



**T.C.  
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**NİKEL KATKILI BİYOMEDİKAL CoCrMo ALAŞIMLARININ FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**NAZAN DEMİRYÜREK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Antakya/HATAY**

**OCAK-2014**



**T.C.  
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**NİKEL KATKILI BİYOMEDİKAL CoCrMo ALAŞIMLARININ FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**NAZAN DEMİRYÜREK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Antakya/HATAY**

**OCAK-2014**

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Nazan DEMİRYÜREK

## İÇİNDEKİLER

|                                                                  |             |
|------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>ÖZET.....</b>                                                 | <b>IV</b>   |
| <b>ABSTRACT .....</b>                                            | <b>V</b>    |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....</b>                      | <b>VI</b>   |
| <b>ÇİZELGELER DİZİNİ .....</b>                                   | <b>VIII</b> |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ .....</b>                                     | <b>X</b>    |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                                            | <b>1</b>    |
| 1. 1. Biyomalzemeler .....                                       | 3           |
| 1.1.1. Biyomalzemelerin Tarihi Gelişimi.....                     | 4           |
| 1.1.2. Günümüzde Biyomalzemeler.....                             | 5           |
| 1.1.3. Biyomalzeme Türleri .....                                 | 6           |
| 1.1.4. Metalik Biyomalzemeler.....                               | 8           |
| 1.1.4.1. Metalik Biyomalzemelerden Beklenen Özellikler .....     | 12          |
| 1.1.5. Metalik Biyomalzemelerin Kullanım Alanları.....           | 15          |
| 1.1.6. Kobalt Esaslı Alaşımlar.....                              | 18          |
| 1.1.6.1. Katı Çözelti Mukavemetlendirmesi .....                  | 18          |
| 1.1.6.2. İstif Hataları .....                                    | 19          |
| 1.1.6.3. Karbür Oluşumu.....                                     | 21          |
| 1.1.6.4. Kobalt Esaslı Alaşımların Oksidasyonu.....              | 22          |
| 1.2. Korozyon.....                                               | 23          |
| 1.2.1. Korozyonun Önemi.....                                     | 25          |
| 1.2.2. Korozyona Etki Eden Faktörler .....                       | 26          |
| 1.2.2.1. Ortamın Etkisi .....                                    | 26          |
| 1.2.2.2. Sıcaklığın Etkisi .....                                 | 26          |
| 1.2.2.3. Malzeme Seçiminin Etkisi .....                          | 26          |
| 1.2.2.4. Taneler Arası Özellik Farkları .....                    | 27          |
| 1.2.2.5. Sistem Dizaynı .....                                    | 27          |
| 1.2.2.6. Sistemin Bulunduğu Ortamın Oksijen Konsantrasyonu ..... | 27          |
| 1.2.2.7. Zemin Elektriksel Özgül Direncinin Etkisi.....          | 27          |
| 1.2.3. Korozyon Türleri.....                                     | 27          |
| 1.2.3.1. Galvanik Korozyon .....                                 | 29          |
| 1.2.3.2. Taneler Arası Korozyon .....                            | 30          |
| 1.2.3.3. Seçici (Selektif) Korozyon.....                         | 30          |
| 1.2.3.4. Stres Korozyonu.....                                    | 31          |
| 1.2.3.5. Erozyon Korozyonu .....                                 | 31          |
| 1.2.3.6. Aralık Korozyonu.....                                   | 31          |
| 1.2.3.7. Çukurcuk (Oyuklanma) Korozyonu.....                     | 32          |
| 1.2.3.8. Yorulma Korozyonu.....                                  | 32          |
| 1.2.3.9. Kaynak Korozyonu .....                                  | 32          |

|                                                                                           |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.2.3.10. Hidrojen Kırılgenliği Korozyonu.....                                            | 33        |
| 1.2.3.11. Aşınmalı Korozyon .....                                                         | 33        |
| 1.2.3.12. Mikrobiyal Korozyon.....                                                        | 33        |
| 1.2.3.13. Filiform Korozyonu .....                                                        | 34        |
| 1.2.4. Korozyonun Önlenmesi .....                                                         | 34        |
| 1.2.4.1. Alaşım Elementi Katma .....                                                      | 35        |
| 1.2.5. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri.....                                          | 35        |
| 1.2.5.1. Kütle Kaybı Yöntemi .....                                                        | 35        |
| 1.2.5.2. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi.....                                                | 36        |
| 1.3. Döküm.....                                                                           | 38        |
| 1.3.1. Döküm Yönteminin Tarihçesi.....                                                    | 39        |
| 1.3.2. Döküm Yöntemleri .....                                                             | 40        |
| 1.3.2.1. Bozulabilir Kalıp Yöntemleri.....                                                | 40        |
| 1.3.2.2. Kalıcı Kalıp Yöntemleri.....                                                     | 40        |
| 1.3.3. Hassas Döküm .....                                                                 | 41        |
| 1.3.3.1. Hassas Döküm Yönteminin Tarihi Gelişimi .....                                    | 41        |
| 1.3.3.2. Hassas Döküm Yönteminin Uygulama Alanları.....                                   | 42        |
| 1.3.3.3. Hassas Döküm Yönteminin Üstünlükleri ve Zayıflıkları .....                       | 43        |
| 1.3.3.4. Hassas Döküm Uygulama Yöntemleri.....                                            | 44        |
| 1.3.3.4.1. Seramik Kabuk Hassas Döküm Yöntemi.....                                        | 44        |
| 1.3.3.4.2. Dereceli Hassas Döküm Yöntemi .....                                            | 45        |
| 1.3.3.4.3. Vakumlu Hassas Döküm.....                                                      | 46        |
| 1.3.3.5. Hassas Döküm Uygulaması .....                                                    | 47        |
| 1.4. Sertlik .....                                                                        | 49        |
| 1.4.1. Sertlik Deneyleri .....                                                            | 50        |
| 1.4.1.1. Vickers Sertlik Deneyi .....                                                     | 50        |
| 1.4.1.2. Brinell Sertlik Deneyi .....                                                     | 51        |
| 1.4.1.3. Rockwell Sertlik Deneyi .....                                                    | 51        |
| 1.4.1.4. Knoop Sertlik Deneyi.....                                                        | 52        |
| 1.4.2. Sertlik Deneylerini Etkileyen Faktörler .....                                      | 53        |
| 1.4.3. Sertliğin Yüke Bağlı Değişimi .....                                                | 55        |
| 1.4.3.1. Meyer Kanunu.....                                                                | 56        |
| 1.4.3.2. Hays-Kendall Yaklaşımı .....                                                     | 56        |
| 1.4.3.3. Elastik/Plastik Deformasyon Modeli .....                                         | 56        |
| 1.4.3.4. Orantılı Numune Direnci (Proportional Specimen Resistance; PSR) Modeli .....     | 57        |
| 1.4.3.5. Geliştirilmiş PSR (Modified Proportional Specimen Resistance; MPSR) Modeli ..... | 58        |
| <b>2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....</b>                                                         | <b>59</b> |
| <b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>                                                         | <b>65</b> |
| 3.1. CoCrMo Alaşımları.....                                                               | 65        |
| 3.1.1. CoCrMo Alaşımlarının İçyapı Bileşenleri .....                                      | 66        |
| 3.1.2. Kimyasal Kompozisyonu .....                                                        | 67        |
| 3.1.3. CoCrMo Alaşımlarının Üçlü Faz Diyagramları.....                                    | 67        |

|                                                                      |            |
|----------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.1. Nikel ve Alaşımları .....                                       | 69         |
| 3.3. Yöntem.....                                                     | 71         |
| 3.2.3.Malzemelerin Karakterizasyon Hazırlığı .....                   | 76         |
| 3.3.4. Numunelerin Vickers ve Knoop Sertliklerinin İncelenmesi ..... | 78         |
| 3.3.5.Elektrokimyasal Testler .....                                  | 78         |
| <b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR .....</b>                   | <b>80</b>  |
| 4.1. Sertlik Analizleri .....                                        | 80         |
| 4.1.1. Vickers Sertlik Analizi .....                                 | 80         |
| 4.1.2. Knoop Sertlik Analizi .....                                   | 92         |
| 4.2. Korozyon Analizleri.....                                        | 99         |
| 4.2.1. Potansiyodinamik polarizasyon testleri .....                  | 99         |
| <b>5. YORUM VE ÖNERİLER .....</b>                                    | <b>102</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                               | <b>104</b> |
| <b>TEŞEKKÜRLER .....</b>                                             | <b>113</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                 | <b>114</b> |

## ÖZET

Bu çalışmada CoCrMo alaşımı hassas döküm yöntemi ile üretildi. Üretilen alaşımlar ASTM F75 standartlarında olup biyouyumluluklarının yanında oldukça iyi aşınma ve korozyon dirençleri nedeni ile ortopedik implantlarda geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu tezin amacı CoCrMo alaşımına katılacak nikelin korozyon ve mekanik özelliklerdeki değişimini analiz edilmesidir. Co30Cr5MoXNi (X=0,3; 0,6; 0,9) oranlarında ağırlıkça nikel katılanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu, X-ışını kırınımı, optik mikroskop ve mikrosertlik cihazları kullanılarak mekanik özellikler incelenmiştir. Korozyon özellikleri lineer ve potansiyodinamik polarizasyon tekniği kullanılarak artificial saliva sıvısında  $37 \pm 0,1$  °C elektrokimyasal yöntemle araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan Vickers ve Knoop mikrosertliklerinin çentik yükünün artması ile azaldığı gözlenmiştir. Yükten bağımsız sertlik hesabı Meyer Yasası, Hays-Kendall modeli (HK), orantılı numune direnci (PSR), düzeltilmiş orantılı numune direnci (MPSR) ve Nix-Gao (NG) modeli kullanılarak hesaplanmıştır. Nix-Gao modeli ile hesaplanan yükten bağımsız sertlik değerleri diğer modellerden daha uygundur.

Sonuç olarak nikel miktarının artması ile Vickers ve Knoop mikrosertlik değerleri azalmıştır. Elektrokimyasal sonuçlardan 0.9Ni katkılı alaşımın en yüksek polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ve en düşük korozyon akımı ( $J_{kor}$ ) sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum Ni katkısının artması ile yapay artificial saliva sıvısına maruz kalan numunelerin korozyon özelliklerinin arttığını göstermektedir.

2014, 113 Sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Biyoimplant, Mikrosertlik, CoCrMo Alaşımları, Hassas Döküm, Korozyon Direnci

## ABSTRACT

In this work the CoCrMo alloys are produced by investment coating method. This alloys comply with the ASTM F75 standard and are widely used in orthopedic implants owing to good wear and corrosion resistance as well as biocompatibility. The aim of the thesis is to analyze the influence of Ni content on the mechanical and corrosion properties of the CoCrMo alloy. Nickel added with the composition Co30Cr5MoXNi (where X=0,3; 0,6; 0,9) (all in mass %) scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, optical microscopy and microhardness tester are used to examine the mechanical properties of the material. Corrosion properties were investigated by electrochemical methods of linear and potentiodynamic polarization in artificial saliva solution at a temperature of  $37 \pm 0,1$  °C. It was found that both Vickers and Knoop microhardness values were decreased with increasing indentation test load. Therefore experimental microhardness data were analyzed using Meyer's law, Hays-Kendall's model (HK), proportional specimen resistance model (PSR), modified proportional specimen resistance model (MPSR) and the Nix-Gao model, respectively. Calculated load-independent microhardness values by Nix-Gao model is more convenient than the other model.

As a result, the Vickers and Knoop microhardness decreasing with increasing Ni content. From the electrochemical results shows that 0.9Ni additive CoCrMo alloy has the most high polarization rate ( $R_p$ ), and lowest corrosion current density ( $J_{kor}$ ) which means that Ni addition increases the corrosion properties, when the sample is exposed to artificial saliva.

2014, 113 Pages

**Key Words:** Bioimplant, Microhardness, CoCrMo Alloys, Investment Casting, Corrosion Resistance

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                                                  |                                                                        |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Co                                               | Kobalt                                                                 |
| Cr                                               | Krom                                                                   |
| Mo                                               | Molibden                                                               |
| Ni                                               | Nikel                                                                  |
| C                                                | Karbon                                                                 |
| H <sub>V</sub>                                   | Vickers Sertliği                                                       |
| H <sub>K</sub>                                   | Knoop Sertliği                                                         |
| Zn                                               | Çinko                                                                  |
| H <sub>B</sub>                                   | Brinell Sertliği                                                       |
| R <sub>A</sub> , R <sub>B</sub> , R <sub>C</sub> | Rockwell Sertlik Sayıları                                              |
| °C                                               | Santigrat derece                                                       |
| ISE                                              | Çentik Boyutu Etkisi                                                   |
| P                                                | Uygulanan Yük                                                          |
| H                                                | Malzemenin Sertliği                                                    |
| RISE                                             | Ters Çentik Boyutu Etkisi                                              |
| P <sub>etkin</sub>                               | Etkin Yük                                                              |
| P <sub>maks</sub>                                | Uygulanan Maksimum Yük                                                 |
| d                                                | Açılan izin Çap ortalaması                                             |
| d <sub>0</sub>                                   | Elastik geri kazanımdan dolayı d'ye eklenen düzeltme terimi            |
| n                                                | Meyer İndisi                                                           |
| PSR                                              | Orantılı numune direnci                                                |
| H <sub>PSR</sub>                                 | Orantılı numune direnci modeli için yükten bağımsız sertlik değeri     |
| H <sub>K</sub>                                   | Hays Kendal modeli için yükten bağımsız sertlik değeri                 |
| H <sub>EP</sub>                                  | Elastik Plastik Deformasyon modeli için yükten bağımsız sertlik değeri |
| H <sub>LI</sub>                                  | Yükten bağımsız bölge                                                  |
| MPSR                                             | Düzeltilmiş orantılı numune direnci                                    |
| H <sub>MPSR</sub>                                | Geliştirilmiş PSR modeline göre yükten bağımsız sertlik değeri         |
| E <sub>corr</sub>                                | Denge korozyon potansiyeli                                             |
| R <sub>p</sub>                                   | Polarizasyon Direnci                                                   |
| AC                                               | Alternatif akım                                                        |
| DC                                               | Doğru akım                                                             |
| V                                                | Volt                                                                   |

|                   |                |
|-------------------|----------------|
| mA                | Mili amper     |
| g                 | Gram           |
| $I_{\text{corr}}$ | Korozyon akımı |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 1. 1 Günümüzde Kullanılan Biyomalzemeler (Akdoğan ve Sarıtaş, 2002).....                                                                                                   | 6  |
| Tablo 1. 2 Biyouyumluluğu yüksek bazı malzemeler ve uygulama alanları (Mutlu ve Kurt, 2005).....                                                                                 | 8  |
| Tablo 1. 3 Bazı biyomalzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri (Cömert, 2005). ....                                                                                            | 10 |
| Tablo 1. 4 Metalik biyomalzemelerin bazı tıbbi uygulamaları (Sarsılmaz, 2003).....                                                                                               | 16 |
| Tablo 1. 5 Bu çalışmada kullanılan Co, Cr, Mo ve Ni elementlerinin bazı fiziksel özellikleri.....                                                                                | 17 |
| Tablo 1. 6: Bazı metallerin Co ve Co-30Cr alaşımlarındaki atom çapı farklılıklarına göre çeşitli çözünübilirlik dereceleri (Brooks, 1982). ....                                  | 19 |
| Tablo 3. 1 Üretilen numunelerin ağırlıkça yüzde oranları .....                                                                                                                   | 72 |
| Tablo 3. 2 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin hesaplanan kristalik boyutu (D), mikrozorlanma ( $\epsilon$ ), dislokasyon yoğunluğu ( $\rho$ )FWHM ve kırınım açısı .....        | 74 |
| Tablo 4. 1.0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.1)'e göre hesaplanan n ve A değerleri ( $r^2$ ; n ve A parametrelerine fit edilen eğrinin uyumunu göstermektedir).....   | 83 |
| Tablo 4. 2. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.3)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.....                                                                         | 85 |
| Tablo 4. 3. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.4)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.....                                                                         | 87 |
| Tablo 4. 4. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.6)'ya göre hesaplanan sertlik parametreleri.....                                                                        | 89 |
| Tablo 4. 5. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.7)'ye göre hesaplanan sertlik parametreleri.....                                                                        | 91 |
| Tablo 4. 6. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.1.)'e göre hesaplanan n ve A değerleri ( $r^2$ ; n ve A parametrelerine fit edilen eğrinin uyumunu göstermektedir)..... | 94 |
| Tablo 4. 7. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.3)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.....                                                                         | 95 |

|                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tablo 4. 8. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.4)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.....                       | 96  |
| Tablo 4. 9. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.6)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.....                       | 97  |
| Tablo 4. 10. 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin, Knoop çentici için, Denklem 4.7ye göre hesaplanan sertlik parametreleri..... | 98  |
| Tablo 4. 11. 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numuneleri için açık devre potansiyelleri.....                                              | 99  |
| Tablo 4. 12. 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin polarizasyon eğrisinden elde edilen değerleri.....                            | 101 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1. 1 Co-Cr faz diyagramı .....                                                                                                                     | 18 |
| Şekil 1. 2 Alaşım elemanlarının çözünürlükleri ile ilişkili olarak, Co' da HSP'den<br>YMK'ye dönüşüm sıcaklığına etkisi (İHE: İstif Hata Enerjisi). .... | 20 |
| Şekil 1. 3 C oranı % 0,1-0.6 arası Co-esaslı alaşımlarda genellikle bulunan karbür<br>türlerine kimyasal bileşimin etkisi .....                          | 21 |
| Şekil 1. 4 Durgun havada oksitlenmiş Co ve Co-Cr alaşımları için<br>parabolikoksidasyon sabiti .....                                                     | 22 |
| Şekil 1. 5 Hassas dökümle elde edilmiş, 108 ayrı kanatçıklı yekpare bir kompresör<br>statoru .....                                                       | 44 |
| Şekil 1. 6 Hassas dökümün aşamaları (Gülmez, 2012).....                                                                                                  | 49 |
| Şekil 1. 7 Knoop çentisinin şematik gösterimi .....                                                                                                      | 52 |
| Şekil 3. 1.CoCrMo FCC kafes yapısının şematik gösterimi (Okur, 2009) .....                                                                               | 65 |
| Şekil 3. 2.CoCrMo üçlü faz diyagramı .....                                                                                                               | 68 |
| Şekil 3. 3.Hassas Döküm Cihazı .....                                                                                                                     | 72 |
| Şekil 3. 4. 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin XRD grafikleri .....                                                                                     | 73 |
| Şekil 3. 5. 0.3Ni numunesinin XPS grafiği.....                                                                                                           | 75 |
| Şekil 3. 6. 0.6Ni numunesinin XPS grafiği.....                                                                                                           | 76 |
| Şekil 3. 7. 0.9Ni numunesinin XPS grafiği.....                                                                                                           | 76 |
| Şekil 3. 8. (a) Hassas Kesme Cihazı, (b) Metalografik Kalıplama Cihazı,(c) Yük<br>Kontrollü Hassas Parlatma Cihazı.....                                  | 77 |
| Şekil 3. 9.a) Mikrosertlik Cihazı b) Ters Metal Mikroskobu.....                                                                                          | 78 |
| Şekil 3. 10. AUTOLAB PGSTAT 12 (Metrohm Autolab, Utrecht, The Netherlands)<br>potensiyostat/galvanostat .....                                            | 79 |
| Şekil 4. 1.0.3 Ni, 0.6 Ni ve 0.9 Ni numunelerinin uygulanan maksimum yükünVickers<br>mikrosertliğinebağlı değişimi .....                                 | 80 |
| Şekil 4. 2. 0.3Ni numunesinin a) 4.9 N b) 9.8 N yüklerindeki çentik izlerinin SEM<br>görüntüleri .....                                                   | 81 |
| Şekil 4. 3. 0.6Ni numunesinin a) 4.9 N b) 9.8 N yüklerindeki çentik izlerinin SEM<br>görüntüleri .....                                                   | 81 |

|                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4. 4. 0.9Ni numunesinin a) 4.9 N b) 9.8 N yüklerindeki çentik izlerinin SEM görüntüleri .....                | 81  |
| Şekil 4. 5. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin $\ln P_{maks}-\ln d$ değişimi .....                                  | 83  |
| Şekil 4. 6. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin $(P_{maks}/d)-d$ değişimi .....                                      | 85  |
| Şekil 4. 7. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin $P_{maks}-d^2$ değişimi .....                                        | 87  |
| Şekil 4. 8. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin $P_{maks}-d$ değişimi .....                                          | 89  |
| Şekil 4. 9. Geometrik olarak oluşturulmuş dislokasyon ilmeklerinin şematik gösterimi (Nix ve Gao; 1998) .....      | 89  |
| Şekil 4. 10. 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin $H^2-(1/h)$ grafiği .....                                         | 91  |
| Şekil 4. 11. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin uygulanan maksimum yükün Knoop mikrosertliğine bağlı değişimi ..... | 92  |
| Şekil 4. 12. 0.3Ni numunesinin a) 4.9 N b) 9.8 N yüklerindeki çentik izlerinin SEM görüntüleri .....               | 93  |
| Şekil 4. 13. 0.6Ni numunesinin a) 4.9 N b) 9.8 N yüklerindeki çentik izlerinin SEM görüntüleri .....               | 93  |
| Şekil 4. 14. 0.9Ni numunesinin a) 4.9 N b) 9.8 N yüklerindeki çentik izlerinin SEM görüntüleri .....               | 93  |
| Şekil 4. 15. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin $\ln P_{maks}-\ln d$ değişimi .....                                 | 94  |
| Şekil 4. 16. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin $(P_{maks}/d)-d$ değişimi .....                                     | 95  |
| Şekil 4. 17. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin $P_{maks}-d^2$ değişimi .....                                       | 96  |
| Şekil 4. 18. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin $P_{maks}-d$ değişimi .....                                         | 97  |
| Şekil 4. 19. 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerini $H^2-(1/h)$ grafiği .....                                          | 98  |
| Şekil 4. 20. 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin potansiyel/akım yoğunluğu grafiği                                 | 100 |

## 1. GİRİŞ

Teknolojinin her geçen gün gelişmesi ile birlikte, daha üstün özelliklere sahip malzemeleri elde etmek için yapılan çalışmalar hızla artmaktadır. Bu sebeple araştırmacılar yeni yöntem ve yeni üretim teknikleri kullanılarak çalışmalarını sürdürmektedirler.

Biyomedikal teknoloji açısından üstün özellikte malzemelerin üretimi oldukça önemlidir. Sahip oldukları özelliklere ek yeni özelliklere sahip alaşımların üretilmesi için her geçen gün çalışmalar hızla devam etmektedir.

Farklı malzemelerin alaşım haline getirilerek elde edilecek biyomalzeme için bu malzemelere göstereceği tepkiler farklı olacaktır. Bu sebeple bu biyomalzemelerin oluşturduğu ve katkılındığı malzemeler ile ilgili yapılacak çalışmalar oldukça önem arzedecektir.

Biyomedikal alanında kullanılan implantlar genellikle oldukça karmaşık geometrik yapılara sahiptir. Bu karmaşık geometriyi implantları tek tip bir malzeme olarak, ekleme işlemine gerek kalmadan üretebilmek için kullanılabilecek en avantajlı üretim yöntemi döküm yöntemidir. Bununla birlikte biyomedikal alanda kullanılan implantlara ihtiyaç duyulmakta ve bu malzemelerin seri üretimleri gerektirmektedir. Döküm yöntemi gerek karmaşık geometrik yapıya sahip, en ufak parçaların dahi üretilmesinde, gerekse fazla sayıda üretim için seri üretim kolaylığı sağlamasında bu alandaki üretim ihtiyacını karşılamaktadır. Ayrıca döküm yöntemi seri üretime geçildiğinde ekonomik açıdan oldukça avantajlıdır.

Bu verilerde görüldüğü gibi implantların üretiminde döküm yöntemini kullanmak bir tercih sebebidir. Bu nedenle de metal biyomalzemeler üzerinde yapılacak çalışmalarda kullanılacak numunelerin döküm yöntemiyle üretilmesi, dökme biyometallerin mekanik ve korozyon davranışlarının ne şekilde olacağı hakkında bilgi edinilmesini sağlayacaktır. Çünkü üretim yöntemleri az da olsa malzemenin mekanik ve korozyon davranışlarını etkilemektedir.

Biyointeraktif malzemenin üretim yönteminin seçimindeki hassasiyet kadar malzemenin seçimi de oldukça önemlidir. İmplantlarda kullanılan metal malzemeler

biyouyumları düşük olmaları, korozyona olan eğilimleri ve kullanıldığı bölgeye göre çok yüksek sertliğe sahip olmalarına karşın üstün mekanik özellikleri ve dayanımları sebebiyle özellikle tercih edilmektedirler.

Metal biyomalzemelerin mekanik özellik ve dayanım açısından yerini doldurabilecek ya da tercih edilebilecek hâlihazırda bir malzeme henüz olmadığından, bu implantlarda kullanılan metal biyomalzemelerin eksikliklerinin giderilmesi üzerinde çalışılma yapılmalıdır. Bu iki temel eksiklik bu malzemenin aşırı sertliği ve korozyona olan eğilimidir.

Metalik biyomalzemelerin sertliklerinin büyük olması, özellikle kemik protezlerinde kullanılan metallerin, sertlik değerlerinin uyuşmamasından kaynaklı kırılmalara sebep olabilmektedir. Bu durum malzeme israfına, canlı organizmaya tekrar bir müdahale, ek bir operasyon ve ekonomik açıdan da zarara sebep olmaktadır. Bu sebeple metalik biyomalzemelerin yapılan katkılar ile sertlikleri ile ilgili yapılan/yapılacak olan çalışmalar bu alanda büyük öneme sahiptir.

Metalik malzemelerin korozyona olan ilgileri hem ekonomik hem de canlı organizmanın sağlığı bakımından oldukça önemli bir konudur. Metallerin korozyona uğraması ile metal malzemenin hem dayanımı hem de mekanik özellikleri zayıflayacağından, implant bir süre sonra kendisinden beklenen fonksiyonları arzu edilen anlamda yerine getiremeyecek ve kullanılamaz hale gelecektir. Ayrıca korozyondan oluşan korozyon ürünleri çevresinde bulunan dokularla istenmeyen reaksiyonlara girecek ve canlı organizmanın sağlığını olumsuz yönde etkileyecektir. Olası bir diğer durum ise biyomalzemenin uyumsuzluğundan dolayı vücudun implantı dışarlamasıdır. Bunların yanı sıra çok büyük emek, zaman ve maddiyat harcanarak üretilen malzemelerin korozyonla atıl duruma gelmesi ülke ekonomisini olumsuz yönde etkileyecektir. Tüm bu açılardan bakıldığında da metal biyomalzemelerin korozyonu üzerine yapılan çalışmalar ülke ekonomisi, zaman ve canlı sağlığı açısından çok kıymetli çalışmalardır.

Bu tez kapsamında yapılacak çalışmada;

- 1- Metalik biyomalzemelerden CoCrMo alaşımasının mekanik ve korozyon davranışına, nikel elementinin ASTM F75 standartlarında toksit etki yapmayacak sınırlar içerisinde katkılanması,
- 2- İncelenecek numunelerin yukarıda bahsedilen avantajları göz önünde bulundurularak CoCrMo alaşımasının hassas döküm yöntemi ile elde edilmesi,
- 3- Farklı oranlarda katkılanan nikelin, alaşımın sertliğine etkisinin incelenmesi,
- 4- Farklı oranlarda nikel katkısının alaşımın korozyon özelliklerine etkisinin incelenmesi hedeflenmektedir.

### 1. 1. Biyomalzemeler

Biyomalzeme Bilimi; tıp bilimi, malzeme bilimi, biyoloji, kimya ve fizik bilimlerini kapsayan, yaklaşık yarım yüzyıldır istikrarlı bir şekilde büyüyen önemli bir çalışma alanıdır. Çalışma alanı olarak; canlı organizmadaki dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da hasarlı dokuları desteklemek/onarmak amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik medikal malzemelerin geliştirilmesi ve üretilmesini ele alır. Bununla birlikte üretilen biyomalzemeler ve onların çevre ile etkileşimlerini inceleyen fiziksel ve biyolojik bir çalışma alanıdır (Park ve Lakes, 2007). Gelişen teknoloji ile birlikte tıp alanındaki taleplerin artmasına paralel olarak biyomalzeme bilimi de sürekli gelişmekte ve ilerlemektedir. Bu bilim dalı gelişmelerin artmasıyla daha özenle üzerinde durulması gereken bir alan haline gelmiştir. Gerek bu alanda kullanılan biyomalzemelerin üretimin zahmetli ve pahalı oluşu gerekse bu malzemelerin kullanıldığı yer itibarıyla hayati önem taşıması biyomalzeme alanında yapılan çalışmaları bir adım öne çıkartmaktadır (Chu ve Liu, 2008). Alanında uzman bir bilim adamının biyomalzeme kavramını şu şekilde tanımlaması hemen hemen tüm alanlardaki bilim adamları tarafından oy birliği ile kabul edilir: “ *Biyomalzeme; biyolojik sistemlerle etkileşmeye giren bir tıbbi cihaz olarak kullanılan cansız malzemelerdir.* ” (Williams, 1987)

Bu tanımlamadan tıbbi kelimesi çıkarıldığında bu tanım daha da kapsamlı hale gelecektir. Cansız kelimesi çıkarıldığında da tanım çok daha genel hale gelir ve birçok yeni doku ve canlı hücrelerin kullanıldığı yapay organları üretmek için doku mühendisliklerine ilham kaynağı olabilir (Bogdanov, 2000).

Medikal uygulamalarda biyomalzemeler izole edilerek kullanılamaz. Direkt vücuttaki dokularla temas halindedir. Dokulara göre pH değeri 1 ila 9 arasında değişen vücut akışkanları ile sürekli olarak veya zaman zaman temas halinde olan biyomalzemelerin, mekanik veya elektrokimyasal özelliklerindeki bir zayıflık implantın kullanıldığı konak bölgede istenilmeyen hasarlara yol açabilir. Ayrıca kullanılacak malzemenin direkt vücuda girecek şekilde üretilmesi dikkate alınmalıdır (Pasinli, 2004).

Genel olarak bu alanda yapılan çalışmalar ve araştırmalar bu malzemelerin sentezi, optimizasyonu, karakterizasyonu ve malzemenin biyolojik etkileşimlerine yöneliktir (Boretos, 1984).

Biyomalzemelere sürekli ihtiyaç duyulması ve bu denli hayati önem taşıması tarih boyunca biyomalzemelerin üzerine titizlikle gidilmesi ve eski zamanlardan günümüze büyük gelişmeler kaydetmesi sonuçlarını doğurmuştur.

#### **1.1.1. Biyomalzemelerin Tarihi Gelişimi**

Biyomalzemelerin kullanımı, insanlık tarihinin bilinen en eski zamanlarına dek dayanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bunun en güzel kanıtlarıdır. Altın'ın diş hekimliğinde kullanımı, 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Bronz ve bakır kemik protezlerinin kullanımı, milattan önceye kadar gitmektedir. Bronz ve bakır kemik implantlarının kullanımı da milattan önceye kadar gitmektedir (Park ve Lakes, 1992). Bakır iyonunun vücutta zehirleyici etkisine karşın 19. yy ortalarına kadar daha uygun malzeme bulunamadığından bu protezlerin kullanımı devam etmiştir. 19. yy ortasından itibaren yabancı malzemelerin vücut içerisinde kullanımına yönelik ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir. Örneğin 1880'de fildişi protezler insan vücuduna yerleştirilmiştir (Park ve Bronzino, 2003). İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal ise 'Sherman-Vanadyum Çeliği' olup, 1938 yılında üretilmiş ve kemik kırıklarında plaka ve vida olarak kullanılmıştır. Bu alaşımın vücut içerisinde korozyona uğraması ve sağlık açısından sakıncalar ortaya çıkarması üzerine 1960'lardan sonra kullanılmamıştır (Park ve ark., 2000). 1960'lara kadar kullanılan bu protezler, korozyona uğradığında ciddi tehlikeler oluşturmuştur. 1972'de alümina ve zirkonya, herhangi bir biyolojik olumsuzluk oluşturmaksızın protezlerde kullanılmaya başlanmış, ancak inert yapıdaki bu seramiklerin dokuya bağlanmaları zayıf olduğundan bir takım sorunlarla karşılaşmıştır. Hench (1991) tarafından geliştirilen biyocam ve

hidroksiapatit gibi biyoaktif seramikler ile bu problem kısmen de olsa çözülmüştür. (Pasinli, 2004)

İlk başarılı sentetik protezler iskeletteki kırıkların tedavisinde kullanılan kemik plakalardır. Bunu 1950'lerde kan damarlarının değişimi ve yapay kalp vanalarının geliştirilmesi, 1960'larda da kalça protezleri izlemiştir. Kalp ile ilgili cihazlarda esnek yapılı sentetik bir polimer olan üretan kullanılırken, kalça protezlerinde paslanmaz çelikler tercih edilmiştir. Bunun yanı sıra ilk olarak 1937'de diş hekimliğinde kullanılmaya başlanan (PMMA) Polimetilmetakrilat ve yüksek molekül ağırlıklı polietilen de kalça protezi olarak kullanılmıştır. II. Dünya Savaşından sonra Poliamid, damar protezlerinde kullanılmıştır. 1970'lerde ilk sentetik, bozunur yapıdaki ameliyat ipliği, Poliglikolikasitten üretilmiştir. Kısacası, son 30 yılda 40'ı aşkın metal, seramik ve polimer, vücudun 40'tan fazla değişik parçasının onarımı ve yenilenmesi için icat edilmiştir (Pasinli, 2004).

### **1.1.2.Günümüzde Biyomalzemeler**

Gelişen teknoloji ile birlikte insanoğlu daha uzun ve kaliteli bir ömrün yollarını aramaya başlamış ve bu arayışa paralel olarak biyomalzemelere yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Özellikle son 50 yılda insan vücudunda yıpranan, fonksiyonunu kaybeden ya da eksilen organların yerine daha kaliteli, dayanıklı, sağlıklı ve kullanışlı olanının konulması veya sadece estetik kaygılarla biyomalzemelerin kullanımı yaygınlaşmıştır.

Daha önceleri, bir doku hasar gördüğü veya işlevini yitirdiğinde çözüm, bu dokunun uzaklaştırılmasıydı. Ancak son yıllarda, biyomalzeme/doku etkileşimleri üzerine önemli çalışmalar yapılmış, vücudun doğal dokularının yeniden yapılanmasını sağlayacak ve vücut sıvıları ile uyumlu biyomalzemeler geliştirilmiştir. Özellikle geçtiğimiz yüzyılda yeni antiseptiklerin, penisilin ve diğer antibiyotiklerin keşfi, hijyenin sağlanması ve aşılamalara bağlı olarak, gelişmiş ülkelerde insan yaşam süresi 80'in üzerine çıktı. Bu durumda, özellikle geçtiğimiz 50 yılda, yaşam kalitesinin de azalmaması için hasarlı dokunun yerine sağlamının yerleştirilmesi önem kazandı. Bu da iki şekilde mümkün oldu. Bunlar Transplantasyon (nakil) ve implantasyon (yerleştirme) yöntemleridir. Ancak hem malzemenin yapısı hem de vücut içerisinde maruz kaldığı korozif ortam göz önüne alındığında tüm implantların ömürlerinin sınırlı olduğu sonucuna varılacaktır. Gün geçtikçe yapılan araştırma ve akademik çalışmalarla bu

implantların kullanım ömürleri uzatılmaktadır. Zaman içerisinde bu alanda yapılacak tüm çalışmaların asıl hedefi de bu yönde olmalıdır (Gümüşderelioğlu, 2002).

Son gelişmelerle ortopedik, kalp-damar ve diş implantlarının kullanım ömrü 15 yılın üzerine çıkmıştır. Özellikle implantların dokulara biyoaktif olarak sabitlenmesi, ortopedik protezlerin ömrünün uzamasında çok etkili olmuştur (Bhatia, 2010).

Geçmişte kullanılan protezler için, bakırdan demire kadar, zehirli katkıları veya korozyon özelliği taşıyan malzemelerin kullanılmasına rağmen, günümüzde ISO, DIN, ASTM ve BSI gibi kuruluşlarca, gerekli standart ve özellikleri belirlenmiş tıbbi açıdan da kabul gören yeni türdeki biyomalzemeler, protez malzemesi olarak kullanılmakta ve özellikle tercih edilmektedir. Tablo 1.1 de günümüzde kullanılan biyomalzemeler görülmektedir (Akdoğan ve Sarıtaş, 2002).

Tablo1. 1. Günümüzde Kullanılan Biyomalzemeler (Akdoğan ve Sarıtaş, 2002)

| <b>Metaller</b>                                                   | <b>Seramikler</b>                                | <b>Polimerler</b>                                     |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Paslanmaz Çelikler<br>316L; 316; 17-7 PH                          | FRIALIT<br>DEGUSSIT<br>$Al_2O_3$<br>$ZrO_2$      | Polietilen (PE)<br>(UHMWPE)<br>(Toz veya Blok formda) |
| Yüksek Nitrojenli<br>Paslanmaz Çelikler<br>AISI 304               |                                                  | Polimetil-Metakrilat<br>(PMMA)                        |
| Saf Ti ve Alaşımları<br>Ti-6Al-4V<br>Ti-6Al-7Nb<br>Ti-5Zr-8Nb-2Ta | $SiO_2$<br>( $SiO_4$ )-4<br>( $Si_2O_7$ )-6      | Poliüretan<br>(PU)                                    |
|                                                                   |                                                  | Plivinil-Klorid                                       |
| Co-Cr-Mo<br>Co-Cr-W-Ni<br>Co-Cr-Ni-Mo-Fe<br>ve alaşımları         | Hidroksiapatit<br>( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2,HA$ ) | Saf Silikon Elastomer                                 |
|                                                                   |                                                  | Akrilik Reçine<br>(Yapıştırıcı)                       |

### 1.1.3. Biyomalzeme Türleri

Geçmişten günümüze gelişen teknolojinin etkisiyle yenilenen ve daha da geliştirilen biyomalzemeleri, güncel haliyle 4 ana kategoride incelenebilir. Bu kategoriler; metaller, seramikler, polimerler ve kompozitlerdir (Barbucci, 2002).

Sert dokular yerine, yüksek mekanik dayanımı sebebiyle metal biyomalzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler bir sonraki başlıkta ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

Seramik malzemeler, yine sert doku yerine kullanılabilen, biyouyumluluğu yüksek bir malzemedir. Ancak sertlikleri, buna bağlı olarak kırılabilirliklerinin yüksek olması sebebiyle direk bir implant olarak pek tercih edilmemektedirler. Ayrıca bu malzemelerin işlenmesi zor ve yoğunlukları da yüksektir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda seramik malzemeler daha çok metal implantların kaplanmasıyla implantın vücut sıvısıyla etkileşimini önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Örneğin kemik dokunun yapısını oluşturan kalsiyum fosfat esaslı bir seramik olan hidroksiapatit (HA) implant uygulamalarında sıkça tercih edilen bir biyomalzemedir.

Polimerler ve kompozitler daha çok yumuşak doku hasarları ya da yitikleri üzerine yapılan çalışmalarda kullanılmakta olup yine biyouyumlulukları çok yüksek malzemelerdir. Sadece eksilen ya da yıpranan organların yerine değil estetik kaygılarla genel plastik cerrahide ve ülkemizde sıkça karşılaşılan kalp-damar sistemi hasarlarının tedavisinde de bu malzemelerden yararlanılmaktadır (Yang ve ark., 2004).

Tablo 1.2 de biyouyumluluğu yüksek bazı malzemeler ve uygulama alanları verilmiştir. Tablodan da anlaşılabileceği gibi metaller sağlamlıkları, şekillendirilebilir olmaları ve yıpranmaya karşı dirençli olmaları nedeniyle biyomalzeme olarak biyomedikal uygulamalarda oldukça geniş bir alanda kullanılmaktadırlar. Her ne kadar metallerin biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyon salınımı yapması gibi olumsuzlukları var ise de dayanım gerektiren uygulamalarda özellikle tercih edilmektedirler.

