



**SPREY KAPLANAN 316L PASLANMAZ ÇELİK
BİYOMALZEMELERİN AŞINMA VE KOROZYON
PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

**2023
DOKTORA TEZİ
METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

Öznur DİNCEL

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK**

**SPREY KAPLANAN 316L PASLANMAZ ÇELİK BİYOMALZEMELERİN
AŞINMA VE KOROZYON PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

Öznur DİNCEL

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK**

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında
Doktora Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Temmuz 2023**

Öznur DİNCEL tarafından hazırlanan “SPREY KAPLANAN 316L PASLANMAZ ÇELİK BİYOMALZEMELERİN AŞINMA VE KOROZYON PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK

Tez Danışmanı, İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Çokluğu ile Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir. 31/07/2023

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Doç. Dr. Mustafa TÜRKMEN (GTÜ)

Üye : Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK (KBÜ)

Üye : Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Hatice EVLEN (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. İjlal ŞİMŞEK (MSÜ)

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Doktora derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Zeynep ÖZCAN

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Öznur DİNCEL

ÖZET

Doktora Tezi

SPREY KAPLANAN 316L PASLANMAZ ÇELİK BİYOMALZEMELERİN AŞINMA VE KOROZYON PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Öznur DİNCEL

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK

Temmuz 2023, 125 sayfa

Bu çalışmada 316L paslanmaz çelik alaşımları, elementel tozlar kullanılarak mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilmiştir. Çalışma iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada farklı mekanik alaşımlama sürelerinde üretilen 316L paslanmaz çelik alaşımlarının, yapay vücut sıvısı ortamındaki (in-vitro) korozyon ve aşınma davranışları vücut sıcaklığında incelenmiştir. Deneysel çalışmanın ilk aşamasında amaç, ideal mekanik alaşımlama süresini belirlemektir. Bu amaçla, hazırlanan kimyasal bileşimler farklı öğütme sürelerinde (15, 30, 60, 120 dk) mekanik öğütülerek birinci üretim aşaması tamamlanmıştır. İlk olarak üretilen alaşım tozlarının toz boyut analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı sürelerde mekanik öğütülen 316L paslanmaz alaşım tozları soğuk preslenerek (800 MPa), 1300°C’de (4 °C/dk ısıtma hızı) 2 saat sinterlenmiştir (10^{-6} milibar vakumda). Sinterlenen 316L paslanmaz çelik numuneler yoğunluk, sertlik, X-ışını kırınımı analizi (XRD) ve SEM+EDS incelemeleriyle karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işlemlerinden sonra yapay vücut sıvısı

ortamında ve vücut sıcaklığında 37°C ($\pm 0,1$) aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. Aşınma öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülükleri ölçülmüştür. Aşınma testlerinin tamamlanmasından sonra yine yapay vücut sıvısı ortamı ve vücut sıcaklığında 37 °C ($\pm 0,1$) elektrokimyasal korozyon testleri yapılmıştır. Korozyon testleri Ag-AgCl referans elektrot, bir platin levha (Pt) ve karşıt elektrot (CE) kullanılarak üç elektrotlu sistemle gerçekleştirilmiştir. ± 0.5 V tarama aralığında, 1,5 mV/s tarama hızı uygulanan bir döngüsel polarizasyon ölçümü yapılmıştır. Aşınma testleri ise standart pin-on disk tipi aşınma cihazında gerçekleştirilmiştir. Testler, 1 m.s⁻¹ kayma hızında dört farklı yük (10, 20, 30, 40 N) ve dört farklı (400-800-1200-1600 m) kayma mesafesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasının sonucunda, 316L paslanmaz çelik alaşımlarında mekanik aşınma süresi arttıkça toz boyutunun azaldığı görülmüştür. 15 dk mekanik aşınma sonunda 35,1 μm , 120 dk mekanik aşınma sonunda 23,9 μm toz boyutu elde edilmiştir. En yüksek sertlik değeri 60 dk mekanik aşınma süresinde (192,8 HV 0.1), en yüksek yoğunluk değeri ise 120 dk mekanik aşınma süresinde (7,51 g/cm³) ölçülmüştür. Mekanik aşınma süresine bağlı olarak alaşımların aşınma ve korozyon davranışlarının değiştiği gözlenmiştir. Mekanik aşınma ile üretilen 316L paslanmaz çelik numunelerin vücut sıcaklığı ve yapay vücut sıvısı ortamındaki aşınma testleri sonucunda, en yüksek ağırlık kaybı ve aşınma oranı 30 dk mekanik aşınma yapılan numunelerde görülmüştür. Başlangıçta en yüksek sürtünme katsayısı 60 dk mekanik aşındırılmış numunede elde edilirken yük arttıkça sürtünme katsayısında azalma gözlenmiştir. Aşınma testleri sonrası aşınma yüzeyleri incelendiğinde, yüzeyde abrasif aşınma mekanizmasının yanı sıra adhesif aşınma mekanizması da olduğu görülmüştür. Azalan tane boyutu ile korozyon oranının arttığı belirlenmiştir. 15 dk mekanik aşınma yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının diğer aşınma sürelerine göre daha iyi bir korozyon direnci sergilediği görülmüştür. 15 dk mekanik aşınma yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarında icor değeri 0,233 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$, korozyon oranı 0,00232 mm/yıl olarak ölçülmüştür. 60 dk mekanik aşınma yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarında ise icor değeri 2,208 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, korozyon oranı 0,02086 mm/yıl olarak ölçülmüştür. Elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda korozif yüzeyler incelendiğinde,

mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak numune yüzeylerinde çukurcuk oluşma eğiliminin arttığı görülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, ideal oğtme sürelerine göre aynı işlem prosedürü izlenmiştir. 316L paslanmaz elik alaşımları 120 dk mekanik alaşımlama süresinde üretilmiştir. Bu aşamada ilk aşamadan farklı olarak 316L paslanmaz elik numuneler 1250°C’de (4 °C/dk ısıtma hızı) 2 saat (%10 hidrojenli azot gazı altında) sinterlenmiştir. Üretim aşaması tamamlanan 316L paslanmaz elik numuneler üç farklı kaplama malzemesiyle (Titanyum (Ti), hidroksiapatit (HA), Ti+HA) plazma sprey yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplama sonrasında en yüksek yoğunluk (7,439 g/cm³) HA kaplı, en yüksek yüzey pürüzlülüğü (21,2748) ise Ti kaplı 316L paslanmaz elik numunelerde ölçülmüştür. Kaplama yapılan 316L paslanmaz elik alaşımlarının, vücut sıcaklığı ve yapay vücut sıvısı ortamındaki (in-vitro) korozyon ve aşınma davranışları incelenmiştir. Aşınma testleri sonucunda en yüksek ağırlık kaybı, aşınma oranı, sürtünme katsayısı değerleri ile en yüksek yüzey pürüzlülüğü değişim değerleri Ti kaplı numunelerde görülmüştür. Elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda ise Ti+HA kaplı 316L paslanmaz elik alaşımının Ti ve HA kaplı numunelere göre daha iyi bir korozyon direnci sergilediği görülmüştür. Ti+HA kaplı 316L paslanmaz elik alaşımlarında icor değeri 4,25 µA/cm², korozyon oranı 0,0403 mm/yıl olarak ölçülmüştür.

Anahtar Sözcükler : Biyomalzeme, 316L paslanmaz elik, mekanik alaşımlama, aşınma, korozyon, plazma sprey kaplama.

Bilim Kodu : 91501

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF WEAR AND CORROSION PERFORMANCE OF SPRAY COATED 316L STAINLESS STEEL

Öznur DİNCEL

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Thesis Advisor:

Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK

July 2023, 125 pages

In this study, 316L stainless steel alloys were produced by mechanical alloying method using elemental powders. There are two stages were carried out in the study. In the first stage, the corrosion and wear behaviors of 316L stainless steel alloys, produced at different mechanical alloying times in simulated body fluid environment (in-vitro), were investigated at body temperature. The chemical compositions prepared in the first stage of the experimental study were mechanically ground at different grinding times (15, 30, 60, 120 min) and the first production stage was completed to determine the ideal mechanical alloying time. First of all, powder size analyzes of the produced alloy powders were carried out. 316L stainless alloy powders, mechanically ground for different periods of time, were cold pressed (800 MPa) and sintered at 1300°C (4 °C/min heating rate) for 2 hours (10^{-6} millibar vacuum). Sintered 316L stainless steel samples were characterized by density, hardness, X-ray diffraction analysis (XRD) and SEM+EDS micrographs. Wear tests were carried out in simulated body fluid

