawan, H., “Biomaterials And Medical Devices : Biomaterials in Orthopaedics”, *Springer*, 161-179, (2016).
- Makuch, N., Kulka, M., Keddani, M., Taktak, S., Ataibis, V. and Dziarski, P. “Growth kinetics and some mechanical properties of two-phase boride layers produced on commercially pure titanium during plasma paste boriding”, *Thin Solid Films*, 626, 25-37, (2017).
- Manivasagam, G., Mudali, U. K., Asokamani, R. and Raj, B., “Corrosion and microstructural aspects of titanium and its alloys as orthopedic devices”, *Corros. Rev.*, 21, 125-159, (2003).

Masmoudi, M., Assoul, M., Wery, M., Abdelhedi, R., Halouani, F. E. and Monteil, G., "Friction and wear behaviour of Cp Ti and Ti6Al4V following nitric acid passivation", *Appl. Surf. Sci.*, 253, 2237-2243, (2006).

Massaro, C., Rotolo, P., De Riccardis, F., Milella, E., Napoli, A., Wieland, M. and Brunette, D. M., "Comparative investigation of the surface properties of commercial titanium dental implants. Part I: Chemical composition", *J. Mater. Sci.-Mater. M.*, 13, 535-548, (2002).

Maragoudakis, N. E., Stergioudis, G., Omar, H., Paulidou, E. and Tsipas, D. N., "Boro-nitriding of Steel" US 37-1, *Mater. Let.*, 57, (949-952) (2002).

Mark, H. F. and Otmer, F. D., "Kirk-Otmer Encyclopedia of Chemical Technology", 22, New York, U.S.A, (1970).

Masmoudi, M., Assoul, M., Wery, M., Abdelhedi, R., El Halouani, F. and Monteil, G., "Friction and wear behaviour of cp Ti and Ti6Al4V following nitric acid passivation", *Applied Surface Science*, 253, 2237-2243, (2006).

Matuschka, A. G., "Boronizing", The Alden Pres Ltd., Oxford, England, 11-45, 58, 61-65, (1980).

Mazor, Z. and Cohen, D. K. "Preliminary 3-dimensional surface texture measurement and early loading results with a microtextured implant surface", *Int. J. Oral Max. Impl.*, 18, (2003).

Meyer, S., Gorges, R. and Kreisel, G., "Preparation and characterisation of titanium dioxide films for catalytic applications generated by anodic spark deposition", *Thin Solid Films*, 450, 276-281, (2004).

Molinari, A., Straffelini, G., Tesi, B. and Bacci, T., "Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy", *Wear*, 208, 105-112, (1997).

Moon, S. J., Shim, I. B., Kim, S. B. and Kim C. S., Crystallographic and magnetic properties of  $KFeO_2$ ", *Proceedings of IEEE transactions on magnetics*, IEEE, 42, 2879-2881, (2006).

Mueller, C. K., Thorwarth, M., Schmidt, M., Schlegel, K., A. and Schultze-Mosgau, S., "Comparative analysis of osseointegration of titanium implants with acid-etched surfaces and different biomolecular coatings", *Oral. Surg. Oral. Med. Oral. Pathol. Oral. Radiol. Endod.* 112, 726-736, (2011).

Müller, W. D., Gross, U., Fritz, T., Voigt, C., Fischer, P., Berger, G. and Lange, K. P. "Evaluation of the interface between bone and titanium surfaces



being blasted by aluminium oxide or bioceramic particles”, *Clin. Oral Implan. Res.*, 14, 349-356, (2003).

Muhler, M., Schlögl, R. and Ertl, G. “The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene 2.Surface chemistry of the active phase”, *J. Catal.*, 138, 413-444, (1992).

Murray, J. L., Liao, P. K. and Spear, K. E., “ASM Metals Handbook Volume : 3 Alloy Phase Diagrams”, ASM International, (1987).

Niinomi, M., Kuroda, D., Fukunaga, K., Morinaga, M., Kato, Y., Yashiro, T. and Suzuki, A., “Corrosion wear fracture of new b type biomedical titanium alloys”, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 263, 193-199, (1999).

Owsalou, R. G., “Aşınmaya maruz parçaların aşınma dayanımlarının araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, İzmir, (2012).