Tablo1. 2. Biyouyumluluğu yüksek bazı malzemeler ve uygulama alanları (Mutlu ve Kurt, 2005)

| UYGULAMA ALANI                                                                                                                                                                                                           | MALZEME TÜRÜ                                                                                                                                                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>İskelet sistemi</b><br>Eklemler<br>Kırık kemik uçlarını tespitite kullanılan ince metal levhalar<br>Kemik doldu maddesi<br>Kemikte oluşan şekil bozukluklarının tedavisi<br>Yapay tendon ve bağlar<br>Diş implantları | Titanyum<br>Titanyum-Alüminyum-Vanadyum alaşımları<br>Paslanmaz Çelik, Kobalt-Krom alaşımları<br>Poli (metil metakrilat)(PMMA)<br>Hidroksiapatit<br>Titanyum, Alümina, Kalsiyum Fosfat |
| <b>Kalp-damar sistemleri</b><br>Kan damarı protezleri<br>Kalp kapakçıkları<br>Kataterler                                                                                                                                 | Poli (etilen teraftalat), teşon, poliüretan<br>Paslanmaz çelik, karbon<br>Silikon kauçuk, teşon, poliüretan                                                                            |
| <b>Organlar</b><br>Yapay kalp                                                                                                                                                                                            | Poliüretan                                                                                                                                                                             |
| <b>Duyu organları</b><br>İç kulak kanalı<br>Göz içi lensler<br>Kontak lensler<br>Kornea bandajı                                                                                                                          | Platin elektrotlar<br>PMMA, silikon kauçuk, hidrojel<br>Silikon-akrilat, hidrojel<br>Kolajen, hidrojel                                                                                 |

#### 1.1.4. Metalik Biyomalzemeler

Metal ve alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı oldukça büyüktür. Metalik biyomalzeme üretiminde çeşitli malzemeler ve soy metaller kullanılmaktadır. Kristal yapıları, üstün mekanik özellikleri ve vücuda uyum göstermeleri bakımından metalik biyomalzemeler çok kullanılmaktadır. Geniş olarak kullanım alanları ortopedik uygulamalar ve diğer cerrahi uygulamalardır.

Gerek mekanik gerekse elektrokimyasal özellikler bakımından metal biyomalzemeler henüz yeterli olmamasına rağmen son 60 yıldır yoğun bir şekilde implant malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu implantlar kemiğin yerine, vücut ağırlığını taşıyacak ve günlük aktiviteleri karşılayacak şekilde kullanılmaktadır. Bu malzemelerinin büyük bir çoğunluğu protez malzemesinin kullanılacağı yere göre; yorulma ve aşınma dayanımı, tokluk, gerilme-gerinme, korozyon direnci,

biyouyumluluk, hafiflik, süngerimsi veya sert doku, ısı iletkenlik, manyetiklik ve imalat özellikleri göz önüne alınarak DIN, ASTM ve TSE gibi standartlara göre hazırlanmaktadır. Demir, altın, gümüş, kurşun, bronz ve platin gibi metaller 19. Yüzyılın başlarında çatlak kemiklerin tedavisi için, çivi ve tel halinde kullanılmaya başlanmıştır. Yük taşıyıcı olarak en yaygın kullanılan metalik implant malzemeler, paslanmaz çelikler, Co-Cr-Mo alaşımları ve Ti alaşımlarıdır (Biehl ve Breme, 2001).Kemik implantı olarak günümüze kadar çok sayıda farklı malzeme kullanılmıştır. İdealbir implant, dokularla tamamen uyumlu ve biyolojik olarak inert olmalı, kolay bulunmalı,dayanımı kemiğinkine yakın olmalı, hastanın dokusu tarafından kabul edilip enfeksiyonoluşturmamalıdır (Wen, 2001).

İnsan vücudundaki çeşitli iyonlar, metalik malzemeler için korozyif bir ortamdır. Uygun seçilmeyen bir metalik malzeme vücutta korozyon sonucu çözünmekte ve doku içerisine girerek zarar vermektedir(Güven ve Delikanlı, 2006).Metallerin korozyon özellikleri kötü olduğu bilinmesine karşın canlı organizmada biyoimplant olarak kullanılan metal malzemelerin yüzeylerinde oluşan pasif filmler, yüzeydeki oksitlenme reaksiyonlarını yavaşlatmakta, vücut sıvısı içinde metalin, minimum düzeyde çözünmesini sağlamakta ve vücut içinde kullanım süresini de uzatmış olmaktadır (Çakır, 1995).

Metallerin biyomalzeme olarak saf halde kullanılmaları tercih edilmemektedir. Çünkü metaller doğada saf halde bulunmazlar. Metal filizleri doğadan alınır ve işlenerek saf metal elde edildiğinden, saf metaller kararlı yapıda olmazlar. Hem mekanik hem de elektrokimyasal bakımdan dayanıklı olamazlar. Ancak birkaç metal ile alaşım oluşturulduğunda bir metalin tek başına sağlayamayacağı özellikleri elde etmek mümkün hale gelmektedir. Malzeme özellikleri göz önüne alınarak kullanılan en yaygın metaller ve alaşımları Tablo 1.3 te verilmektedir.

Günümüzde başlıca üç metal gurubu ve bunların farklı türevleri, ortopedi ameliyatlarında fabrikasyon protez malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bunlar paslanmaz çelikler, kobalt-krom esaslı alaşımlar ve titanyum esaslı alaşımlardır. En yaygın olarak kullanılan saf ya da alaşım halindeki protezler ise; Co-Cr-Mo, Co-Ni-Cr-Mo-Ti, Co-Cr-W-Ni, Ti-Al-V alaşımları ile saf titanyum ve paslanmaz çelik çeşitleridir (Çömez Şap, 2010).

Tablo1. 3. Bazı biyomalzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri (Cömert, 2005)

|                                                              | Yoğunluk<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | E<br>(GPa) | Çekme<br>Dayanımı<br>(MPa) | 0,2 Akma<br>Dayanımı<br>(MPa) | %<br>Uzama | %<br>Elastik<br>Bölge |
|--------------------------------------------------------------|----------------------------------|------------|----------------------------|-------------------------------|------------|-----------------------|
| PASLANMAZ ÇELİK<br>Fe-18Cr-14Ni-2,5Mo<br>“316LVM” ASTM F 138 | 7,95                             | 193        | 670                        | 330                           | 48         | 0,17                  |
| Fe-21Cr-10Ni-3,5Mn-2,5Mo<br>ASTM F 1586                      | 7,90                             | 195        | 740                        | 430                           | 35         | 0,22                  |
| Fe-22Cr-13Ni-5Mn<br>ASTM F 1314                              | 7,88                             | 193        | 827                        | 448                           | 45         | 0,23                  |
| Fe-23Mn-21Cr-1Mo-1N<br>Nikel serbest SS                      | 7,63                             | 190        | 931                        | 607                           | 49         | 0,32                  |
| KOBALT ALAŞIMLARI<br>Co-20Cr-15W-10Ni<br>“L605” ASTM F90     | 9,10                             | 243        | 820-1200                   | 380-780                       | 35-55      | 0,16-<br>0,32         |
| Co-20Cr-35Ni-10Mo<br>“MP35N” ASTM F 562                      | 8,43                             | 233        | 930                        | 414                           | 45         | 0,18                  |
| Co-20Cr-16Ni-16-7Mo<br>“Phynox” ASTM F 1058                  | 8,30                             | 221        | 950                        | 450                           | 45         | 0,20                  |
| TİTANYUM ALAŞIMLARI<br>CP Titanium<br>ASTM F 67, Grade 1     | 4,50                             | 107        | 300                        | 200                           | 30         | 0,19                  |
| Ti-6Al-4V<br>Alfa/Beta ASTM F 136                            | 4,43                             | 105        | 860                        | 795                           | 10         | 0,72                  |
| Ti-6Al-7Nb<br>Alfa/Beta ASTM F 1295                          | 4,74                             | 106        | 1000                       | 900                           | 12         | 0,85                  |
| Ti-15Mo<br>Beta Grade ASTM F2066                             | 4,95                             | 83         | 793                        | 655                           | 22         | 0,79                  |
| ISIYA DAYANIKLI<br>METALLER<br>Tantalyum                     | 16,60                            | 185        | 207                        | 138                           | 25         | 0,06                  |
| Niobyum                                                      | 8,57                             | 103        | 195                        | 105                           | 25         | 0,10                  |
| Tungsten                                                     | 19,3                             | 411        | 3126                       | 3000                          | 3          | 0,73                  |
| Molibden                                                     | 10,2                             | 324        | 1540                       | 1386                          | 15         | 0,43                  |
| DEĞERLİ METALLER<br>Pt-10Ir                                  | 21,55                            | 150        | 340                        | 200                           | 25         | 0,13                  |
| NITINOL                                                      | 6,45                             | 40         | 1200                       | 200-300                       | 25         | 1,9                   |
| Soğuk Şekillendirilmiş                                       | 6,45                             | 40         | 1450                       | NS                            | 12         | 4-6                   |
| Süper Elastik                                                | 6,45                             | 90         | 1400                       | NS                            | 14         | 6-8                   |
| MAGNEZYUM<br>Mg-3Al-1Z                                       | 1,8                              | 45         | 255                        | 162                           | 10-25      | 0,36                  |

Protez üretiminde kullanılan, demir, krom, kobalt, nikel, titanyum, tantal, molibden, niobyum ve tungsten gibi çok sayıda metal, az miktarda kullanılmak koşuluyla canlı vücuduna uygunluk göstermektedir. Vücut içerisinde fazla miktarda bulunması zararlı

olan bu metaller, metabolizmik faaliyetler sırasında da oluşabilmektedir. Örneğin, B12 vitaminin sentezlenmesinde kobaltın, kırmızı kan hücre fonksiyonlarında gerekli olan demirin meydana gelmesi gibi (Black, 1992). Metal protezlerin biyouyumluluğu, vücut içerisinde (*in-vivo* environment) korozyona uğramalarıyla ilgili olup günümüzde halen oldukça yoğun bir şekilde bu alanda çalışmalara devam etmektedir (Williams, 1982).

Metalik implantların dayanımı ve elastisite modülü, kemiğin dayanımından daha yüksektir (Biehl ve Breme, 2001). Metalik biyomalzemelerin elastisite modülleri çok yüksek seviyelerde iken, insan kemiğinde bu modül çok daha düşüktür (Bilçen ve Kurt, 2005). Bu mekanik uyumsuzluk, implantların yapısal olarak insan kemiğinden daha sert olmasına sebep olmaktadır. Elastisite modülü, insan kemiğine yakın olan alaşımlar, daha az gerilme sergiler. Metallerin sünek özellikte olmaları, onlara dövülebilme, tel çekilebilme özelliği kazandırmaktadır. Metalik biyomalzemelerin rijitliği, elastisite modülleri ile ilgilidir. Paslanmaz çeliğin elastisite modülü titanyuma göre daha yüksek olduğu için, titanyuma göre daha yüksek rijitliğe sahiptir (Güven, 2010). Dayanım ve elastisite açısından metalik biyomalzemeler içinde, özellikle titanyum ve kobalt esaslı alaşımların önemi büyüktür. Paslanmaz çelikler, daha az çekme dayanımı ve yorulma dayanımı gösterirler, ancak yüksek sünekliğe sahiptir. Saf titanyum, tantal ve niobyum düşük yorulma dayanımına ve kırılmada yüksek uzama değerine sahiptir (Bellefontaine, 2010).

İmplant uygulama operasyonları pahalı, zaman alıcı ve zor oldukları için uzun ömürlü ve en uygun nitelikte malzemeleri kullanmak gerekmektedir. Ortopedik uygulamalarda kullanılan yapay implantların, en uygun mukavemet ve yorulma dayancına sahip, vücuda uygunluk gösteren metallerden veya alaşımlardan en ekonomik şekilde üretilmesi gerekir. Bunun için çeşitli malzemeler ve farklı üretim yöntemleri kullanılarak günümüzde de birçok çalışma yapılmıştır. Toz metalurjisi, tane boyut kontrolü ile mekanik özellikleri kontrol edilebilmesi ve çoğu zaman döküm malzemelerinden daha iyi mekanik özellikler elde edilebilmesi, gözenekliliğin kontrol edilebilmesi, yüksek ergime sıcaklığına sahip metalleri ergime sıcaklıklarının daha altında üretme imkanı sunması ve yoğunluk farkı nedeniyle döküm yoluyla alaşımları elde edilemeyen metallerin bu yöntemle alaşımlarının elde edilebilmesi gibi avantajlarıyla cazip hale gelmektedir (Cömert, 2005).

Ancak metalik biyoimplantlar genellikle tek bir parça halinde kullanılmamaktadır. Ayrı ayrı üretilmiş parçaların eklem yerleri oluşturularak birbirlerine monte edilmesi durumunda da ek yerler biyoimplantlar için ekstra zayıf bölge demek olduğundan tam kullanım şekli ile malzemenin üretilmesi malzemeyi daha dayanıklı kılacaktır. Toz metalurjisi ile üretimde döküm yöntemi ile üretime nazaran biraz daha iyi mekanik özelliklerin elde edilmesi önceliği yerini istenilen modelde implantın elde edilmesine bırakacağından, özellikle çok karmaşık ve eklemli biyoimplantların döküm yöntemi ile üretilmesi daha avantajlıdır.

#### **1.1.4.1. Metalik Biyomalzemelerden Beklenen Özellikler**

Biyomalzemeler canlı hayatı için son derece önem arz etmektedir. Vücut içerisine yerleştirilen bir biyomalzemenin fonksiyonuna ve dayanımına dışarıdan müdahale etmek pek mümkün olmadığından ürünün kullanılacağı doku ve istenilen fonksiyona sahip olması beklenmektedir.

Metalik biyomalzemeler, mekanik özellikler akma, çekme, yorulma dayanımı bakımından diğerlerine göre daha üstün niteliktedirler (Black ve Hastings, 1998).

Biyomalzemelerin kullanım yerlerine göre uygun özellikleri taşıması gerekmektedir. Ortopedik uygulamalarda biyomalzemelerin, mekanik dayanımlarının olması, vücut sıvılarını bünyelerine alıp şişmemeleri, deforme olmamaları, korozyona uğramamaları, aşınmamaları, alerjik reaksiyona neden olmamaları ve zehirli ürünler salgılamamaları, kolay şekillendirilebilir olmaları ve sterilizasyon işlemlerinde özelliklerini bozmamaları da büyük önem arz etmektedir (Biehl ve Breme, 2001).

Günlük aktiviteler sırasında, insan vücudundaki kemikler yaklaşık 4MPa, tendonlar ise 40-80 MPa değerinde gerilmelerin etkisinde kalmaktadır. Çok hareketli durumlarda ise, bir kalça eklemine vücut ağırlığından 3-10 kat daha fazla yük binebilmektedir. Vücuttaki bu gerilmeler gün boyunca tekrarlanır. Bu tekrarlı hareketler biyomalzemelerin yorulmasına çatlamasına ya da plastik deformasyonuna neden olabilmektedir (Güven, 2010). Bu yüklenmelerin sıklığı (birim zamandaki sayısı) da önemlidir. Hızlı bir yürüme saniyede tam bir yürüme çevrimine (iki adım) karşılık gelir. Ortalama bir insan yılda iki milyon adım atabilir. Aktif bir insan için bu sayı iki ya da üç katına çıkabilir (Kurgan, 2005).

Yürüme esnasında femur başının, vücut ağırlığının (80 kg'lık bir vücut ağırlığının) 3,5 katına kadar yüklendiği deneysel olarak ölçülmüş olup, total kalça protezlerinin, bu yüklere yeterince dayanımlı olması gerektiğini göstermektedir. Aynı zamanda, bu protezlerin eklem yerindeki sürtünme ile oluşan aşınmaya da dirençli olması gerekir (Güven, 2010).

Biyomalzemelerin bu tür zor şartlara dayanıklı olması gerekmektedir. Metalik biyomalzemeler, kristal kafes yapılarının ve atomlar arası sağlam metalik bağlarının olması sayesinde üstün mekanik özelliklere sahiptirler (Bellefontaine, 2010).

Ortopedik uygulamalarda dikkat edilmesi gereken diğer bir husus da farklı metallerin birbirleri ile temas etmeleri halinde vücut sıvısı içinde galvanik pil oluşmasıdır. Eğer cerrahi paslanmaz çelik tel, kobalt veya titanyum bazlı alaşım femur parçaya temas ederse galvanik pil oluşur ve galvanik korozyona uğrar (Corces, 2004).

Ticari açıdan ise; basitlik, taşınabilirlik, parça sayısı, büyüklük ve kolay stoklanabilmesi, malzeme-çevre etkileri ve maliyet göz önünde bulundurulmalıdır. Dünya çapında her yıl kullanılan protez ve imalat sayıları ile gerekli para miktarları oldukça yüksek olup her geçen gün artış göstermektedir ve bu pahalı araştırmalarda ön plana çıkmaktadır. Ülkemizde biyoimplant imalatçıları uluslar arası pazarlarda söz sahibi olabilmeleri için standartlara uygun üretim yapmaları gerekmektedir. Bunun için tıp ve mühendislik çalışmalarından faydalanmalıdırlar (Mutlu ve Kurt, 2005).

İmplant uygulamalarında ortaya çıkabilecek başarısızlık yeniden operasyon gerektireceğinden bu implantların, kendisinden beklenen özellikleri, biyouyumunu ve biyofonksiyonluluğunu mümkün olan en uzun süre için korumalıdır. Bu da malzemenin yorulma dayanımının ne kadar önemli bir özellik olduğunu göstermektedir.

Ayrıca insan vücudunun iç ortamı proteinler içeren bir oksijenli tuz çözeltisi olduğu için uzun süreli korozyon direnci gerekmektedir. İmplant malzemesi herhangi bir zıt doku reaksiyonuna (alerjiye) sebep olmamalıdır; böyle bir soruna sebep olacak malzemenin biyoimplant olarak kullanılması, çok daha büyük doku hasarlarına sebebiyet vereceğinden, kullanılmaması gerekir. Kullanıldığı takdirde canlı organizmanın her türlü yaşamsal faaliyetini sekteye uğratacaktır.

Canlı organizmalar için bu derece önemli olan bu malzemelerden doğal olarak birçok nitelik beklenmektedir. Genel olarak metalik biyomalzemelerden beklenen özellikler;

- Akma, çekme dayanımı, süneklik, tokluk ve elastisite modülü gibi mekanik davranışlar bakımından üstün özellikler gösterebilmelidir.
- Milyonlarca sayıdaki titreşim ve darbelere karşı yeterli dayanım için, yorulma dayanım süreleri istenen sınırlar içinde olmalıdır.
- Her türlü güvenilirliklerini değiştirmeksizin uzun dönem sürdürebilmelidir.
- Korozyon direncini, korozi ortamda da uzun dönem sürdürebilmelidir. Çünkü insan vücudu yüksek doygunlukta oksijenli ve protein içeren oldukça etkili bir korozi ortama sahiptir.
- Vücut dokusuyla temas halinde iken, herhangi bir alerjik reaksiyona neden olmaksızın, biyolojik uyumluluk gösterebilmelidir.
- Eklem hareketleri nedeniyle oluşacak sürtünme ve aşınma davranışları sonucu ortaya çıkan artık ve parçacıklar, vücutta büyük tehlikelere yol açabileceğinden, sürtünme ve aşınma davranışları üstün niteliklerde olmalıdır.
- Kemik dokunun gelişimini önlemeksizin tutunma yüzeyi oluşturabilen, aynı zamanda kan ve vücut sıvılarının dolaşımına engel oluşturmayacak özellikteki, gözenekli bir iç ve yüzeysel yapıya sahip olmalıdır.
- Manyetik alanlardan etkilenmeme ve hafiflik, estetik olma gibi özelliklere de sahip olmalıdır. (Cömert, 2005)

şeklinde sıralanabilir. Bu özelliklerden biyoyumluluk malzemenin vücuda uyum sağlaması olarak adlandırılabilir.

Biyomalzemenin biyoyumlu olması, malzemenin yerleştirildiği bölgede temas halinde bulunduğu sıvılarla istenilmeyen reaksiyonlara girmemesi, korozyona uğrayarak toksit madde oluşturmaması ve canlı dokularda iltihaplanma gibi istenilmeyen tahribatlara yol açmaması olarak özetlenebilir.

Wintermantel ve Mayer ise biyoyumluluğu iki ayrı başlık altında tanımlamışlardır. Bu araştırmacılara göre biyoyumluluk biyomalzemenin yapısal ve yüzey uyumluluğu olarak ayrı ayrı ele alınmalıdır. Burada sözü edilen yüzey uyumluluğu, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olması

olarak tanımlanırken; yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyum olarak tanımlanmaktadır.

Metal protezlerin biyouyumluluğu, vücut içerisinde korozyona uğramaları ile ilgilidir. Korozyon, metallerin çevreleri ile istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek oksijen, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozunması ve hasara uğraması olarak tanımlanabilir. Daha da önemlisi, korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar vermektedir. İnsan vücudundaki akışkanlar; su çözülmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir. Bu nedenle, insan vücudu, biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça koroziv bir ortamdır (Güven ve Delikanlı, 2006).

Biyoyumluluk biyomalzeme ile yerleştirildiği doku ile arasında ki kimyasal ve biyolojik uyumluluktur. Anlaşıldığı gibi biyomalzeme ile doku arasındaki etkileşim paraleldir. Bu nedenle biyomalzeme/doku etkileşimi çok önemli bir çalışma konusudur. Son yıllarda, biyomalzeme/doku etkileşimleri üzerine önemli çalışmaların yapıldığı ve bu çalışmalarda ışığında, vücudun doğal dokularını yeniden yapılandırmaya yönelik biyoyumlu malzemelerin (vücut sıvıları ile uyumlu) geliştirildiği görülmektedir (Carew ve ark., 2004).

#### **1.1.5. Metalik Biyomalzemelerin Kullanım Alanları**

Metalik biyomalzemeler, ortopedik uygulamalarda eklem protezi, kemik yenileme malzemesi olarak, yüz çene cerrahisinde, diş implantlarında, yapay kalp parçalarında, kalp kapakçığında, kateter, fiksator malzemesi olarak, bel kemiği enstrümantasyonlarında, metal parçalarda, vidalarda, delikli vidalarda, vida pullarında, çivilerde, fiksator tellerinde, kalça plaklarında, anatomik plaklarda, açık plaklarda ve vücuda yerleştirilebilir cihazlarda kullanılmaktadır (Güven ve Delikanlı, 2006).

Bugün için, metalik biyomalzemeler olarak en fazla uygulama alanı bulan metal ve paslanmaz çelikler, titanyum ve titanyum alaşımları, kobalt-krom alaşımları, tantal alaşımları, nikel-titanyum alaşımları, amalgam ve altındır. Platin, tantal ve zirkon gibi elementlerin mekanik dayanımlarının düşük olması nedeniyle implant olarak kullanım alanları sınırlıdır. Yük taşıyıcı olarak en yaygın olarak kullanılan metalik malzemeler, paslanmaz çelikler, Co-Cr-Mo alaşımları ile titanyum ve titanyum alaşımlarıdır (Çakır, 1995).

Şekillendirilmeleri ve üretilmelerindeki güçlüğe rağmen sert dokuları ve yüksek dayanımları nedeniyle metallerin kemik yerine kullanımları uygun bulunmuştur. Metallerden kırık kemik parçalarının birleştirilmesinde; plaka ya da parça halinde kalça kemiği veya diz kapağı protezleri olarak, dişçilikte ise protez ve dolgu malzemesi olarak yararlanılır. Bahsedilen metalik biyomalzemelerin tıp alanındaki bazı uygulamaları Tablo 1.4 de gösterilmiştir(Sarsılmaz,2003).

Tablo1. 4. Metalik biyomalzemelerin bazı tıbbi uygulamaları (Sarsılmaz, 2003)

| <b>Uygulamalar</b>    | <b>Metal Alaşımları</b>            |
|-----------------------|------------------------------------|
| Dişçilik Uygulamaları | Co-Cr Alaşımları                   |
| Kırık plakları        | Paslanmaz Çelik (ostenitik), Co-Cr |
| Kalp kapakçıkları     | Co-Cr Alaşımları                   |
| Mafsal parçaları      | Co-Cr Alaşımları, Ti Alaşımları    |
| Vidalar               | Co-Cr Alaşımları, Ti Alaşımları    |

Bazı biyomedikal uygulamalarda da saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımı kullanılmaktadır. Çekme dayanımı 240-270 MPa arasında olan saf titanyum genel olarak dental implantlarda kullanılmaktadır. Öte yandan, Ti6Al4V en popüler titanyum alaşımı olarak bilinmekte ve dünya pazarında %50 gibi yüksek bir oranda kullanılmaktadır. Ti6Al4V alaşımının bu oranda tercih edilmesi, başlıca, yüksek korozyon direnci ve düşük yoğunluğu ile statik ve dinamik dayanımının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Günyüz ve ark., 2010).

Metalik biyomalzemeler, yalnızca protez olarak değil, ekstrakorporeal cihazlarda (vücut dışına yerleştirilen ama vücutla etkileşim halindeki cihazlar), çeşitli eczacılık ürünlerinde ve teşhis kitlelerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, halen biyomalzemelerde aşılammış bazı sorunlar da vardır. Bunların çözümünde doku mühendisliği ve gen tedavisi alternatif yaklaşımlar sunmaktadır. Özellikle nanoteknoloji, bilişim teknolojileri ve imalat yöntemlerindeki gelişmelere paralel olarak

daha mükemmel biyoimplantların geliştirilmesi hedeflenmektedir (Gümüşderelioğlu, 2002).

Genel olarak kobalt esaslı alaşımlar yüksek aşınma direnci, yüksek sıcaklık direncine yüksek korozyon direncine sahip malzemelerdir. Birçok kobalt esaslı alaşım % 20-30 civarında krom içerir. Nikel esaslı süperalaşımlara göre de daha fazla karbon içeriğine sahiptirler (Çömez Şap, 2010). Kobalt esaslı alaşımlar genellikle 650-1150°C sıcaklık aralığında kullanılır ve 1100°C civarındaki sıcaklıklarda nikel esaslı alaşımlardan daha serttirler. Kobalt-krom alaşımları mükemmel mukavemet, sertlik, tokluk ve korozyon dirençleri nedeniyle metal kaplama, dental ve ortopedik implant malzemesi olarak kullanılırlar. Kobalt esaslı alaşımların özelliklerinin birçoğu kobaltın sahip olduğu kristalografik yapıdan ileri gelmektedir. Bu alaşımların mukavemetlerinin yükseltilmesi katı çözelti sertleşmesi, karbür çökeltme sertleşmesi ve istif hataları ile sağlanabilir. %20-30 arası krom ilavesi alaşıma mükemmel korozyon direnci kazandırır. Hem YMK ve hem de HSP faz yapılarının her ikisinde de Cr elementi iyi derecede çözünür. Saf haldeki kobalta bahsedilen özellikleri kazandırabilmek amacıyla, mukavemetlendirme adı altında bir takım işlemler uygulanır. Bu işlemleri sırasıyla açıklayarak, kısaca bunlardan bahsetmek yararlı olacaktır (Çelik, 2007).

Biyomedikal malzeme olarak kullanılan CoCrMo alaşımına nikel katkılanmasının alaşımın mekanik ve elektrokimyasal özelliklerine etkisinin incelendiği bu çalışmada alaşımın ana malzemesi olan kobalt elementinin ve diğer alaşım elementlerinin hem özelliklerinin hem de malzeme karakteristiğinin anlaşılması büyük önem taşımaktadır.

Tablo1. 5.Bu çalışmada kullanılan Co, Cr, Mo ve Ni elementlerinin bazı fiziksel özellikleri

|    | Atom No | Kristal Yapı | Yoğunluk | Ergime sıcaklığı |
|----|---------|--------------|----------|------------------|
| Co | 27      | YMK          | 8,8      | 1495 °C          |
| Cr | 24      | HMK          | 7,19     | 1875 °C          |
| Mo | 42      | HMK          | 10,22    | 2610 °C          |
| Ni | 28      | YMK          | 8,902    | 1453 °C          |

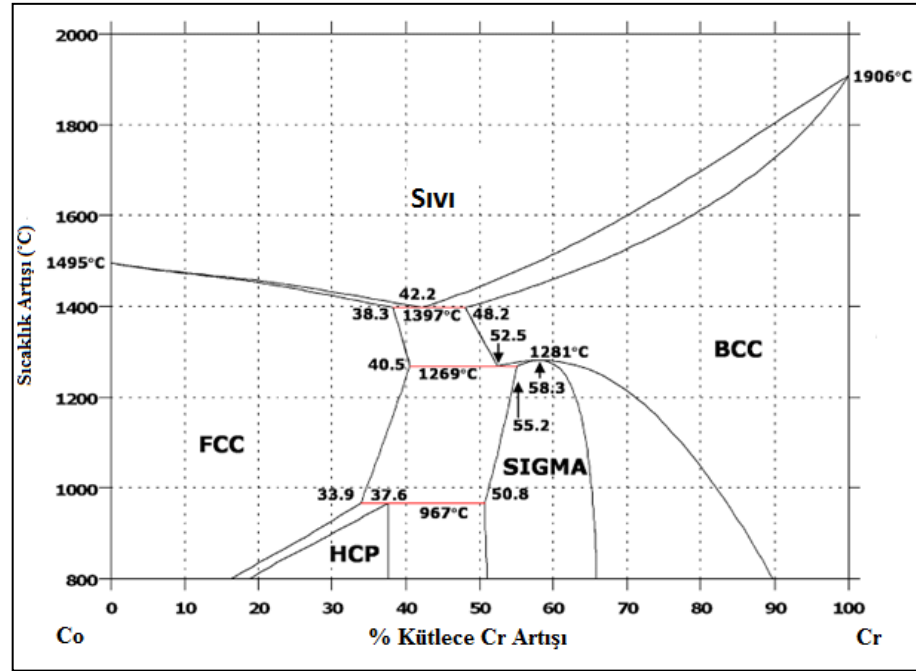
Kobalt esaslı alaşımlar, nikel esaslı alaşımlara göre mukayese edildiğinde daha stabildirler ve çokyüksek sıcaklıklarda çözünebilir karbür oluşumu ile yüksek mukavemet değerleri kazanabilirler. Böylece yüksek sıcaklık aralığında kobalt esaslı

alaşımların, nikel esaslı alaşımlara tercih edilebileceği ortaya çıkmaktadır (Brooks, 1982).

### 1.1.6. Kobalt Esaslı Alaşımlar

#### 1.1.6.1. Katı Çözelti Mukavemetlendirmesi

Kobalt esaslı alaşımlarda kobalt ve çözelti atomu arasındaki atom çapı farkından giderek yapılacak değerlendirmeler katı çözelti mukavemetlendirme imkanını sağlayabilmek için bir fikir verebilir. Bu hususun Cr, Nb, W, Ta ve Mo için uygulanabilirliği Tablo 1.6'da görülmektedir. Tablo üzerinde yapılan incelemede W ve Mo'nin alaşıma iyi özellikler kazandıracağı görülmektedir (Ta ve Nb'nin etkileri için mevcut bir belirti görülmemektedir).



Şekil 1. 1.Co-Cr faz diyagramı

Sonradan farklı çözeltilerin sertliğe etkisini ortaya çıkarmak için yapılan çalışmalardan elde edilen bilgilerin Tablo 1.6'daki bilgiler ile uyum sağladığı anlaşılmıştır.

Tablo1. 6.Bazı metallerin Co ve Co-30Cr alaşımlarındaki atom çapı farklılıklarına göre çeşitli çözünübilirlik dereceleri (Brooks, 1982).

| Çözünen                                                                                                                                            | Yaklaşık Atom Çapı Farkı % | 1000°C Co içerisinde yaklaşık çözünürlük, % ağırlık | 1200 °C Co-30Cr alaşımında yaklaşık çözünürlük, % ağırlık |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Krom                                                                                                                                               | -0,1                       | 35                                                  | -                                                         |
| Nikel                                                                                                                                              | +0,2                       | 100                                                 | 100                                                       |
| Demir                                                                                                                                              | +0,6                       | 100                                                 | 30                                                        |
| Manganez                                                                                                                                           | +10                        | 76                                                  | -                                                         |
| Tungsten*                                                                                                                                          | -10                        | 25                                                  | 15(25°C de)                                               |
| Tantalyum*                                                                                                                                         | -15                        | 12                                                  | -                                                         |
| Molibden*                                                                                                                                          | -9                         | 20                                                  | 100                                                       |
| Niobyum*                                                                                                                                           | -15                        | 3                                                   | -                                                         |
| Titanyum                                                                                                                                           | -17                        | 8                                                   | -                                                         |
| Alüminyum                                                                                                                                          | -15                        | 6                                                   | -                                                         |
| Karbon                                                                                                                                             | +40                        | 0,3                                                 | 0,3                                                       |
| (*)işaretili elementler en büyük atom çap farkına ve en yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Aynı zamanda kuvvetli mukavemet kazandırıcı elementlerdir. |                            |                                                     |                                                           |

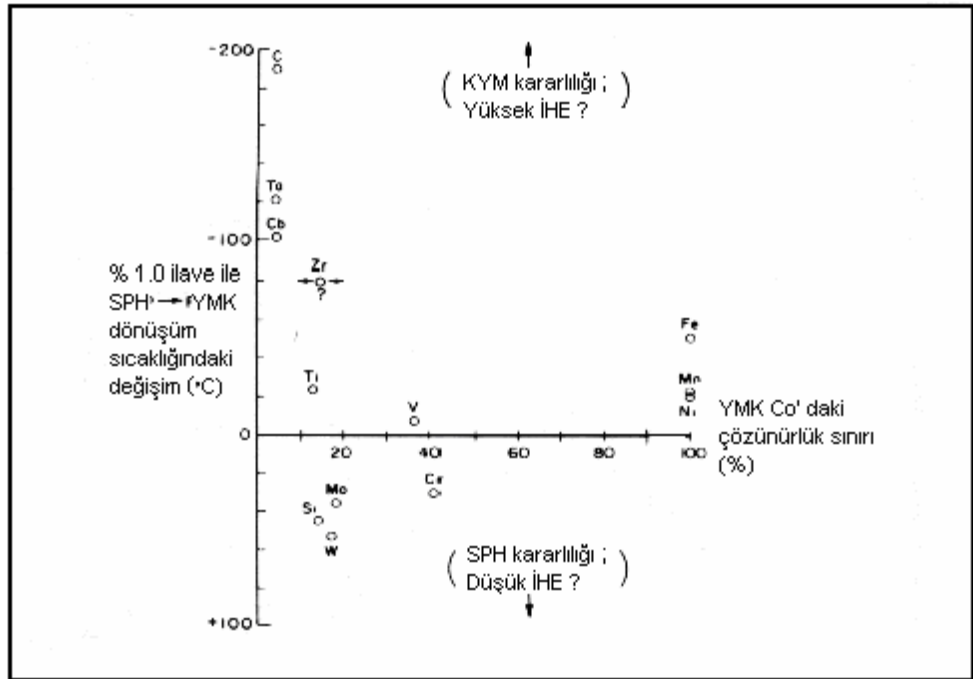
#### 1.1.6.2. İstif Hataları

Yüzey merkezli kübik (YMK) alaşımlarda bir dislokasyon iki kısmi dislokasyona ayrılabilir, bu iki kısmi dislokasyon arasında üç atom tabakası kalınlığında ve hegzagonal sıkı paket kafes yapısında bir bölge oluşur. Kısmi dislokasyonlara ayrılma büyüklüğü, dengesiz HSP bölgesinin oluşumu nedeniyle artan enerji ve dislokasyonların azalan elastik enerjisi arasında bir denge oluşturur. Daha az istif hata enerjisi daha büyük ayrılma sağlar. İstif hataları katı çözelti mukavemetlendirilmesinde önemlidir, çünkü gerilme kısmi dislokasyonları etkileyecek yeterli bir değere ulaşınca kadar kayma meydana gelmez. Böylece daha yüksek istif hata enerjisi daha mukavemetli alaşım demektir (Brooks, 1982).

Saf kobalt, daha önce de belirtildiği gibi, iki değişik kristal yapıda bulunur, 427 °C'nin üstünde YMK ve bu sıcaklığın altında HSP yapıdadır. Eğer istif hata enerjisi çok düşükse, bu durumda saf kobaltta YMK yapıda daha çok istif hatası görülebilir. Cr' un hem YMK ve hem de HSP fazlarında çözünürlüğü iyidir. Bu yüzden Co'ca zengin Co-Cr alaşımlarında istif hataları kolayca oluşabilir. % 20-30 Cr oranında kararlı fazlar

HSP ve  $\sigma$  fazıdır. Bununla birlikte bunların yüksek sıcaklıktaki YMK fazından oluşumu çok yavaştır, öyle ki yaşlandırma hariç, genel yapı daima YMK dır.

Alaşım elemanları istif hata enerjisini önemli derecede etkiler. Örneğin YMK formundaki Ni, YMK yapıyı stabil hale getirir ve istif hata enerjisini artırır. Bu ise dislokasyonların daha az olmasını sağlar. Alaşım elemanlarının etkileri saf Co'nun HSP fazından YMK fazına dönüşüm sıcaklığına etkilerinin incelenmesi ile bulunabilir. Ni ve Fe'nin her yüzde ilavesi genelde çok güçlü etkiye sahip olmamasına rağmen çok önemlidir, çünkü Co'daki çözünürlükleri oldukça yüksektir.



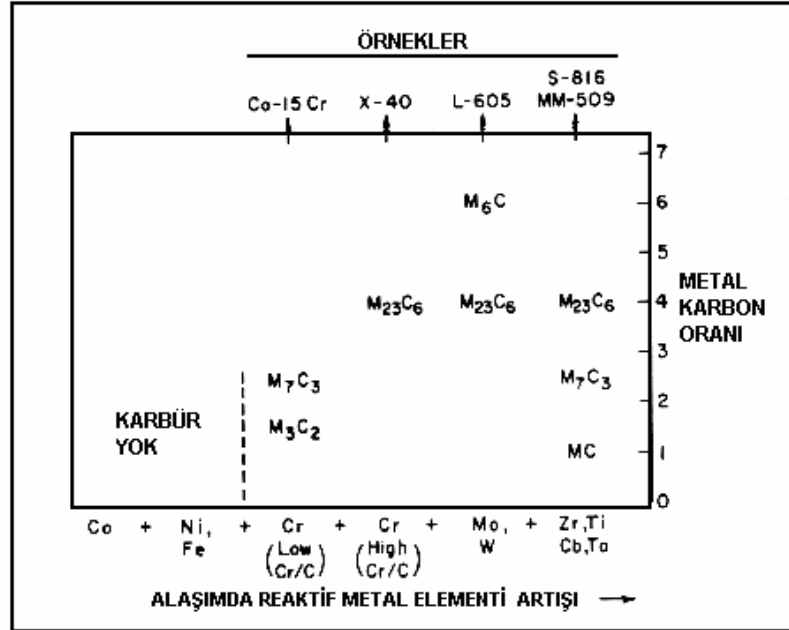
Şekil 1. 2. Alaşım elemanlarının çözünürlükleri ile ilişkili olarak, Co' da HSP'den YMK'ye dönüşüm sıcaklığına etkisi (İHE: İstif Hata Enerjisi).

Mo ve W gibi KHM yapılı elementler istif hata enerjisini azaltır, kısmi dislokasyonların yayılmasına katkı sağlar, YMK matrisinin sünekliliğini azaltır ve daha mukavim yaparlar. Alaşıma Ni veya Fe eklemek bu etkileri önler, YMK yapısını stabil yapar ve kısmi dislokasyonlar arasındaki ayrılmayı azaltır. İstif hataları aynı zamanda karbür çökmesinde anahtar rol oynar. Co-esaslı alaşımlarda (ve bazı ostenitik paslanmaz çeliklerde) istif hatalarının karbürlerin çökmesi için çekirdek oluşumu

vazifesi yaptığı bulunmuştur. Böylece aşırı yaşlandırma karbürlerin düzgün dağılımını sağlar, bu da sürünme ve çekme gerilmesi mukavemetine olumlu bir şekilde etki eder.