environment and at body temperature 37°C (± 0.1), after the characterization processes. Surface roughness measurements were made before and after wear. After the wear tests were completed, electrochemical corrosion tests were performed in a simulated body fluid environment and body temperature 37°C (± 0.1). Corrosion tests were carried out with a three-electrode system using an Ag-AgCl reference electrode, a platinum plate (Pt) and a counter electrode (CE). A cyclic polarization measurement was made with a scan range of ± 0.5 V, applying a scan rate of 1.5 mV/s. Wear tests were carried out on a standard pin-on disc type wear device. The tests were carried out using four different loads (10, 20, 30, 40 N) and four different sliding distances (400-800-1200-1600 m) at a sliding speed of $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

As a result of the first stage of the study, it was observed that the powder size decreased as the mechanical alloying time increased in 316L stainless steel alloys. After 15 minutes of mechanical alloying, a powder size of $35.1 \mu\text{m}$ was obtained, and after 120 minutes of mechanical alloying, a powder size of $23.9 \mu\text{m}$ was obtained. The highest hardness value was measured at 60 min of mechanical alloying time (192.8 HV 0.1), and the highest density value was measured at 120 min of mechanical alloying time ($7.51 \text{ g}/\text{cm}^3$). It was determined that the corrosion rate increased with decreasing grain size. It has been observed that 316L stainless steel alloys mechanically alloyed for 15 min exhibit better corrosion resistance compared to other alloying times. In 316L stainless steel alloys that were mechanically alloyed for 15 min, the icor value was measured as $0.233 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ and the corrosion rate was measured as $0.00232 \text{ mm} / \text{year}$. It has been observed that the wear and corrosion behaviors of the alloys change depending on the mechanical alloying time. As a result of the wear tests of 316L stainless steel samples produced by mechanical alloying in body temperature and simulated body fluid environment, the highest weight loss and wear rate were observed in the samples were mechanically alloyed for 30 min. While the highest friction coefficient was initially obtained in the 60 min mechanically alloyed sample, a decrease in the friction coefficient was observed as the load increased. When the wear surfaces were examined after the wear tests, it was seen that an adhesive wear mechanism was occurred on the surface as well as the abrasive wear mechanism. In 316L stainless steel alloys that were mechanically alloyed for 15 min, the icor value was measured as $0.233 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ and the corrosion rate was measured as $0.00232 \text{ mm}/$

year. In 316L stainless steel alloys, which were mechanically alloyed for 60 min, the icor value was measured as $2.208 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and the corrosion rate was measured as 0.02086 mm/year. When the corrosive surfaces were examined as a result of electrochemical corrosion tests, it was observed that the tendency to form pits on the sample surfaces increased depending on the mechanical alloying time.

In the second stage of the study, the same processing procedure was followed according to the ideal milling times. 316L stainless steel alloys were produced in a mechanical alloying time of 120 min. In this stage, unlike the first stage, 316L stainless steel samples were sintered at 1250°C ($4^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate) for 2 hours (under nitrogen gas with 10% hydrogen). Produced 316L stainless steel samples were coated with three different coating materials (Titanium (Ti), hydroxyapatite (HA), Ti+HA) by plasma spray method. After coating, the highest density ($7.439 \text{ g}/\text{cm}^3$) was measured in HA coated and the highest surface roughness (21.2748) was measured in Ti coated 316L stainless steel samples. The corrosion and wear behavior of coated 316L stainless steel alloys, in body temperature and simulated body fluid environment (in-vitro) were investigated. As a result of the wear tests, the highest weight loss, wear rate, friction coefficient values and the highest surface roughness change values were observed in Ti coated samples. As a result of electrochemical corrosion tests, it was observed that Ti+HA coated 316L stainless steel alloy exhibited better corrosion resistance than Ti and HA coated samples. In Ti+HA coated 316L stainless steel alloys, the icor value was measured as $4.25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and the corrosion rate was 0.0403 mm/year.

Key Word : Biomaterial, 316L stainless steel, mechanical alloying, wear, corrosion, plasma spray coating.