Özbek, İ., “Borlama yöntemiyle AISI M50, AISI M2 yüksek hız çeliklerinin ve AISI W1 çeliğinin yüzey performansının geliştirilmesi”, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, (2000).

Özbek, İ., Şen, S., İpek, M., Bindal, C., Zeytin, S. and Üçışık, A. H., “A mechanical aspect of borides formed on the AISI 440C Stainless-steel”, *Vacuum*, 73, 643-648, (2004).

Park, J. B. and Bronzino J. D., “Biomaterials: Principles and Applications”, İngiltere: CRC Press, (2002).

Park, J. B. and Kim, Y. K., *Metallic Biomaterials*, The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition. CRC Press LLC, 163-182, (2000).

Pasinli, A., “Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler”, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4, 25-34, (2004).

Pertek, A. and Kulka, M., “Two-step treatment carburizing followed by boriding on medium carbon steel”, *Surf. Coat.Tech*, 173, (309-314), (2003)

Pertek, A. and Kulka, M. “Characterization of complex (B+C) diffusion layers formed on chromium and nickel-based low-carbon steel”, *Appl. Surf. Sci.*, 202, (252–260), (2002)

Pekşen, C., “Metal iyon katkılı kalsiyum fosfat esaslı antibakteriyel seramik tozun karakterizasyonu ve sitotoksitesinin belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü*, (2006).

Petrova, R. S., Suwattananont, N. and Veljko, S., “The effect of boronizing on metallic alloys for automotive applications”, *J. Mater. Eng. Perform.*, 17, 340-355, (2008).

Prytula, A. O., Pohrelyuk, I. M. and Yaskiv, O. I., “Investigation of the surface layers of titanium after thermodiffusive saturation in a boron-containing medium”, *Mater. Sci.*, 40, 60-64, (2004).

Qin, L., Liu, C., Yang, K. and Tang, B. “Characteristics and wear performance of borided Ti6Al4V alloy prepared by double glow plasma surface alloying”, *Surf. Coat. Tech.*, 225, 92-96, (2013).

Rani, V. D., Vinoth K., L., Anitha, V. C., Manzoor, K., Deepthy, M. and Shantikumar, V. N., “Osteointegration of titanium implant is sensitive to specific nanostructure morphology”, *Acta biomaterialia*, 8, 1976-1989, (2012).

Rats, D., Vandenbulcke, L., Herbin, R., Benoit, R., Erre, R., Serin, V. and Sevely, J., “Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys”, *Thin Solid Films*, 270, 177-183, (1995).

Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Lemons, J. E. and Schoen, F. J., “An introduction to materials in medicine”, Biomaterials Science, Academic Press, USA, (1997).

Rieu, J., Pichat, A., Rabbe, L. M., Rambert, A., Chabrol, C. and Robelet M., “Ion implantation effects on friction and wear of joint prosthesis materials”, *Biomaterials*, 12, 139-143, (1991).

Riley, L. H., “The evolution of total knee arthroplasty”, *Clin. Orthop., Relat. R.*, 120, 7-10, (1976).

Rodriguez, E. C., Laudien, G., Biemer, S., Rie, K. T. and Hoppe, S. “Plasma-assisted boriding of industrial components in a pulsed DC glow discharge”, *Surf. Coat. Tech.*, 116, 229-233, (1999).

Saklakoğlu, N. ve Saklakoğlu, E., “İyon implantasyonu prosesinin metalurjik yapısı”, *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Yayınları*, 138, (2004).

Sarkar, T., Blakney, B., Bishop, P. and Plucknett, K. P., “Surface boriding of titanium alloys”, *Mater. Sci. Tech.*, (2013).

Schmalz, G., "Use of cell cultures for toxicity testing of dental materials-advantages and limitations", *J. Dent.*, 22, 6-11, (1994).

Schmalz, G., "Concepts in biocompatibility testing of dental restorative materials", *Clin. Oral Investig.*, 1, 154-162, (1997).

Sha, W. and Malinov, S., "Titanium alloys: modelling of microstructure, properties and applications", *Woodhead Publishing Limited*, Cambridge, 413-496, (2009).

Shackelford, J. F., Alexander, W., "Materials science and engineering handbook", *CRC Press LLC*, (2001).