### 1.1.6.3. Karbür Oluşumu

Co-esaslı alaşımlarda değişik karbürler, önemli ölçüde alaşımın kimyasal bileşimine bağlı olarak oluşabilirler. Alaşım elementleri, karbür dağılımı ve stabilitesini sağlayarak alaşımın özelliklerini iyileştirmek, özellikle yüksek sıcaklıkta sürünme dayanımını geliştirmek için kullanılır. Şekil 1.3 oluşan karbürlerin türüne, kimyasal bileşimin etkisini göstermektedir. Bu alaşımlarda Cr içeriğinin genellikle yüksek olması nedeniyle (örneğin % 20'den daha fazla),  $M_7C_3$  ve  $M_3C_2$  karbürleri nadiren bulunur, bulunduğu zaman da yaşlandırma sonucu çözünürler. Şunu da belirtmek gerekir ki, Cr içeriği  $M_{23}C_6$  türü karbürlerin oluşumunu sağlar ve bunlar en yaygın olan karbürlerdir.  $M_{23}C_6$  tipi karbürün tam kimyasal bileşimi alaşımın özelliğine bağlıdır. MM-509 türü bir alaşımda bu karbür  $[Cr_{.77}Co_{.27}W_{.03}(Ni+Ta)_{.03}]_{23}C_6$  formundadır ve bu formül yaklaşık olarak  $[Cr_{18}Co_4(W,Ta)_1]C_6$  şeklinde gösterilebilir. Şekil 1.3' te Zr, Ti, Nb ve Ta ilavesinin  $M_7C_3$  ve MC (TaC gibi) tipi karbürlerin oluşumunu sağlayacağını göstermektedir.

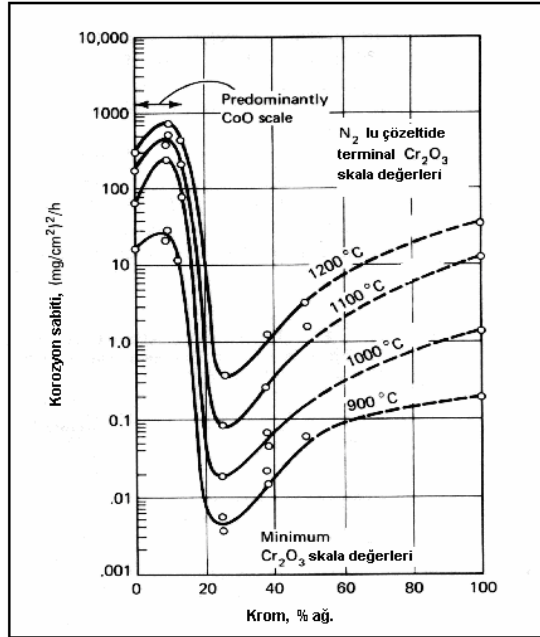


Şekil 1. 3.C oranı % 0,1-0.6 arası Co-esaslı alaşımlarda genellikle bulunan karbür türlerine kimyasal bileşimin etkisi

Mo ve W ilavesi  $M_6C$  tipi karbür oluşumunu sağlar. Co, karbür oluşturmaz genellikle Co-esaslı alaşımlarda karşılaşılan C ve Cr içerikleri nedeniyle (Örneğin % 0,2-1 C, %10-30 Cr) stabil  $M_{23}C_6$  karbürü oluşabilir (Luyckx ve Love, 2006). Arzu edilen karbür dağılımının alaşıma mukavemet kazandıracak incelikte bir yapıda olması, fakat fazla miktarda karbürden (bu genellikle C içeriğinin sınırlandırılması ile kontrol edilir) ve sürekli veya yarı sürekli karbürlerin filmlerinden sakınmakla sünekliğin korunması gerekir. Verilen bir alaşım için yararlı bir karbür dağılımının geliştirilmesi, ısıtım işlem ile ilgilidir ve sonuçlar incelenmelidir. Bunu yapmak için kullanılan yararlı teorik bir kuram yoktur.

#### 1.1.6.4. Kobalt Esaslı Alaşımların Oksidasyonu

Nikel esaslı alaşımlarda olduğu gibi, kobaltın oksidasyon direncini iyileştirmek için katılan en önemli element kromdur. Şekil 1.4 kritik Cr içeriğinin % 20-30 arasında olduğunu gösterir ve orada parabolik oksidasyon için korozyon sabiti, kobalt içeriğinin büyüklüğüne göre dört yerde azalır.



Şekil 1. 4.Durgun havada oksitlenmiş Co ve Co-Cr alaşımları için parabolik oksidasyon sabiti

Co-30 Cr alaşımı vücut içine yerleştirilen cerrahi malzemelerde ve dişçilik takımlarında geniş şekilde kullanılan temel alaşımdır. Bu alaşım 25 °C'de en yüksek

korozyon direncine sahiptir. Co-esaslı ticari süper alaşımların hepsi Cr içerir. Bunların birçoğunun Cr oranı yukarıda bahsedildiği gibi % 20-30'dur.

Statik, periyodik oksidasyon direnci ve sıcak korozyon direncine kromdan başka diğer elementlerin etkisinin de incelenmesi gerekir. Co-5Si ve Co-10Al ikili alaşımları Co-Al alaşımları ile birlikte Co-Cr alaşımlarından daha iyi korozyon direnci gösterirler. Bununla birlikte ikili Co-Al alaşımları, geliştirilen Co alaşımları için bu bileşim esas alındığında yeterli miktarda yüksek sıcaklık mukavemetine sahip değildir. 900-1100 °C arasında, hava ve oksijen ortamında ve 240 saatin üstünde yapılan testlerde Fe ve Ni'in Co-20Cr alaşımlarına etkisi olmadığı, fakat Mn'nın kabuk halinde dökülme eğilimini arttırdığı bulunmuştur. Bazı durumlarda Mo, V ve W'nin zararlı etkileri olabilir. Diğer önemli bir husus da Co-Cr esaslı alaşımların sıcak korozyon direncinin kükürdün varlığından, nikel esaslı alaşımlarda olduğu gibi etkilenmemesidir.

Nikel esaslı alaşımlarda olduğu gibi kobalt esaslı alaşımlarda da krom ana alaşım elementidir ve mukavemetlendirme için katılan diğer elementler aynı zamanda alaşımın oksidasyon ve sıcak korozyon direncine etki edebilirler. Bu bakımından da dikkatli bir şekilde incelenmelidirler (Çelik, 2007).

## 1.2. Korozyon

Metallerin hemen hepsi doğada oksitleri, sülfürleri vb. gibi bileşikler halinde bulunurlar. Bu bileşiklerden ilave malzeme, enerji, emek ve bilgi kullanılarak metal veya alaşımlar üretilir. Doğadaki filizlerinden ayrıştırılarak elde edilen bu metal ve alaşımlar ise içinde bulundukları ortamla etkileşerek kimyasal veya elektrokimyasal yolla en kararlı halleri olan doğadaki bileşiklerine dönüşme eğilimi gösterirler (Keleş, 2008; Küyükoğlu, 2010; Çataltepe, 2011; Er, 2012).

Bir metal termodinamik bir sistem gibi düşünülürse üretimi sırasında verilen enerjiyle kararsız bir haldedir. Çevresi ile etkileşerek fazla enerjisini dışarı vermesi, entropisini küçültmesi ve doğadaki kararlı bileşiği haline dönüşmesi gayet doğal bir olaydır. (Uhlig ve Revie, 2000)

Uygun bir ortamın bulunması halinde üzerinde taşımış oldukları kimyasal enerjiyi dışarı vererek yeniden minimum enerji taşıyan kararlı bileşikler haline dönmek isterler. Bu sebeple enerji açığa çıkararak kendiliğinden bileşik haline dönerler. Bu olay

kendiliğinden yürür (Yiğitoğlu, 2009). Çünkü aslında sistemlerin entropisi her zaman düzensizliğe doğrudur. Ve metal atomları metalin kristal yapısı içerisinde düzenli bir haldedir. Dolayısıyla serbest hale, düzensizliğe geçmek isteyecektir. Korozyonun temel nedenlerinden birisi de bu düzensiz hale geçme eğilimidir.

Metaller içinde bulundukları ortamın elemanları ile reaksiyona girerek önce iyonik duruma, sonrada ortamdaki başka elementlerle birleşerek bileşik haline dönerler. Böylece kimyasal değişime veya bozunuma uğrarlar (Çataltepe, 2011).

Sonuçta, metallerin fiziksel, kimyasal, mekanik ve elektriksel özelliklerinde istenmeyen bazı değişiklikler meydana gelir ve bu değişiklikler bazı zararlara yol açar. Hem metal malzemelerin bozunma reaksiyonuna hem de bu reaksiyonun neden olduğu zarara korozyon adı verilir (Keleş, 2008; Özkömür, 2008).

Korozyon, metal ve alaşımların kimyasal reaktivitesini belirten bir terim olup, metal ve alaşımlarda aranılan en önemli özelliklerden birisi de korozyona karşı dirençtir (Mccabe, 1999).

Alaşım içindeki elementler iyonize olduğu zaman korozyon meydana gelir. Alaşım içinde başlangıçta elektrik yükü bakımından nötr olan elementler elektronlarını kaybederler ve ortama pozitif yüklü iyonlar halinde salınır (Wataha, 2000).

Korozyonda metal oksitlenip yükseltgenirken metal olmayan elementlerden indirgenir. Bunlar korozyon ürünü olarak adlandırılırlar ve yüzeyde pasif bir tabaka meydana getirecek şekilde ise metal yüzeyini ya bozunmaktan koruyabilir ya da olayın gelişmesini hızlandırabilirler (Çataltepe; 2011).

Korozyon ürünlerinin yüzeyden hemen uzaklaşması korozyonun devam etmesi demektir. Ürünlerin yüzeyde kalması durumunda ise korozyonun zamanla azalması ya da tamamen durması söz konusu olabilir. Metal yüzeyinde kalan ve sıkı bir film tabakası oluşturan ürünler, genelde oksitlerdir. Alüminyum, oksijen ilgisinin iyi olmasından dolayı korozyon direnci yüksek bir malzeme halini alır. Alüminyumun dış yüzeyi çok hızlı oksitlenir ve yüzey tamamen oksitlendikten sonra oksitlenme durur ve daha alt yüzeylerin oksitlenmesi engellenir. Yüzeyi tamamen koruyamayan gözenekli

yapıda oksitler de oluşabilir. Oluşan oksit bu gözenekli yapıya bağlı olarak korozyonu belirli ölçüde önlese de tamamen durdurmaz (Erbil, 1984).

Korozyon bir yüzey olayıdır. Yani metal ile ortamın temas yeri olan ara yüzeyde oluşur. Metal ile elektrolitin temas etmediği bölgelerde meydana gelen değişiklikler korozyon olarak nitelendirilemez. Fakat metal-ortam ara yüzeyinde oluşan bazı korozyon ürünleri metalik bünyeye yayılarak metal-ortam ara yüzeyinden uzak bir bölgede tahribata, örneğin kırılmaya neden olabilirler (Özkömür, 2008).

### 1.2.1. Korozyonun Önemi

Korozyon metalleri kendilerinin oksitlerine ve diğer korozyon ürünlerine dönüştürerek yok eder. Bu yok olma küresel metal rezervlerinin de harcanmasına ve git gide azalmasına neden olur. Çevrecilerin önemli kaygılarından birisi de bu rezervlerin tükenmesi ve korozyon ürünlerinin çevreye olumsuz etkileridir. Bu bağlamda metal bir ürünün, yapının servis ömrünü uzatmak ve etkili bir geri dönüşüm mekanizması metal rezervlerinin ekonomik kullanılması açısından önem arz etmektedir. Krom, kobalt, molibden gibi metallerin servis ömrünü uzatmak için yapılan alaşımlama işlemlerinin vazgeçilmez kritik metallerinin rezervlerinin korunması oldukça önemli bir konudur ve bunu gerçekleştirebilmek için bu metallere alternatifler geliştirilmek için çalışmalar genişletilmektedir. Bu hedeflerin gerçekleştirilmesinin zorluğu nedeniyle korozyon bilim adamları ve mühendisleri hummalı bir çalışma içindedirler (Tozar, 2012).

Korozyonun yol açtığı ekonomik kayıplar, önemini belirleyen en önemli göstergedir. Kayıpların en önde gelen kaynağı korozyona karşı verilen savaşta başvurulmuş önlemlerdir. Korozyonun önemini ve maliyetini dört madde de özetleyebiliriz.

1. Korozyon her şeyden önce insan hayatını ve sağlığını zarara sokan bir olaydır.
2. Korozyon dünyadaki metal kaynaklarının en önemli israf nedenidir.
3. Korozyon kaybı nedeniyle malzeme kaybı yanında sermaye, emek, enerji ve bilgi de kaybolur.
4. Korozyon ortamı kirletir ve ayrıca kirli ortam metal korozyonunu hızlandırır (Gürlek, 2009).

Korozyona ilginin bir başka kaynağı ham madde rezervlerinin koruma zorunluluğudur. Gerçekte büyük bir zorlama sonucu oksitlerinden arınarak kazanılan metalleri korozyon yolu ile tekrar oksit haline dönüştürerek kayıp etmek ham madde rezervlerinin daha kısa sürede tüketilmesi anlamındadır. Özellikle biyomedikal alanda kullanılan bazı değerli metal rezervlerinin hızla azalmakta olduğu dikkate alınınca korozyona ilginin zamanla daha da artmasını beklemek gerekecektir.

### **1.2.2. Korozyona Etki Eden Faktörler**

#### **1.2.2.1. Ortamın Etkisi**

Metallerin korozyona uğrama hızı büyük ölçüde bulunduğu ortamla alakalıdır. Ortamdaki nem miktarı, asit-baz durumu, havanın oksijeninin veya suyun ortam tarafından geçirilebilme yeteneği, kaçak akımlar ve çeşitli bakteriler korozyonu başlatıcı ve hızlandırıcı etken olarak karşımıza çıkar (Talbot, 1998).

*İn-vivo* ortamda metal malzemelerin korozyonu vücut sıvılarıyla etkileşimi ile alakalıdır. Ortamdaki protein, hormonlar, vücut sıvılarının iyonize durumu metal malzemenin korozyona uğramasına ortam hazırlamaktadır (Ratner ve ark., 2004).

#### **1.2.2.2. Sıcaklığın Etkisi**

Ortam sıcaklığının artması iyon hareketini artırarak korozyon hızını artırır. Ortam sıcaklığı -50 ile +50 °C arasında değişen toprak, 0 °C' de donar ve iyon hareket hızı minimuma düşer. Sıcaklığın artmasının oksijen konsantrasyonunu düşürücü ve dolayısıyla korozyon hızını düşürücü etkisi de vardır. Ancak bu etki iyon hareketinin artmasından dolayı olan reaksiyonların yanında oldukça zayıf kalmaktadır (Brett, 1993). Buna bağlı olarak vücut ısısının zaman zaman yükselmesi ve düşmesi ortamdaki iyon hareketlerini hızlandıracaktır.

#### **1.2.2.3. Malzeme Seçiminin Etkisi**

Korozyona sebep olan etkenlerden biri de birbiriyle potansiyel farkı bulunan metallerin bir arada kullanılmasıdır. Bu durum korozyonu başlatıcı ve hızlandırıcı bir etkidir (Perez, 2004). Örneğin; çelik saçıtan yapılan panoların üzerine konulan paslanmaz çelik cıvata ve contalar bulundukları bölgede galvanik korozyona sebep

olmaktadır. Bu tip korozyonlarda ana yüzeydeki cıvatalar ya da contalar plastik cıvatalar ile izole edilmelidir (Küstü, 2008).

#### **1.2.2.4. Taneler Arası Özellik Farkları**

Metallerin tane boyutları arasındaki farklar ve iki tanedeki farklı konsantrasyonlar sonucunda iki tanenin sınırı, korozyon başlangıcı için uygun bir ortam oluşturur. Çok düşünülen bir hata olarak paslanmaz çelik malzemeden imal edilen tanklar ve benzeri yapılardaki kaynak bölgeleri üretici tarafından hiç beklemediği halde korozyona uğramaktadır. Bu korozyonun önüne geçmenin yolu ya elektrodlu kaynak kullanmamak ya da önleyici olarak galvanik anotlu katodik koruma sistemi uygulamaktır (Perez, 2004).

#### **1.2.2.5. Sistem Dizaynı**

Korozif malzemelerin depolandığı sistemlerde korozif ortamın (su vb) birikmesini engellemeye yönelik tasarımlar uygulanmalıdır. Ayrıca arasında sıvı birikintisine sebep olabilecek çok ince aralıklardan kaçınılmalıdır (Talbot, 1998).

#### **1.2.2.6. Sistemin Bulunduğu Ortamın Oksijen Konsantrasyonu**

Aynı tip toprak içerisinde çözülmüş hava konsantrasyonu her yerde aynı olmayabilir. Farklı havalandırma koşullarındaki sistemlerde yan yana duran sistem bir bölgede anot iken hemen yanındaki bölgede katot görevi görerek elektrokimyasal korozyona sebep olabilir (Brett, 1993).

#### **1.2.2.7. Zemin Elektriksel Özgöl Direncinin Etkisi**

Düşük elektriksel özgöl dirençli bölgelerde iletkenliğin yüksek olması iyonik ortamın daha aktif olmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı korozyon mekanizması daha hızlı gelişir (Küstü, 2008; Er, 2012)

### **1.2.3. Korozyon Türleri**

Oluşumu sağlayan reaksiyonun türüne göre kimyasal ve elektrokimyasal korozyon olmak üzere iki tür korozyon olayından söz etmek gereklidir.

- **Kimyasal Korozyon:** Kimyasal korozyon veya kuru korozyon, metal ve alaşımların gaz ortamlar içindeki oksitlenmesidir. Ancak çevremizi dolduran

nemli havanın sebep olduğu korozyon olayı bu tarifen dışındadır.(Özkömür, 2009) Elektrolit olmaksızın gerçekleşebilen oksidasyon, halojenizasyon ve sülfürizasyon reaksiyonlarıdır (Anusaviceve Brantley,2003).

- **Elektrokimyasal Korozyon:** Metal ve alaşımların sulu ortamlar içinde bozunmalarıise elektrokimyasal korozyon veya ıslak korozyon olarak adlandırılır (Özkömür, 2008). Elektrokimyasal korozyonun meydana gelebilmesi için elektrik akımının iletilebileceği bir ortamın bulunması gereklidir. Korozyon elektrik akımı geçişi ile meydana gelir (Zaimoğlu ve ark., 1993).

Gerçekte her ikikorozyon türünün de elektrokimyasal mekanizma ile olduğu bilinmektedir. Ancaktemeldeki farksızlığa karşın kimyasal ve elektrokimyasal korozyon ayrımıyerleşmişbulunmaktadır.

Korozyon oluşum şekli, yeri ve sonuçları ile gruplandırılırsa temelde iki farklı korozyondan bahsetmek mümkün olacaktır.

- Genel Korozyon:** Homojen dağılımlı korozyon olarak da bilinen genel korozyon en yaygın korozyon türüdür. Uzun süreler için hesaplanan ortalama korozyon hızlarının her yerde aynı olduğu kabul edilebilir. Eşit dağılımın başlıca kaynağı anodik ve katodik çevrelerin sürekli olarak yer değiştirmeleridir. Homojen dağılımlı korozyonun yararlı bir işlem olarak değerlendirildiği haller de vardır. Örneğin, sıcak haddeleme sonucu çeliğin yüzeyini kaplayan oksit tabakalarının uzaklaştırılmasında yararlandığımız yol bu tür korozyon koşulunun gerçekleştirildiği kimyasal işlemdir. En yaygın korozyon türü olarak, homojen dağılımlı korozyonun yol açtığı metal kaybı diğer korozyon türlerine oranla çok yüksektir. Buna karşın en az korkulan korozyon türü olduğunu belirtmek gerekir. Çünkü dağılımlı korozyonun hızı basit laboratuvar deneyleri ile saptanabilir. Böylece saldırgan ortamlara terk edilen parça ve yapıların ömrüne ilişkin tutarlı tahminlere ulaşmak mümkün olur. Homojen dağılımlı korozyon farklı koruma yöntemleri uygulayarak başarı ile kontrol edilebilir. Yüzey kaplamaları, katodik koruma ve saldırgan ortama ilave edilen korozyon hızını sınırlayıcı maddeler gibi (Gürlek, 2009).

**b) Yerel Korozyon:** Metal ya da alaşımın içindeki heterojenlik, çevre ya da yapının geometrisi ile ilgili olarak metal yüzeyinin bazı bölgelerinde diğer bölgelerden daha hızlı korozyona uğraması olarak tanımlanır (Çataltepe, 2011).

Yerel korozyon tiplerini de aşağıdaki gibi 13 başlık altında sıralamak mümkündür.

- Galvanik korozyon
- Taneler arası korozyon
- Seçici (Selektif) korozyon
- Stres Korozyonu
- Erozyon ve korozyon
- Aralık korozyonu
- Çukurcuk korozyonu
- Yorulma korozyonu
- Kaynak korozyonu
- Hidrojen kırılgenlığı korozyonu
- Mikrobiyal korozyon
- Aşınmalı korozyon
- Filiform korozyon

#### **1.2.3.1. Galvanik Korozyon**

Birbiriyle temas halinde olan farklı türden metal ve alaşımların aynı ortama terkedilmesi halinde karşılaştığımız korozyon olayıdır. Bu tür galvanik eşlemeler çoğunlukla arzumuz dışında ve bir tasarım veya imalat gereksinimi olarak karşımıza çıkarlar. Galvanik korozyona meydan vermemek ve iki farklı metal arasında elektron transferini önlemek için ipek bant, amiyant, macun veya diğer benzeri ayırıcılar gibi izolasyon malzemeleri kullanılabilir. Metallerden daha soy olan katot, daha aktif olan ise anot olur. Böylece bir korozyon hücresi meydana gelir. Bu hücrede yalnız anot olan metal korozyona uğrar.

İki veya daha çok sayıda uyumsuz metal hatta farklı muamelelere maruz bırakılan aynı metalin farklı kısımları ağız içi sıvılara maruz halde iken temas ettiklerinde, korozyon potansiyelleri arasındaki fark metaller arasında bir elektrik akımının oluşmasına neden olur. Bu metallerin, yüzey alanları arasındaki fark da galvanik korozyon üzerinde ciddi

etkilere sahip olduğundan oldukça önemlidir. İstenmeyen yüzey alan oranı yani büyük katoda karşı küçük anot bulunması anodik metalin daha fazla korozyona uğramasına neden olur.

Farklılık devre potansiyellerine sahip metaller elektriksel olarak temas ettirildiklerinde bu metaller arasında bir akımın meydana gelmesi muhtemeldir. Her metal korozyon bir elektrolite batırıldığında kendine has bir korozyon potansiyeline (E<sub>kor</sub>) sahiptir. Böylece birbirine benzemeyen metaller, sıvı bir ortamda temas ettiklerinde, korozyon potansiyelleri arasındaki fark, daha aktif yani anodik E<sub>kor</sub> değerine sahip metalin oksidasyona maruz kaldığı ve katodik karakterli diğer metalin redüksiyona maruz kaldığı agresif karakterli bir korozyon olayına sebep olur.

Ağız içerisinde fonksiyonel veya antagonist temasta bulunan farklı metalik restorasyonlar veya lehimlenmiş metal yapıları da galvanik korozyona maruz kalabilirler [100]. Metallerden biri korozyona uğrarken, daha katodik karakterli olan metal hasarsız olarak kalır (Özkömür, 2008).

#### **1.2.3.2. Taneler Arası Korozyon**

Metal örgüsünde, tane sınırlarının tanelere göre korozyona daha yatkın olduğudurumlarda taneler arası korozyon meydana gelir. Alaşımlarda tane sınırlarındaki korozyonu önleyen maddenin azalması korozyonu hızlandırır. Örneğin Nikel bazlı alaşımlarda ve östenitik paslanmaz çeliklerde alaşıma eklenen krom tane sınırlarında krom karbürü oluşturur ve krom azlığının olduğu bölgeler meydana gelir. Kromun azaldığı bölgelerdeki korozyon olur. Paslanmaz çeliklerde korozyondan korunma için en az % 12 krom bulunmalıdır. Krom, yüzeyde çok ince bir pasif film oluşturarak çeliği korozyondan korur (Küyüköğlu, 2010).

#### **1.2.3.3. Seçici (Selektif) Korozyon**

Alaşımlarda belirli bir metal veya belirli bir faz üzerinde yoğunlaşarak öncelikle çözünmelerine yol açan korozyon türüdür. İlke olarak, elektrokimyasal gerilim dizisinde birbirlerinden çok uzak metallerden oluşan alaşımlar seçici korozyona uğrarlar. Örneğin, altın-gümüş alaşımı seyreltik nitrik asit çözeltisine terk edilince gümüşün çözündüğü ve hatta giderek geriye yalnız saf altının kaldığı görülür. Bakır-çinko alaşımlarında görülen çinko kaybı, dökme demirde ana yapının çözünüşü ile gelişen grafitleşme olayı bu tür korozyon için verebileceğimiz önemli örneklerdir. Seçici

korozyonun bozucu etkisi malzemenin uğradığı direnç kaybıdır. Korozyonun etkili olduğu bölgelerde çekme dayancının sıfıra indiği kabul edilebilir. Bu nedenle korozyona uğrayan parçalarda saptanan direnç kaybı korozyondan etkilenen kesit alanının doğrudan bir göstergesi olarak önem taşır. Büyük ölçüde direnç kaybına karşın korozyona uğrayan parçaların dış görünümünde renk değişimi dışında hiçbir farklılık görülmeyebilir (Gürlek, 2009).

#### **1.2.3.4. Stres Korozyonu**

Stres korozyonuna bağlı çatlamlar, metal yüzeyindeki gerilime bağlı stresin ve korozif ortamın birlikte oluşturduğu bir durumdur. Özellikle demir-krom, yüksek nikelli alaşımlar, princi alaşımları gibi pasif tabaka meydana getirebilen alaşım metallerde alaşım kompozisyonuna bağlı olarak stres altında pasif tabaka meydana getirememesi nedeniyle gerçekleşebilir. Kompozisyona bağlı faz oluşumu metalin stres dayanımında oldukça etkilidir. Rezüdal stres, stres korozyon çatlamlarını meydana getiren asıl etkidir. Metaldeki fazların meydana gelişi, safsızlıklar, tane sınırları ve birbirinden ayrımları, tanecik boyutları ve dizilimi gibi birçok metalürjik etken stres korozyonunu etkiler.

#### **1.2.3.5. Erozyon Korozyonu**

Korozif çözeltinin metal yüzeyinden hızla akması halinde, korozyon olayı yanında erozyon da meydana gelir. Bu durum korozyon hızının da artmasına neden olur. Bunun nedeni, oluşan korozyon ürünlerinin akışkan tarafından sürüklenerek götürülmesidir (Er, 2012). Erozyonlu korozyon olayına etkiyen en önemli faktör, akışkanın akış hızıdır. Akış hızı arttıkça erozyon etkisi de artar. Akışkan içinde katı partikül bulunması, olayın şiddetini artırır. Korozyon sonucu oluşan küçük bir oyuk türbülans etkisiyle erozyonlu korozyon olayını başlatıcı etken olur (Yalçın ve Koç, 1998).

#### **1.2.3.6. Aralık Korozyonu**

Aralık korozyonu, dar aralıklarda oluşan bir korozyon türüdür. Bu tür dararalıklar, içerisinde durgun çözelti bulunduran yerlerdir. Bu bölgelere oksijen difüzyonuzordur. Aralık korozyonunun oluşabilmesi için aralığın, sıvının içerisine girebileceğikadar geniş, ancak durgun bir bölge oluşturabilmesi için de yeterince dar

olması gerekir. Bu mesafe milimetrenin onda biri veya daha küçük boşluklar kadardır. Aralık genişledikçe korozyon etkinliğini kaybeder ve genişliğin birkaç milimetre olduğudurumlarda korozyon nadiren görülür. Aralığı oluşturan malzemelerin ikisinin de metal olması gerekmez. Oksijenin az bulunduğu bölge anot, çok bulunduğu bölge ise katot olarak davranarak korozyon meydana getirir.

Metalin bulunduğu ortamda pH düşmesi ve klorür iyon konsantrasyonunun artması aralık korozyonunun başlangıcı ve ilerlemesi açısından en önemli iki faktördür. Ortamın asitliği zamanla arttıkça metalin pasif tabakası çözünür ve lokal korozyon süreci hızlanır (Özkömür, 2008).

#### **1.2.3.7. Çukureuk (Oyuklanma) Korozyonu**

Korozyonun çok dar bölgeler üzerinde yoğunlaşması sonucu derin ve dar oyuklar şeklinde meydana gelen korozyona oyuklanma korozyonu denir. Bu çukurların derinliği, yaklaşık olarak çapı büyüklüğündedir. Çukurların ağız bölgeleri genellikle korozyon ürünleri ile doludur. Metal yüzeyinde karıncalanma görünümünde, tehlikeli bir bölgesel hasardır. Korozyonun sebep olduğu malzeme kaybı diğer homojen korozyonlara göre çok az olmasına rağmen parçalar kısa zamanda delinerek kullanılmaz hale gelirler. Bu bakımdan en tehlikeli korozyon çeşididir. Oyuklar çekirdeklenme ve ilerleme aşaması olmak üzere 2 aşamada meydana gelir. Oyukun çekirdeklenmesi için pasif filmin hasara uğraması gerekir. Oyuk çekirdeklendiği zaman ilerlemesi oyukun tabanında artan asitlik sebebiyle oyuk içindeki metal çözünmesinin artması ile olur.

#### **1.2.3.8. Yorulma Korozyonu**

Periyodik olarak yön değiştiren gerilimlerin metalde çatlamaya yol açmasına yorulma denir. Korozi ortamda yorulma direncinin düşmesi ise yorulma korozyonudur. Yorulma korozyonu sonucunda metal yüzeyinin geniş bir kısmı korozyon ürünleri ile kaplanır ve parlak bir görünüm kazanır. Metal yüzeyinde küçük bir bölge ise oluşturma ve kırılma sonucu pürüzlüdür (Küyüköğlu, 2010).

#### **1.2.3.9. Kaynak Korozyonu**

Paslanmaz çeliklerde kaynak sonrasında kromun kaynak yapılan bölgeye difüzyon sonucu kaynak etrafındaki bölgelerde krom oranı düşer. Taneler arası korozyonda olduğu gibi kromun azaldığı bölgede korozyon görülür (Küyüköğlu, 2010).

#### **1.2.3.10. Hidrojen Kırılmalı Korozyonu**

Sulu ortamlarda metal yüzeyinde hidrojen iyonunun indirgenmesiyle hidrojen atomu oluşur. Atomik hidrojen metalin içine nüfuz eder ve metalin taneleri arasındabirleşerek hidrojen gazı oluştururlar.Oluşan hidrojen gazı basınca, dolayısıyla kırılmaya neden olur. Çelik imalatında, ısıtışem ve asit temizliği gibi işlemler sırasında metal hidrojen kapabilir. Hidrojenkırılması Fe, Ni, Ti ve Pd alaşımlarında çok görülür.

#### **1.2.3.11.Aşınmalı Korozyon**

Birbiri ile sürtünen veya yük altında titreşim yapan metallerde aşınma görülür. Bu olay söz konusu bölgede yürüyen korozyon hızını artırır. Yağlanmamış yüzeylerin titreşimi veya sürtünmesi işlemlerinde aşınma meydana gelir. Birbirine değen iki yüzeyin sürtünmesi sonucu yüzeyde oyulmalar hatta kırılmalar olabilir. Bu yüzeylerde oksitlenme hızı artar. Ara yüzeyde normalden farklı korozyon ürünleri birikir. Bunu önlemek için, ya yüzeyler yağlanır, ya da iyice birbirine tutturularak sürtünme hareketi önlenir (ER, 2012).

#### **1.2.3.12. Mikrobiyal Korozyon**

Bakteriler, şekerlerin glikolizi sırasında organik asitlerin açığa çıkmasına sebep olarak ortamın pH'sınıdüşürürler. Düşük pH korozyon için aerobik bakteriler tarafından arzu edilen bir ortam yaratır. Biyofilm oluşumuna bağlıolarak, biyofilminaltındaki metal yüzeyi farklıoranda oksijen miktarına maruz kalabilir. Bu durumdada az havalandırılan bölge anot karakterli davranışsergileyerek korozyona uğrar vetükürük içine metal iyonlarının salınımı meydana gelmiştir. Bu metal iyonlarıbakterilerin son ürünleri ve klorür iyonu ile birleşerek MnCl, FeCl, benzeri dahakoroziv ürünlerin açığa çıkmasına sebep olarak korozyonun ilerlemesine etkide bulunur.

Mikrobiyal korozyon, bakterilerin asidik atık ürünlerinin metal yüzeylerininkorozyona uğratmasıile gerçekleşir. Mikrobiyal korozyonun insidansıve yoğunluğuyüzeyin mümkün olduğunca temiz tutulmasıve antibiyotik ajanların kullanımıiledüşürülebilir (Tozar, 2012).

Chang ve ark.,dişhekimliğinde kullanılan metalik malzemelerin Streptococcusmutans bakterilerinin varlığında korozyon davranışlarında artışolduğunu rapor etmiştir.

### 1.2.3.13. Filiform Korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen bir korozyon olayıdır. Filiform korozyon, çatlak korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir. Bu korozyona kabuk altı korozyonu da denilmektedir. Korozyon olayı kabuk altında bir solucan hareketine benzer şekilde hareket eder. Bir filiform diğer bir filiformu kesmez. Kesişme halinde yansıma yaparak yoluna devam eder (Perez, 2004). Filiform korozyonunun oluşma mekanizması aynen çatlak korozyonunda olduğu gibidir. Filiform korozyonu, kaplamanın zayıf bir noktasında başlar. Bu noktada kabuk altına atmosferden oksijen ve su girişi olur. Eğer boya tabakası su geçirmez ise, korozyon olayı da başlamaz. Korozyonun başladığı noktada oksijen konsantrasyonu maksimumdur ve korozyonun yürüdüğü yönde gittikçe azalır. Korozyon sonucu metal hidroksiti ve hidrojen iyonları oluşur. Böylece uç kısımda korozyonun devamı için uygun bir ortam (düşük oksijen konsantrasyonu ve düşük pH) sağlanmış olur. Bu nedenle korozyon olayı daima uç noktadan ileriye doğru hareket eder (Yalçın ve Koç, 1998).

### 1.2.4. Korozyonun Önlenmesi

Korozyonu önlemek veya korozyondan korunmak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır:

- Alaşım elementi katma
- Isıl işlem
- Uygun tasarım
- Katodik koruma
- Anodik koruma
- Yüzey kaplama
- İnhibitör kullanımı

Bu çalışmadaki hedef alaşıma nikel elementi katkılayarak hem mekanik özelliklerinde hem de korozyon direnci iyileşme gözlemlemek olduğundan bu bölümde çalışma alanımıza uygun olan koruma yöntemlerini açacağız.

#### 1.2.4.1. Alaşım Elementi Katma

Alaşım elementi katmak suretiyle bazı metallerin korozyon direnci artırılabilir. Örneğin, ostenitik paslanmaz çelikler 880 °C ile 1380 °C arasındaki sıcaklıklardan soğutulduğunda tane sınırlarında krom karbürler çöker. Bu çökeltme, çeliği taneler arası korozyona duyarlı hale getirir. Bu tür korozyonu önlemek için yakar karbon oranını düşürmek, ya da karbürleri daha kararlı bir şekle dönüştürmek gerekir.

Karbürleri daha kararlı bir duruma dönüştürmek için çeliğe titanyum ve niobiyum katılır. Karbona karşılıkları yüksek olan bu elementler, yüksek sıcaklıkta ostenit fazı içinde çözünmeyen daha kararlı karbürler oluştururlar. Bunun sonucunda, krom ile birleşmesi için çok az karbon kalır ve çelik stabilize edilmiş olur. Bazı alaşım elementleri malzemenin yüzeyinde gözeneksiz oksit filmleri oluşturarak veya oluşmasına yardım ederek malzemenin korozyon direncini artırırlar. Örneğin; bakır alaşımlarına katılan mangan ve alüminyum, paslanmaz çeliğe katılan molibden ve alüminyuma katılan magnezyum bu malzemelerin korozyon dirençlerini artırır (Keleş, 2008).

#### 1.2.4.2. Katodik Koruma

#### 1.2.4.3. Anodik Koruma

### 1.2.5. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri

Bir metalin korozyona uğraması, korozif bir ortamda anodik çözünmesidir. Çözünmenin az ya da çok olması, ortamın özelliklerine ve metalin yapısına bağlı olup, metalin korozyona olan yatkınlığının bir ifadesidir. Anodik reaksiyonun hızı korozyon hızını verir. Korozyon hızı farklı yöntemlerle belirlenebilir. Korozyon hızını belirlemek için kullanılan kimyasal ve elektrokimyasal yöntemleri şöyle sıralayabiliriz

- Kütle Kaybı Yöntemi
- Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi
- Lineer Polarizasyon Yöntemi
- Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Küyüköğlü).

#### 1.2.5.1. Kütle Kaybı Yöntemi

Uzun yıllar korozyon hızının tayin edilmesinde kütle kaybı yöntemi kullanıldı. Bu yöntemde korozyon hızı, metal korozif ortamda bir süre bekletildikten sonra meydana gelen kütle farkı tartılır. Sonuç birim zamanda birim yüzeydeki kütle kaybı

olarak verilir. Korozyon hızının kütle kaybı yöntemiyle belirlenmesi uzun zaman alır, çünkü hassas bir sonuç elde edebilmek için bekleme süresinin çok uzun olması gerekir. Bulunan korozyon hızı anlık korozyon hızı değil, toplam süre boyunca oluşan korozyon hızının ortalama değeridir. Bu nedenle son yıllarda geliştirilen elektrokimyasal yöntemler bu yönetime tercih edilmektedir.

$$\text{Korozyon Hızı} = \Delta m / \Delta t \cdot A \quad (1.1)$$

Burada  $\Delta m$ , kütle kaybı;  $\Delta t$ , zaman aralığı ve  $A$  ise yüzey alanıdır.

#### 1.2.5.2. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Potansiyostatik ve galvonostatik yöntemle, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde çizilen, yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon hızı yani korozyon akımı belirlenir. Kısa sürede gerçekleştirilen bu yöntem, tek bir indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu içeren sistemlere uygulanabilir. Anodik ve katodik tafel bölgeleri bir arada elde edilemediği zaman ise sadece birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile de korozyon hızı bulunur. Korozyon olayları bir tek çözünme tepkimesinden oluşmaz. Elektrot yüzeyinde birçok indirgenme ve yükseltgenme birlikte yürür. Özellikle alaşımlar için bu tepkimeler daha çok karmaşıktır. Bu yüzden elektrokimyasal yöntemlerle korozyon olayı incelenirken tüm sistemin davranışını topluca gösteren karma potansiyel kuramından yararlanılır. Tek bir elektrokimyasal olayda, yükseltgenme akımının indirgenme akımına eşit olduğu potansiyele denge potansiyeli ( $E_d$ ), iki veya daha fazla indirgenme ve yükseltgenme tepkimesinin birlikte yürüdüğü bir ortamda toplam indirgenme akımının toplam yükseltgenme akımına eşit olduğu potansiyele ise korozyon potansiyeli ( $E_{cor}$ ) denir. Korozyon potansiyelinde net bir akım vardır. Ancak toplam anodik akım, toplam katodik akıma eşit olduğundan ampermetrede bu akım okunmaz. Doğrudan ölçülmeyen bu akıma korozyon akımı ( $I_{cor}$ ) denir (Akkum 2006).

Korozyon akımının elektrotun yüzey alanına bölünmesiyle de elde edilen akım yoğunluğu ( $I_{cor}$ ), metalin korozyon hızını verir. Akım-potansiyel eğrileri, akım yada potansiyellerden birinin kontrollü olarak değiştirilmesi ve diğerinin aldığı değerler grafiğe geçirilerek elde edilir. Korozyona uğrayan bir metal için anodik ve katodik tafel eğrileri deneysel yoldan belirlenir. Deney sonuçları grafiğe

geçirildiğinde çizgisel olan kısımlar uzatılır ve kesim noktalarında o sistem için korozyon hızı bulunur. Korozyon akımı  $I_{kor}$  ve korozyon potansiyeli  $E_{kor}$  şekil 1.5'te gösterilmiştir (Akkum 2006).