Science Code : 91501

TEŞEKKÜR

Bu tez alıŐmasının planlanmasında, araŐtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıŐmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Prof. Dr. Dursun ÖZYÜREK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tezimin her aşamasında bilgi ve tecrübeleri ile desteklerini esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Tansel TUNÇAY ve değerli jüri üyelerime teşekkür ederim.

Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine FDK-2019-2054 nolu proje kapsamında sağladıkları maddi destekten dolayı ayrıca teşekkür ederim.

ÇalıŐmalarım boyunca maddi ve manevi yardımlarını esirgemedi beni yalnız bırakmayan sevgili aileme özellikle tezimin her aşamasında benimle olan biricik anneme göstermiş olduğu hoşgörü ve anlayış için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR.....	x
İÇİNDEKİLER	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
BİYOMALZEMELER.....	4
2.1. BİYOMALZEMELERİN TARİHSEL GELİŞİMİ VE KULLANIM ALANLARI	4
2.2. BİYOMALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ.....	5
2.2.1. Nontoksiklik	6
2.2.2. Biyouyumluluk	6
2.2.3. Yabancı Cisim Reaksiyonu Yokluğu.....	7
2.2.4. Mekanik Özellikler ve Performans	7
2.2.4.1. Mekanik Performans	7
2.2.4.2. Mekanik Mukavemet	8
2.2.4.3. Fiziksel Özellikler	8
2.3. BİYOMALZEMELERİN TASARIMI VE SINIFLANDIRILMASI	9
2.4. METALİK BİYOMALZEMELER.....	9
2.4.1. Metalik Biyomalzeme Çeşitleri	10
2.4.1.1. Titanyum Alaşımları	10
2.4.1.2. Kobalt-Krom Alaşımları	11
2.4.1.3. Magnezyum Esaslı Alaşımlar	12

	<u>Sayfa</u>
2.4.1.4. Tantal	12
2.4.1.5. Zirkonyum Esaslı Alaşımlar	12
2.4.1.6. Paslanmaz Çelikler.....	13
2.4.2. Metalik Biyomalzemelerin Mekanik Özellikleri	13
BÖLÜM 3	15
PASLANMAZ ÇELİKLER	15
3.1. PASLANMAZ ÇELİKLERİN SINIFLANDIRILMASI	16
3.1.1. Martenitik Paslanmaz Çelikler	16
3.1.2. Ferritik Paslanmaz Çelikler	16
3.1.3. Dupleks Paslanmaz Çelikler	16
3.1.4. Östenitik Paslanmaz Çelikler.....	17
3.1.4.1. 316L Östenitik Paslanmaz Çelik Bileşimi	17
3.1.4.2. 316L Östenitik Paslanmaz Çelik Faz Diyagramı	18
3.1.4.3. 316L Östenitik Paslanmaz Çelik Mikroyapısı	19
3.2. ALAŞIM ELEMENTLERİNİN ETKİSİ	20
3.3. PASLANMAZ ÇELİKLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ	22
3.4. PASLANMAZ ÇELİKLERİN KOROZYON VE AŞINMA DİRENCİ	23
BÖLÜM 4	27
BİYOMALZEMELERİN AŞINMA VE KOROZYON DAVRANIŞI.....	27
4.1. BİYOMALZEMELERİN AŞINMA DAVRANIŞI.....	27
4.2. AŞINMA MEKANİZMALARI	27
4.2.1. Adhesif Aşınma	27
4.2.2. Abrasif Aşınma	28
4.2.2.1. Abrasif Aşınma ve Üç Cisimli Aşınması.....	28
4.2.3. Korozif Aşınma	29
4.2.4. Deleminasyon Aşınması	29
4.2.5. Eroziv aşınma	30
4.2.6. Yorulma Aşınması	30
4.2.7. Sürtünme Aşınması.....	30
4.3. AŞINMA TEST YÖNTEMLERİ.....	31
4.4. AŞINMANIN MİKTARININ ÖLÇÜLMESİ	32