Shen, Z. and Nygren, M., "Kinetic aspects of superfast consolidation of silicon nitride based ceramics by spark plasma sintering", *J. of Mater. Chem.*, 11, 204-207, (2001).

Sinha, A. K. and Division, B. P., *ASM Metals handbook: Volume 4 - Heat treating*, ABD: ASM International, 978-999, (1991).

Sioshansi, P., Oliver, R. W. and Matthews, F. D., "Wear improvement of surgical titanium alloys by ion implantation", *J. Vac. Sci. Technol.A*, 3, 2670-2674, (1985).

Sivakumar, B., Singh, R. and Pathak, L. C. "Corrosion behavior of titanium boride composite coating fabricated on commercially pure titanium in Ringer's solution for bioimplant applications", *Mater. Sci. and Eng.: C*, 48, 243-255. (2015).

Smith, W. F., "Malzeme Bilimi ve Mühendisliği", Literatür yayınları, Çeviren: Nihat G. Kınıkoğlu, İstanbul, (1996).

Spangberg, L., "Kinetic and quantitative evaluation of material cytotoxicity in vitro", *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol.*, 35, 389-401, (1973).

Spitsyn, B. V., Bouilov, L. L. and Derjaguin, B. V., "Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces", *J. Cryst. Growth*, 52, 219-226, (1981).

Subaşı, M. ve Karataş, Ç., "Titanyum ve Titanyum Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme", *Politeknik Dergisi*, 15, 87-103, (2012).

Swanson, A. B., "Flexible implant arthroplasty for arthritic finger joints", *J. Bone Joint Surg.*, 54, 435-455, (1972).

Şen, S., Termokimyasal borlama işlemi ile AISI 5140, AISI 4140 ve AISI 4340 çeliklerinin yüzey performanslarının geliştirilmesi”, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, (1998).

Şen, S., “The characterization of vanadium boride coatings on AISI 8620 steel”, *Surf. Coat. Tech.*, 190, 1-6, (2005).

Tang, L., Tsai, C., Gerberich, W. W., Kruckeberg, L. and Kania, D. R., “Biocompatibility of chemical-vapour-deposited diamond”, *Biomaterials*, 16, 483-488, (1995).

Tapash, R. R., Narayanan, R. and Kim, K. H., “Ion implantation of titanium based biomaterials”, *Prog. Mater. Sci.*, 56, 1137-1177, (2011).

Tikekar, N. M., “Novel double layer titanium boride (TiB<sub>2</sub> + TiB) coating on CP-Ti and Ti-6Al-4V alloy: Kinetics of boron diffusion and coating morphologies”, Ph.D. Thesis, *Department of Metallurgy Engineering University of Utah, USA*, (2007).

Toygun, Ş., Köneçoğlu, G. and Kalpaklı, Y., “General principles of sol-gel”, *J. Eng. Natural Sci.*, 31, 456-476, (2013).

TS EN ISO 4885 “Demir esaslı malzemeler-Isıl işlemler-Sözlük”, (2017).

Tunçel, A. “Sabit protetik restorasyonlarda kullanılan farklı fiberle güçlendirilmesi kompozit yapıların yüzey sertliği, yüzey pürüzlülüğü ve sitotoksitelerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi”, Doktora Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, (2005).

Turan, S., Bucklow, I. A. and Wallach, E. R., “Capacitor-discharge joining of oxide ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 1242-1248, (1999).

Uluköy, A., “21NiCrMo<sub>2</sub> (AISI 8620) çeliğinden yapılmış dişli çarklara karbürleme ile beraber borlama işleminin uygulanması”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2005).

Uluköy, A. ve Can, A. Ç., “Çeliklerin borlanması”, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 12, 189-198, (2006).

Ungan, G. G., “Titanyum bazlı implant malzemeler üzerine hap filmlerinin üretilmesi ve korozyon özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, İzmir, (2009).

Van Loon, C. J. M., Wisse, M. A., de Waal Malefijt, M. C., Jansen, R. H. and Veth, R. P. H., “The kinematic total knee arthroplasty, a 10 to 15 year follow-up and survival analysis”, *Arch. Orthop. Trauma. Surg.*, 120, 48-52, (2000).