Hem anodik hemde katodik Tafel eşitlikleri Stern-Geary eşitliği ile birleştirildiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$I = I_{kor} \left\{ \exp[2.303(E - E_{kor})] - \exp[2.303(E - E_{kor})] \right\} \quad (1.2)$$

Burada:

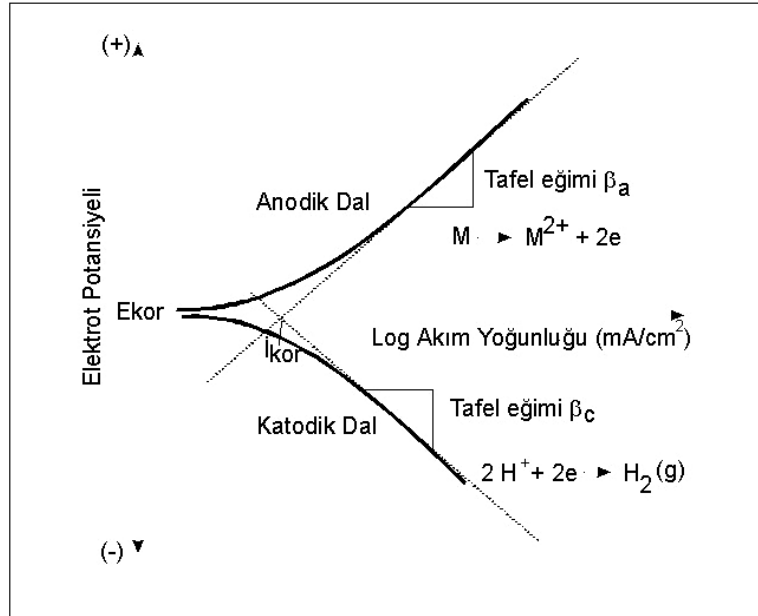
$I$ : Ölçülen hücre akımı, amper.

$I_{kor}$ : Korozyon akımı, korozyon hızının bir ölçüsü, amper.

$E_{kor}$ : Korozyon potansiyeli, volt.

$E$ : Elektroda uygulanan gerilim, volt.

$\beta_a$ ,  $\beta_c$ : Anodik ve katodik Tafel katsayıları.



Şekil 1. 5. Anodik ve Katodik Polarizasyon Eğrileri

Korozyon potansiyeli civarında polarizasyon eğrileri lineer bölge gösteriyorsa korozyon hızı hakkında kantitatif bilgi elde edilebilir.

### 1.3. Döküm

Doğada saf olmayan ya da kullanıma elverişsiz bir durumda bulunan maddeleri kullanıma hazır hale getirme ve ihtiyaçlara cevap verebilecek ürünlere dönüştürme işlemi üretim olarak tanımlanmaktadır. Bazı araştırmacılar üretim yöntemlerini iç ve dış dönüşümler olarak ikiye ayırarak tanımlamışlardır. İç dönüşümler genellikle cevherlerin indirgenmesi, kimyasal arıtma, ısı işlemler gibi maddelerin kimyasal dönüşüme uğradıkları tekniklerdir. Dış dönüşümler ise malzemelerin istenilen biçim ve boyutlara getirilmesidir. Dış dönüşümler imal usulleri olarak da adlandırılabilir. İmal usulleri çok sayıda değişik yöntemi içerir. Bunlar arasında başlıcaları döküm, kaynak, plastik şekil verme ve talaş kaldırma yöntemleridir (Aran, 2007).

Döküm eritilmiş sıvı metal veya alaşımın çıkacak parçanın negatifi olan bir boşluğa dökülüp onu katılaştırmak suretiyle istediğimiz şekli elde etme yöntemidir. Genel olarak döküm yönteminin aşamaları 8 basamaklıdır.

- Model yapılması
- Maça yapılması
- Kalıp yapılması
- Metalin ergitilmesi
- Kalıba dökülmesi
- Katılaşmaya bırakılması
- Kalıbın açılıp / bozulup parçanın alınması
- Biten döküm parçasının temizlenmesi

Döküm yöntemi üretim yöntemlerinden bir tanesidir. Her yöntemin olduğu gibi döküm yönteminin avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Döküm yönteminin çok çeşitli metotları mevcuttur. Her metodun kendine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Genel olarak döküm yönteminin avantaj ve dezavantajları ise aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Döküm yönteminin avantajları
  - ✓ Metal alaşımlarının hemen hemen tümü döküm yoluyla elde edilebilir. Hatta bazı metaller sadece döküm yoluyla üretilmektedir.

- ✓ Dökümün çok çeşitli ve geniş uygulamaları olan metotları vardır. Seri üretime uygun geliştirilen döküm yöntemleri vardır.
- ✓ Karmaşık geometrilere sahip parçalar kolaylıkla oluşturulabilir.
- ✓ Hem iç (içi boş) hem de dış şekiller oluşturulabilir. Bazı döküm yöntemleri net şekildir. Bazıları ise net şekle yakındır. Çok büyük ve çok küçük parçalar üretilebilir.
- Döküm yönteminin dezavantajları
  - ✓ Döküm yöntemindeki porozite, kaba ve homojen olamayan yapı eldesi mekanik özelliklerde sınırlamalar meydana getirmektedir.
  - ✓ Çok ince ve hassas kesitlerin elde edilmesi zordur.
  - ✓ Bazı yöntemlerde boyutsal doğruluk ve yüzey kalitesi düşüktür. Örn: kum döküm
  - ✓ Sıcak erimiş metaller nedeniyle çalışanlara iş güvenliği sorunları oluşturmaktadır.
  - ✓ Çevreye çok duyarlı bir yöntem değildir.

### 1.3.1. Döküm Yönteminin Tarihçesi

İnsanın doğayı işleyip kullanışlı ve elverişli hale getirme isteğinin bir ürünü de dökümcülüktür. Bu nedenle dökümcülüğün tarihi çok eski zamanlara dayanır. Arkeolojik bulgular, döküm yönteminin ilk kullanımının M.Ö. 4500’lü yıllara dayandığını göstermektedir. Tayland civarında doğduğu düşünülen döküm yönteminin ilk örneklerinin, eski çağlarda kullanılan eritme ocaklarından genellikle bakır cevheri ile odunun tabakalar halinde doldurulup, ayakla çalışan keçi derisi körükler yardımıyla metalin eritildiği ve bu eriyik metalin taş veya pişmiş kilin işlenmesi ile elde edilen kalıplara dökülerek yapıldığı tahmin edilmektedir.

Mezopotamya’da, Çin’de, Hindistan’da, Ege Denizi çevresinde, Kuzey ve Batı Avrupa’da, İtalya’da, Merkez ve Güney Amerika’da yapılan arkeolojik kazılar sonuçlarından elde edilen bilgilere göre M.Ö. 4000-2000 yılları arasında iç boşlukların elde edilebilmesi için pişirilmiş kilden maçalar kullanılmaya ve döküm yöntemi takı, süs eşyası ve özellikle heykel yapımında kullanılmaya başlandı. Yine bu tarihler arasında Hassas döküm yönteminin geliştirilmiş olduğu görülmüştür. Mezopotamya ve Çin’de döküm tekniğinin M.Ö. 1500 yılından başlayarak geliştirildiği ve Çinlilerin çok

parçalı kalıplarla karmaşık parçaların üretiminde ustalaştığı görülmektedir. (Aran, 2007; Anlar, 2009).

Geliştirilen bu teknikler savaşlar ve göçebe insanlarla birlikte Akdeniz havzasına ve daha sonra Avrupa'ya ulaştı. Mısırlı ustaların da metal döküm tekniğine çok önemli katkıları olmuştur. Avrupa'da döküm uygulamaları, başlangıçta kiliselerin himaye ve kontrolünde gerçekleşmiş ve dökümcüler 13. yüzyıla kadar genellikle kiliselere çan dökmek için uğraşmışlardır. Nitekim ilk bronz top, döküm ustası bir rahip tarafından 1313 yılında dökülmüştür. Bunun yanında özellikle İtalya'da çok sayıda sanat dökümü üretilmiş, papalık dökümhanesinin başında bulunan ustalar döküm teknolojisi hakkında ilk kitapları hazırlamışlardır. Rönesans'tan sonra canlanan sanat uygulamaları ve ticaret, bağımsız bir döküm sanayinin gelişmesinin başlangıcı olmuştur (Aran, 2007).

### **1.3.2. Döküm Yöntemleri**

Döküm yöntemleri genel olarak kalıplarına göre ikiye ayrılabilir. Bu yöntemlerin temel farkı kullanılan kalıp malzemesi olup, bunun yanında model ve kalıplama tekniklerinde de değişik uygulamalar görülmektedir.

#### **1.3.2.1. Bozulabilir Kalıp Yöntemleri**

Bu tip döküm yöntemlerinde kalıp, döküm parçasını çıkarmak için dağıtılır. Bu yöntemlerin genel olarak avantajı daha karmaşık şekiller elde etmenin mümkün olmasıdır. Dezavantajı ise dökümün kendisinden çok kalıbı yapma süresinin uzunluğu nedeniyle üretim hızının genellikle düşük olmasıdır. Bozulabilir kalıp yöntemleri 3 tiptir.

- Hassas döküm yöntemi
- Alçı kalıba döküm yöntemi
- Seramik kalıba döküm yöntemi

#### **1.3.2.2. Kalıcı Kalıp Yöntemleri**

Bu tip döküm yöntemlerinde ise kalıplar metalden yapılır. Bu yöntemlerin genel olarak avantajı kalıpların kalıcı olmasından dolayı yüksek üretim hızları olmasıdır. Dezavantajı ise kalıbı açmak gerektiğinden üretim geometrilerinin sınırlı olmasıdır. Kalıcı kalıp yöntemleri 3 tiptir.

- Kalıcı kalıba döküm yöntemi
- Basınçlı döküm yöntemi
- Savurma (santrifüj) döküm yöntemi

### 1.3.3. Hassas Döküm

İngilizce’de “Invesment Casting” , “Ceramic Shell Casting” (seramik kabuk dökümü) veya “Lost Wax Process” (kaybedilmiş mum prosesi), Almanca’da “Feinguss” veya “Schalenguss”, Fransızca’da ise “Fonde a Cire Perdue” ismiyle anılan hassas döküm asırlardan beri bilinen çok eski bir döküm yöntemidir.

Yöntemin günümüzden 3000 yıl önce Mısır’da ve Şang Hanedanı döneminde Çin’de kullanıldığı bilinmektedir. Hassas döküm tekniğinin prensibi, mum ve benzer malzemeler kullanılarak oluşturulan modelin refrakter malzemeyle kaplanmasıyla hazırlanan kalıpların ısıtılması ve eriyen model malzemesinin kalıptan dışarı akıtılarak ya da buharlaştırılarak kalıp boşluğunun oluşturulması ve bu boşluk içerisine metal dökümü yapılmasıdır. Bu nedenle hassas döküm yöntemine ‘lost wax’ yani ‘kayıp mum yöntemi’ adı verilmektedir.

“Hassas” kelimesi ise, mum modelin çevresine refrakter malzemenin kaplanmasını belirten, daha az kullanılan “tamamen kaplanmış” ifadesinin yerine geçmiştir.

Hassas döküm yönteminde diğer döküm yöntemlerinde, örneğin kum kalıba döküm yönteminde olduğu gibi kalıp tekrar tekrar kullanılmaz. Bu yöntemde kalıp harcanan tiptendir. Tekrar kullanılmazlar.

#### 1.3.3.1. Hassas Döküm Yönteminin Tarihi Gelişimi

Hassas döküm tekniklerinden olan ‘Kayıp Mum Tekniği’nin ilk örnekleri 4500 yıl öncesine ait, altından dökülmüş olan bir heykelciktir. Bu heykelcik Mezopotamya’daki Ur kazılarında bulunmuştur. 16. yüzyılın başlarında kayıp mum tekniğini geliştiren ve bu teknikle birçok altın döküm gerçekleştiren kişi Floransalı heykeltıraş ve kuyumcu Benvenuto Cellini’dir. Daha sonraları dökümlerde kullanılmaz

hale gelen bu teknik bu yüzyılın başlarında Amerikalı bir dişçi olan Taggert tarafından canlandırılmış ve geliştirilmiştir. Bu yüzyıl boyunca hassas döküm yöntemini kullananlar sadece dişçiler olmamıştır. Kuyumcular da 1930'lu yılların başlarında bu tekniği kullanmaya başlamışlardır.

Modern Hassas Döküm endüstrisinin temellerini atan gelişmeler ise 2. Dünya savaşıdan kaynaklanan ihtiyaçlar ve talepler olmuştur. Bu dönemde dişçilik ve kuyumculukta kullanılan teknikler geliştirilerek; talaşlı imalat, kaynak ve montaj kademelerinden arındırılmış, tek parça halinde, karmaşık şekilli, düzgün yüzeyli ve dar boyut toleranslarında silah ve uçak parçalarının üretimleri hassas dökümle yapıldı (Anlar, 2009).

New Yorklu kuyumcu Aaron Finelt'in 1932 'de kauçuk kalıp kullandığını ve kendisinden öncede bunu kullananların olduğunu söylemişse de, bu tekniği ilk kimin kullandığı kesin bir şekilde bilinmemektedir (Beeley ve Smart, 1995).

Hassas dökümün 1950'li yıllarda yaygınlaşmasıyla çok farklı metal alaşımların dökümleri gerçekleştirilebilirken, daha önce seramik kabuk yöntemi, dereceli kalıp hassas döküm yöntemiyle üretilemeyen çok büyük parçalar üretilebilmiştir (Metals Handbook, 1970), (Beeley ve Smart, 1995).

Gerek uçak ve silah sanayisinin gelişmesi gerekse metal alaşımlardan üretilen karmaşık geometrili parçalara duyulan ihtiyaçların artması hassas döküme gösterilen ilginin büyümesine ve bu tekniğin geliştirilmesine yol açmıştır (Anlar, 2009).

### **1.3.3.2. Hassas Döküm Yönteminin Uygulama Alanları**

Hassas döküm tekniği 2. Dünya Savaşına kadar ticari olarak sadece kuyumcu ve dişçiler tarafından uygulanmış; daha sonra özellikle uzay, havacılık ve savunma, tıbbi ve ortopedik cihaz, otomotiv ve motor, tekstil, mekanik ve elektromekanik sanayinde hassas parçalara duyulan ihtiyaç, yöntemin endüstriyel uygulamasını yaygınlaştırmıştır.

Ayrıca mücevher imalatçıları hassas fanus döküm tekniğini yaygın ve etkili bir şekilde kullanmaktadırlar.

### 1.3.3.3. Hassas Döküm Yönteminin Üstünlükleri ve Zayıflıkları

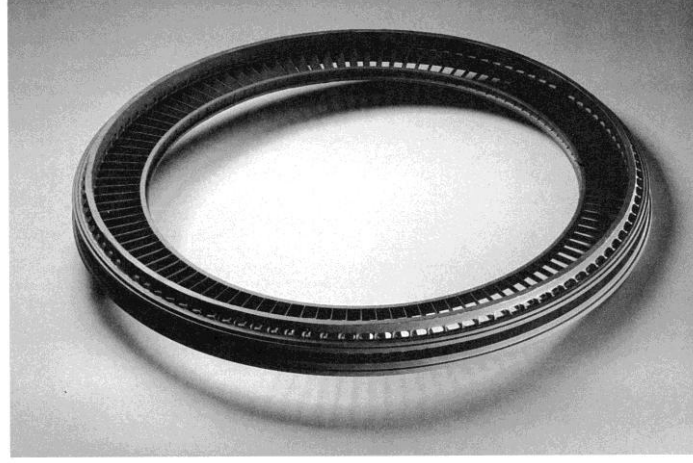
-Hassas Dökümün Üstünlükleri:

- Konvensiyonel döküm yöntemleri ve makine ile işleme yolundan imali zor veya bazen imkansız olan kompleks şekilli parçaların kitle üretimi bu yöntemle mümkün olmaktadır.
- Diğer döküm yöntemlerine nazaran daha yüksek boyutsal hassasiyet, daha düzgün yüzey ve ince detay kısımların daha hassas elde edilmesi imkanını verir.
- Yöntem ergitilip dökülebilen bütün metallere uygulanabilir.
- 25 kg. ağırlığa kadar dökümler ve bazen de ( nadir olarak) 400 kg. a kadar parçalar bu yöntemle üretilebilir.
- İnvestment döküm yolu ile elde edilen parçaların hemen hemen hiç ilave işlem gerektirmemesi, ‘kolay işlenebilir metal seçimi’ faktörünü ortadan kaldırmaktadır.
- Bu yöntem ile, tane boyutu, tane yönelimi ve yönlenmiş katılaşma gibi metalurjik faktörler yakından kontrol altında tutulabilmektedir.
- Vakum veya koruyucu atmosfer altında dökülmesi gerekli olan metal veya alaşımlara da bu yöntem kolaylıkla uygulanabilmektedir.
- Hassas döküm yönteminde tek parça kalıp kullanıldığından ayırma yüzeyi veya ‘mala işlem yüzeyi’ yoktur ve parça üzerinde, diğer döküm yöntemlerinin ürünlerinde olduğu gibi, bu yüzeyin izi bulunmaz.

-Hassas Dökümün Zayıflıkları:

- Her bir parça için ayrı bir model in üretilmesi gerekir.
- Yöntem mekanizasyona uygun olmayıp, üretim hızı ve kapasitesi düşüktür.
- Model ile kalıp malzemelerinin pahalı olması ve üretimin çok sayıda işlem içermesi nedeniyle parça maliyeti yüksektir.
- Bu yöntemle üretilcek parça boyutu ve ağırlığı, gerek fiziksel gerekse ekonomik nedenlerle ve de kullanılacak teçhizatın kapasitesi ile sınırlanmıştır.

Genel olarak yöntem, en avantajlı şekilde ağırlığı 5 kg.'ı geçmeyen parçalar için uygulanır.



Şekil 1. 6. Hassas dökümle elde edilmiş, 108 ayrı kanatçıklı yekpare bir kompresör statoru

Hassas Döküm Teknikleri temelde ikiye ayrılır:

‘Hassas Kabuk Döküm’ (Investment Shell Casting) tekniğinde, seramik kalıp, ince cidarlı bir kabuk şeklinde modelin etrafını örterken, ‘Dereceli Hassas Döküm’ (Investment Flask Casting) tekniğinde ise bir kabın içindeki kalıp boşluğu haricindeki tüm hacim seramik/alçı malzeme ile doldurulur.

Ancak bu yöntemler en azından model hazırlama tekniği açısından tamamen aynıdırlar. Hassas Kabuk Döküm yönteminin farklı yanı, modellerin hemen her zaman bir ön kaplama işlemine tabi tutulmasıdır. Dereceli Hassas Döküm yönteminde ise modeller ön kaplama işlemine tabi tutulabilir veya hiç ön kaplama yapılmayabilir. Bu yöntemler aşağıda daha detaylı olarak açıklanmaktadır.

#### **1.3.3.4. Hassas Döküm Uygulama Yöntemleri**

##### **1.3.3.4.1. Seramik Kabuk Hassas Döküm Yöntemi**

Seramik kabuk hassas döküm yöntemi öncelikle, karbon çelikleri ve alaşımlı çelikler, paslanmaz çelikler, ısıya dirençli alaşımlar ve diğer ergime dereceleri 1100 C

nin üzerinde olan alaşımların dökümünde kullanılır. Bu yöntemde modeller, bir sıvı içinde süspansiyon halinde bulunan seramik tozunun meydana getirdiği çamur içine daldırılır ve seramik kaplı ıslak yüzeye, kuru refrakter taneleri bir fluidize yatak içinde veya başka bir yöntemle püskürtülerek yapıştırılır. Bu işlem yeterli kabuk kalınlığı elde edilinceye kadar tekrar edilir. Başlangıçtaki kaplamaya ‘ön kaplama’ adı verilir ve genellikle çok ince öğütülmüş tanelerden oluşan bir çamur kullanılır ve bu suretle düzgün yüzey elde edilir. Ön kaplamanın düzgünlüğü, döküm yüzeyinin düzgünlüğünü tayin eder. Bundan sonraki kaplamalarda giderek artan refrakter tane iriliği söz konusudur. Yapılan kaplamaların sayısı, kabuktan beklenen kalınlığa bağlıdır.

#### 1.3.3.4.2. Dereceli Hassas Döküm Yöntemi

Dereceli hassas döküm yöntemi uygulamada demir esaslılar ve demir dışı alaşımlar için olmak üzere ikiye ayrılır. Demir esaslılarda ve döküm sıcaklığı yüksek olan demir dışı alaşımlarda kalıp malzemesinin 1100 C ‘ye kadar bozulmadan dayanabilmesi gereklidir. Dolayısıyla demir dışı alaşımlar için kullanılan alçı, demir esaslılara uygun bağlayıcı veya refrakter malzeme olmayacaktır. Dereceli hassas döküm yönteminde demir dışı alaşımlar için ( döküm sıcaklığı nispeten düşük olanlar) modelde ön kaplamaya ihtiyaç olmamakla beraber, demir esaslılarda ön kaplama yapmak standart uygulama haline gelmiştir. Ön kaplama ince taneli refrakter çamurla yapılır; bunun üzerine yapılacak kaplama ise daha iri tanelidir. Ön kaplama ve sonraki dolgu ve destek kaplamalar başlıca iki bileşenden oluşurlar (refrakter malzeme ve bağlayıcı). Refrakter malzemenin esasını ince sili kumu teşkil eder, geri kalan ise alüminyum oksit ve silikatlardır. En çok kullanılan bağlayıcı etil silikattır. Etil silikat daha çok çelik, nikel ve kobalt esaslı alaşımların dökümünde kullanılır.

Hassas kabuk döküm yöntemi ile dereceli hassas döküm yöntemi karşılaştırıldığında hangi yöntemin tercih edileceği döküm boyutu, istenen boyutsal toleranslar, dökülen metalin bileşimi ve fiyat gibi faktörler tarafından belirlenir. Örneğin karmaşık maçalar içeren bir döküm parçasının, dereceli hassas döküm yöntemi ile üretilmesi, hassas kabuk döküm yöntemine nazaran daha zordur. Bir genelleme olarak parça boyutu artışı nedeni ile iri parçaların hassas kabuk yöntemi ile elde edilmesi daha ekonomik olmaktadır. Tabii ayrıca burada sayılamayacak kadar çok ve değişik metalurjik faktörler de yöntem seçimini etkilemektedir. Örneğin, %25 Cr, %12 Co, %3

Mo ve %7 W içeren nikel esaslı alaşımdan bir parçanın üretiminde ‘dereceli hassas döküm yöntemi’ kullanıldığında işleme esansında parçada çatlamlar görülmüş ve bu çatlakların yapıdaki karbürleri takip ettiği tespit edilmiştir. Bu yapı, dereceli hassas döküm yöntemindeki kalıbın nispeten yavaş soğuması sonucu olmuştur. Aynı parça hassas kabuk döküm yöntemi ile üretildiğinde, daha hızlı soğuma sonucu masif karbür bölgeleri oluşmamış ve işlemedeki çatlamlar önlenebilmiştir. Özellikle hassas kabuk döküm kalıplarından balmumu modellerin ergitilerek dışarı akıtılması, başlı başına bir problem teşkil etmektedir; zira kalıbın ve balmumunun ergimeden önceki genleşme hızları farklı olmaktadır. Termal genleşme miktarı balmumunun cinsine bağlı olmakla beraber, genleşme % 10 gibi yüksek değerlere erişebilir ve bu hacim artışının doğurduğu basınç seramik kabuğu kıracak seviyeye erişebilir. Kırılmayı azaltmak için kabuk mukavemetini arttırmak proses için yarardan çok zarar sağlayacaktır; zira artan mukavemet seramik kalıbın dökümden sonra dağılabilme kabiliyetini azaltacak, kalıpta ısı disipasyonu az olacak ve bütün bu etkenler dökülen parçada yırtılmalara yol açabilecektir.

#### 1.3.3.4.3. Vakumlu Hassas Döküm

Vakumlu hassas döküm yönteminde salkımlara kapalı bir ortamda  $10^{-3}$  mbar vakum altında alaşım sınırlaması olmaksızın döküm yapılmaktadır. Bu yöntemle döküm boşluğu çıkma riski hemen hemen yoktur.

Süper alaşımlar ergitme esnasında hava ortamında bulunmamalıdır ve mutlaka vakum veya inert bir atmosfer altında dökülmelidirler. Ni, Co, Mo gibi önemli süper alaşımların oksijene karşı afinitesi yüksektir. Eğer bu alaşımlar hava ortamında ergitilirse oksidasyon reaksiyonu meydana gelebilir ve bu da oluşan inkluzyonlar nedeniyle parçanın performans özelliklerini azaltır. Vakum altında ergitme işleminde minimum oksitlenme meydana gelir. Böylece karşılaşılan sorun en aza indirilmiş olur.

Vakum altında hassas döküm, yüksek kalite ve performans gerektiren birçok parçanın üretiminde kullanılmaktadır. Nikel, kobalt molibden alaşımları gibi vakum altında dökülen süper alaşımların esas kullanım alanlarını şöyle sayabiliriz.

- Türbin kanatları ve diğer türbin endüstrisi

- Uzay sanayi
- Savunma sanayi
- Elektronik sanayi
- Tıp ve ortopedi

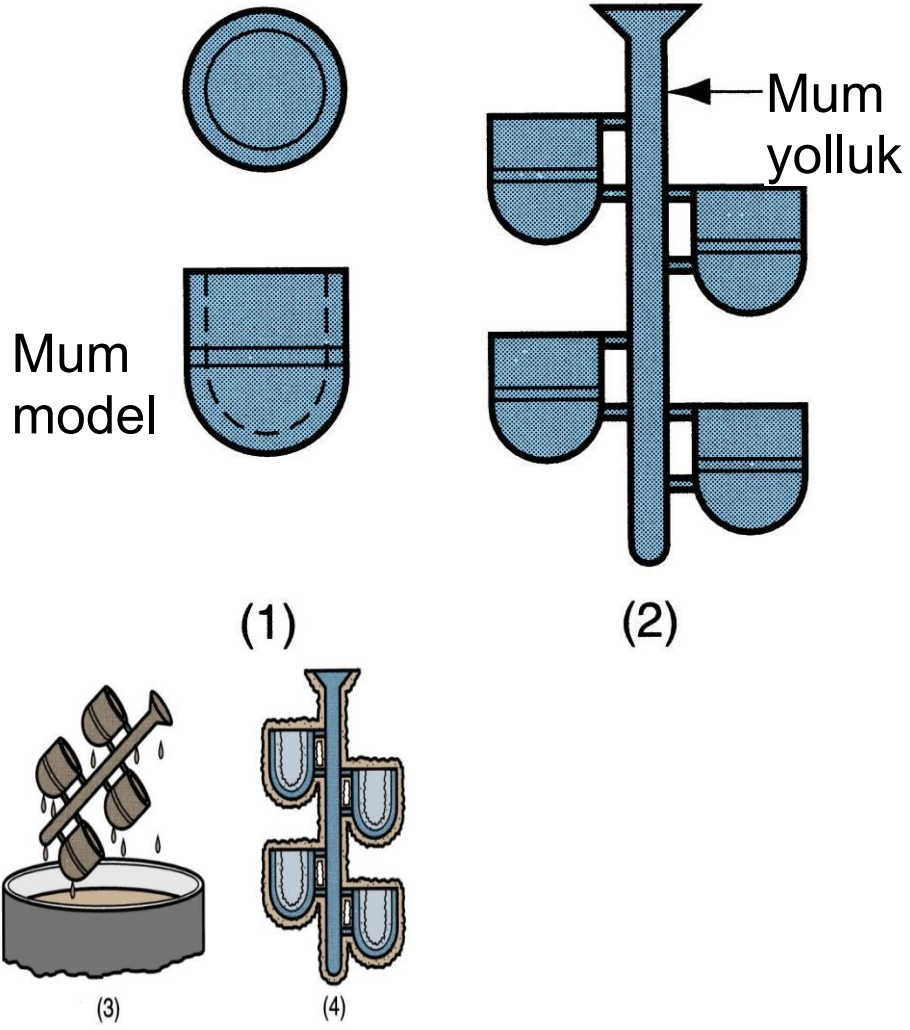
Vakum altında hassas döküm ile bu sektörlere çok yüksek kalitede parça dökümü yapılabilmektedir.

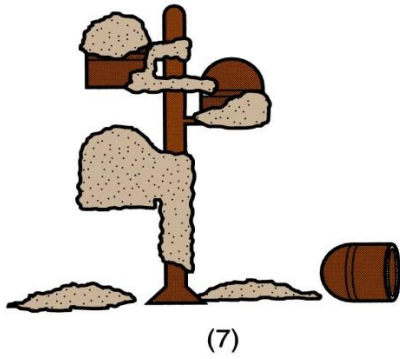
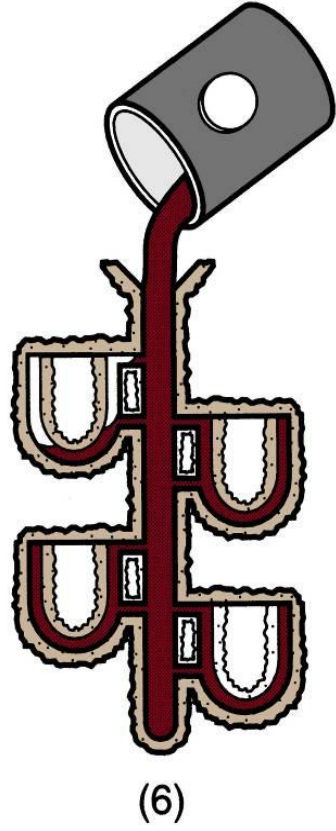
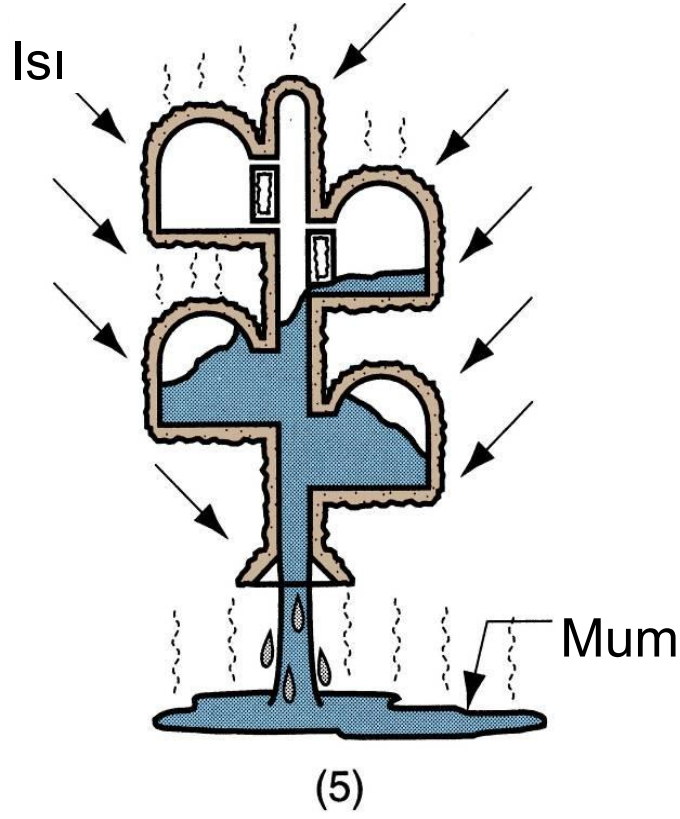
Bu çalışmada kullanılan yöntem olan Vakumlu Hassas Dökümün tercih edilmesin sebebi neredeyse tüm metal uygulamalarında olduğu gibi biyomedikal uygulamalarda da çok büyük önem teşkil eden ‘kolay işlenebilir metal seçimi’ faktörünü ortadan kaldıracaktır. Yukarıda bahsedilen hassas dökümün üstünlüklerinden birisi olan, elde edilen parçaların hemen hemen hiç ilave işlem gerektirmeden istenilen şekilde üretilmesi avantajı ile biyomedikal ürünlerin üretiminde hassas döküm yönteminin kullanılmasının etkilerini incelemek amacı ile bu çalışmada numuneler vakumlu hassas döküm yöntemi ile elde edilmiştir.

#### **1.3.3.5. Hassas Döküm Uygulaması**

Hassas döküm uygulamasının aşamaları Şekil 1.6 da sırası ile verilmektedir.

- (1) Mum Model oluşturulur
- (2) Birkaç model, bir model salkımı oluşturmak üzere birbirine tutturulur
- (3) Model salkımı, önce seramik çamuruna batırılır, ardından seramik tozuna tutulur
- (4) Yeterli kalınlığa gelene kadar işlem tekrarlanarak kurumaya bırakılır
- (5) Kalıp ters çevrilir ve mumun kalıp boşluğundan eriyerek akması için bir etüvde ısıtılır
- (6) Kalıp yüksek bir sıcaklığa ön tavlânır, erimiş metal dökülür ve katılaştır
- (7) Kırılarak bitmiş döküm çıkarılır ve parçalar yolluktan ayrılır (Gülmez, 2012).





Şekil 1. 7. Hassas dökümün aşamaları (Gülmez, 2012)

#### 1.4. Sertlik

Bir malzemenin çizilmeye, kesilmeye, aşınmaya ve delinmeye karşı gösterdiği direnç sertlik denir. Bilimsel anlamda ise, bir malzemenin dislokasyon hareketine veya plastikdeformasyona karşı gösterdiği direnç sertlik olarak ifade edilebilir.

Sertlik deneyinde bir malzemenin yüzeyine batırılan bir uca veya kesici takıma karşı gösterdiği direnç ölçülür. Batıcı uçlar bilye, piramit veya koni biçiminde olup, genellikle sertleştirilmiş çelik, sinterlenmiş tungsten karbür veya elmas gibi,

sertliğideney malzemesinin sertliğinden çok daha yüksek olan malzemelerden yapılır. Standart deneylerin çoğunda yük, batıcı ucu malzeme yüzeyine dik doğrultuda ve yavaş yavaş bastırarak şekilde uygulanır (Şahin, 2006).

Sertlik ölçümünde dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır. Örneğin; sertlik örneklerinin ölçme ve oturma yüzeylerinin düzgün ve birbirine tam olarak paralel olması gerekir. Sertlik örneğinin kalınlığı, iz derinliğinin en az on katı olmalıdır. Batıcı uç, örnek kenarlarına yakın bölgede uygulanmamalı ve izler arasında iz çapının veya ortalama köşegen uzunluğunun en az 3 katı kadar bir uzaklık bulunmalıdır. Malzemenin sertliği, uygulana yüke bağlı olarak, ya örnek yüzeyinde oluşan izin yüzey alanına, yada batıcı ucun batma derinliğine göre belirlenir. Genelde sertlik; uygulanan yükün örnekte oluşan kalıcı izin yüzey alanına bölünmesiyle bulunur (Savaşkan, 1999).

Sertlik, kalite kontrollerinde ve bununla ilgili performans parametrelerinde çok sık kullanılan bir özelliktir fakat metalin iç özellikleri ile ilgili çok fazla bilgi vermediği düşünülmektedir. Bu durum sertlik deneyinin doğasından kaynaklanmaktadır. Mühendislikte sertlik, malzemenin plastik bir deformasyona karşı direnç miktarı olarak kullanılır. Ampirik tanımından dolayı, sertlik değerinin ölçülmesi, ölçüm sürecinin tamamını içine alan plastik bir deformasyon gerektirir.

Sertliğin ölçümü, hangi sertlik tipinin kullanıldığına bağlıdır. Bunun sonucu olarak birçok sertlik değerinden bahsedilmektedir. Ancak sertlik, homojenlik çalışmalarında üretim kontrolü ve malzeme seçiminde çok önemli bir özelliktir. Sertlik testleri, diğer yapılan testler ile karşılaştırılınca daha az maliyetli olması ve temel olarak malzemeyi fazla tahrip etmemesi nedeniyle çok yaygındır. Sertlik değerleri deney koşullarına çok bağlı olduğundan ancak aynı koşullar altında elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmalıdır (Şahin, 2006).

#### **1.4.1. Sertlik Deneyleri**

##### **1.4.1.1. Vickers Sertlik Deneyi**

Vickers sertlik ölçümü Smith ve Sandland (1922) tarafından ortaya konulmuş olup, daha sonra Vickers-Armstrong şirketi tarafından geliştirilmiştir. Vickers sertlik deneyinde, piramit biçiminde ve tabanı kare olan batıcı çentici kullanılır. Elmaştan yapılan piramitin tepe açısı  $\alpha = 136^\circ$  dir.

Vickers sertlik deneyi; söz konusu batıcı ucun malzemenin yüzeyine, malzeme cinsine göre seçilen bir yük altında (10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500g ve 1kg) belirli bekleme süresi (10, 15s) ile batırılarak oluşan izin köşegen uzunluklarının ölçülmesinden ibarettir. Vickers sertlik değeri (HV);  $H_v = 1,8544F / d^2$  (GPa) bağıntısı ile bulunur. Burada; F numuneye uygulanan yük olup, d izin ortama köşegen uzunluğudur. ( $d = (d_1 + d_2) / 2$ )

#### 1.4.1.2. Brinell Sertlik Deneyi

Brinell sertlik deneyi İsveçli mühendis Johan August Brinell(1900) tarafından ortaya konulmuştur. Standart bir bilye P yükü ile malzeme yüzeyine batırılır, oluşan plastik izin çapı ölçülür, yükün (P) oluşan izin yüzey alanına (S) bölünmesi ile Brinell sertlik sayısı elde edilir. Genellikle standart Brinell sertliği ölçümünde 10 mm çaplı, bilye, 3000 kg yükü 30 saniye süre ile bastırılır. Kuvveti küresel yüzey alanına bölerek elde edilen Brinell sertliğinin ( $H_B$ ) boyutu  $kgf / mm^2$  dir.

$$H_B = \frac{2P}{\pi D \left( D - \sqrt{D^2 - d^2} \right)} \quad (1.5)$$

Endüstride mevcut metallerin sertliği geniş bir bölgede değiştiğinden bir tek deney koşulu yeterli duyarlık sağlayamaz. Bilyenin ne fazla dalıp iz ağzının kabarması, ne de az dalıp belirsiz iz oluşturması istenir. Uygun biçimde iz oluşturacak şekilde hem yük, hem de bilye çapı değiştirilir. Bulunan sertlik sayısı verilirken deney koşullarını belirtmek gerekir.

#### 1.4.1.3. Rockwell Sertlik Deneyi

Rockwell 1922 yılında sertlik testlerinde konik uçların kullanılabileceği ile ilgili ilk çalışmayı yaptı. Bu testte, Bilye veya koni şeklinde olan standart bir uç belirli bir yük altında malzeme yüzeyine batırılır ve oluşan plastik izin derinliği ölçülerek Rockwell sertliği sayısı saptanır. Ancak bu yöntemde batma derinliği ölçüleceği için yüzey pürüzlülüğü sonuçları etkileyebilir. Bu sakıncayı gidermek için önce başlangıç yük uygulanarak alet sıfır düzeyine ayarlanır. Daha sonra deney yükü belirli hızla uygulanıp kaldırılır. Başlangıç yükü hala varken deney yükünün oluşturduğu plastik

batma derinliği ölçülür. Ancak uygulamada Rockwell sertlik sayısı belirli koşullarda elde edilen batma derinliği yerine ona karşı gelen boyutsuz bir sayı ile belirtilir.

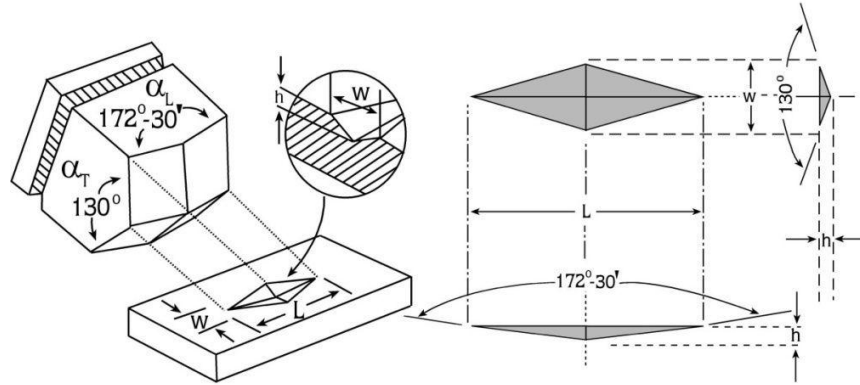
Değişik deney koşullarında elde edilen farklı düzeylerdeki sertlik sayıları RA, RB, RC gibi simgelere verilir. Bu sayılar 0 ile 100 arasında bir değer alır. En sert metallerin Rockwell sertliği konik bir uçla (brale) 150 kgf yük uygulanarak ölçülür ve sonuçlar RC ile belirtilir. Örneğin su verilmiş çok sert çeliğin sertliği 60-65 RC arasında bulunur. Pratik olması nedeni ile Rockwell sertlik ölçme yöntemi endüstride çok yaygın olarak uygulanır.