	<u>Sayfa</u>
4.4.1. Ağırlık Kaybı.....	32
4.4.2. Boyut Değişimi.....	33
4.4.3. Hacim Kaybı.....	34
4.4.4. Diğer Yöntemler	34
4.5. BİYOMAZEMELERİN KOROZYON DAVRANIŞI.....	35
4.5.1. Korozyonun Sınıflandırılması	35
4.5.1.1. Galvanik Korozyon.....	35
4.5.1.2. Çatlak Korozyonu	36
4.5.1.3. Çukurecuk Korozyonu.....	36
4.5.1.4. Tanelerarası Korozyon.....	37
4.5.1.5. Liç	37
4.5.1.6. Erozyon Korozyonu	38
4.5.1.7. Gerilim Korozyonu	38
4.5.1.8. Sürtünme Korozyonu.....	38
4.5.2. Korozyon Davranışını Değerlendirme Yöntemleri	39
4.5.2.1. Elektrokimyasal Testler	40
4.5.2.2. Daldırma Testleri	42
4.5.2.3. Diğer Metotlar.....	43
BÖLÜM 5	44
BİYOMAZEMELERİN KAPLANMASI.....	44
5.1. TERMAL SPREY KAPLAMA İŞLEMİ ALANINDAKİ TARİHSEL GELİŞMELER	45
5.2. TERMAL SPREY KAPLAMA İŞLEMİ.....	46
5.3. TERMAL SPREY KAPLAMALARIN ÖZELLİKLERİ	47
5.3.1. Mekanik özellikler	47
5.3.2. Korozyon Özellikleri	48
5.3.3. Aşınma Özellikleri.....	48
5.3.4. Biyomedikal Özellikler.....	49
5.4. PLAZMA SPREY KAPLAMA İŞLEMİ.....	49
5.4.1. İşlem Parametreleri.....	50
5.4.2. Kaplamanın Yapısı	52
5.4.2.1. Splatlar	52
5.4.2.2. Gözeneklilik.....	52

	<u>Sayfa</u>
5.4.2.3. Oksit Dizileri.....	53
5.4.3. Plazma Püskürtme Uygulama Alanları.....	53
BÖLÜM 6	55
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	55
6.1. MALZEME BİLEŞİMİ VE NUMUNE HAZIRLAMA	55
6.2. MEKANİK ALAŞIMLAMA	55
6.3. TOZ BOYUT ANALİZLERİ.....	56
6.4. SOĞUK PRESLEME.....	57
6.5. SİNERLEME	57
6.6. METALOGRAFİK İŞLEMLER.....	58
6.7. YOĞUNLUK ÖLÇÜMÜ	58
6.8. SERTLİK ÖLÇÜMLERİ	59
6.9. AŞINMA TESTLERİ.....	59
6.10. KOROZYON TESTLERİ	60
6.11. YÜZEY KAPLAMA İŞLEMLERİ.....	61
6.12. YÜZEY PÜRÜZLÜLÜĞÜ ÖLÇÜMLERİ.....	62
6.13. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM+EDS) İNCELEMESİ	62
6.14. X-İŞİNİ KIRINIMI (XRD) İNCELEMESİ	63
BÖLÜM 7	64
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	64
7.1. MİKROYAPI İNCELEMELERİ	64
7.1.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Mekanik Alaşım Süresinin Toz Boyutu Üzerindeki Etkileri	64
7.1.2. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Mekanik Alaşım Süresinin Mikroyapı Üzerindeki Etkileri.....	66
7.2. XRD İNCELEMELERİ	68
7.2.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımının XRD İncelemeleri.....	68
7.3. YOĞUNLUK VE SERTLİK SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	69
7.3.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Mekanik Alaşım Süresinin Yoğunluk ve Sertlik Üzerindeki Etkileri	69
7.4. AŞINMA TESTİ SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	70
7.4.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Mekanik Alaşım Süresinin Aşınma Davranışları Üzerindeki Etkileri	70