Walczak, J., Shahgaldi, F. and Heatley, F., “In vivo corrosion of 316L stainless steel hip implants: morphology and elemental compositions of corrosion products”, *Biomaterials*, 19, 229 (37) (1998).

Wataha, J. C., Craig, R. G. and Hanks, C. T., “Precision of and new methods for testing in vitro alloy cytotoxicity”, *Dent. Mater.*, 8, 65–70, (1992).

Wilson, A. D., Leyland, A. and Matthews, A., “A comparative study of the influence of plasma treatments, PVD coatings and ion implantation on the tribological performance of Ti-6Al-4V”, *Surf. Coat. Tech.*, 114, 70-80, (1999).

Wong M., Eulenberger J., Schenk R. and Hunziker E., “Effect of surface topology on the osseointegration of implant materials in trabecular bone”, *J. Biomed. Mater. Res.*, 29, 1567-1575, (1995).

Xing, S., Santerre, J. P., Labow, R. S. and Boynton, E. L., “The effect of polyethylene particle phagocytosis on the viability of mature human macrophages”, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 61, 619-627, (2002).

Xu, C. H., Xi, J. K. and Gao, W., “Improving the mechanical properties of boronized layers by superplastic boronizing”, *J. Mater. Process. Tech.*, 65, 94-98, (1997).

Yalaz, N., Kocakuşak, S. ve Kalafatoğlu, E., “İnorganik Bor Bileşiklerin Kaynak araştırması: Metal Borürler”, *Tübitak Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü*, İstanbul, (1987).

Yazıcı, T., “Plazma sprey yöntemiyle üretilmiş biyocam kaplamaların karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2003).

Yeniyol, S., “Saf titanyum implant yüzeylerinin değişik yöntemlerle modifikasyonu ve karakterizasyonu- *in vitro* çalışma”, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2006).

Yılmaz, N., Yalçın, B. ve Özsoy, A., “Kesici takımlarda aşınma ve takım performansı iyileştirme yöntemleri”, *Metal Makina*, 17, 150, (2004).

Yoon, J. H., Jee, Y. K. and Lee, S. Y., “Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304”, *Surf. Coat. Tech.*, 112, 71-75 (1999).

Yu, L. G., Chen, X. J., Khor, K. A. and Sundararajan, G., “FeB/Fe<sub>2</sub>B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics”, *Acta Mater.*, 53, 2361-2368, (2005).

Yüksel, M., Can, A. Ç. ve Özmen, Y., “X210Cr12 (1.2080) Takım çeliğinin tuz banyosunda borlanması”, *J. Eng. Env. Sci.*, 19, 97-101, (1995).

Zhecheva, A., Sha, W., Malinov, S. and Long, A., “Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods”, *Surf. Coat. Tech.*, 200, 2192-2207, (2005).

Zinger, O., Anselme, K., Denzer, A., Habersetzer, P., Wieland, M., Jeanfils, J. and Landolt, D., “Time-dependent morphology and adhesion of osteoblastic cells on titanium model surfaces featuring scale-resolved topography”, *Biomaterials*, 25, 2695-2711, (2004).

WEB\_1 <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi> (22.05.2017)

WEB\_2 <https://bortec.de/boronizing/?lang=en> (22.05.2017)

WEB\_3 <http://www.gordonengland.co.uk/thumbs.htm> (22.05.2017).

## 9. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yavuz KAPLAN  
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa / 16.09.1985  
Lisans Eğitimi : Gazi Üniversitesi / Talaşlı Üretim Öğretmenliği  
Yüksek Lisans Eğitimi : Gazi Üniversitesi / Makine Eğitimi  
İletişim : ykaplan@pau.edu.tr

### Yayın Listesi

Kaplan, Y., Can, A. Ç. ve Uluköy, A., “A new medium for boring of Ti6Al4V alloy for biomedical applications”, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, (2016).

Kaplan, Y., Motorcu, A., Nalbant, M. ve Okay, Ş., “The effects of process parameters on acceleration amplitude in the drilling of cold work tool steels”, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 80, (2015).

Kaplan, Y., Okay, Ş., Motorcu, A. R. ve Nalbant, M., “Investigation of the effects of machining parameters on the thrust force and cutting torque in the drilling of AISI D2 and AISI D3 cold work tool steels”, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 21, (2014).