#### 1.4.1.4. Knoop Sertlik Deneyi

Özellikle çok ince ve gevrek malzemeler için Vickers sertlik testine alternatif olarak kullanılan Knoop sertlik testi (Knoop et al. 1939), Vickers sertlik testinden hem çentici geometrisi hem de sertlik tanımının özelliğinden dolayı farklıdır. Knoop çentici eşkenar dörtgen tabanlı piramit şeklindedir ve çentici yüzeylerinin iki çifti arasındaki açılar eşit değildir. Büyük açı  $172^{\circ}30'$  ve küçük açı  $130^{\circ}$  dir. Knoop sertliği uygulanan yükün kalıcı izin temas yüzey alanına oranı olarak hesaplanır.

$$H_K = \frac{F}{\frac{1}{2}Lw} = \frac{2F}{L^2 \cot(\alpha_L/2) \tan(\alpha_T/2)} = 14.229 \frac{F}{L^2} \quad (1.6)$$

Burada  $L$ ,  $w$ ,  $\alpha_L$  ve  $\alpha_T$  Şekil 1.5'te gösterilmiştir.



Şekil 1. 8. Knoop çentici geometrisi şematik gösterimi

### 1.4.2. Sertlik Deneylerini Etkileyen Faktörler

Sertlik deneyleri mikro boyutta atılan çentiklerin boyutlarının ölçülmesi ile elde edildiğinden dolayı makro boyuttaki deneylerden kat kat daha fazla hassaslığa sahip deneylerdir. En ufak bir dış etkinin dahi sonuçlar üzerinde çok büyük etkisi olabilmektedir. Malzemelerin sertlikleri üzerinde çalışan birçok araştırmacının deney sonuçları karşılaştırıldığında aynı materyaller üzerinde düşük yükte yapılan deneylerden farklı sonuçlar elde edilebildiği görülmüştür. Bu sonuç yapılan sertlik deneylerinin ne derece hassas olduğunu göstermektedir. Alınan sertlik ölçümlerinin sağlıklı ve doğru sonuçlar verebilmesi için bu deneylerin sonucunu etkileyebilecek faktörlerin etkisini minimuma indirmek gerekmektedir. Bu amaçla önce bu faktörlerin doğru tespit edilmesi gerekmektedir.

Genel olarak bu faktörleri aygıtsal hatalar, yükleme hataları ve malzeme kaynaklı hatalar olarak üç ana başlık altında toplamak mümkündür.

#### a) Aygıtsal Hatalar

Mikrosertlik cihazları çok hassas cihazlardır. Alınan ölçümler mikro boyutta olduğundan dolayı gerek çenticinin profili gerekse yük kalibrasyonunun hassasiyeti büyük önem taşır. Düşük yüklü mikrosertlik deneylerinde yük uygulanırken en ufak bir titreşim olmaması gerekmektedir. Ayrıca yük uygulaması esnasında cihazın elektrik bağlantılarında oluşabilecek aksaklıklar bile yükün değerinde sapmaya ve elde edilecek sonuçların büyük oranda değişmesine sebebiyet verecektir.

Sertlik deneylerinin en önemli unsurlarından olan çenticinin yüzey geometrisinde oluşacak hatalar sonuçları ciddi şekilde etkileyecektir. Özellikle düşük yüklü ölçümlerde yükün azalması ile birlikte sertlik değerinin artması gibi sonuçlara neden olacaktır. Bu nedenle kullanılan ucun standart test blokları ile düzenli aralıklarda test edilmesi gerekir. (Demirkol, 2010)

#### b) Yükleme Hataları

Yükleme hataları genel olarak

- Titreşim hataları
- Yükün uygulanma süresi
- Çenticinin şekli
- İzlerin ölçülmesidir.

Mikro boyutta yapılan sertlik deneylerinin sonuçlarında meydana gelebilecek hataların en temel nedenlerinden birisi titreşimdir. Bu titreşim faktörü deney ortamındaki her türlü ekipman, sistem ve hareketten kaynaklanabilir. Özellikle yük uygulaması yani çentik atma esnasında olası titreşim kaynağı olacak her türlü faktör göz önüne alınarak önlem alınmalıdır. Alınabilecek en etkili önlem ise sertlik cihazlarının titreşimi engelleyen masalar üzerinde bulundurmaktır.

Bu bağlamda alınabilecek önlemlerden birisi de yükün uygulama süresinin olabildiğince kısa tutulmasıdır, ki bu yöntemle çentik atılması sırasında, sistemin titreşimden etkilenme olasılığı en aza indirilebilir. Daha uzun sürelerde bu olasılık artacaktır. Nitekim Mott ve arkadaşlarına (1956) göre Vickers ve Knoop deneyleri için bu süre 10 veya 15 sn olmalıdır.

Ayrıca yukarıdaki ‘aygıtsal hatalar’ başlığı altında bahsedildiği gibi çentici geometrisi sonuçların sağlıklı olması açısından çok önemlidir, ki çentici şeklinde meydana gelebilecek 1 derecelik bir açısal sapma dahi büyük oranda hatalara sebep olabilmektedir. (Demirkol, 2010)

Yük uygulamasından sonra elde edilen izlerin doğru ölçülmesi de, sonucu çok ciddi boyutlarda etkileyecek bir faktördür. Ölçüm alınırken bu faktör göz önünde bulundurulmalıdır.

#### c) **Malzeme kaynaklı hatalar**

Malzemenin yapısı, mekanik özellikleri, yönelim özellikleri ve yüzeyinin deneye hazırlanması gibi faktörler de sertlik değerinde sapmalar meydana getirebilmektedir.

- Test edilecek malzemenin yüzeyinin temizliği, izlerin doğru ölçülmesi açısından büyük önem arz etmektedir. Numune yüzeyinin düzgün ve parlak (mirror like) olması gerekmektedir (Şahin ve ark., 2005).
- Malzemelerde farklı yönelimler için farklı sertlik değerleri elde edilebileceğinden (Şahin, 2006) dolayı numunenin yönelim özellikleri bilinmeli ve bu farklılıklar göz önünde bulundurulmalıdır.
- Döküm ile üretilen malzemelerde üretim esnasında alaşımlar katılaşıırken küçük ve büyük birikimler meydana geldiğinden dolayı bir taneciğin teorikte sabit kabul edilen sertlik değerine yakındaki tanecik ve partiküllerin müdahale etkisi vardır. Bu da yerel sertlik değerlerinde değişkenliğe mahal

verecek bir etkidir. Bu etki tavlama ile bir noktaya kadar kontrol altına alınabilmektedir.

- Çentici çekildiğinde elastik toparlanma olacak ve izin büyüklüğü kısmen de olsa azalacaktır. Bu durumda alınan ölçümler toparlanmış izin boyutları olacaktır. Malzeme yüzeyinden yük kaldırıldığında esnek toparlanmanın meydana gelmesinin sertlik değerini değiştirmesi birçok araştırmacının üzerinde durduğu bir faktördür (Tarkan ve ark., 1973, Sangwal 2003, Gong ve ark. 1999).
- Sertlik ölçümü yapılacak numunenin, sertlik değerini saptıracak bir çok faktör olduğundan dolayı belirli bir numune üzerinde belirli bir yükte en az 5 veya 10 ölçüm alınarak ortalamasının alınması daha sağlıklı sonuçlar verecektir (Şahin, 2006).

#### 1.4.3. Sertliğin Yüke Bağlı Değişimi

Çentik testleri üzerindeki ilginin son yıllarda artma sebeplerinden birisi, plastik deformasyonun başlangıç aşamalarında, plastik deformasyonun nasıl bir rol üslendiğinin yorumlanmasından kaynaklanmaktadır. Diğer bir neden ise genellikle küçük yüklerde (küçük çentik boyutlarında) büyük sertlik değerlerinin elde edilmesinin (çentik boyutu etkisi) nedenlerinin araştırılmasıdır. Diğer yandan, küçük çentik test yüklerinde plastik deformasyonun başlangıç aşamalarının dikkatli takibi, çentik testlerinin temel doğasının daha iyi anlaşılmasına yardımcı olacaktır. Çentik testleri üzerindeki bu ilgi; hem çentik yükü/deformasyon davranışı hem de çentik atılan materyalin yapısının gözlemlenmesinde (günümüzdeki test aletlerinin oldukça duyarlı hale gelmesinden dolayı) su ana kadar yapılan çalışmalara yeni bir boyut kazandırmıştır (Armstrong ve ark. 2006).

Literatürde farklı malzemelerde üzerinde yapılan deneylerde, mikrosertliğin uygulanan test yüküne bağlı olduğu gözlenmektedir (Gong ve ark., 1999; Sahin ve ark., 2005).

Çentik boyutu etkisini (ISE) açıklamak için literatürde farklı modeller kullanılmaktadır. Bu modeller aşağıda kısaca açıklanmaktadır.

#### 1.4.3.1. Meyer Kanunu

Meyer kanunu, çentme yükü  $P_{maks}$  ve çentik boyutu  $d$  arasındaki ilişkiyi veren, basit deneysel bir ifadedir. Buna göre  $P_{maks}$  ve  $d$  arasındaki ilişki,

$$P_{maks} = Cd^n \quad (1.7)$$

şeklindedir (Tabor, 1951). Denklemden  $C$  sabittir.  $n$  ise Meyer indisi'dir. Genel olarak malzemeler  $n < 2$  ise ISE ve  $n > 2$  ise RISE davranışı sergilemektedirler.  $n = 2$  ise Meyer kanunu Denklem (1.8)'de verilen Kick yasasına dönüşür. Böylece, Kick yasasına Meyer kanunun özel bir hali olarak bakılabilir (Şahin, 2006).

$$P_{maks} = Cd^2 \quad (1.8)$$

#### 1.4.3.2. Hays-Kendall Yaklaşımı

Hays ve Kendall, numunede kalıcı deformasyon oluşturabilmek için minimum bir yük değerinin ( $W$ ) olması gerektiğini ileri sürmüşlerdir (Hays ve Kendall., 1973). Eğer uygulanan yük bu direnci aşmaz ise kalıcı deformasyon oluşmaz ve sadece elastik deformasyon meydana gelir. Hays-Kendall bu durumu dikkate alarak numunede kalıcı deformasyona sebep olan etkin yükü,

$$P_{etkin} = P_{maks} - W = C_1 d^2 \quad (1.9)$$

denklemini ile ifade etmişlerdir. Burada  $C_1$  yüke bağlı bir sabit olup  $W$ , kalıcı deformasyon oluşturmak için gereken minimum yük'tür. Uygulanan maksimum yük ( $P_{maks}$ ) ve çentik boyutu  $d$  kullanılarak elde edilen sertlik değeri

$$H = 1,8544 \frac{P_{maks}}{d^2} \quad (1.10)$$

denklemindeki  $P_{maks}$  yerine, (1.9) denkleminde hesaplanan  $P_{etkin}$  değeri konularak aşağıdaki denklemde verilen yükten bağımsız sertlik değeri elde edilir.

$$H_{HK} = 1,8544 \frac{(P_{maks} - W)}{d^2} = 1,8544 C_1 \quad (1.11)$$

#### 1.4.3.3. Elastik/Plastik Deformasyon Modeli

Geleneksel çentik testlerinde, çentiğin boyutu, çentici numune üzerinden kaldırıldıktan sonra ölçülür. Elastik geri kazanım, uç kaldırıldıktan sonra

kalan çentikizi etrafında ortaya çıkar. Böylece çentikboyutu belli bir dereceye kadar küçülür. Tarkanian (Tarkanian ve ark. 1973), bu etkiyi dikkate alarak yükten bağımsız sertlikdeğeri elde etmek için ölçülen çentik boyutuna yeni bir terimin eklenmesini önermiştir.

$$H_{EP} = k \frac{P_{maks}}{(d + d_0)^2} \quad (1.12)$$

Burada  $d_0$ , elastik geri kazanımdan dolayı  $d$ 'ye eklenen düzeltme terimi  $k$ , çentici geometrisine bağlı bir sabittir. Mikrosertlik verilerini inceleyebilmek için

$$\sqrt{P_{maks}} = \sqrt{\chi}d + \sqrt{\chi}d_0 \quad (1.13)$$

Denklemden

$$\chi = \frac{H_{EP}}{k} \quad (1.14)$$

olup ( $k=1,8544$ ), yükten bağımsız sertlikle ilgili bir sabittir.

#### 1.4.3.4. Orantılı Numune Direnci (Proportional Specimen Resistance; PSR) Modeli

Li ve Bradt (1993) tarafından ortaya konan orantılı numune direnci modeli, Hays-Kendall yaklaşımının geliştirilmiş şekli olarak düşünülebilir. Bu modelde numune direncinin sabit olmadığı ve çentik derinliğinin doğrusal olarak arttığı kabul edilir.

$$W = a_1 d \quad (1.15)$$

sıkıştırma ya da gerilme biçimindeki bir zor etkisi altında bulunan yayda oluşan geri çağırıcı kuvvet ( $F=-kx$ ) ile benzer formdadır. Buna göre etkin çentme yükü ve çentikboyutu ile,

$$P_{etkin} = P_{maks} - W = P_{maks} - a_1 d = a_2 d^2 \quad (1.16)$$

şeklinde ilişkilendirilir. Denklemden  $a_1$  ve  $a_2$  verilen malzeme için sabitlerdir. Li ve Bradt'in analizlerine göre  $a_1$  ve  $a_2$  parametreleri malzemenin elastik ve plastik özellikleri ile ilgilidir. Özellikle  $a_2$ , yükten bağımsız sertliğin bir ölçüsüdür.

$$H_{PSR} = 1,8544 \frac{P_{etkin}}{d^2} = 1,8544 \frac{P_{maks} - a_1 d}{d^2} = 1,8544 a_2 \quad (1.37)$$

$$\frac{P_{maks}}{d} = a_1 + a_2 d \quad (1.18)$$

ISE analizlerinde, orantılı numune direnci modelinin uygulanabilirliği,  $(H_{PSR}) = 1,8544 a_2$  denkleminde elde edilebilir.

#### 1.4.3.5. Gelistirilmis PSR (Modified Proportional Specimen Resistance; MPSR)

##### Modeli

Gong ve arkadaşları (Gong ve ark. 1999), farklı malzemelerde ISE davranışının açıklanması için önerilen PSR modelinin,

$$P_{maks} = a_0 + a_1 d + a_2 d^2 \quad (1.19)$$

şeklinde geliştirilmesini önermişlerdir.

MPSR modelinde de, PSR modeline benzer şekilde yükten bağımsız sertlik aşağıdaki denklem yardımı ile hesaplanabilir.

$$(H_{MPSR}) = 1,8544 a_2 \quad (1.20)$$

Meyer kanunu dışında kalan modellerin tamamında, sertliğin yüke bağımlı kısmından yükten bağımsız kısmı ayrılmaya çalışılmıştır. Bu sebeple, her bir modelde temelde birbirinden farklı olmayan, bir materyalin sertliğini tanımlayan sabitlerin bulunması şaşırtıcı değildir. Ayrıca, su ana kadar farklı kristallerin ISE davranışını açıklamak için yapılan çalışmalar, bu modellerden herhangi birinin en iyi olarak kabul edilemeyeceğini göstermiştir (Sangwal ve ark. 2003).

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kurz ve arkadaşları (2002), CoCrMo üzerindeki pasif filmin korozyon karakterizasyonunu, SBS ve tuzlu su içerisinde elektrokimyasal teknikler kullanarak incelemişlerdir. Alaşım yüzeyinde oluşan koruyucu tabakanın çoğunlukla  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  olduğunu Co ve Mo oksitlerinin ise az bir kısmını teşkil ettiğini gözlemlemişlerdir. CoCrMo alaşımlarının pasivizasyonunun büyük oranda krom içeriğiyle sağlandığını ortaya koymuşlardır.

Katzer ve arkadaşları (2003), CoCrMo ve Ti6Al aşınma parçacıklarının vücut içerisindeki toksitlik ve mutajenisite (radyasyon hızlandırıcılık) özelliklerini incelemişlerdir. Standart koşullar altında tekrarlanan testler dizisi sonucunda ne bakteriyel ortamda ne de memeli hücre sistemi içerisinde aşınma parçacıklarının ne kanserojen ne de mutajenik bir etkisine rastlayabilmişlerdir. Bu nedenle de CoCrMo ve Ti6Al alaşımlarının aşınma parçacıklarının kanserojen bir etki başlatmasının beklenemeyeceği sonucuna ulaşmışlardır.

Matkovic ve arkadaşları (2003), farklı kompozisyonlara sahip 10 adet CoCrNi alaşımını döküm yöntemini kullanarak, argon atmosferi altında üretmişler ve daha önceden üretilmiş olan CoCrMo alaşımları ile mikroyapı, mekanik ve elektrokimyasal özellikler hususunda mukayese etmişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda dökülen numunelerden  $\text{Co}_{55}\text{Cr}_{40}\text{Ni}_5$  ve  $\text{Co}_{60}\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{10}$  kompozisyonuna sahip alaşımların en iyi mikroyapı mekanik ve elektrokimyasal özelliklere sahip olduğunu saptamışlardır. Elde edilen verilerde Cr içeriği ile sertliğin arttığı, Nikel içeriği ile de azaldığını gözlemlemişlerdir. Bu bağlamda CoCrMo alaşımlarının CoCrNi alaşımlarından daha sert bir yapıda olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca üçlü faz diyagramında CoCrMo alaşımının CoCrNi'e nazaran daha büyük bölgeyi teşkil ettiği sonucuna ulaşmışlardır.

Kocijan ve arkadaşları (2004), ortopedik uygulamalarda kullanılan kobalt bazlı alaşımların elektrokimyasal ve XPS analizlerini yapmışlar, bu amaçla CoCrMo ve CoNiCrMo alaşımlarının Hank's solüsyonu ve EDTA çözeltisi içerisinde farklı pasivasyon potansiyelleri altında elektrokimyasal oksidasyonu sonucu oluşan pasif filmlerin kompozisyonunu incelemişlerdir. Yapılan analizler sonucunda her iki alaşımında pasif film içeriğinin büyük kısmının kromoksit olarak oluştuğunu

gözlemlemişlerdir. Elektrokimyasal test sonuçlarından kobalt bazlı alaşımların her ikisinin de vücut sıvısı içerisinde çok iyi pasivize olduğu, EDTA çözeltisi içerisinde çözünürlüğün artış gösterdiği ve nikelin fazla miktarda olması pasivasyonu biraz zayıflattığı yargılarına ulaşmışlardır.

Kurosu ve arkadaşları (2006) Co-29Cr-6Mo-1Ni alaşımın tuzlu su içerisindeki korozyon davranışına  $\sigma$  fazının etkisini araştırmışlardır.  $\sigma$  fazının artmasıyla kobalt iyonlarının salınma miktarı hemen hemen aynı kalırken Cr, Ni ve Mo iyonlarının salınımının arttığını gözlemlemişlerdir.

Metikos-Hukovic ve arkadaşları (2006), diğer çalışmalardan farklı olarak hem CoCrMo alaşımının hem de alaşımı oluşturan Co, Cr ve Mo elementlerinin korozyon davranışlarının incelemişlerdir. Elementler ve alaşımın iyon salınımları Hank's solüsyonu içerisinde dönüşüm voltametrisi ve empedans spektroskopisi yöntemleri kullanarak ayrı ayrı incelemişler ve iyon salınımı sonuçlarından saf metallerden Co ve Mo örneklerinin iyon salınımının çok fazla olduğu, alaşım ve saf krom metalinden iyon salınımının oldukça az olduğunu gözlemlemişlerdir. Solüsyon pH'ındaki azalış alaşımdaki iyon salınımını arttırdığını, Mo dışındaki diğer saf metallerde de aynı eğilimin olduğunu tespit etmişlerdir.

Somunkıran (2006), yaptığı tez çalışmasında farklı Cr içeriğine sahip 7 adet alaşımı toz meturjisi yöntemini kullanarak üretmiştir. CoCrMo alaşımın mekanik ve aşınma özellikleri üzerinde Cr miktarının etkisini incelemek amacıyla sertlik, aşınma ve basma deneyi uygulamış, sonuç olarak elde ettiği serileri ASTM F75 standartlarıyla karşılaştırmıştır. Mekanik özelliklerinin ve aşınma özelliğinin Cr içeriğinin artmasıyla iyileştiği, ancak belli bir seviyeden sonra kötüleştiği görülmüştür. Bu bağlamda Cr içeriğinin %27,5 olduğu numunenin en iyi mekanik ve aşınma özelliklerine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Yan ve arkadaşları (2006), düşük ve yüksek karbon içerikli CoCrMo alaşımlarının elektrokimyasal davranışına uygulanan potansiyelin etkisini araştırmışlardır. bu amaçla numuneleri 0, 100, 250 ve 500 mV değerlerindeki potansiyeller altında EIS testine tabi tutmuşlardır. Elektrokimyasal ölçümlerini, ortamdaki protein ve aminoasitlerin korozyon süreci üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, %50 sığır serumu, DMEM ve

%0,36 NaCl solüsyonlarında 37°C sabit sıcaklık altında almışlardır. Test sonuçlarından pasivasyon kinetiğinin ne uygulanan potansiyele ne de solüsyona bağlı olduğu sonucunu elde etmişlerdir. Sadece 500 mV değerinde uygulanan potansiyelde pasif akım yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir.

Metikos-Hukovic ve Babic (2007), saf kobalt ve CoCrMo alaşımasının pasivasyon ve korozyon davranışlarını 6,8 pH değerine sahip Hank's solüsyonu içerisinde, dönüşüm voltametri ve empedans spektroskopisi yöntemleri kullanarak incelemişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda Cr ve Mo varlığının kobaltın çözünmesini önemli ölçüde engellediğini gözlemlenmiştir. Alaşımın krom gibi iyi pasivize olduğu ve tek başına saf kobaltın pasivizasyonunun alaşıma nazaran kötü olduğu sonuçlarına ulaşmışlardır.

Somunkıran ve Çelik (2007), CoCrMo alaşımasının mikroyapı ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışma için farklı kompozisyona sahip 7 farklı CoCrMo alaşımı toz metalurjisi yöntemini kullanarak üretmişlerdir. Özellikle krom içeriğinin mikroyapı ve mekanik karakterizasyona etkisini mikroyapı görüntüleme deneyleri, sertlik deneyi ve basma deneyi uygulayarak araştırmışlardır. Yapılan deneyler ve analizler ışığında Cr içeriğinin kütlece %27,5 olduğu alaşımda mekanik özelliklerin en mükemmel nitelikte olduğu ve bu değerden daha yüksek içerikteki krom içeriklerinde alaşımın mekanik özelliklerinin zayıfladığı sonucuna varmışlardır.

Vazquez-Gutierrez ve arkadaşları (2007), CoCrMo alaşımlarının elektrokimyasal davranışında potansiyelin etkisini araştırmışlardır. Alaşımın elektrokimyasal davranışını yapay vücut sıvısı içerisinde empedans spektroskopisi kullanarak incelemişlerdir. Potansiyeli 0, 100, 250 ve 500 mV olarak 1 er saat süreyle uygulamışlardır. Yapılan çalışmalar sonucu 500 mV da polarizasyon direnci düşmekte olduğunu gözlemlenmiştir. Özellikle ortamda fosfat varsa bu düşüş daha hızlı olduğunu, ortamda albumin olması da ara yüzeyin kapasitif davranışını etkilediğini ortaya koymuştur.

Vidal ve Munoz (2007), yapay vücut sıvısı içerisinde inceledikleri biyomedikal CoCrMo alaşımasının pasif davranışını araştırmışlardır. CoCrMo alaşımasının elektrokimyasal özellikleri üzerinde uygulanan potansiyelin ve ısıtma işlemin etkisini belirlemek amacıyla, 3 farklı ısıtma işlemi uygulanmış yüksek karbonlu CoCrMo

alaşımına, farklı potansiyeller uygulayarak, yapay vücut sıvısı içerisinde elektrokimyasal testler uygulamışlardır. Yapılan testler sonucunda malzeme/sıvı ara yüzeyinde oluşan reaksiyonların hem ısıtma işlemi hem de uygulanan potansiyele bağlı olduğunu tespit etmişler. Tercih edilen potansiyel değerlerinden -50 mV da oluşan pasif katmanın direncinin, 350 mV da oluşandan daha yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır.

Saji ve Choe (2009), Co-Cr ve Ni-Cr dental dökme alaşımlarının elektrokimyasal davranışlarını, kütlece %0,9 NaCl çözeltisi içerisinde incelemişlerdir. İki farklı döküm yöntemiyle üretilen CoCrMo ve NiCrMo alaşımlarından CoCrMo alaşımının NiCrMo alaşımına nazaran daha iyi korozyon direnci gösterdiğini, NiCrMo alaşımlarının özellikle nikelce zengin bölgelerinde ciddi çözünmeler meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca döküm yönteminin malzemenin elektrokimyasal davranışına çok fazla bir etkisi olmadığını ortaya koymuşlardır.

Jakobsen ve arkadaşları (2010), CoCrMo ve titanyum alaşımlarının biyouyumluluğunu araştırmışlardır. CoCrMo alaşımlarının titanyuma nazaran daha dayanıklı olduğu ve titanyum alaşımlarının ise CoCrMo alaşımına nazaran daha biyouyumlu oldukları sonuçlarına varmıştır.

Dobrzonski ve Reinmann (2011), CoCrMo alaşımın sertliği ve korozyon direnci üzerine Cr ve Co'nun etkisini incelemişlerdir. Kimyasal kompozisyonu farklı 5 ayrı standart kobalt bazlı alaşımı Vickers sertlik deneyini uygulamışlar ve sertlik değerleri sonucunda Cr içeriğinin artmasıyla sertliğin arttığını gözlemlemişlerdir. Alaşımların elektrokimyasal karakteristiğini incelemek için yapay salya ortamında korozyon testine tabi tutmuşlar, korozyon deneyi sonucunda Cr içeriğinin korozyon direnci üzerinde diğer bileşenlere kıyasla en önemli etken olduğu, ayrıca pasif film tabakasının oluşumunun krom içeriğine bağlı bir parametre olduğu sonuçlarına varmışlardır.

Şahin ve arkadaşları (2011), CoCrMo alaşımını ASTM F-75 standartlarında hassas döküm yöntemi ile üretmişlerdir. Elde ettikleri alaşımın mekanik özelliklerini SEM, XRD ve mikrosertlik cihazı ile analiz etmişlerdir. Vickers ve Knoop ucu kullanarak elde ettikleri sertlik değerlerinde çentik boyutu etkisi gözlemlemişlerdir. Literatürdeki farklı modeller kullanarak alaşımlarının yükten bağımsız sertlik değerlerini hesaplamışlardır.

Henriques ve arkadaşları (2012), farklı iki yöntemle ürettikleri CoCrMo alaşımlarının mikroyapı, sertlik ve korozyon direncini incelemişler ve iki üretim yöntemi arasında kıyaslama yapmışlardır. Üretilen CoCrMo örneklerinin mikroyapıları incelendiğinde döküm yöntemi ile üretilen numunenin dentritik mikroyapıda, sıcak presleme ile üretilen numunenin ise küresel mikroyapıda olduğu gözlemlenmiştir. Örneklerin sertlik deneyleri mikrosertlik cihazı ile yapılmış ve bu deneyler sonucunda sıcak presleme yöntemiyle üretilen numunenin, döküm yöntemiyle üretilen numuneye nazaran daha sert olduğunu tespit etmişlerdir. Yapılan korozyon deneyleri sonucunda ise sıcak presleme yöntemiyle üretilen numunenin dökme numuneye göre, çok büyük bir fark olmaksızın, daha iyi korozyon direnci gösterdiği gözlemlenmiştir.

Hiromoto ve arkadaşları (2005), geliştirdikleri düşük nikel içerikli Co-29-Cr-(6,8)Mo alaşımları ile birlikte, karşılaştırabilmek amacıyla, ASTM F75 Co-29Cr-6Mo-1Ni alaşımının mikroyapı ve korozyon davranışını tuzlu su, Hank's solüsyonu ve EMEM+FBS solüsyonları içerisinde incelemişlerdir. Düşük Ni içerikli alaşımların ASTM standartları gibi yüksek korozyon direnci gösterdiği gözlemlenmiştir. Yüzey kompozisyonlarının ASTM alaşımı ile aynı olduğunu belirtmişlerdir. Ağırlıkça %0.03 nikel içerikli alaşımların pasif akım yoğunlukları tuzlu suda az miktar bile olsa ASTM alaşımından yüksek olduğunu, diğer solüsyonlarda ise hemen hemen eşit olduğunu gözlemlemişlerdir. Düşük nikel içerikli alaşımların tane sınırlarındaki artışla, korozyon direncinde azalma meydana geldiğini tespit etmişlerdir.

Hak-Lee ve arkadaşları (2007), içinde Ni ve C katkısı bulunmayan CoCrMo alaşımının mikroyapısı ve mekanik özelliklerine Fe katkısının etkisini araştırmışlardır. Fe oranını ağırlıkça %5 ile %20 arasında değiştirerek çekme mukavemeti, akma mukavemeti uzama mukavemeti ve Rockwell C sertlik testlerine tabi tutmuşlardır. Alaşımları 1230°C de 3s ve 1250°C de 5s boyunca ısıtılma tabi tutmuşlardır. Alaşımların kristal ve mikroyapılarını optik mikroskop ve XRD kullanarak belirlemişlerdir. Mekanik özelliklerin Fe katkısı ile iyileştiğini, ancak Fe katkısının %10 u geçmeyen değerlerde bu iyileşmenin gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir.

Dahle ve arkadaşları (2008), toz metalurjisi ile ürettikleri CoCrMo alaşımlarına farklı katkıları yaparak, oluşan yeni malzemelerin mekanik özelliklerini araştırmışlardır. CoCrMo alaşımlarına %10 oranında kalsiyum fosfat, boron karbit ve silikon nitrit

katkılamışlardır. CoCrMo alaşımları ile kıyaslandığında, kalsiyum fosfat katkılı malzemenin mekanik özelliklerinin oldukça avantajlı olduğunu ve bu malzemenin sıkıştırılabilme özelliğinin en yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Hak-Lee ve arkadaşları (2008), biyomedikal CoCrMo alaşımlarını yüksek frekanslı indüksiyon ocağında üretmişlerdir. Alaşımlarında N ve Cr katkısı ile mekanik özelliklerde meydana gelen değişimleri incelemişlerdir. Bu alaşımlarda Cr oranının kütlece %29'dan %34'e artması ile N çözünürlüğünün arttığını gözlemlemişlerdir. Akma zoru, çekme mukavemeti ve kopma uzaması gibi mekanik özelliklerin de iyileştiğini belirtmişlerdir. Bununla birlikte, N katkısı ile modifiye edilen ve ağırlıkça Cr oranının %34 olduğu CoCrMo alaşımlarının, yapay kalça ve diz eklemleri için uygun malzemeler olduğunu ifade etmişlerdir.

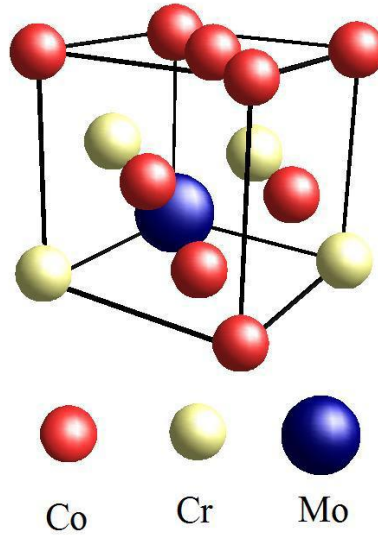
### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. CoCrMo Alaşımları

Bu tip alaşımlar Co-Cr alaşımları olarak nitelendirilirler. Temelde iki tipi vardır. Bunlardan birincisi Co-Cr-Mo alaşımı olup dökümle şekillendirilir. İkincisi ise, Co-Cr-Ni-Mo alaşımıdır ve sıcak haddelemeyle işlenir.

Dökülebilir Co-Cr-Mo alaşımı dişçilik alanında uzun süreden beri kullanılmaktadır. 2000'li yıllara girerken bu alaşımlar suni eklem yapımında da kullanılmaya başlandığı görülmektedir. Bu yıllarda Co-Cr-Ni-Mo alaşımı iseyükün fazla olduğu bacak ve kol eklemlerinde biyomalzeme olarak, CoCrMo alaşımına nazaran daha çok tercih edildiği görülmektedir. Ancak nikel oranının fazla olduğu alaşımlarda nikel zehirlenmesine yol açacağı düşüncesi iki alaşım arasındaki seçimde etkin rol oynamaktadır(Setcos ve ark., 2005)

Co-Cr-Mo alaşımlarında ana malzeme olan kobalta ek olarak % 27-30 oranında krom, % 5-7 oranındamolibden olması gerekir. Paslanmaz çelikte olduğu gibi pasivasyontabakası oluşturmak için krom gereklidir. Alaşım bu hali ile ortopedi ve travmatolojide uzunyıllar kullanılmıştır. Daha dayanıklı alaşımlara gereksinim olduğunda kobalt esaslı bualaşımların üretimlerinde modifikasyonlar yapılmıştır ( Park, 2000).



Şekil 3. 1.CoCrMo FCC kafes yapısının şematik gösterimi (Okur, 2009)

CoCrMo alaşımları mükemmel mekanik özellikleri nedeniyle kalça ve diz eklemi protezleri gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. CoCrMo alaşımının biyouyumluluğu büyük oranda ağırlıkça yaklaşık %30 olan Cr içeriğine bağlıdır. Yüzeyde oluşan pasif filmin içeriğinin büyük bir kısmı  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bileşiminden oluşur. Kobalt oksit ve molibden oksit tabakaları ise küçük katkılar sağlar (Okur, 2009).

CoCrMo alaşımı mükemmel korozyon direnci, korozyon yorulması ve indüklenmiş korozyon aşınmasına sahip olmasına rağmen hala eksik yönleri vardır.

### 3.1.1. CoCrMo Alaşımlarının İçyapı Bileşenleri

Korozyon direnci bakımından saf kobalt esasen pasif bir metaldir. Bununla birlikte korozyon ve yüksek ısıda oksidasyon direnci büyük ölçüde Cr eklenmesi ile geliştirilmiştir. Krom genellikle  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  tip karbürleri oluşturur. Karbür oluşumu alaşımın güçlendirilmesi için yararlıdır. Ancak katı çözültiden önemli miktarda Cr söktüğünden dolayı korozyon direncini olumsuz etkiler. Buna ek olarak Cr katı çözülti güçlendirici ve HSP yapıyı dengeleyici görevi görür. Mo, karbür oluşturuca eğilimi ve katı çözülti sertleştirme etkisinden dolayı eklenir. Mo %3-4 miktarlarında paslanmaz çeliğe eklendiğinde alaşımın organik asitler ve sülfürik asitte çukurlaşma korozyonuna direncinin önemli ölçüde arttığı gözlenir. Aynı özellikleri biyomedikal uygulamalar için cazip bir malzeme olarak Co alaşımları için uygulanabilir. Cr gibi Mo den de katı solüsyon güçlendirici bir madde ve HSP fazını sabitleyen eden bir elementtir. C eklenmesinin alaşımı güçlendirmesinde yardımcı olmasının iki yolu vardır:

1. Kobalt ile katı bir çözülti oluşturarak
2. Karbür çökmesi ile

Bir katı çözülti güçlendirici madde olarak C nun etkisi paslanmaz çeliklerde kullanılan Ni den 100 kat daha fazla olmasına rağmen, karbonun çözünürlüğü genellikle düşüktür. Karbon da Nikel gibi YMK yapı sabitleyicidir, ama östenitik paslanmaz çeliklerde kullanılan nikelden 30 kat daha etkilidir.

Güçlendirme malzemesine ek olarak alaşım elementlerinin de kobaltın kristalografik karakteristiğine etkisi vardır. Özellikle farklı alaşım elementleri HSP fazından YMK fazına dönüşüm sıcaklığını düşürmek ya da yükseltmek için

kullanılabilir. Ancak dönüşüm kinetiği belirli bir itici güç için nispeten değişmeden kalır.

Cr ve Mo ilavesi, kristal kafesinin İHE'sini düşürerek kobaltın HSP yapısını stabilize etme eğilimindedirler. İstifleme hatalarının kobaltta HSP yapıdan YMK yapıya dönüşümünün kaynağı olduğuna inanılmaktadır. Aynı zamanda kobalt alaşımlarının yumuşaklık ve işlenebilirliğinin düşük olmasının yapıdaki istif hatalarının oluşumuna bağlı olduğu bulunmuştur. Bu nedenle Cr ve Mo etkilerini giderebilmek, başka bir deyişle malzemenin yumuşaklık ve işlenebilirliğini iyileştirmek ve YMK yapıyı stabilize etmek için nikel genellikle ağırlık olarak %5-15 arasında eklenir.

### 3.1.2. Kimyasal Kompozisyonu

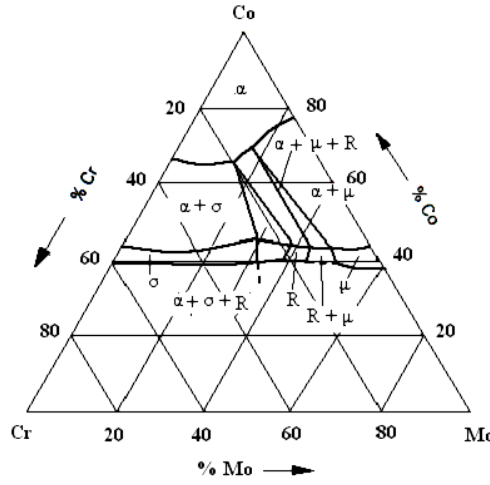
CoCrMo alaşımlarının, genellikle karbon içeriğine bağlı olarak biyomedikal uygulamalarda kullanılan iki tipi vardır. Ancak her iki alaşımın da kobalt oranı %60 veya aşağısındadır. Kendiliğinden metal yüzeyinde meydana gelen kromca zengin pasif oksit film tabakasını oluşturan yaklaşık %28 oranında krom bulunmaktadır (Kausar, 2007), (Sinnott-Jones ve ark., 2005), (Codaro ve ark., 2000), (Yan ve ark., 2007). Bu da metal yüzeyiyle hava ve sulu ortamları ayırarak iyi bir korozyon direnci sağlar (Yan ve ark., 2006). Tipik olarak ağırlıkça %5-7 molibden, katı çözültü güçlendirici ve iyi lokal aşınma direnci sağlayıcı bileşen olarak alaşımın mekanik özelliklerini iyileştirmek için kullanılır (McMinn ve Daniel, 2006), (Sun ve ark., 2007). Alaşım yüzeyi üzerinde kromca zengin olan ince pasif film olan bir oksit tabakası oluşur. Bu oksit tabakasının kalınlığının yaklaşık 1-4 nm boyutunda olduğu düşünülmektedir. Tabakanın malzemeye mükemmele yakın korozyon direnci vermektedir (Contu ve ark., 2003), (McMinn ve ark., 2000).

### 3.1.3. CoCrMo Alaşımlarının Üçlü Faz Diyagramları

CoCrMo alaşımlarında birincil faz olarak kabul edilen karbür fazlarının yanı sıra, alaşımın kompozisyonuna ve ısıl işlem koşullarına bağlı olarak mikroyapıda  $\sigma$ ,  $\mu$  ve R gibi ikincil fazlar bulunmaktadır. Bu fazlar genel olarak sıkı paket yapı (SKY) fazları olarak adlandırılırlar. Bu fazların malzemenin mekanik özelliklerine olumsuz etkisi bulunmuştur.

Mekanik özelliklerdeki bozulma sıkı paket yapı fazlarının morfolojisine bağlıdır. Bu fazlar iğnemsî yapı veya çökelti şeklinde plakalar oluşturma ve stres yoğunlaştırıcı olarak hareket etme ve böylece malzemenin kopma mukavemetinin düşürülmesi eğilimindedirler (McMinn, 2003), (Scholes ve Unsworth, 2008).

Buna ek olarak SKY fazlarının oluşumu kobalt matrisini güçlendiren Cr ve diğer refrakter metal atomlarını katı çözeltiden önemli miktarda söker (Kinbrum ve Unsworth, 2008).