	<u>Sayfa</u>
7.5. YÜZEY PÜRÜZLÜLÜĞÜ ÖLÇÜMLERİ.....	78
7.6. KOROZYON TESTİ SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ	79
7.6.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Mekanik Alaşımlama Süresinin Korozyon Davranışı Üzerindeki Etkileri.....	79
7.7. KAPLAMA TOZLARININ MİKROYAPI İNCELEMELERİ	85
7.8. KAPLAMA ÖNCESİ MİKROYAPI İNCELEMELERİ	88
7.9. KAPLAMA ÖNCESİ XRD İNCELEMELERİ	89
7.10. KAPLAMA SONRASI MİKROYAPI İNCELEMELERİ	90
7.10.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Farklı Kaplama Malzemelerinin Mikroyapı İncelemeleri	90
7.11. KAPLAMA SONRASI XRD İNCELEMELERİ.....	97
7.11.1. Farklı Kaplama Malzemeleriyle Kaplanan 316L Paslanmaz Çelik Alaşımının XRD İncelemeleri.....	97
7.12. KAPLAMA SONRASI YOĞUNLUK SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	99
7.12.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Farklı Kaplama Malzemelerinin Yoğunluk Üzerindeki Etkileri	99
7.13. KAPLAMA SONRASI AŞINMA TESTİ SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	100
7.13.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Farklı Kaplama Malzemelerinin Aşınma Davranışına Etkileri	100
7.14. KAPLAMA SONRASI YÜZEY PÜRÜZLÜLÜĞÜ ÖLÇÜMLERİ.....	106
7.15. KAPLAMA SONRASI KOROZYON TESTİ SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	107
7.15.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Farklı Kaplama Malzemelerinin Korozyon Davranışına Etkileri.....	107
 BÖLÜM 8	 113
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	113
 KAYNAKLAR	 116
 ÖZGEÇMİŞ	 125

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Biyomalzemelerin insan vücudundaki kullanım alanları ve çeşitleri	6
Şekil 4.1. Aşınma mekanizmaları a) abrasif b) adhesif c) koroziif d) delaminasyon .	30
Şekil 4.2. (a) bilya-disk (b) pin-disk (c) blok-halka aşınma testi konfigürasyonlarının şeması.	31
Şekil 4.3. Korozyon çeşitleri.....	37
Şekil 5.1. Termal sprey kaplama işlemi.....	46
Şekil 5.2. Plazma sprey kaplama işlemi.....	50
Şekil 5.3. Plazma sprey kaplamaların işlem parametreleri.	50
Şekil 5.4. Splat morfolojileri.....	52
Şekil 6.1. Mekanik alaşımlama cihazı.....	56
Şekil 6.2. Numunelerin şekillendirilmesinde kullanılan a) metal kalıp b) hidrolik pres.	57
Şekil 6.3. a) Sinterleme işlemlerinin yapıldığı a) vakumlu b) gaz altında çalışan ısıtım işlem fırınının görüntüsü.	58
Şekil 6.4. Vickers sertlik cihazları.	59
Şekil 6.5. Korozyon ölçüm cihazının görüntüsü.....	61
Şekil 6.6. SEM Cihazları görüntüsü.....	62
Şekil 7.1. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının mikroyapı SEM görüntüleri a)15 dk b) 30 dk c) 60 dk d) 120 dk.....	65
Şekil 7.2. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının mikroyapı SEM görüntüleri a) 15 dk b) 30 dk c) 60 dk d) 120 dk ve EDS analizleri.	66
Şekil 7.3. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının XRD sonuçları a) 15 dk b) 30 dk c) 60 dk d) 120 dk.....	68
Şekil 7.4. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının sertlik ve yoğunluk değişimleri.	69
Şekil 7.5. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma ağırlık kaybı ve aşınma oranları a)10N b) 20 N c)30 N d) 40 N.....	71
Şekil 7.6. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının sürtünme katsayıları a)10N b) 20 N c)30 N d) 40 N.	72
Şekil 7.7. 15 dk MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma yüzeyi SEM görüntüleri a) 10 N b) 20 N c) 30 N d) 40 N.....	74