Şekil 3. 2.CoCrMo üçlü faz diyagramı

Oluşturulabilen çeşitli intermetalik fazlarında  $\sigma$  fazı, özellikle Cr ve Mo gibi geçiş elementlerini içeren alaşım sistemlerinde sıkça görülen bir SKY fazıdır.  $\Sigma$  fazı için genel tam oranlı ölçümü  $C_x(\text{Cr}, \text{Mo})_y$  formülüyle ifade edilir. Burada  $x=1-7$  ve  $y=1-7$  (McMinn, 2003).  $\mu$  fazı ise CoCrMo alaşım sistemlerinde  $\text{Co}_7(\text{Mo}, \text{W})_6$  formülüyle karakterize edilir. Bununla birlikte  $\mu$  fazının oluşumu için yeterli Mo ve W olmadığından dolayı  $\sigma$  fazının aksine  $\mu$  fazının oluşması büyük bir tehlikeli değildir. CoCrMo alaşımlarında Mo oranının %25 in üzerine çıkması  $\mu$  fazının oluşmasına neden olacaktır. Mo içeriği maksimum %7 olmalıdır.

R fazı CoCrMo sistemi gibi üçlü alaşım sistemlerinde meydana gelen, üçlü intermetalik fazıdır. Bu faz için kompozisyon aralığı küçüktür ve  $\text{Co}_{23}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{15}$  dir.

Şekil 3.2’de Co-Cr-Mo alaşımlarının üçlü faz diyagramı incelendiğinde;  $\alpha$  fazı sünek veince taneli katı eriyik faz olarak dikkat çekmektedir. Plastik deformasyon yeteneği diğer fazlara göre daha iyidir. Molibden miktarı sabit tutularak alaşım içerisindeki krom miktarı artırılırsa, homojen  $\alpha$  fazından  $\alpha + \sigma$  fazına geçilir. Gevrek olan  $\sigma$  fazının yapıda çoğalması, malzemenin sertlik ve mukavemetini kısmen de olsa artıracak, sünekliliğini azaltarak malzemeyi gevrekletirecektir. Diğer yandan bileşik karakterli sert yapılar olan  $\sigma$ , R ve  $\mu$  fazlarında, % 40-50 Co içeriğinde bu üç bileşenli sistemde oluşmaktadır. Her üç yapı da gevrek ve kırılgan fazlar olup, bu fazlardan oluşan üçlü alaşımlar kullanılabilir özellik göstermezler. % 30 Cr oranlarını aşan Co-Cr-Mo alaşımlarında  $\alpha$  fazının yanı sıra yapıda artan oranlarda  $\sigma$  fazı da görülmekte ve bu fazın yapıda çoğalması ile artan oranlarda süneklilik düşmektedir. Dolayısıyla % 35’i aşan oranlarda Cr içerikleri ile çalışılması halinde yapıda R fazının da ortaya çıkacağı dikkate alınarak böyle bir alaşımın teknolojik kullanımı olanaksız görülmektedir. (Çelik, 2007)

### 3.1. Nikel ve Alaşımları

Nikel atom numarası 28 olan, oda sıcaklığında katı, gümüş-beyaz renkte, sert ve dövülebilir geçiş metalidir. Yüksek sıcaklıklarda dahi korozyona karşı dirençlidir. Paslanmaz çelikler de dahil olmak üzere pek çok alaşımı mevcuttur. Ayrıca herhangi bir alaşım içinde yabancı bir madde olarak mevcut olabilirler (Setcos ve diğ., 2005).

Nikel birçok metal ile alaşım yapabilen çok yönlü özellikleri olan esnek bir elementtir. Nikel ve bakır arasında tam bir (%100) katı eriyebilirlik vardır. Demir, krom ve nikel arasında birçok alaşım imkânı olan geniş eriyebilirlik aralığı vardır. Nikel matrisinin yüzey merkezli kübik yapısı ( $\gamma$ ) katı eriyik sertleşmesiyle kuvvetlendirilebilir. Kobalt, demir, krom, molibden, tungsten, vanadyum, titanyum ve alüminyum nikel içinde katı eriyik sertleştiricisidirler (Varma ve ark., 2002).

Ergime sıcaklığının 0.6 ( $T_m$ ) üzerinde olması durumunda (yüksek-sıcaklık sürünme başlangıç noktası) malzemenin mukavemeti difüzyona büyük ölçüde bağlıdır ve nikel ile yavaş difüze olan molibden ve tungsten gibi elementler sertleştirmede etkili elementlerdir (Barbucci, 2002).

Nikel karbür yapıcı bir element değildir. Karbon, nikel alaşımını oluşturan diğer elementlerle reaksiyona girer ki bu alaşımın içeriğine göre ya faydalı ya da zararlıdır (Er, 2008).

Karbürlerin sınıflandırılması ve morfolojilerinin anlaşılması alaşımların kimyasal yapısından faydalıdır. Nikel esaslı alaşımlar içinde MC,  $M_6C$ ,  $M_7C_3$  ve  $M_{23}C_6$  en çok bulunan karbürlerdir (burada M; metalik karbür oluşturu element veya elementlerdir). MC karbürleri mikroyapıda genellikle geniş bloklar halinde meydana gelir. Mikroyapıda düzensiz dağılmışlardır ve genellikle oluşması istenmez.  $M_6C$  karbürleri de mikroyapıda blok halinde dirler. Genellikle tane sınırlarında oluşurlar ve tane büyümesi üzerinde etkilidirler.  $M_7C_3$  karbürleri (çoğunlukla  $Cr_7C_3$ ) iç tanecikler şeklinde oluşurlar ve mikroyapı içerisinde ayrı partiküllerin oluşmasında faydalıdır.  $M_{23}C_6$  karbürleri tane sınırlarında çökmeye meyillidirler ve nikel esaslı alaşımlarda mekanik özelliklerin belirlenmesinde önemli etkiye sahiptirler (ASM handbook).

Nikel esaslı alaşımlar korozi ortamlarda mükemmel korozyon direnci sağlarlar (James ve ark., 2005). Bunun yanında korozi ortamlarda hasarın meydana gelmesinde birçok parametre rol oynar. Bunlar; kimyasal asitlik özelliği, sıcaklık, konsantrasyon, oksitlenme derecesi ve ortamda bulunan hızlandırıcılar (Crook, 1990). Nikel esaslı alaşımlarda başlıca görülen korozyon tipleri şunlardır.

1. Kimyasal oyuklaşma (karıncalanma)
2. Tane sınırı korozyonu
3. Korozi yorulma
4. Gerilim çatlaması

Molibden elementi; dökme demirlerde, çeliklerde, ısı-dirençli alaşımlarda, korozyon dirençli alaşımlarda yüksek sıcaklıklardaki sertlik, tokluk, aşınma direnci, korozyon direnci, mukavemet ve sürünme direncini arttırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Molibden aynı zamanda takım çelikleri ile yüksek sıcaklık altında sert abraziv ve eroziv ortamlara maruz kalan ve dayanım gerektiren malzemelerin imalatında kullanılmaktadır. Molibden, elektrik ve elektronik endüstrisinde katot olarak, tungsten elementinin prinç ile kaplanması dolgu elementi olarak ve 2205 °C sıcaklıkta çalışan elektrikli fırınlarda dirençli ısı elemanları olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, nozul gibi yüksek sıcaklık yapısal parçaları, destek vanaları, destekler, ısı-radyasyon koruyucuları, türbin tekerlekleri yapısında da kullanılmaktadır. Molibden füze sanayinde de önemli yer tutmaktadır. Molibden alaşımları sahip oldukları yüksek sertlik, yüksek rekristalizasyon sıcaklığı, termal döngülerden sonra bile mekanik özelliklerindeki

kararlılık ve iyi sürünme dirençlerinden dolayı, uçak gövdesi yapımında da özellikle kullanılmaktadır.

Krom, nikel esaslı alaşımlar için ana alaşım elementidir. Nikel esaslı alaşımlara kromilavesi pasif oksit oluşumunu artırır ki; bu da malzemeye yüksek korozyon direnci sağlar.

Molibden, malzemelerde sıklıkla görünen karıncalaşma ve çatlak korozyonuna karşı direnç arttırmak için katılır (Friend, 1980). Nikel esaslı alaşımlarda krom ve molibden oranının düşük olması durumunda, alaşımın korozyona yatkın olduğu Geis (1987) tarafından rapor edilmiştir.

Nikel esaslı alaşımların yüzeyinde oluşan pasif oksit filminin incelenmesi sonucunda, bu alaşımlarda krom ve molibden miktarının azalmasıyla korozyon hızının arttığı belirtilmiştir (Roach, 2000).

### 3.3. Yöntem

0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin üretim yönteminde 1.3.4. başlığı altında ayrıntılı bir biçimde anlatılan Hassas döküm yöntemi ile üretilmiştir. Bu numuneler için hassas dökümün tercih edilme sebebi ise, aynı başlık altında bahsedilmiştir.

Hassas döküm tekniğinin prensibi, mum ve benzer malzemeler kullanılarak oluşturulan modelin refrakter malzemeyle kaplanmasıyla hazırlanan kalıpların ısıtılması ve eriyen model malzemesinin kalıptan dışarı akıtılarak ya da buharlaştırılarak kalıp boşluğunun oluşturulması ve bu boşluk içerisine metal dökümü yapılmasıdır. Alaşımların dökümü yapılmadan önce model oluşumu ve manşet (kalıp) yapımı gerçekleştirildi. Bunun için Polywax marka, ısıyla buharlaşabilen mumlar kullanıldı. Mumlar, 8 mm çapında, 15 mm yüksekliğinde silindirler şeklinde hazırlanıp, manşet zeminine oturtuldu. Daha sonra üzerine Wirovest marka refrakter malzemesiyle hazırlanan harç dökülerek kalıp oluşturuldu. Kalıp kurumaya bırakılıp, kurutulduktan sonra manşetten çıkarılıp 1000 °C'de iki aşamalı olarak külfırınında pişirildi.

Ağırlıkça yüzde oranları verilen CoCrMo alaşımları içerisine sırası ile ağırlıkça %0,3, %0,6 ve %0,9 oranlarında nikel katkısı yapıldı. Bu aşamadan sonra numuneleri için katkı oranına göre 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni kodlamaları kullanılacaktır. Döküm yapılan alaşımların oranları Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3. 1.Üretilen numunelerin ağırlıkça yüzde oranları

|              | Co   | Cr    | Mo   | Diğer | Ni  |
|--------------|------|-------|------|-------|-----|
| <b>0.3Ni</b> | Bal. | 29,91 | 4,98 | 0,69  | 0,3 |
| <b>0.6Ni</b> | Bal. | 29,92 | 4,97 | 0,69  | 0,6 |
| <b>0.9Ni</b> | Bal. | 29,93 | 4,96 | 0,69  | 0,9 |

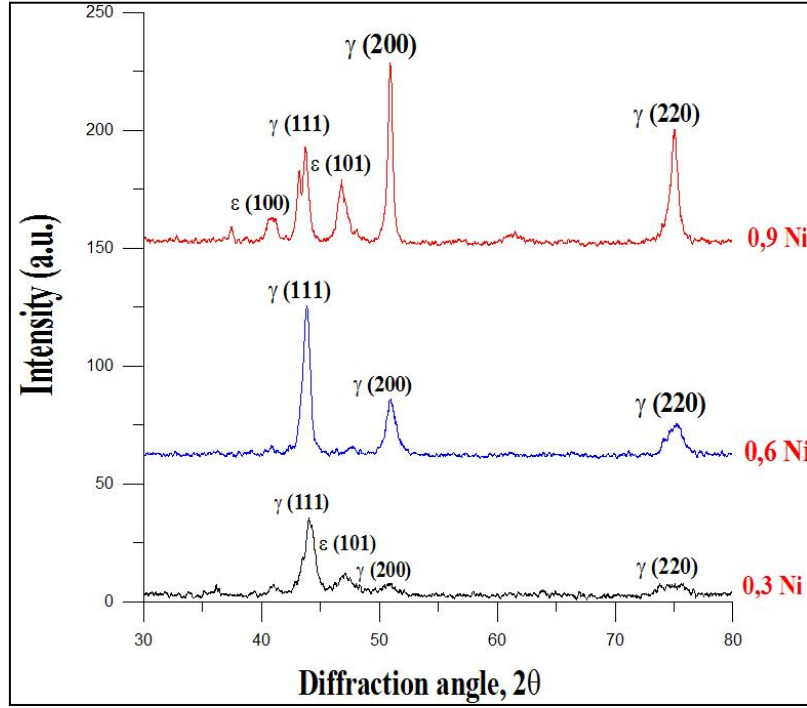
Ölçümü yapılan malzemeler içinde eritilecekleri yerleştirildi. Döküm işlemi Techno Gaz ASM 20 PLUS hassas döküm cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Alaşımın ve eklenecek nikelin erime noktaları göz önünde bulundurularak (sırasıyla 1410 °C ve 1455 °C) eritme sıcaklığı 1500 °C de, metallerin homojen karışımı sağlanarak döküm atmosfer kontrollü ortamda yapıldı.



Şekil 3. 3.Hassas Döküm Cihazı

Homojen bir şekilde karışmasını sağlamak için, eriyik karbon çubuk ile karıştırıldı. Karışımın oksitlenmemesi için ortama sürekli argon gazı ilave edildi. Bu işlemlerden sonra fırında 1000 °C de bekletilen kalıp bir maşa yardımıyla pota ağzına yerleştirilerek cihazın kapağı kapatıldı. Döküm kapalı ortamda, kompresör yardımıyla gerçekleşti. Döküm 60 sn de tamamlandı. Kalıp döküm cihazından alınarak fırına konuldu ve kademeli olarak oda sıcaklığına kadar soğuması beklendi. Tam olarak soğuyup katılaştıktan sonra kalıp kırılarak numune kalıptan çıkarıldı.

Nikel katkılanmış CoCrMo biyomalzemelerinin XRD sonuçları Şekil 3.4 de görülmektedir. 0.3Ni ve 0.9Ni numunelerinin XRD piklerinden kobalt ana yapı içerisinde krom ve molibdenin katı çözelti olarak  $\gamma$ -CoCr ve  $\epsilon$ -CoCr fazlarının karışımı olduğu açıkça görülmektedir. Her iki numune için  $\gamma/\epsilon$  faz oranının yüksek miktarda  $\gamma$ -CoCr konsantrasyonuna sahip olduğu görülmektedir. Şekil 3.4 de 0.9Ni malzemesinin (200) ve (220) pikinin şiddetinin büyüklüğü bu malzemedeki  $\gamma$  fazının baskın olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan 0.6Ni malzemesi sadece  $\gamma$  fazına sahiptir. Hegzagonal sıkı paket yapıda  $\gamma$ -CoCr fazının bulunması Co/Cr faz diyagramı ile uyumludur. Yüzey merkezli kübik yapıdaki  $\epsilon$ -CoCr fazının bulunması soğuma süresince meydana gelen dönüşümden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3. 4. 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin XRD grafikleri

Şekil 3.4'deki (111) yansıma düzlemi kullanılarak ortalama kristalit boyutu  $D$ , Scherrer formülü (Denklem 3.1) kullanılarak hesaplandı.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3. 1)$$

Scherrer formülüne bağlı olarak mikro zorlanmalar ( $\epsilon$ ) ve dislokasyon yoğunluğu ( $\rho$ ) aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplandı.

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (3.2)$$

$$\rho = \frac{15\epsilon}{aD} \quad (3.3)$$

Denklemlerde kullanılan  $\lambda$  ışımının dalga boyu,  $\beta$  ise kırınım şiddeti pikinin yarı yüksekliğindeki maksimum genişliği,  $a$  örgü sabiti ve  $\theta$  ise kırınım açısıdır.

Tablo 3. 2. 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin hesaplanan kristalik boyutu (D), mikrozorlanma ( $\epsilon$ ), dislokasyon yoğunluğu ( $\rho$ ), FWHM ve kırınım açısı

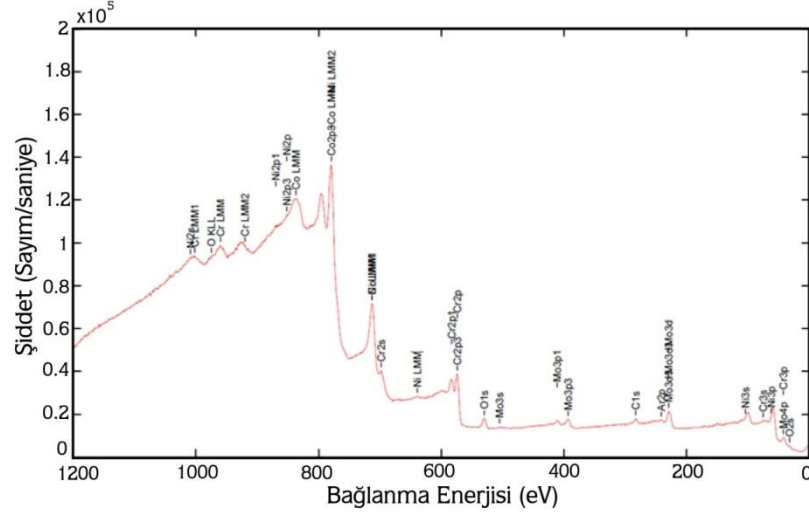
| Alaşım | D (nm) | $\epsilon$            | $\rho$<br>( $\text{cm}^{-2} \times 10^{15}$ ) | FWHM  | $2\theta(^{\circ})$ (111) |
|--------|--------|-----------------------|-----------------------------------------------|-------|---------------------------|
| 0.3Ni  | 13,85  | $2,62 \times 10^{-3}$ | 13,8                                          | 0,646 | 44,001                    |
| 0.6Ni  | 14,81  | $2,45 \times 10^{-3}$ | 12,0                                          | 0,604 | 43,899                    |
| 0.9Ni  | 15,88  | $2,28 \times 10^{-3}$ | 10,4                                          | 0,563 | 43,779                    |

Tablo 3.2'den de görüldüğü gibi alaşım içerisindeki nikel miktarının artması ile kristalit boyutu artmakta ve yansıma piki düşük açılara kaymaktadır. Elde edilen XRD pikleri cihaz ile ilgili veya fiziksel faktörlerden (tane büyüklüğü, örgü zarları ve dislokasyonlar) dolayı genişleyebilmektedir (Suresh, 2009). Kristalit büyüklüğünün artışı XRD piklerinin daralması ile ilişkilendirilebilir. Bu durum bu piklere karşılık gelen FWHM değeriinin azalması ile de gösterilebilir. Bragg formülüne göre ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ) kırınım veren paralel düzlemler arası mesafenin azalması, örgü zorlarından kaynaklanabilir. Bu durum ise numune hazırlık süresince yapıda meydana gelebilecek farklı faktörler tarafından tetiklenebilir. Bu faktörler kirlilikler, örgü kusurları, boşluklar, deformasyon hatalarıdır. Bunlar ise Bragg açısının yüksek değeriilere kayması anlamına gelmektedir (Dakhel, 2003).

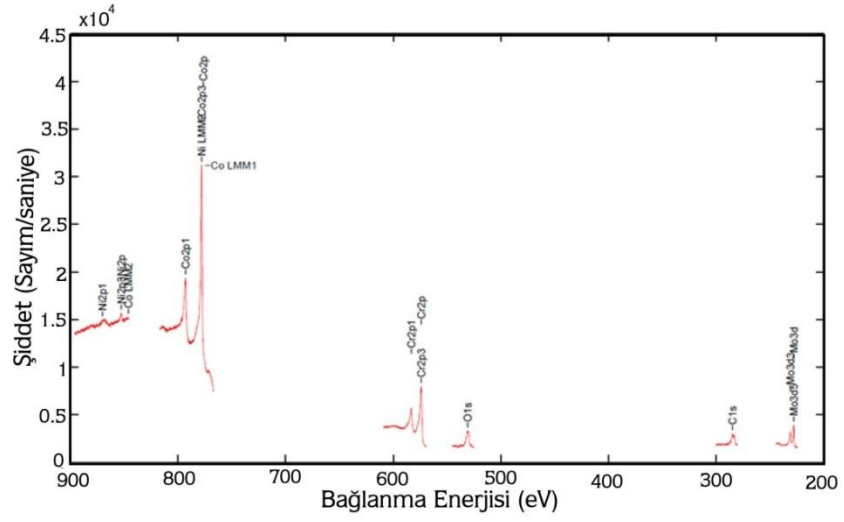
Düzenli bir kristal yapı içerisinde herhangi bir kusurun veya dislokasyona engel olan tane sınırının plastik deformasyonu zorlaştırdığı oldukça iyi bilinir. Dislokasyondan kurtulmak için fazladan kuvvet uygulamak gerekir. Bu durumda kristal kusurlarının veya tane sınırı yoğunluğunun fazla olduğı malzemelerin sertlik değeriinin

daha büyük olduğunu ifade edebiliriz. Şekil 3.4'deki XRD piklerinin genişlemesi ve şiddetinin azalması tane boyutunun küçülmesinin anlamına gelir. Hall-Petch bağıntısına göre sertlik kristalit boyutunun karekökü ile ters orantılıdır. Bu bağıntı ile uyumlu olarak tane küçülmesi ile sertlikte artış gözlenmiştir (Şekil 4.1). En yüksek mikro sertliğe sahip 0.3Ni laşımı en küçük tane büyüklüğüne sahiptir. Gözlenen bu sonuçlara ilave olarak Tablo 3.2'de verilen her üç malzemenin dislokasyon yoğunluğunun nikel oranının azalması ile arttığı görülmektedir. Şekil 3.4'den 0.3Ni malzemesine ait (111), (200) ve (220) kırınım piklerinin diğer malzemelerin piklerine göre geniş ve şiddetlerinin daha az olduğu görülmektedir. Bu bağlamda 0.3Ni malzemesi elde edilen en yüksek sertlik değeri yukarıdaki açıklamalar ile oldukça iyi bir uyum göstermektedir.

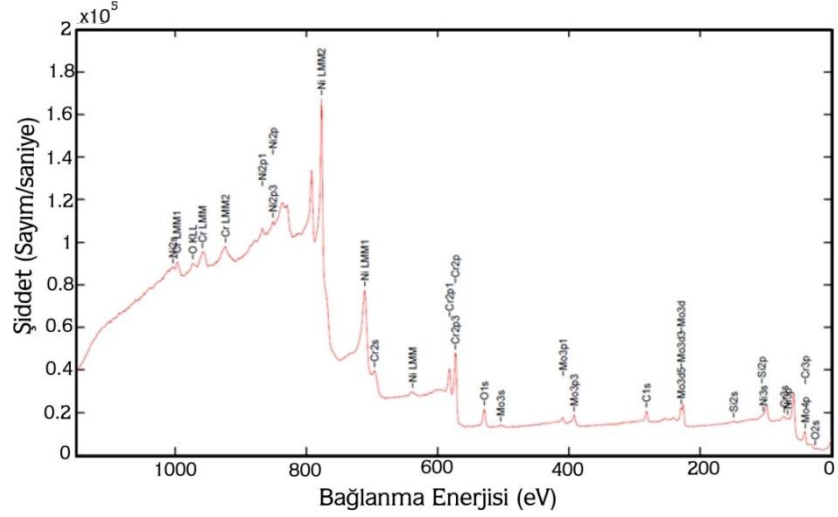
Bu çalışma çerçevesinde üretilen 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerin XPS analizleri Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8 de sırasıyla verilmiştir. 0.3Ni katkılı alaşım için nikelin 2s, 2p<sup>1</sup>, 2p<sup>3</sup>, 3s ve 3p sinyalleri alınmıştır. 0.6Ni katkılı alaşım için 2p<sup>1</sup>, 2p<sup>3</sup> ve 2p sinyalleri alınırken 0.9Ni katkılı alaşım için 2s, 2p<sup>1</sup>, 2p, 2p<sup>3</sup>, 3s, 3p seviyelerinden bağlanma pikleri açıkça gözlenmektedir.



Şekil 3. 5. 0.3Ni numunesinin XPS grafiği



Şekil 3. 6. 0.6Ni numunesinin XPS grafiği

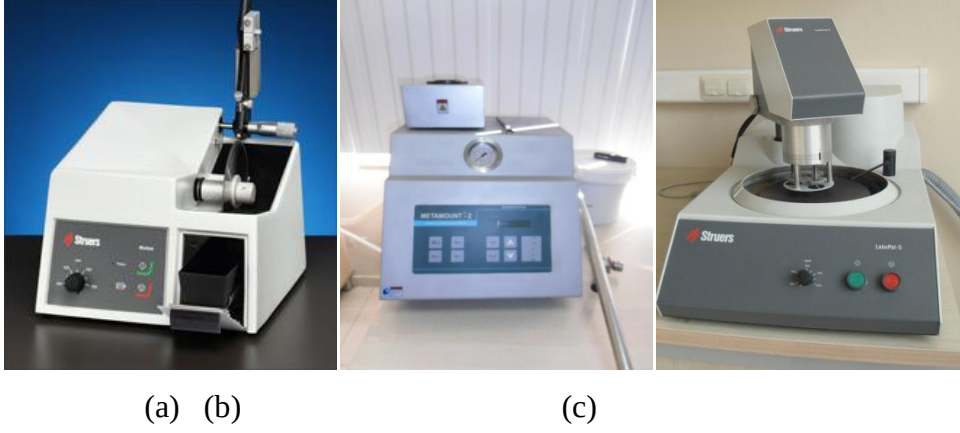


Şekil 3. 7. 0.9Ni numunesinin XPS grafiği

### 3.2.3. Malzemelerin Karakterizasyon Hazırlığı

Numuneler çentme işleminden önce sırasıyla, kesme, kalıplama ve parlatma işlemlerine tabi tutuldu. Döküm yöntemiyle elde edilen numunelerin yüzeylerinde oluşan oksit tabakayı giderebilmek için ilk önce ikili kumlama cihazı ile önce kalın taneli kumlar ile daha sonra ince taneli kumlarla kumlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Kalın taneli kumlama işlemiyle hemen yüzeydeki oksit tabakaları giderilirken, ince taneli kumlama işlemi ile numunedeki ince girintilerdeki oksit tabakası kaldırılmıştır.

Bu işlem sonrası numuneler Struers Minitom kesme cihazı(Şekil 3.4 (a)) yardımıyla istenilen kalınlıkta kesilmiştir.



Şekil 3. 8. (a) Hassas Kesme Cihazı, (b) Metalografik Kalıplama Cihazı,(c) Yük Kontrollü Hassas Parlatma Cihazı

Numuneler Metalografik kalıplama cihazı (Şekil 3.4 (b)) yardımıyla kalıplandı. Buradaki amaç çentik deneyi yapılacak olan numuneyi düz bir zemine oturmaktır. Böylece çentme sırasında uygulanan yük tam dik olarak yüzeye uygulanabilecektir.

Sertlik deneylerinin yapılabilmesi için numunenin yüzeyi literatürde “mirror like” olarak geçen ayna gibi parlak yüzey olmalıdır. Bu amaçla kalıplanan numunelerin sertlik deneyinin yapılacağı yüzeyleri otomatik yük uygulama ünitesine sahip hassas parlatma cihazında (Şekil 3.4 (c)) manyetik zımparalar kullanılarak numune yüzeyi mikron seviyesinde alındı. Numunelerin parlatılması için uluslar arası standartları içeren parlatma aşamaları kullanıldı. Her bir kademede numune yüzeyinde oluşan deformasyon ve çiziklerin minimum olması için, bir öncekinde kullanılan aşındırıcılardan daha ince aşındırıcılar kullanıldı. Her bir aşamada numune yüzeyi metal mikroskop ile incelenerek bir sonraki aşamaya geçildi. Eğer parlatma işleminin sağlıklı gerçekleşmediği gözlenmiş ise bu aşama tekrar edildi. Parlatma işlemi Struers Labopol marka cihazında sırasıyla 800, 1200, 2400, 4000 Gridlik zımpara kağıtları kullanılarak yapıldı. Bu işlemler esnasında, numunenin deformasyonunu önlemek için zımpara kağıtlarına otomatik olarak sürekli su tatbik edildi. Bu aşamadan sonra, nihai parlatma sırasıyla 3µm, 1 µm, 0,25 µm lik parlatma sıvıları kullanılarak farklı keçeler ile numune yüzeyi kontrollü olarak aşındırıldı. En son koloidal silika ile numune yüzeyi ayna yüzey haline getirildi.

Bütün parlatma kademelerinde yük kontrollü numune parlatma cihazının çark devir hızı 300 devir/dk olarak ayarlandı. Her kademedan sonra, numune yüzeyinde kalan parçacıkların bir sonraki kademedeki çizici etkisini engellemek için, numuneler saf su ile yıkandı. Aynı zamanda numune yüzeyindeki tek yönlü aşınmayı önlemek için belirli aralıklarla malzemenin çark üzerindeki tutulma yönü kontrollü olarak değiştirildi.

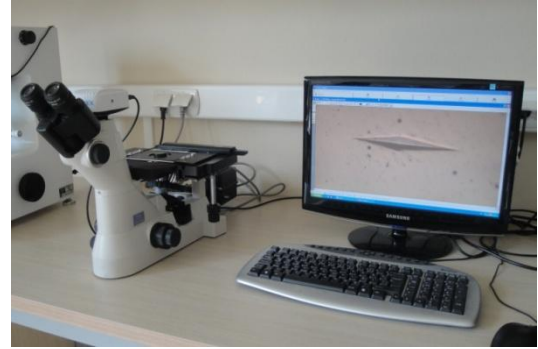
Malzemelerin mekanik karakterizasyonu için numunelerin ön hazırlık aşamalarının tamamı numunelerin kumlanması, kesilmesi, kalıplanması ve parlatılması için kullanılan yukarıda adı geçen tüm işlemler, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Laboratuvarları Mikro/Nano Mekanik Karakterizasyonu Laboratuvarında yapıldı.

### 3.3.4. Numunelerin Vickers ve Knoop Sertliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmadaki statik (geleneksel) sertlik deneyler Future-Tech FM 700 marka mikrosertlik cihazında (Şekil 3.5) Vickers ve Knoop uçları kullanılarak yapıldı. Her bir yük için 15s lik bekleme zamanı cihazdan otomatik olarak ayarlandı. Elde edilen izlerin görüntüsü Nikon MA 100 ters metal mikroskobu (Şekil 3.6) ile alındı. Çentik boyutlarının ölçümü, Clemex görüntü analiz sistemi ile yapıldı.



(a)



(b)

Şekil 3. 9.a) Mikrosertlik Cihazı b) Ters Metal Mikroskobu

### 3.3.5. Elektrokimyasal Testler

Bu çalışma için üretilen 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin elektrokimyasal analizlerini yapmak amacıyla, numunler artificial saliva sıvısının içerisinde polarizasyon testlerine tabi tutulmuşlardır.

Korozyon testlerine başlamadan önce silindirik olarak elde edilen numunelerin yüzeyleri yük kontrollü hassas parlatma cihazında tanecik boyutları farklı (800-4000 grid) SiC zımpara kağıtları kullanılarak yüzeyleri ayna gibi olana dek parlatıldı. Daha sonra bu numuneler saf su ile temizlenerek kurutuldu. Bu işlemlerden sonra elektrokimyasal ölçümlere geçildi.

Bütün numunelerin elektrokimyasal ölçümleri sıcaklığın  $37 \pm 0,1$  °C olmasına özen gösterilerek, üç elektrotlu korozyon hücresinde, içeriği 1.5 g KCl, 1.5 g NaHCO<sub>3</sub>, 0.5 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.5 g KSCN olan articial saliva içerisinde gerçekleştirildi. Numuneler teflon kap içerisine numunenin  $48,25 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>lik alanı solüsyon ile temas edecek şekilde, çalışma elektrotu olarak yerleştirildi. Çalışmada referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE, 0,2415 vs standart hidrojen elektrot SHE), karşıt elektrot olarak ise karbon elektrotlar kullanıldı. Elektrokimyasal deneylerde kullanılan AUTOLAB PGSTAT 12 (Metrohm Autolab, Utrecht, The Netherlands ) potansiyostat/galvanostat Şekil 3.6'da görülmektedir. Yazılım programı olarak ise Nova 1.5 programından yararlanıldı.



Şekil 3. 10. AUTOLAB PGSTAT 12 (Metrohm Autolab, Utrecht, The Netherlands) potansiyostat/galvanostat

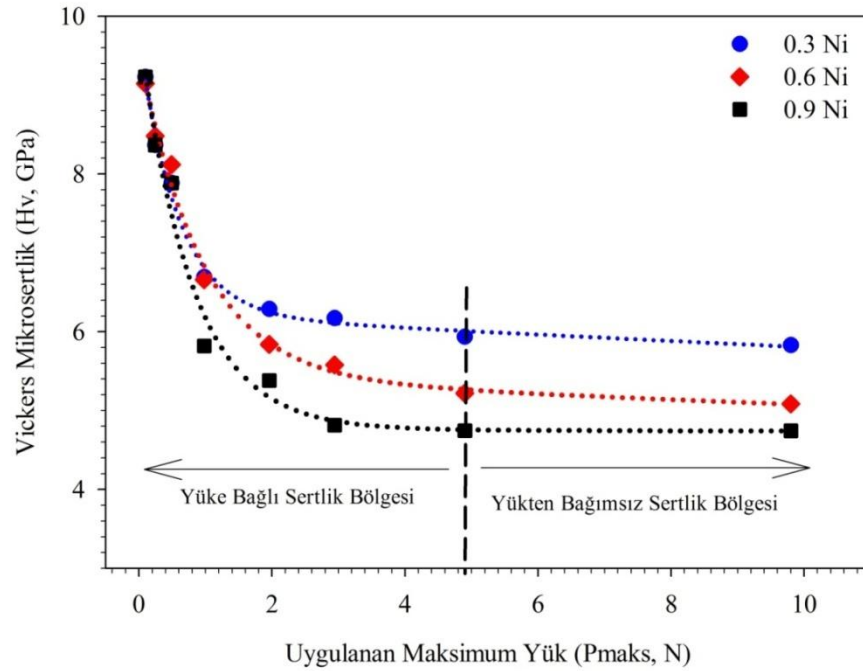
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR

### 4.1. Sertlik Analizleri

Bu bölümde CoCrMo alaşımlarına nikel katkılanması ile elde edilen 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ninunelerinin Vickers ve Knoop mikrosertliklerinin uygulanan yüke bağlı değişimleri ile ilgili elde edilen bulgular, grafikler ve analizler verilmiştir.

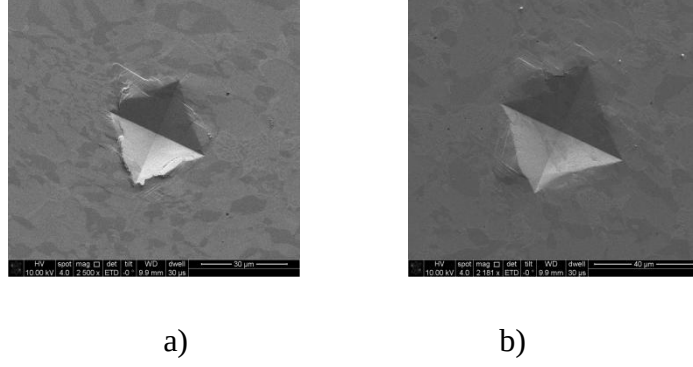
#### 4.1.1. Vickers Sertlik Analizi

Numunelerin Vickers uç kullanılarak elde edilen mikrosertlik değerlerinin yüke bağımlı değişimi Şekil 4.1’ de verilmektedir. Her üç numuneye de Vickers çentici uç ile 8 farklı yük (0,098 N- 9,8 N), 15’er saniye uygulandı. Uygulanan her bir yüke karşılık elde edilen çentik boyutuna bağlı grafiği Şekil 4.1’de verilmektedir. Bu grafik incelendiğinde her bir numune için uygulanan yükün artması ile Vickers sertliğinin azaldığı ve 4,9N’luk yükte sertliğin doyuma ulaştığı görülmektedir. Bölüm 1.4’te izah edilen bu davranış literatürde gözlenen “Çentik Boyutu Etkisi” davranışı olarak adlandırılmaktadır.

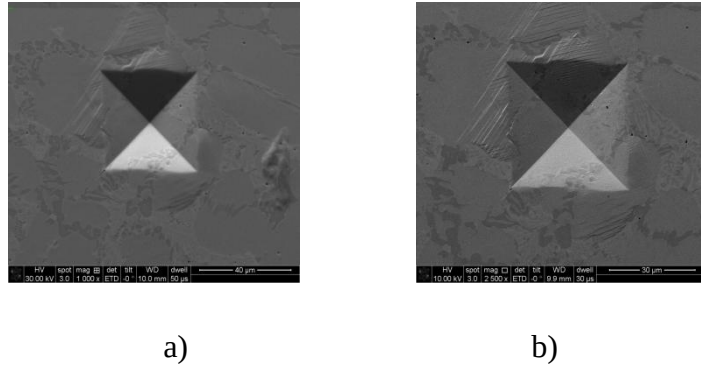


Şekil 4. 1.0.3 Ni, 0.6 Ni ve 0.9 Ni numunelerinin uygulanan maksimum yükün Vickers mikrosertliğine bağlı değişimi

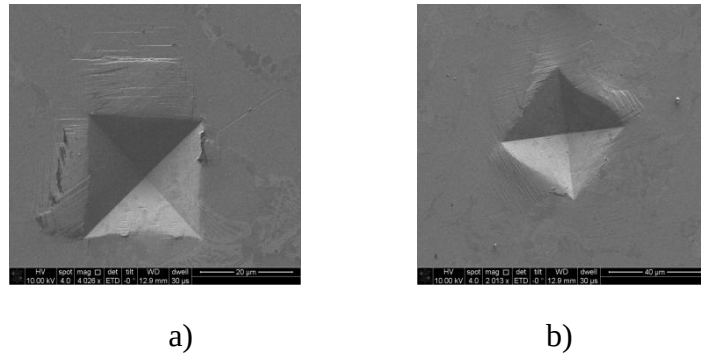
Şekil 4.1 incelendiğinde 4,9 N'dan sonraki büyük yük bölgesinde ( $H_{LI}$ ; yükten bağımsız bölge) hemen hemen doyuma ulaştığı ve küçük yük bölgesinde ( $H_{LD}$ ; yüke bağlı bölge) yönelime bağlı olarak değiştiği görülmektedir.



Şekil 4. 2. 0.3Ni numunesinin a) 4.9 N b) 9.8 N yüklerindeki çentik izlerinin SEM görüntüleri



Şekil 4. 3. 0.6Ni numunesinin a) 4.9 N b) 9.8 N yüklerindeki çentik izlerinin SEM görüntüleri



Şekil 4. 4. 0.9Ni numunesinin a) 4.9 N b) 9.8 N yüklerindeki çentik izlerinin SEM görüntüleri

Şekil 4.1'in elde edilmesinde her bir numune için 4,9N ve 9,8N'luk Vickers uç ile elde edilen çentiklerin SEM görüntüleri sırası ile Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil

4.4'de verilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi yükün artması ile çentik boyutlarındaki artış net bir şekilde görülmektedir.

Elde edilen izlerin boyut ölçümleri ile Şekil 4.1'de görülen davranış birebir örtüşmektedir ve birbirini destekler niteliktedir. Uygulanan yük arttıkça çentiklerin boyutları da artmaktadır. İzlerin büyüklüğünün artması ile sertlik değerleri azalmaktadır.

Diğer taraftan her iki bölgedeki sertlik davranışı çentik atılan yüzeyin doğası göz önüne alınarak açıklanabilir. Küçük yük bölgesinde çentici, kristallerin sadece üst yüzey tabakalarına nüfus etmektedir. Bu tabakaların zor katkılarına bağlı olarak (küçük yük bölgesindeki) sertlik değerlerinde oldukça keskin bir düşüş gözlenmektedir. Yükün artmasına paralel olarak çentisinin numune içerisindeki derinliği de artmaktadır. Sertliği, yüzey ve iç tabakaları birlikte etkilemekte ve sertlik yüke bağlı lineer olmayan bir değişim sergilemektedir. Büyük yüklerde iç tabakaların etkisi daha baskın hale gelmekte, sonuç olarak yükün artması sertlikte ( hemen hemen ) herhangi bir değişim meydana getirmemektedir. ISE davranışı olarak bilinen bu durum, tek kristaller, seramikler ve birçok alaşımlarda benzerlik arz etmektedir (Li ve Bradt, 1993; Gong ve ark., 2000; Sahin, 2005; Demirkol, 2010). Yükün artması ile birlikte sertlik değerlerinin hemen hemen artmaması, plato bölgesine ulaşması (Şekil 4.1) incelenen her üç numune için açıkça gözlenmiştir.

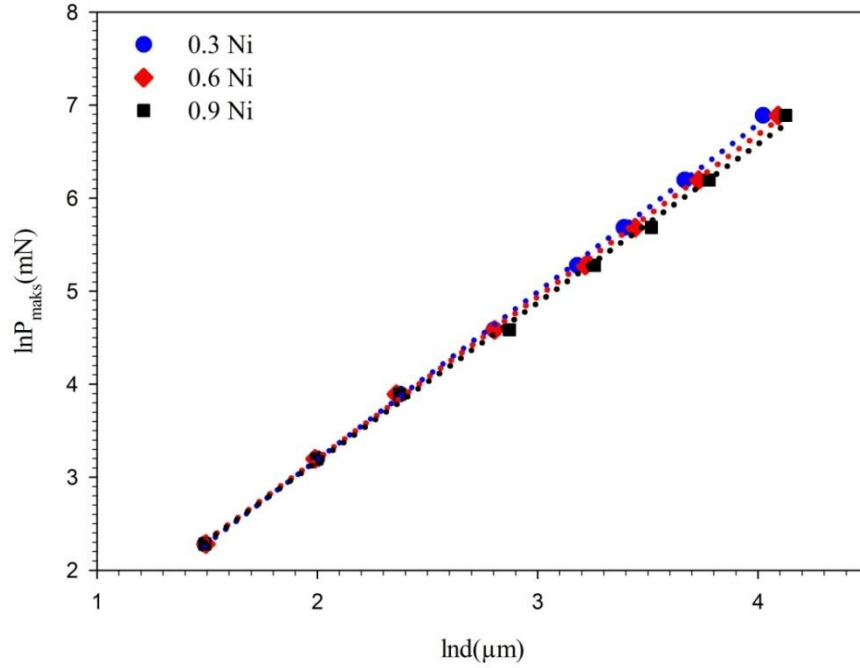
Farklı tür malzemelerde gözlenen ISE davranışını açıklamak için, uygulanan test yükü ve çentik boyutu arasındaki ilişki, literatürde farklı modeller kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Bu modellerden geleneksel Meyer kanunu, uygulanan test yükü ve oluşan çentik boyutu arasındaki ilişkiyi, aşağıdaki ifade ile vermektedir.

$$P = Ad^n \quad (4.1)$$

Denklemden 'n' Meyer indisi (üssü), ISE'nin bir ölçüsü, A ise malzeme sabitidir.  $n < 2$  için normal ISE,  $n > 2$  olduğunda RISE davranışı gözlenmektedir.  $n = 2$  olması durumunda, sertlik uygulanan yükten bağımsız olmaktadır. Denklemden A ve n değerleri Şekil 4.5 deki  $\ln P - \ln d$  grafiğinden elde edilmektedir. Bu grafikten elde edilen n ve A değerleri Tablo 4.1 de verilmektedir.

Tablo 4. 1.0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.1)'e göre hesaplanan n ve A değerleri ( $r^2$ ; n ve A parametrelerine fit edilen eğrinin uyumunu göstermektedir)

| Numune | $\ln A$ | A     | n     | $r^2$ |
|--------|---------|-------|-------|-------|
| 0.3Ni  | -0,415  | 0,659 | 1,802 | 0,999 |
| 0.6Ni  | -0,292  | 0,746 | 1,744 | 0,999 |
| 0.9Ni  | -0,240  | 0,785 | 1,706 | 0,999 |



Şekil 4. 5. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin  $\ln P_{maks}$ - $\ln d$  değişimi

Yukarıda da belirtildiği gibi ISE davranışı için  $n < 2$  olmalıdır.  $\ln P$ - $\ln d$  grafiğinden elde edilen n değerleri bu değerle oldukça uyumludur (Şahin ve ark., 2005; Demirkol, 2010). Upit ve Varchenya (1973), 'n' değerini dislokasyon ilmeklerinin birbiri ve kristal yüzeyi ile etkileşiminin göstergesi olarak önerilmesine rağmen, 'n' ve A parametrelerinin fiziksel anlamı halen tam olarak anlaşılamamıştır (Gong ve ark., 2000; Demirkol, 2010).

Test yükü ve çentik boyutu arasındaki ilişkiyi tanımlayan Meyer kanunu, sadece küçük test yüklerinde uygun sonuçlar vermektedir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, tüm

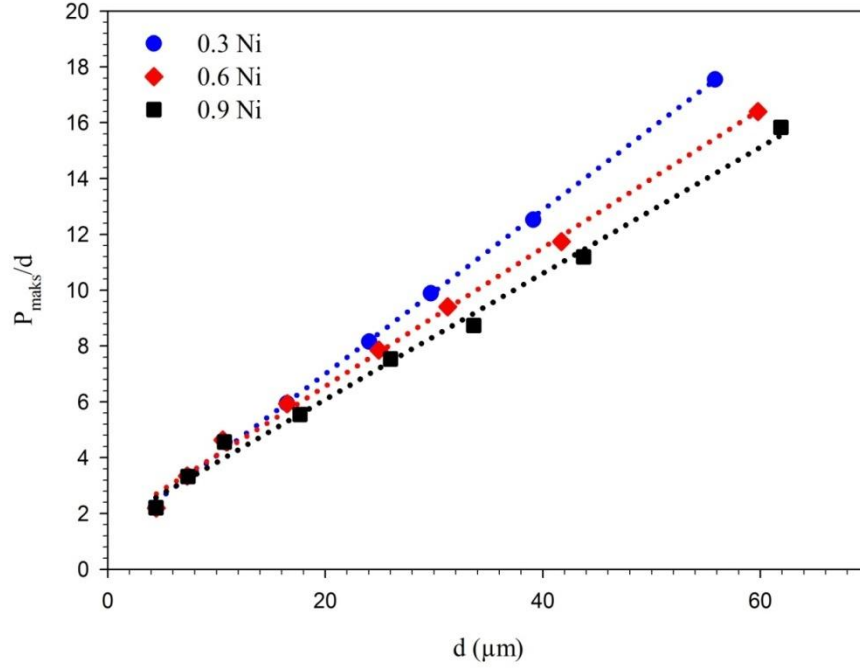
numunelerin sertlik değerleri, büyük test yüklerinde doyuma ulaşmaktadır. ISE davranışı için büyük yüklerde gözlenen bu sapma, Meyer kanunu ile açıklanamamaktadır (Karan ve Gupta., 2005; Demirkol, 2010). Bu nedenle bu davranışı açıklamak ve nedenlerini kestirebilmek için daha fazla bilgiye ihtiyaç vardır.

Bazı araştırmacılar bu konunun açıklanması için farklı bir model önermişlerdir. ISE davranışının yüke bağlı ve yükten bağımsız mikrosertlik bölgesinin analizi için PSR modelinin uygun olduğunu öne sürmüşlerdir (Li ve Bradt, 1994; Pal ve Kar, 2003; Demirkol, 2010). Bu modele göre çentik boyutunun yüke bağlı değişimi Denklem 4.2 ile verilmektedir.

$$P = a_1 d + a_2 d^2 = a_1 d + \left( \frac{P_c}{d_0^2} \right) d^2 \quad (4.2)$$

Denklem 4.2 kullanılarak elde edilen  $(P_{maks}/d)$ - $d$  grafiğinden  $a_1$ , PSR modelinin mikrosertliğe katkısını,  $a_2$  ise yükten bağımsız mikrosertliği karakterize etmektedir.  $P_c$  ve  $d_0$  sırası ile kritik test yükü ve kritik çentik boyutudur. Mikrosertlik, bu kritik değerin üstünde yükten bağımsızdır.  $a_1 d$  teriminin; numunenin yüzey enerjisine, (Li ve ark., 1993) orantılı numune direncine, Atkinson (1991), Ma ve Clarke (1995), çentici köşelerinin yerel olarak kaymasına (plastik menteşe gibi davranması), (Gong ve ark., 1999) deforme olmuş yüzey tabakasına (katmanı), bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca (Li ve ark., 1993), tarafından  $a_1$  ve  $a_2$  sabitlerinin sırasıyla, materyalin elastik ve plastik özellikleri ile ilişkili olduğunu vurgulanmışlardır. Aynı araştırmacılar tarafından,  $a_1$  sabitinin test numunesinin çentici tarafından elastik sıkıştırılmasından ve numune ve çentici arasındaki sürtünme direncinden meydana geldiği belirtilmektedir. Tek kristallerde ikinci bileşen, numune/çentici ara yüzeyinde oluşan sürtünme etkisi ile ilişkili olup, birinci bileşen direkt olarak numunenin Young modülü (E) ile orantılıdır. Her iki katkıyı nelime (çentiğin meydana geldiği düzlemde, çentcinin kristalografik doğrultusu ve çentik oluşturulan düzlem) bağlı, fakat ikinci bileşenin katkısı uygulanan yükün artması ile artmaktadır.

Denklem (4.2)'ye göre  $(P_{maks}/d)$ - $d$  grafiği teorik olarak düz bir çizgidir. Bu grafiğin y eksenini kestiği nokta  $a_1$ , eğim ise  $a_2$  değerine tekabül etmektedir. PSR modeline göre  $a_2$  değeri, yükten bağımsız sertliğin ölçüsüdür. Vickers çentici ile yapılan mikrosertlik testlerinde  $H_{PSR}$ , toplam test yükü yerine etkin yük ( $P_{etkin}$ ), kullanılarak aşağıdaki denklem yardımı ile bulunabilir (Gong ve ark., 2000).



Şekil 4. 6.0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin ( $P_{maks}/d$ )- $d$  değişimi

$$H_{PSR} = \alpha \frac{P_{etkin}}{d^2} = \alpha \left( \frac{P_{maks} - a_1 d}{d^2} \right) = \alpha a_2 \quad (4.3)$$

Burada  $\alpha$ , çentici geometrisine bağlı sabit olup, vickers çentici için 1,8544'dür.

Üretilen 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin  $a_1$ ,  $a_2$  ve yükten bağımsız PSR sertlik değerleri Tablo 4.2' de verilmektedir. Tabloda verilen yükten bağımsız sertlik değerleri Şekil 4.1' de elde edilen plato bölgesi sertlik değerlerinden oldukça fazladır. Bu sebeple bu numunelerin yükten bağımsız sertlik değerlerini hesaplamak için PSR modeli kullanılamayacağı söylenebilir.

Tablo 4. 2. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.3)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.

| Numune | $a_1$<br>(mN/μm) <sup>2</sup> | $a_2$<br>(mN/μm) <sup>2</sup> | $H_{PSR}$<br>(GPa) | $H_{LI}$<br>(GPa) | $r^2$ |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------|-------|
| 0.3Ni  | 1,131                         | 0,293                         | 54,333             | 5,934             | 0,999 |
| 0.6Ni  | 1,599                         | 0,247                         | 45,803             | 5,219             | 0,996 |
| 0.9Ni  | 1,568                         | 0,225                         | 41,724             | 4,746             | 0,994 |

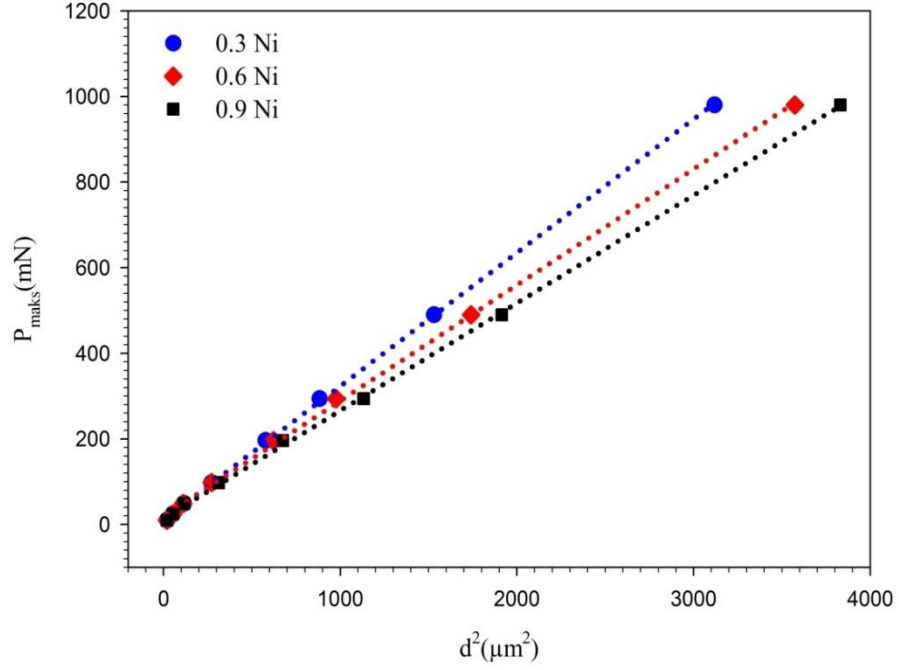
Literatürde kobalt bazlı bu gibi alaşımlar için ( $P_{maks}/d$ )- $d$  grafiğinden iki farklı eğim elde etmişlerdir (Sangwal ve ark., 2003). Seramik malzemelerde de benzer bir durum gözlenmiştir (Tate., 1945). Grafiklerde görülen süreksizlikler için, tek kristallerde kusur yapısı, polikristallerde ise tane büyüklükleri ile ilişkilendirilmiştir. Sangwal ve arkadaşları (2003) tarafından ise bu süreksizlikler, çentik zorlarının toparlanma süreci ile açıklanmıştır.

Hays ve arkadaşları 1973 yılında çok sayıda malzeme üzerinde yapılan mikrosertlik testlerinde gözlenen ISE davranışı için, uygulanan test yükünün belirli bir limit değerinin altında sadece elastik deformasyon, bu değer üstünde ise plastik deformasyon meydana geldiğini ortaya koymuşlardır. Gane ve arkadaşları ise 1968’de bu durumu farklı malzemelerde çenticeinin kritik bir yük değerine kadar numuneye girmemesi (bu değerden sonra ise aniden girmesi) şeklinde gözlemlemişlerdir. Ayrıca test yükünün artmasına rağmen kritik yük değerine ulaşmadan çentiğin büyüklüğünün artmadığı gözlenmiştir. Çentiklerin deneysel olarak ölçülen büyüklüklerinin, uygulanan test yükü  $P_{maks}$  yerine etkin yük  $P_{etkin}=P_{maks}-W$  ile orantılı olduğu (Hays ve ark., 1973) Denklem (1.8) de verilmiştir. Bu denkleme göre  $P_{maks}-d^2$  grafiği düz bir çizgi verecektir. Bu tez çalışması için üretilen 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numuneleri için çizilen  $P_{maks}-d^2$  grafiğinin (Şekil 4.7) uyum katsayısının oldukça yüksek ( $r^2>0.999$ ) olduğu görülmektedir.

Vickers çentici ile yapılan mikrosertlik deneylerinde toplam test yükü yerine etkin yük ( $P_{etkin}$ ) kullanılarak, yükten bağımsız sertlik  $H_{HK}$  değeri aşağıdaki denklem kullanılarak bulunabilir (Gong ve ark., 2000).

$$H_{HK} = \alpha \frac{P_{etkin}}{d^2} = \alpha \left( \frac{P_{maks} - W}{d^2} \right) = \alpha C_1 \quad (4.4)$$

Bu çalışmada hassas döküm yöntemi ile üretilen numunelerin  $P_{maks}-d^2$  grafiklerinden elde edilen  $r^2$ ,  $W$ ,  $C$  ve yükten bağımsız sertlik değeri  $H_{HK}$  değerleri Tablo 4.3’de verilmektedir. Değerlerden de anlaşılacağı gibi  $H_{HK}$  değeri Şekil 4.1’deki plato bölgesinden oldukça yüksektir. Hesaplanan değer plato bölgesinin 10 katıdır. Bu sebeple 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numuneleri için yükten bağımsız sertlik değeri hesaplamada Hays-Kendall modeli uygun değildir.



Şekil 4. 7. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin  $P_{maks}$ - $d^2$  değişimi

Tablo 4. 3. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.4)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri

| Numune | W<br>(N) | $C_1$<br>(mN/ $\mu m$ ) <sup>2</sup> | $H_{HK}$<br>(GPa) | $H_{LI}$<br>(GPa) | $r^2$ |
|--------|----------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------|
| 0.3Ni  | 11,65    | 0,311                                | 57,671            | 5,934             | 0,999 |
| 0.6Ni  | 18,31    | 0,27                                 | 50,068            | 5,219             | 0,999 |
| 0.9Ni  | 14,39    | 0,251                                | 46,545            | 4,746             | 0,999 |

Deney sonuçlarının PSR modeli ile tanımlanmasında,  $P$ - $d^2$  grafiğinde görülen busapmanın muhtemel bir açıklaması, PSR modeli  $d=0$  olduğunda numune direncini,  $W = a_1 d$ , sıfır kabul etmektedir. Bu durum, çalışılan numunede kalıcı deformasyon oluşturabilmek için gerekli yükün sıfır olduğu anlamına gelmektedir. Fakat, Gong ve arkadaşları tarafından (1999) bu tanımlamanın makul olmadığı belirtilmektedir. Diğer bir açıklama ise bu modelde plastik akma ( $P_r = a_1 d$ ) için malzeme direncinin doğru tanımlanmamasından kaynaklanabileceğidir. Bu modelde, materyalindirenci bir yayın elastik direncine benzer düşünülmüştür. Fakat bu çalışmada kullanılan malzemeler da

yaptığı gibi, çentik testlerinden önce mekanik parlatma işlemine tabi tutulmuşlardır. Mekanik parlatma süreçlerinde, malzeme sıkıştırma veya çekme gibi artık zorlara maruz kalabilmektedir (Samuel ve ark., 1989). Bu sebeple materyal direnci,  $P_r$ , bir yayın elastik direnci olarak düşünülebilir. Artık yüzey zorlarının (residual surface stress) olması sebebiyle böyle bir yay, uygulanan zorlara maruz kalmadan önce, sıkıştırma ya da gerilme durumunda olmuş olabilir. Bu nedenle, Gong ve arkadaşları tarafından (Gong ve ark., 1999), PSR modelinin düzeltilmiş formu MPSR modeli önerilmiştir.

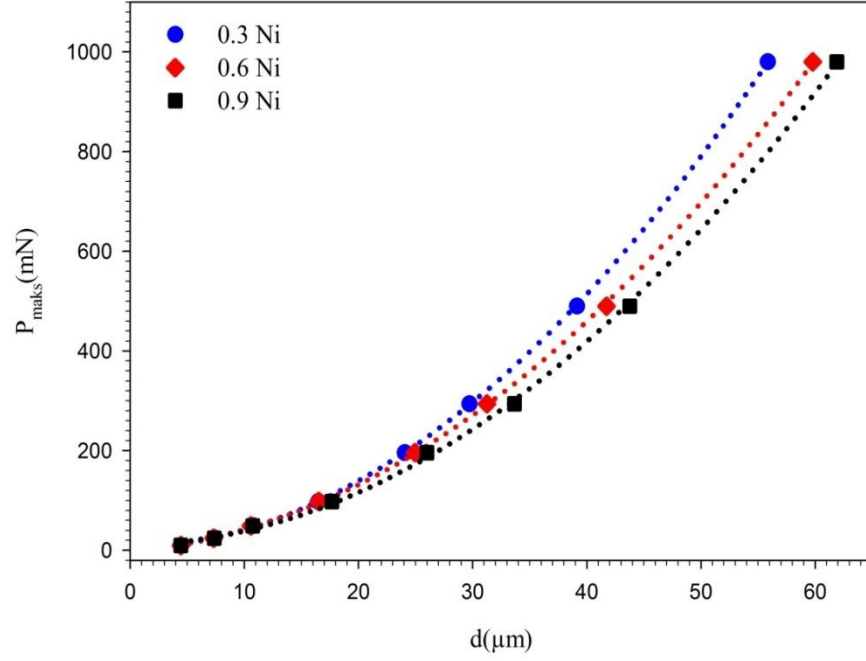
$$P_{maks} = a_0 + a_1 d + a_2 d^2 \quad (4.5)$$

Denklem (4.5)'de verilen  $a_0$ , mekaniksel işlemlerin sebep olduğu artık yüzey zorları ile ilgili sabittir.  $a_1$  ve  $a_2$  parametreleri Denklem (4.3)'de tanımlanan PSR modeli ile aynı fiziksel anlamasahiptir. Bu parametreler,  $P_{maks}$ - $d$  deneysel verilerine fit edilen eğriden hesaplanmaktadır.

MPSR modeli için yükten bağımsız sertlik değeri,  $H_{MPSR}$ , etkin yük kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$H_{MPSR} = \alpha \frac{P_{etkin}}{d^2} = \alpha \left( \frac{P_{maks} - a_0 - a_1 d}{d^2} \right) = \alpha a_2 \quad (4.6)$$

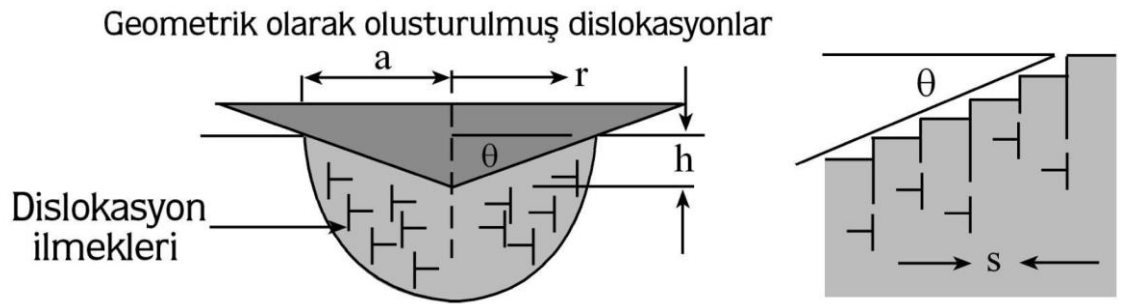
$a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  parametreleri ve  $H_{MPSR}$  değerleri Tablo 4.4'te verilmektedir. Tablodan da görüleceği gibi, elde edilen  $H_{MPSR}$  değerleri Şekil 4.1'de elde edilen plato değerlerinden oldukça büyüktür. Bu sebeple MPSR modeli bu çalışmada üretilen 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin bağımsız sertlik değerini hesaplamada kullanılamaz.



Şekil 4. 8. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin  $P_{maks}$ - $d$  değişimi

Tablo 4. 4. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.6)'ya göre hesaplanan sertlik parametreleri

| Numune | $a_0$<br>(N) | $a_1$<br>(mN/ $\mu\text{m}$ ) <sup>2</sup> | $a_2$<br>(mN/ $\mu\text{m}$ ) <sup>2</sup> | $H_{MPSR}$<br>(GPa) | $H_{LI}$<br>(GPa) | $r^2$ |
|--------|--------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------|-------------------|-------|
| 0.3Ni  | 1,497        | 0,985                                      | 0,295                                      | 54,704              | 5,934             | 0,999 |
| 0.6Ni  | 1,076        | 1,613                                      | 0,246                                      | 45,618              | 5,219             | 0,999 |
| 0.9Ni  | 10,33        | 0,371                                      | 0,246                                      | 42,612              | 4,746             | 0,999 |



Şekil 4. 9. Geometrik olarak oluşturulmuş dislokasyon ilmeklerinin şematik gösterimi (Nix ve Gao; 1998)

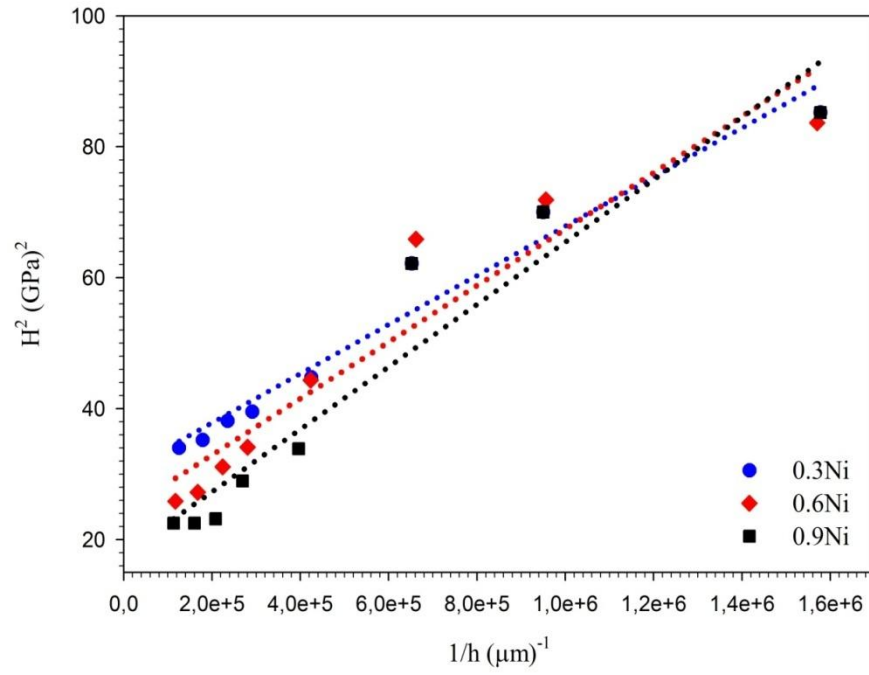
Nix ve ark. (1998)'nin ortaya koydukları teori ile farklı numuneler üzerinde gözlenen çentik boyutu etkisini numunenin üzerine uygulanan yük değişimine bağlı gelişen plastik deformasyon göz önüne alınarak açıklamışlardır. Bu teoriye göre çentici, Şekil 4.9 da görüldüğü gibi, geometrik olarak zorlanma dislokasyonların içine yerleşir. Nix ve ark., sertliğin çentik derinliğine bağlılığını Denklem 4.7 deki şekilde elde etmişlerdir.

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (4.7)$$

Elde edilen bu eşitlikte  $H$ , belirli bir derinlikte ölçülen sertlik,  $h$  ve  $h^*$  çentisinin şekli ve malzemeye bağlı karakteristik derinlik iken  $H_0$  yükten bağımsız sertliktir. Denklemde  $H^2$  ve  $1/h$  arasında lineer bir ilişki görülmektedir. Bu ilişki çentik boyutu etkisi ile sertliğin azalması anlamına gelmektedir. Ayrıca  $H^2-1/h$  grafiğinin eğimi ve  $y$  eksenini kestiği noktadan  $H_0$  ve  $h^*$  değerleri bulunabilir. Geometrik olarak izin derinliği ( $h$ ), Vickers iz için ölçülen çentik boyutu ( $d$ ) ile orantılıdır. İzin derinliği ile çentik boyutu arasındaki ilişki

$$d = 2\sqrt{2} \tan\left(\frac{\phi}{2}\right) \delta \approx 7h \quad (4.8)$$

0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni katkılı numuneler için Denklem (4.8) kullanılarak her bir yükteki çentik boyutlarına karşılık gelen derinlikler elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalarda elde edilen sonuçlar Denklem (4.7) ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu uyum Şekil 4.10 da verilen grafikte görülmektedir. Grafikten elde edilen  $H_0$ ,  $h$  ve  $h^*$  değerleri Tablo 4.5'te verilmektedir. Elde edilen yükten bağımsız sertlik değeri Şekil 4.1 de gösterilen plato bölgesine oldukça yakındır. Sonuç olarak, Nix-Gao modelinin 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin sertlik analizinde yükten bağımsız sertliği elde etmek için en uygun modeldir.



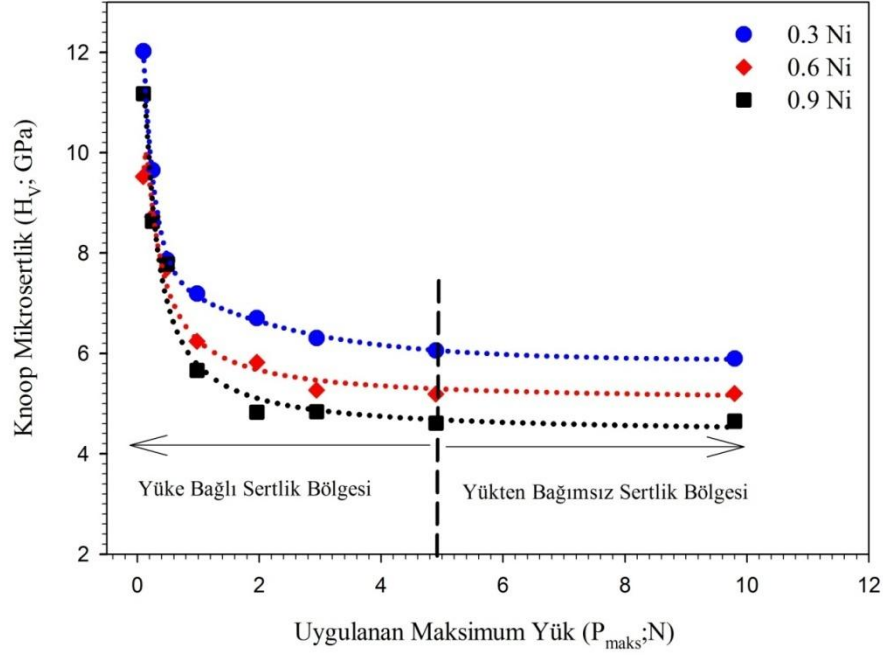
Şekil 4. 10. 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin  $H^2$ -(1/h) grafiği

Tablo 4. 5. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.7)'ye göre hesaplanan sertlik parametreleri

| Numune | $h^* (\times 10^{-6})$ | $H_{NG} \text{ (GPa)}$ | $H_{LI} \text{ (GPa)}$ | $r^2$ |
|--------|------------------------|------------------------|------------------------|-------|
| 0.3Ni  | 1,238                  | 5,506                  | 5,934                  | 0,960 |
| 0.6Ni  | 1,774                  | 4,930                  | 5,219                  | 0,908 |
| 0.9Ni  | 2,683                  | 4,215                  | 4,746                  | 0,925 |

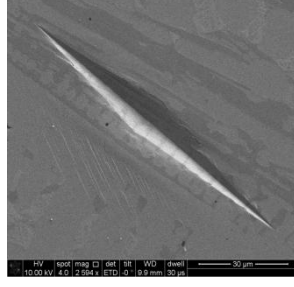
#### 4.1.2. Knoop Sertlik Analizi

Vickers mikrosertlik analizi yapılan numunelere, Knoop çentici uç ile aynı yükler altında (0,098 N- 9,8 N), 15 saniyelik sürelerde çentikler atılmak suretiyle mikro sertlik deneyleri yapıldı. Atılan çentiklerin boyutları ölçülerek Şekil 4.11'deki mikro sertlik grafiği elde edildi.

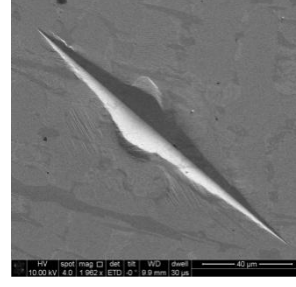


Şekil 4. 11. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin uygulanan maksimum yükün Knoop mikrosertliğinebağlı değişimi

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi mikrosertlik düşük yüklerde büyük değerlere sahipken, uygulanan yükün artması ile mikrosertlik değeri azalmaktadır. Ancak yük belirli bir değere ulaştığında mikrosertlik sabit kalmaktadır. Buradaki değişimin, Vickers analizindeki değişim ile benzer olduğu da gözlenmektedir.

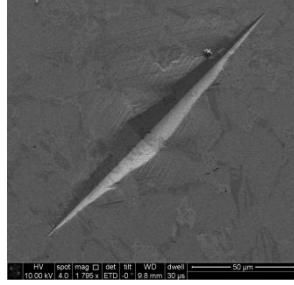


a)

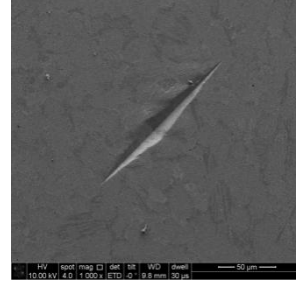


b)

Şekil 4. 12. 0.3Ni numunesinin a) 4.9 N b) 9.8 N yüklerindeki çentik izlerinin SEM görüntüleri

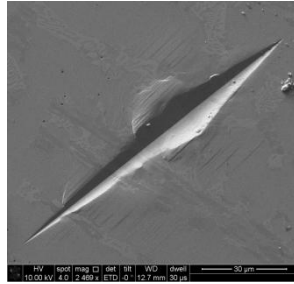


a)

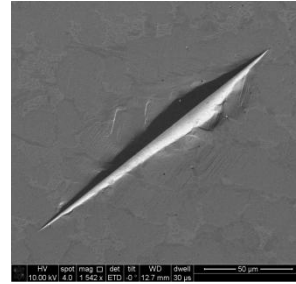


b)

Şekil 4. 13. 0.6Ni numunesinin a) 4.9 N b) 9.8 N yüklerindeki çentik izlerinin SEM görüntüleri



a)

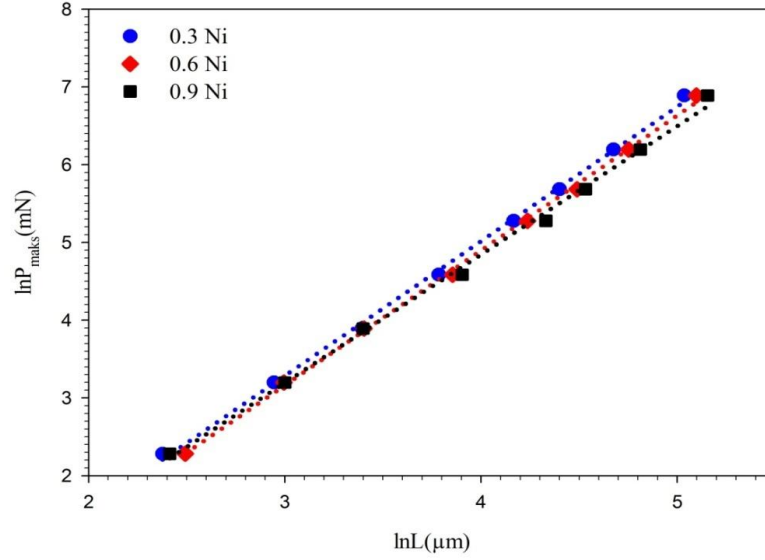


b)

Şekil 4. 14. 0.9Ni numunesinin a) 4.9 N b) 9.8 N yüklerindeki çentik izlerinin SEM görüntüleri

Knoop çentici uygulanarak elde edilen çentik boyutu arasındaki ilişki, Denklem (4.1) de verilen Meyer kanunu ( $P=Ad^n$ ) kullanılarak açıklanabilir. Denklemde 'n' Meyer indisi(üssü), ISE'nin bir ölçüsü, A ise malzeme sabitidir.  $n < 2$  için normal ISE,  $n > 2$  olduğunda RISE davranışı gözlenmektedir.  $n = 2$  olması durumunda, sertlik uygulanan yükten bağımsız olmaktadır. Denklemdeki A ve 'n' değerleri  $\ln P$ -

$\ln L$  grafiğinden elde edilmektedir (Şekil 4.15). Bu grafikten elde edilen  $n$  ve  $A$  değerleri Tablo 4.6'da verilmektedir. Şekil 4.11'de gözlenen ISE davranışı için ' $n$ ' değerlerinin ikiden küçük çıkması, literatürde verilen sonuçlar ile oldukça uyumludur (Gong ve ark., 1999; Şahin ve ark., 2005; Şahin 2006).



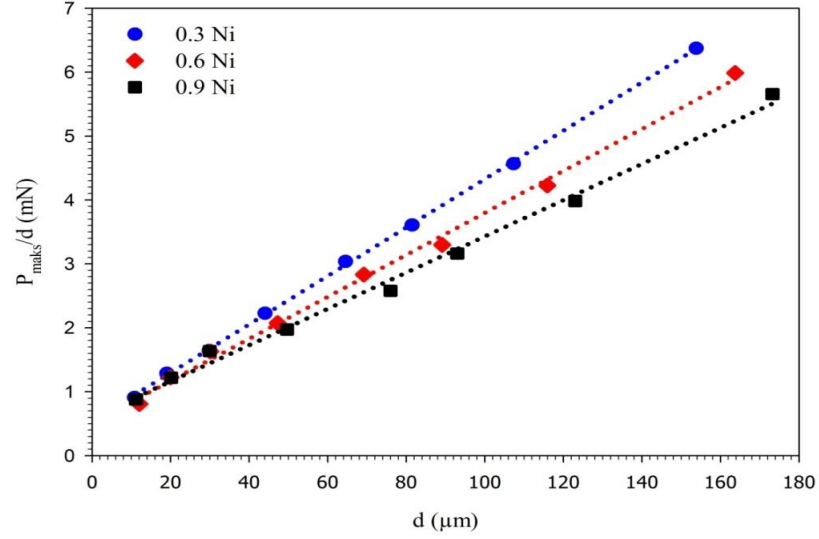
Şekil 4. 15. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin  $\ln P_{maks}-\ln L$  değişimi

Tablo 4. 6. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.1.)'e göre hesaplanan  $n$  ve  $A$  değerleri ( $r^2$ ;  $n$  ve  $A$  parametrelerine fit edilen eğrinin uyumunu göstermektedir).

| Numune | $\ln A$ | $A$   | $n$   | $r^2$ |
|--------|---------|-------|-------|-------|
| 0.3Ni  | -1,907  | 0,148 | 1,73  | 0,998 |
| 0.6Ni  | -2,041  | 0,129 | 1,734 | 0,998 |
| 0.9Ni  | -1,758  | 0,172 | 1,65  | 0,997 |

Şekil 4.11'den de görüldüğü gibi, tüm numunelerin sertlik değerleri küçük test yüklerinde uygulanan yükün artmasıyla azalış gösterirken, büyük test yüklerinde doyuma ulaşmıştır. Meyer kanunu, sadece küçük test yüklerinde uygun sonuçlar vermektedir. ISE davranışı için büyük yüklerde gözlediğimiz sapma (Şekil 4.11), Meyer kanunu ile açıklanamamaktadır (Gong ve ark., 1999). Malzemelerdeki bu davranışı

meydana getiren nedenlerin açıklanabilmesi için mevcut bilgiden daha fazlasına ihtiyaç duyulmaktadır.



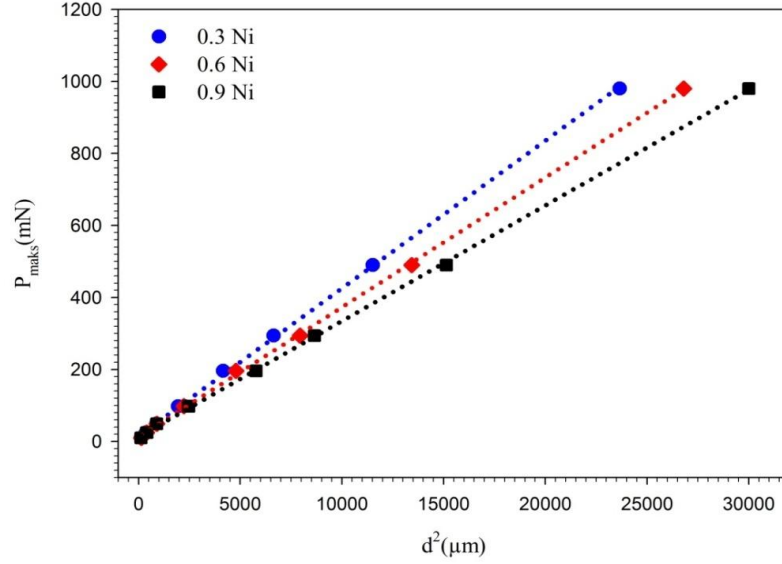
Şekil 4. 16. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin ( $P_{maks}/d$ )- $d$  değişimi

ISE davranışının yüke bağlı ve yükten bağımsız (plato bölgesi) mikrosertlik bölgesinin analizi için PSR modelinin uygun olduğu farklı araştırmacılar tarafından önerilmiştir (Live ark., 1994). PSR modelinde ( $P_{maks}/d$ )- $d$  grafiğinden elde edilen  $a_1$ , PSR modelinin mikrosertliğe katkısını,  $a_2$  ise yükten bağımsız mikrosertliği karakterize etmektedir. Bu model kullanılarak yükten bağımsız sertlik değeri Denklem (4.3) kullanılarak elde edilir. Denklemde olan ve Şekil 4.14'ten elde edilen  $a_1$ ,  $a_2$  ve  $H_{PSR}$  değerleri Tablo 4.7'de verilmektedir.

Tablo 4. 7. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.3)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.

| Numune | $a_1$<br>(mN/ $\mu\text{m}$ ) <sup>2</sup> | $a_2$<br>(mN/ $\mu\text{m}$ ) <sup>2</sup> | $H_{PSR}$<br>(GPa) | $H_{LI}$<br>(GPa) | $r^2$ |
|--------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------|-------------------|-------|
| 0.3Ni  | 0,539                                      | 0,037                                      | 52,647             | 6,055             | 0,999 |
| 0.6Ni  | 0,513                                      | 0,032                                      | 45,532             | 5,190             | 0,996 |
| 0.9Ni  | 0,595                                      | 0,028                                      | 39,841             | 4,608             | 0,993 |

Tablodan görüleceği üzere, yükten bağımsız sertlik değeri  $H_{PSR}$ , plato değerlerinden yaklaşık olarak 10 kat daha büyüktür. Busebeple orantılı numune direnci modeli yükten bağımsız sertlik değerini hesaplamada kullanılamaz.



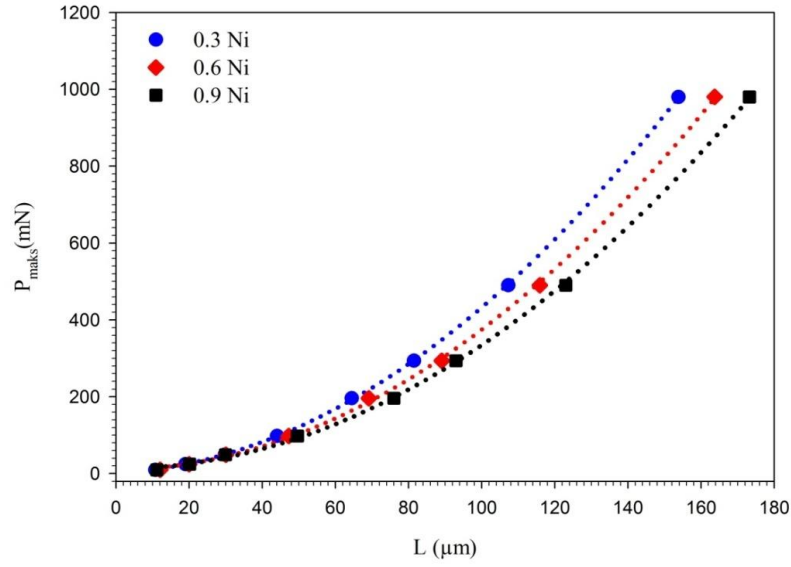
Şekil 4. 17. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin  $P_{maks}$ - $d^2$  değişimi

Tablo 4. 8. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.4)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri.

| Numune | W<br>(N) | $C_1$<br>(mN/ $\mu m$ ) <sup>2</sup> | $H_{HK}$<br>(GPa) | $H_{LI}$<br>(GPa) | $r^2$ |
|--------|----------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------|
| 0.3Ni  | 15,13    | 0,041                                | 58,338            | 6,055             | 0,999 |
| 0.6Ni  | 12,62    | 0,036                                | 51,224            | 5,190             | 0,999 |
| 0.9Ni  | 12,94    | 0,032                                | 45,532            | 4,608             | 0,999 |

Knoop çentisinin mikrosertlik değerlerinin hesaplamalarının yapılabilmesi için PSR modelinin düzeltilmiş formu MPSR modeli önerilmiştir (Gong ve ark., 1999). MPSR modeli kullanılarak yükten bağımsız sertlik hesabı Denklem 4.6 kullanılarak hesaplanabilir. Denklemde  $a_0$ , mekaniksel işlemlerin sebep olduğu artık yüzey zorları ile ilgili sabittir.  $a_1$  ve  $a_2$  parametreleri Denklem (4.3)'de tanımlanan PSR modeli ile aynı

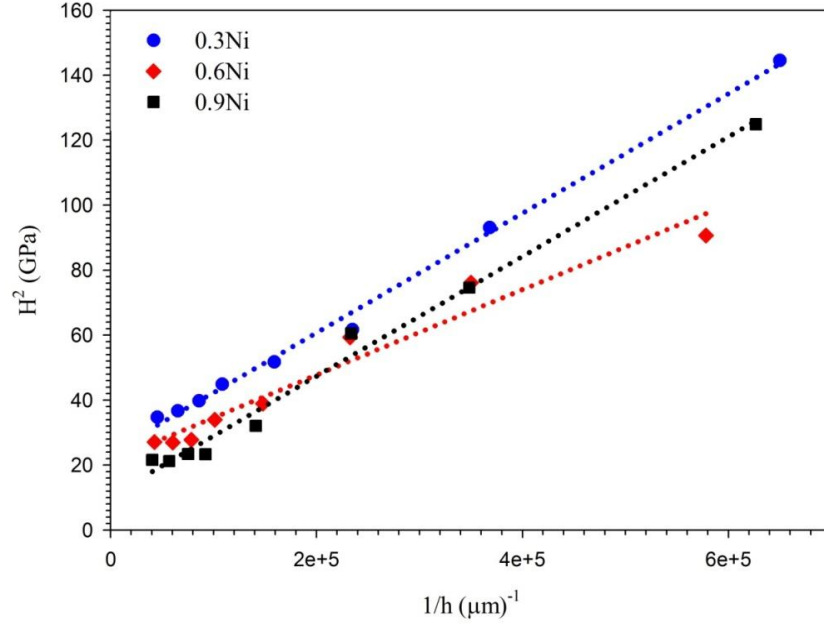
fiziksel anlama sahiptir. Bu parametreler,  $P_{maks}$ - $d$  deneysel verilerinin grafiğine fit edilen eğriden hesaplanmaktadır. Bu eğriler deneysel verilerle oldukça uyumlu ( $r^2=0.999$ ) olup, Şekil 4. 16'da verilmektedir. Bu şekilden hesaplanan fit parametreleri ve yükten bağımsız sertlik değerleri,  $H_{MPSR}$ , Tablo 4. 8'de görülmektedir. Tablodan görüleceğiüzere elde edilen yükten bağımsız sertlik değerleri plato bölgesine oldukça yakındır.



Şekil 4. 18. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin  $P_{maks}$ - $d$  değişimi

Tablo 4. 9. 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni numunelerinin Denklem (4.6)'e göre hesaplanan sertlik parametreleri

| Numune | $a_0$<br>(N) | $a_1$<br>(mN/ $\mu\text{m}$ ) <sup>2</sup> | $a_2$<br>(mN/ $\mu\text{m}$ ) <sup>2</sup> | $H_{MPSR}$<br>(GPa) | $H_{LI}$<br>(GPa) | $r^2$ |
|--------|--------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------|-------------------|-------|
| 0.3Ni  | 0,821        | 0,513                                      | 0,038                                      | 54,070              | 6,055             | 0,999 |
| 0.6Ni  | 9,231        | 0,115                                      | 0,035                                      | 49,801              | 5,190             | 0,999 |
| 0.9Ni  | 12,68        | 0,008                                      | 0,032                                      | 45,532              | 4,608             | 0,999 |



Şekil 4. 19. 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerini  $H^2$ -( $1/h$ ) grafiği

Knoop çentici için yukarıdaki grafikten elde edilen verilerle yapılan hesaplamalarda  $H_0$ ,  $h$  ve  $h^*$  değerleri Tablo 4.10 da verilmiştir. Knoop çentici ile elde edilen sonuçlardan yükten bağımsız sertlik hesabı için en uygun modelin Nix-Gao modeli olduğu görülmektedir.

Tablo 4. 10. 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin, Knoop çentici için, Denklem 4.7ye göre hesaplanan sertlik parametreleri

|       | $h^*$<br>( $\times 10^{-6}$ ) | $H_{NG}$<br>(GPa) | $H_{LI}$<br>(GPa) | $r^2$ |
|-------|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------|
| 0.3Ni | 7,698                         | 4,889             | 6,055             | 0,995 |
| 0.6Ni | 6,128                         | 4,630             | 5,190             | 0,953 |
| 0.9Ni | 1,747                         | 3,247             | 4,608             | 0,989 |

Bu verilere göre 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin mikrosertlik değerlerinin hesaplanmasında en uygun modelin Nix ve ark.ortaya koyduğu modeldir. Çünkü bu sertlik değerleri plato bölgesine en yakın değerleri vermektedir.

#### 4.2. Korozyon Analizleri

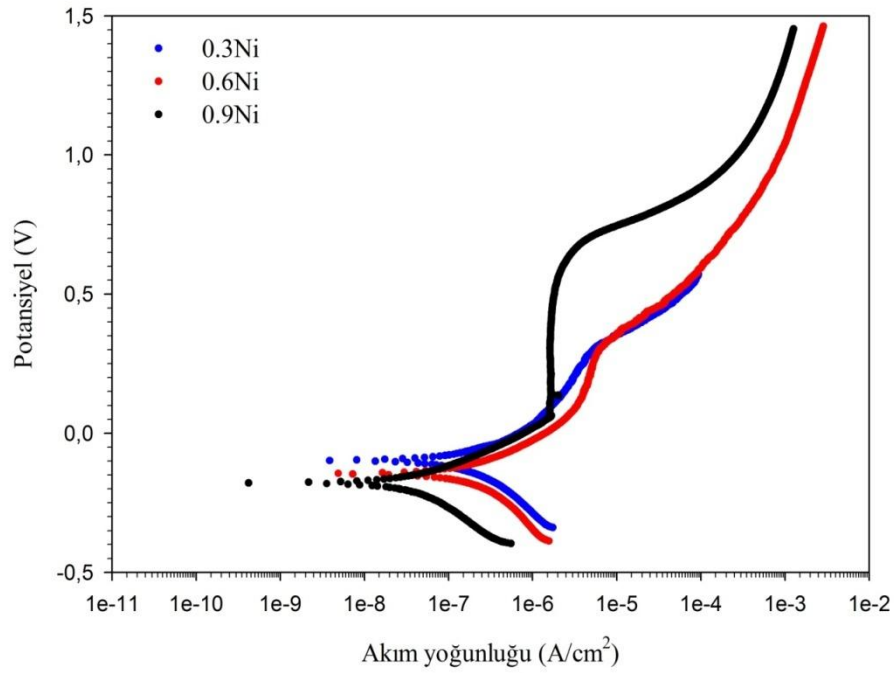
Ölçümlerden önce, numunelerin koroziif özellik taşıyıp taşımadığını belirlemek ve serbest korozyon potansiyelini belirlemek amacıyla numunelerin hepsinin açık devre potansiyelleri ölçüldü. Koroziif ortamda numuneler serbest bırakıldı. Bu süre zarfında potansiyodinamik ölçümleri için referans korozyon potansiyelleri her bir numune için, zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldü. Malzemeye bağlı olarak stabilizasyon işlemi yaklaşık olarak 1 saat sürdüğü gözlemlendi. Stabilizasyon periyodunun sonunda erişilen hemen hemen stabil potansiyel değeri, korozyon potansiyel değeri ( $E_{kor}$ ) olarak kaydedildi.

Tablo 4. 11. 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numuneleri için açık devre potansiyelleri

|           | 0.3Ni       | 0.6Ni       | 0.9Ni       |
|-----------|-------------|-------------|-------------|
| $E_{kor}$ | -103.110 mV | -143.140 mV | -174.620 mV |

##### 4.2.1. Potansiyodinamik polarizasyon testleri

Nikel katkılı CoCrMo elektrotlar test çözeltilerine daldırıldıktan yaklaşık 1 saat sonra ölçülen denge potansiyelinden itibaren  $\pm 10$  mV potansiyel aralığında, 0,1 mV/s tarama hızı ile taranarak polarizasyon testleri yapıldı. Testler soncunda elde edilen potansiyel-akım eğrisinin eğiminden polarizasyon direnci değerleri ( $R_p$ ), Nova Software programı kullanılarak hesaplanmıştır. Polarizasyon testleri artificial saliva çözeltisinde açık devre potansiyelinin 250 mV altından 250 mV üstüne kadar olan bölgede 0,1 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirildi. Numunelerin korozyon potansiyelleri, korozyon akımları ve korozyon hızları Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle belirlendi.



Şekil 4. 20. 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin potansiyel/akım yoğunluğu grafiği

Nikel katkılı CoCrMo alaşımların potansiyel/akım yoğunluğu grafiği incelendiğinde Nikel katkısı arttıkça korozyon potansiyelinin negatif bölgeye doğru kaydığı gözlemlendi. Bunun nedeni Nikelin açık devre redoks potansiyelinin daha negatif bölgeye tekabül etmesidir. Nikel katkısının artışı alaşımın korozyon potansiyelini daha negatif bölgeye taşımıştır.

Nikel oranı artışıyla transpasif bölgenin potansiyel marjının genişlediği gözlemlenmiştir. 0.3 Ni katkılı CoCrMo alaşımında transpasif bölge neredeyse gözlemlenmezken 0.9 Ni katkısında yaklaşık 600 mV genişliğinde gerçekleşmiştir. 0.9 katkılı Ni CoCrMo in bu geniş transpasif bölge nedeniyle Anodik çözülmesine tekabül eden akım yoğunluğunun düştüğü Tafel eğrisinin Anodik kısmından gözlemlenebilmektedir.

Şekil 4.20 deki tafel eğrisinden elde edilen verilerin sonuçları Tablo 4.12 de verilmiştir. 0.3Ni ve 0.6Ni numunelerini polarizasyon dirençleri birbirlerine hemen hemen yakinken, 0.9Ni numunesinin polarizasyon direnci en yüksek değerdedir.

Tablo 4. 12. 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin polarizasyon eğrisinden elde edilen değerleri

|       | $R_p$<br>[kΩcm <sup>-2</sup> ] | $J_{kor}$<br>[nA/cm <sup>-2</sup> ] | $I_{corr}$ (nA) | $E_{corr}$<br>(mV) | $E'_{corr}$<br>(mV) | Korozyon<br>hızı(mm/yıl) |
|-------|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------|--------------------|---------------------|--------------------------|
| 0.3Ni | 293,810                        | 189,150                             | 148,480         | -145,420           | -143,140            | 0,0021979                |
| 0.6Ni | 310,690                        | 185,960                             | 145,980         | -97,6820           | -103,110            | 0,0021609                |
| 0.9Ni | 1208,900                       | 35,6460                             | 27,9820         | -178,460           | -174,620            | 0,0004142                |

## 5. YORUM VE ÖNERİLER

CoCrMo alaşımına üç farklı oranda nikel katkısı yapılarak elde edilen 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin hem Vickers çentici hem de Knoop çentici uç ile mikrosertlik deneyleri yapılmış ve bu deney verilerinin analizleri literatürde Meyer, Hays-Kendal, orantılı numune direnci (PSR) ve düzeltilmiş orantılı numune direnci (MPSR) modelleri kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sertlik değerleri her bir yükte farklı olmasına rağmen, her iki çentici için küçük yüklerde büyük, büyük yüklerde ise küçük sertlik değerleri elde edilmiştir. Büyük yük değerlerine gidildikçe sertliğin sabit kaldığı (ISE; çentik boyutu etkisi) gözlemlenmiştir.

Gözlenen çentik boyutu etkisinin (ÇBE) analizi için kullanılan Meyer yasası, deneysel verilerin tanımı için yeterli olup doğruluğunu tespit etmektedir. Fakat Meyer yasası gözlenen ÇBE davranışının temeli hakkında bilgi vermemektedir.

Vickers çentici ve Knoop çentici kullanılarak elde edilen (ÇBE), Hays-Kendall yaklaşımı, PSR ve MPSR modeli Vickers çentici kullanılarak elde edilen ÇBE davranışını açıklamak için kullanıldı. Bu modeller kullanılarak tahmin edilmeye çalışılan yükten bağımsız sertlik değerleri için hesaplanan değerler plato bölgesinin oldukça üzerinde olmasından dolayı bu yaklaşım incelenen numuneler için sağlıklı sonuçlar vermemektedir.

Gerek Vickers çentici gerekse Knoop çentici için elde edilen ÇBE davranışını analiz etmede ve yükten bağımsız sertlik modelini açıklamada Nix-Gao modeli platoya oldukça yakın değerler elde edilmişti. Bu analizler ışığında 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin her iki çentici için de yükten bağımsız sertlik değerleri elde etmede en uygun model olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Yapılan mikrosertlik deneylerinin verilerinden yapılan analizler sonucunda nikel katkısı arttıkça numunenin sertliğinin azalmış olduğu gözlemlendi. Bu sonuç literatür ile uyumludur. Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi nikel katkısı alaşımın sertliğini azaltmakta, işlenebilirliğini ve sünekliğini arttırmaktadır.

0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinin korozyona karşı dirençlerini belirlemek için elektrokimyasal ölçümler yapıldı. Numunelerin ağız ortamındaki koroziv davranışını belirlemek amacıyla artificial salvia sıvısı kullanıldı. Numunelerin açık devre

potansiyelleri ölçüldü. Bu ölçümler sonucunda en iyi açıkdevre potansiyeline sahip numunenin 0.9Ni numunesi olduğu gözlemlendi.

Açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra polarizasyon testleri sonucunda artan nikel miktarıyla korozyona karşı direncin de arttığı gözlemlenmiştir. Numunelerin nikel miktarı artışıyla açık devre potansiyellerinin ve polarizasyon direncinin artması literatür ile uyumlu bir sonuçtur. Nikel elementi katkısı daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi malzemenin korozyon direncini arttırmaktadır. Ancak CoCrMo biyomalzemelerinin içerisindeki Nikel katkısının ASTM F75 standartlarında %2 nin altında tutulması gerektiği belirtilmiştir.

Yapılan polarizasyon testleri sonucunda numunelerin polarizasyon dirençleri ölçülmüştür. Bu direnç pasif oksit filmin anodik olarak numuneleri koruması sonucu oluşmaktadır. 0.3Ni, 0.6Ni ve 0.9Ni numunelerinden en iyi polarizasyon direncini 0.9Ni numunesi göstermiştir. Bu da en iyi anodik korumanın 0.9Ni numunesinde olduğu anlamına gelmektedir.

Sonuç olarak artan nikel miktarı ile birlikte sertlik değerlerinin azalmış, korozyon direncinin artmış olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç hem literatür ile uyumludur, hem de çalışmanın amacıyla paraleldir. Gerek mikrosertlik gerekse korozyon testleri sonucunda biyomedikal uygulamalar için en iyi numunenin 0.9Ni numunesi olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın sonucunda ileriye yönelik bu alaşımların nanosertlik ölçümleri yapılabilir. Korozyon davranışlarının farklı pH değerlerindeki vücut sıvılarında değerlendirilebilir. Üretilen yeni alaşımların *in vitro* ölçümleri yapıp değerlendirilebilir. Ayrıca aynı oranlarda ball-milling cihazı ile farklı üretim metodu kullanılarak üretilen numuneler ile karşılaştırmaları yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- Akdoğan G. ve Sarıtaş S., 2002. **“Toz Metalurjisinin Biyomalzemelerin Gelişimindeki Katkısı”**International Powder Metallurgy Conference 2002, P:1244-1262
- ASTM (2007a). ASTM F 90: **“Standard Specification for Wrought Cobalt-20Chromium-15Tungsten-10Nickel Alloy for Surgical Implant Applications”** (UNS R30605), West Conshohocken,ASTM International.
- Barbucci, R., 2002. **“Integrated Biomaterials Science”**. Kluwer Academic Publishers. ISBN: 0-306-46678-3. NY/USA.
- Bellefontaine, G., 2010. **“The Corrosion of Cocrmo Alloys for Biomedical Applications”**A thesis submitted to the University of Birmingham for the degree of Master of Research. School of Metallurgy and MaterialsUniversity of Birmingham
- Berry, G., Bolton J.D., et al, **“The production and properties of wrought high carbon Co-Cr-Mo alloys. Cobalt-Base Alloys for Biomedical Applications”**. 1999. 1365: p. 11-31.
- Bhatia, S.K., 2010. **“Biomaterials for Clinical Applications”**. Springer Science Publishers. ISBN 978-1-4419-6919-4. USA
- Biehl, V., Breme,J.,” **Metallic Biomaterials”**,Mat.-wiss.u.Werkstofftech.32,137-141, 2001
- Black, J., 1992. **“Biological Performance of Materials”**, 2nd ed. New York: M. Dekker, Inc.
- Black, J. and Hasting, G., 1998. **“Handbook of Biomaterial Properties”**. Chapman & Hall. ISBN: 0 412 603306. NY/USA
- Bognadov, K., 2000. **“Biology in Physics”**. Academic Press. ISBN: 0-12-109840-0. 154, 155. USA
- Boretos, J.W., 1984.**“The Status of Biomaterials”**. [Boretos, J.W. and Eden, M.]. Contemporary Biomaterials. Noyes Publications. ISBN: 0-8155-0980-4. USA
- Bowsher, J.G.,et al., **“‘Severe’ wear challenge to‘as-cast’ and ‘double heat-treated’ large-diameter metal-on-metal hip bearings”**.Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part H-Journal of Engineeringin Medicine, 2006. 220(H2): p. 135-143.
- Carew, E. O., et al., 2004. **“Properties of Materials”**. [Ratner, B. D., et all.]. Biomaterials Science; An Introduction to Materials in Medicine. ISBN:0-12-582463-7. Elsevier Academic Press. 23-29. USA

- Cawley, J., et al., 2003. **“A tribological study of cobalt chromium molybdenum alloys used in metal-on-metal resurfacing hip arthroplasty”**. in 14th International Conference on Wear of Materials. Washington, D.C.: Elsevier Science Sa.
- Chu, P.K. and Liu, X., 2008. **“Biomaterials Fabrication and Processing Handbook”**. Taylor and Francis Group. 6-10. USA
- Codaro, E.N., et al., 2000. **“Corrosion behavior of a cobalt-chromium-molybdenum alloy”**. Russian Journal of Electrochemistry. 36(10): p. 1117-1121
- Contu, F., et al., 2003. **“Electrochemical behavior of CoCrMo alloy in the active state in acidic and alkaline buffered solutions”**. Journal Of The Electrochemical Society. 150(9): p. B419-B424.
- Corces, A., 2004. **“Metallic Alloys”**, medicine instant Access to The minds of Medicine, Section 1 of 11
- Cömert, I., 2005. **“Biyomalzemelerin Gelişimine Toz Metalurjisinin Etkisi”**. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Anabilim dalı. İstanbul.
- Çakır, A., 1995. **“İnsan Vücudunda Kullanılan Metalik İmplantların Dünü ve Bugünü”**, 8th International Metallurgy And Materials Congress
- Çataltepe, M., 2011. **“Farklı Konsantrasyonlardaki Beyazlatma Ajanlarının Protez Yapımında Kullanılan Dental Alaşımlarda Metal Korozyonu Üzerine Etkilerinin İncelenmesi”**. Doktora Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı. Isparta.
- Çelik, H., 2007. **“Co-Cr-Mo Alaşımının Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerine V, Ti ve Mn Elementlerinin Etkisi”**. Proje No:105M056. Elazığ
- Çömez Şap, E., 2012. **“Kobalt Esaslı Alaşımlara Bazı Metallerin Etkisinin Araştırılması”**, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Eğitimi Mekanik Metalurji, Elazığ
- Dakhel, A.A. ve Henari, F.Z., 2003. **“Optical Characterization of Thermally Evaporated Thin CdO Films”**. Cryst. Res. Technol. 38, 979-985

- Demirkol, İ., 2010. **“Zirkonyum Seramiklerinin Üretilmesi ve Mekanik Karakterizasyonu”**.Yüksek Lisans Tezi. Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı. Hatay
- Dobrzanski, L.A. and Reimann L., 2011. **“Influence of Cr and Co on hardness and corrosion resistance CoCrMo alloys used on dentures”**. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 49/2 (2011) 193-199.
- Emregül, K.C.;ve diğ., 2008. **“The İnhibitory Effect Of Bis-2,6-(3,5-Dimethylpyrazolyl) Pyridine on the Corrosion Behaviour of Mild Steel in HCl Solution”**, Materials Chemistry and Physics, 109 (2008) 492–499
- Escobedo, J., et al., 1996. **“Effect of nitrogen on the microstructure and mechanical properties of a Co-Cr-Mo alloy”**, Materials and Design,17 (2), ( 1996) 79-83
- Er,Ö.,2012. **“Bor Katkılı 316L Paslanmaz Çeliklerin Korozyon Davranışlarının Elektrokimyasal Yöntemle İncelenmesi”**. Yüksek Lisans Tezi. Marmara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı. İstanbul
- ERBİL, M., 1984. **“Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması”**,Segem, Ankara, 148s.
- Gümüşderelioğlu, M., **“Tıbbın Geleceği Biyomalzemeler”**,Bilim ve Teknik Dergisi, 2-4,2002
- Günyüz, M. ve ark., 2010. **“Mikro Ark Oksidasyon İşlemi Uygulanmış Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V Alaşımlarının *İnvivo* Biyouyumluluk Özelliklerinin İncelenmesi”**, Mühendis Ve Makine, Cilt:51, Sayı:600, 10-15
- Gürlek, Z. K., 2009. **“Asidik ve Bazik Akımsız Nikel Kaplamaların Korozyon Davranışlarının İncelenmesi”**. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Anabilim Dalı. Ankara
- Güven, Ş. Y., 2010. **“Ortopedik Malzemelerin Biyouyumlulukları ve Mekanik Özelliklerine Göre Seçimi”**. 2. Ulusal Tasarım İmalat ve Analiz Kongresi. Balıkesir.
- Güven, Ş. Y. ve Delikanlı, K., 2006. **“Metalik Biyomalzemelerde Son Gelişmeler”**. Timak-Tasarım İmalat Analiz Kongresi. Balıkesir
- Hallab, N.J., et al.,2004. **“Corrosion and Biocompatibility of Orthopedic Implants”**. [Yaszemski, M.J.]. Biomaterials in Orthopedics. Marcel Dekker Inc. ISBN:0-8247-4294-X.63-68. USA
- Helmus, M.N., 2002. **“Overview and Introduction: Unique Aspects of Biomaterials in the Safety and Efficacy of Medical Implant Devices”**. [Helmus, M.N.] Biomaterials in

- the Design and Reliability of Medical Devices. Landes Bioscience. ISBN: 1-58706-039-6. 157,158. USA
- Hench, L.L., 1991. **“Bioceramics from concept to clinic”**, Jour. Amer. Ceram. Soc., 74[7]: 1487-1510, July 1991.
- Hiromoto, S., et al, 2005. **“Microstructure and corrosion behaviour in biological environments of the new forged low-Ni Co–Cr–Mo alloys”**. Biomaterials 26 (2005) 4912–4923
- Hodgson, A., et al., **“Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solutions”**. Electrochimica Acta, 2004. 49(13): p. 2167-2178.
- Hsang-Chung H., and Shuang-Shii L., 2003. **“Wear properties of Co–Cr–Mo–N plasma-melted surgical implant alloys”**, Journal of Materials Processing Technology, 138 (2003) 231–23
- Huang, H.H., 2001. **“Effect of chemical composition on the corrosion behavior of Ni–Cr–Mo dental casting alloys”**. Wiley Periodicals, Inc. J Biomed Mater Res 60: 458–465
- Jakobsen, S. S., 2008. **“CoCrMo Alloy *in vitro* and *in vivo* studies”**. PhD Thesis. Faculty of Health Sciences University of Aarhus
- Jakobsen, S.S., et al., 2010. **“Biomechanical implant fixation of CoCrMo coating inferior to titanium coating in a canine implant model”**. Wiley Periodicals, Inc. J Biomed Mater Res 94A: 180–186.
- Kauser, F., 2007. **“Corrosion of CoCrMo alloys for biomedical applications”**, in Department of Metallurgy and Materials, School of Engineering. University of Birmingham: Birmingham. p. 4-285.
- Keleş, H., 2008. **“Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamdaki Korozyonuna Bazı Organik Maddelerin İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi”**. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı. Adana
- Kinbrum, A. and A. Unsworth, 2008. **“The wear of high-carbon metal-on-metal bearings after different heat treatments”**. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part H-Journal of Engineering in Medicine. 222(H6): p. 887-895.
- Kocijan, A., et al., 2004. **“Cobalt-based alloys for orthopedic applications studied by electrochemical and XPS analysis”**. Kluwer Academic Publishers. Journal of Materials Science: Materials in Medicine (15) 643-650

- Korkusuz, P. and Korkusuz, F., 2004. **“Hard Tissue- Biomaterial Interactions”**. [ Yaszemski, M.J.]. Biomaterials in Orthopedics. Masssrcl Dekker Inc. ISBN:0-8247-4294-X.1-6. USA
- Korkusuz, F. ve Şenköylü, A., 2003. **“Sert Doku - Biyomateryal Etkileşimleri - 1: Genel Kavramlar ve Kemik - Metal Etkileşimleri”**, Journal Of Arthroplasty & Arthroscopic Surgery, Vol. 14, No. 1, (51-57)
- Kruger, J. 2000. **“Cost of metallic corrosion, in Uhlig ’ s Corrosion Handbook”**, 2nd edition , R. W. Revie , editor, Wiley , New York , (2000) , pp. 3 – 10
- Küstü, C. 2008. **“Asitli Ortamdaki Korozyona Karşı Schiff Bazı Temelli Bazı Yeni İnhibitörlerin Geliştirilmesi”**, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 4-5, 21-34.
- Lee, S. H., et al., 2008. **“Significant Improvement in Mechanical Properties of Biomedical Co-Cr-Mo Alloys with Combination of N Addition and Cr-Enrichment”**. Materials Transactions, Vol. 49, No. 2 (2008) pp. 260 to 264
- Luyckx S. and Love A., 2006. **“The Dependence of The Contiguity of WC on Co Content and Its İndependence From WC Grain Size İn WC–Co Alloys”**, International Journal Of Refractory Metals & Hard Materials, 24 (2006) 75–79
- Manivasagam, G., et al., 2010. **“Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review”**. Recent Patents on Corrosion Science, (2), 40-54.
- Matkovic T.,et al., 2004.**“Effects of Ni and Mo on the microstructure and some other properties of Co–Cr dental alloys”**, Journal of Alloys and Compounds, 366 -293–297
- Metikos-Hukovic, M. and Babic, R., 2007. **“Passivation and corrosion behaviours of cobaltand cobalt–chromium–molybdenum alloy”**. Corrosion Science 49 (2007) 3570–3579
- McMinn, D.,2003.**“Development of metal-on-metal hip resurfacing. Hip International”**. 13: p. S41-S53.
- McMinn, D. and J. Daniel, 2006. **“History and modern concepts in surface replacement”**.Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part H-Journal of Engineering in Medicine.220(H2): p. 239-251.
- McMinn, D., 2000. **“Birmingham Hip Resurfacing (BHR) history, development and clinical results”**.Midland Medical Technologies, Birmingham.

- Metikos-Hukovic, M., et al., 2006. **“Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank’s solution”**. Elsevier Ltd. on behalf of Acta Materialia Inc. Acta Biomaterialia 2 - 693–700
- Mutlu, B., ve Kurt, M., 2005. **“Kırık Kemik Tedavilerinde Kullanılan Fiksatorlerin Mekanik Özellikleri veÜç Degisik Malzemedan Yapılmış Halk Tipi Fiksatorlerin Mekanik Testleri”**, Mühendis veMakine, Cilt 46, Sayı: 543, 29-38
- Niinomi, M., et al, 2004. **“Material Characteristics and Biocompatibility of Low Rigidity Titanium Alloys For Biomedical Applications”**. [ Yaszemski, M.J.]. Biomaterials in Orthopedics. Marcel Dekker Inc. ISBN:0-8247-4294-X.41-45. USA
- Okur, S., 2009.**“Structural, Compositional And Mechanical Characterization Of Plasma Nitrided Cocrmo Alloy”**. Master of Science. Graduate School of Engineering and Sciences of İzmir Institute of Technology
- Özkömür, A., 2008. **“Elmas Benzeri Karbon Kaplamanın İmplant Üstyapı Parçaları Arası Galvanik Korozyona Etkinliğinin İncelenmesi”**. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı. Adana.
- Özyılmaz, A.T.,2005. **“The Corrosion Performance of Polyaniline Film Modified on Nickel Plated Copper in Aqueous p-toluenesulfonic Acid Solution”** ,Surf. Coat. Technol.,200: 3918-3925.
- Park, J.B., Kim, Y.K., 2000. **“Metallic Biomaterials, The Biomedical Engineering Handbook”**. CRC Press LLC
- Park, J. and Bronzino, J.D., 2003. **“Biomaterials Principles and Applications”**. CRC Press. ISBN: 9-17220-232. USA
- Park, J. and Lakes, R.S., 2007. **“Biomaterials An Introduction”**. Springer Science Publishers. ISBN: 978-0-387-37880-0. 2, 103-107 p. NY/USA
- Pasinli, A., 2004. **“Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler”**. Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi ISSN:1304-4141 2004 (4) 25-34 Bornova/İZMİR
- Ratner, B. D., et al., 2004. **“Biomaterials Science: A multidisciplinary Endeavor”**. [Ratner, B.D.]. Biomaterials Science; An Introduction to Materials in Medicine. Elsevier Academic Press. ISBN: 0-12-582463-7. 1-9. USA

- Roach M.D., et al., 2000. **“Use of x ray photoelectron spectroscopy and cyclic polarization to evaluate the corrosion behaviour of six nickel chromium alloys before and after porcelain fused to metal firing”**. J Prosthet Dent ; 84: 623- 634.
- Rodrigues, W. C., et al., 2011. **“Powder metallurgical processing of Co–28%Cr–6%Mo for dental implants: Physical, mechanical and electrochemical properties”**. Elsevier B.V. All. Volume 206, Issue 3, Pages 233–238
- Saji, S. V. and Choe H.C., 2009. **“Electrochemical behavior of Co-Cr and Ni-Cr dental cast alloys”**. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 19(2009) 785-790
- Sarsılmaz F., 2003, **“Polimer- Hidroksiapatit Kompozitlerinin Ortopedik Biyomalzeme Olarak Kullanılmasının Araştırılması”**, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, , Elazığ, Yüksek Lisans Tezi, 5-6.
- Savingy, P. and Gırovd, E., 2002. **“Metallic Biomaterials”**, Kungl Tekniska Högskolan, 11-15
- Scholes, S.C. and A. Unsworth, 2006. **“The effects of proteins on the friction and lubrication of artificial joints”**. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part H Journal of Engineering in Medicine. 220(H6): p. 687-693.
- Setcos, J.C., et al, 2005. **“The Safety of Nickel Containing Dental Alloys”**. Dental Materials 22: 1163-1168
- Shi, D., 2006. **“Introduction To Biomaterials”**. Tsinghua University Press and World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. ISBN 981-256-627-9. 1-5, 110, 123-127. USA
- Sinnett-Jones, P.E., et al., 2005. **“Micro-abrasion-corrosion of a CoCrMo alloy in simulated artificial hip joint environments”**. Wear. 259: p. 898-909.
- Somunkıran, İ., 2006, **“Kobalt Esaslı Alaşımların Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretimi, Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması”**, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Doktora Tezi
- Somunkıran, İ. ve Çelik, H., 2007. **“ T/M Yöntemiyle Üretilmiş Co Esaslı Co-Cr-Mo Alaşımlarının Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerine Cr Oranının Etkisi”**. Science and Eng. J of Fırat Univ. 19 (2), 235-241.
- Sun, D., et al., 2007. **“Microabrasion corrosion of cast CoCrMo alloy in simulated body fluids”**. in 34th Leeds-Lyon Symposium on Tribology. Lyon, FRANCE: Elsevier Sci Ltd.

- Sun, D., et al., 2009. **“Microabrasion–corrosion of cast CoCrMo alloy in simulated body fluids”**. Elsevier Ltd. All. Tribology International 42: 99–110
- Suresh, A., Chatterjee, K., Sharma, V. Kr., Ganguly, S., Kargupta, K. ve Banerjee, D., 2009. **“Effect of pH on Structural and Electical Properties of Electrodeposited Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Thin Films”**. Journal of Electronic Materials 38, 449-452.
- Şahin, O. Uçar, N., 2006. **“Creep behaviour of Fe-Mn Binary Alloys”**. Chin. Phys. Lett. Vol. 23, N. 11, 3037-3040.
- Şahin, O., Uzun, O., Kölemen, U., Düzgün, B., ve Uçar, N. 2005. **“Indentation size effect and microhardness study of  $\beta$ -Sn single crystals”**. Chin. Phys. Lett, 22(12); 3137-3140.
- Şahin, O., Uzun, O., Kölemen, U., ve Uçar, N. 2006. **“Vickers Microhardness Studies of  $\beta$ -Sn single crystals. Materials Characterization”**. 28;194-204.
- Şahin, O., Uzun, O., Kölemen, U., ve Uçar, N. 2007. **“Dynamic hardness and reduced modulus determination on the (001) face of  $\beta$ -Sn single crystals by a depth sensing indentation technique”**. Journal Of Physics: Condensed Matter. 19;306001 (17pp).
- Şahin, O., et al., 2011. **“Production and Mechanical Behaviour of Biomedical CoCrMo Alloy”**. Chinese Phys. Lett. 28-126201.
- Tozar, A., 2012. **“Düşük Karbonlu Çeliğin Çevreci ZnNi/Polianilin İletken Polimer İle Kaplanması Ve Kaplanan Çeliğin Korozyon Davranışının İncelenmesi”**. Yüksek Lisans Tezi. Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı. Hatay
- Uhlig, H. H. and Revie, R. W. 2008. **“Corrosion and Corrosion Control”**, A John Wiley and Sons, Inc., Publication, USA
- Yan, Y., et al., 2006. **“Biotribocorrosion - an appraisal of the timedependence of wear and corrosion interactions: II. Surface analysis”**. Journal of Physics D-Applied Physics. 39(15): p. 3206-3212.
- Yang Y., et al., 2004. **“Plasma-Sprayed Hydroxyapatite-Coated and Plasma-Sprayed Titanium-Coated Implants”**. [ Yaszemski, M.J.]. Biomaterials in Orthopedics. Marcel Dekker Inc. ISBN:0-8247-4294-X. USA
- Yan, Y., et al., 2007. **“Tribo-corrosion properties of cobalt-based medical implant alloys in simulated biological environments”**. Wear. 263: p. 1105-1111.

- Wataha J.C.2000. “**Biocompatibility of dental casting alloys:A review**”. J.Prosthet. Dent 2000; 83: 223-234.
- Williams, D.F., 1982. “**Biocompatibility in Clinical Practice**”, Boca Raton, F.L.: CRC Press.
- Varma A., et al., 2002. “**Advantages of Engineering Materials**”. 2002. (7).
- Zandparsa, R., 2009. “**Dental Biomaterials**”. [ Kurtz, M.]. biomedical Engineering and Design Handbook. The McGraw-Hill Companies. ISBN: 978-0-07-170473-1. 407.

## TEŞEKKÜRLER

Eğitimim süresince yakın ilgisini esirgemeyen, bilimsel çalışmanın yöntem ve ilkelerini öğreten değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr Osman ŞAHİN'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Fikirleri ve varlığıyla beni güçlü bir şekilde motive eden çok değerli hocam Doç. Dr. Hacı Ali ÇETİNKARA'ya, gerek deneysel çalışmalarında gerekse teorik çalışmalarında benden yardımlarını esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım Süleyman UZUNOĞLU, Faris Haluk ERTSAK, Kadir ÖZTEKİN ve Ar. Gör. Selma ÖZARSLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca görüşleri ile bana destek veren Kağan YURDAL, Ali TOZAR ve Özgür ÇALKIN'a gönülden şükranlarımı sunarım.

Dünyaya geldiğim andan itibaren, tüm eğitim hayatımdaki başöğretmenlerim Annem Şahanur DEMİRYÜREK ve Babam Ahmet DEMİRYÜREK'e, eğitim hayatımın meşakkatli zamanlarında fedakarlıklarıyla bana destek olan kardeşlerim Hasan DEMİRYÜREK ve Sedef DEMİRYÜREK'e minnettarlığımı sunarım.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1988 yılında Suudi Arabistan'ın Cidde şehrinde dünyaya geldi. 1993 yılında Türkiye'ye gelerek ilk okulu Yunus Emre İlköğretim Okulu'nda, orta okulu Kurtuluş İlköğretim Okulu'nda ve liseyi Şemsettin Mursaloğlu Lisesi'nde tamamladı. 2005 yılında başladığı Lisans eğitimini Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2010 yılında mezun olarak tamamladı.