Şekil 7.8. 30 dk MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma yüzeyi SEM görüntüleri a) 10 N b) 20 N c) 30 N d) 40 N.	74
Şekil 7.9. 60 dk MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma yüzeyi SEM görüntüleri a) 10 N b) 20 N c) 30 N d) 40 N.	75
Şekil 7.10. 120 dk MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma yüzeyi SEM görüntüleri a) 10 N b) 20 N c) 30 N d) 40 N.	75
Şekil 7.11. 40 N yük altında aşındırılmış 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma yüzeyi EDS-haritalama görüntüleri.....	77
Şekil 7.12. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının yapay vücut sıvısı içerisindeki a) potansiyel-zaman b) polarizasyon tafel eğrileri.	80
Şekil 7.13. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon yüzeylerinin mikroyapı görüntüleri a) 15 dk b) 30 dk c) 60 dk d) 120 dk.....	81
Şekil 7.14. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon yüzeylerinin mikroyapı SEM ve EDS analizleri a) 15 dk b) 30 dk c) 60 dk d) 120 dk.	83
Şekil 7.15. Ti tozlarının a) mikroyapı SEM görüntüsü b) EDS analizi.	86
Şekil 7.16. HA tozlarının a) mikroyapı SEM görüntüsü b) EDS analizi.	86
Şekil 7.18. HA tozlarının mikroyapı SEM toz boyutu ölçümü.....	88
Şekil 7.19. 316L paslanmaz çelik alaşımının kaplama öncesi a) mikroyapı SEM görüntüleri b) EDS analizleri.	88
Şekil 7.20. %10 hidrojenli azot gazı altında sinterlenmiş 316L paslanmaz çelik alaşımının XRD sonuçları.	89
Şekil 7.21. Plazma sprej yöntemiyle HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının kaplama yüzeyi a) mikroyapı SEM görüntüleri b) EDS analizleri.	91
Şekil 7.22. Plazma sprej yöntemiyle Ti+HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının kaplama yüzeyi a) mikroyapı SEM görüntüleri b) EDS analizleri.	91
Şekil 7.23. Plazma sprej yöntemiyle Ti kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının enine kesit mikroyapı SEM görüntüsü ve EDS analizi.	93
Şekil 7.24. Plazma sprej yöntemiyle HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının enine kesit mikroyapı SEM görüntüsü ve EDS analizi.	94
Şekil 7.25. Plazma sprej yöntemiyle Ti+HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının enine kesit mikroyapı SEM görüntüsü ve EDS analizi.	95
Şekil 7.26. Farklı malzemelerle plazma sprej kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının enine kesit mikroyapı SEM görüntüleri a) Ti b) HA c) Ti+HA.	96

Şekil 7.27. Farklı malzemelerle plazma spreyle kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının XRD analizi.	98
Şekil 7.28. Farklı malzemelerle plazma spreyle kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının a) aşınma ağırlık kaybı ve aşınma oranları b) sürtünme katsayıları.	100
Şekil 7.29. Plazma spreyle yöntemiyle kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma yüzeyi mikroyapı SEM görüntüleri a) Ti b) HA c) Ti+HA.	102
Şekil 7.30. Ti kaplı 316L paslanmaz çelik alaşımlarının 5 N yük altındaki aşınma yüzeyi EDS-haritalama görüntüleri.	103
Şekil 7.31. HA kaplı 316L paslanmaz çelik alaşımlarının 5 N yük altındaki aşınma yüzeyi EDS-haritalama görüntüleri.	104
Şekil 7.32. Ti+HA kaplı 316L paslanmaz çelik alaşımlarının 5 N yük altındaki aşınma yüzeyi EDS-haritalama görüntüleri.	105
Şekil 7.33. Farklı malzemelerle plazma spreyle kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının yapay vücut sıvısı içerisindeki a) potansiyel-zaman b) polarizasyon tafel eğrileri.	108
Şekil 7.35. Plazma spreyle yöntemiyle HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası kaplama yüzeyi mikroyapı SEM görüntüleri ve EDS analizleri.	110
Şekil 7.36. Plazma spreyle yöntemiyle Ti+HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası kaplama yüzeyi mikroyapı SEM görüntüleri ve EDS analizleri.	110

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Biyomalzeme Tasarımı İçin Temel Mekanik ve Fiziksel Gereksinimler	8
Çizelge 2.2. Metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri.	14
Çizelge 3.1. Alaşım elementlerinin paslanmaz çeliklerin yapısı ve özelliklerine etkisi.....	21
Çizelge 4.1. Aşınma test yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.	32
Çizelge 4.2. Korozyon izleme tekniklerine genel bakış.	39
Çizelge 5.1. Plazma sprej kaplama işlemindeki birincil ve ikincil parametreler. ...	51
Çizelge 6.1. 316 L Paslanmaz çelik alaşımlarının kimyasal bileşimi.....	55
Çizelge 6.2. Mekanik alaşımlamada uygulanan çalışma parametreleri.	56
Çizelge 6.3. pH 7,25, 1 L için yapay vücut sıvısının hazırlanması.....	60
Çizelge 6.4. Ti ve HA toz karakteristikleri.	61
Çizelge 6.5. Plazma sprej kaplama parametreleri.	62
Çizelge 7.1. 316L paslanmaz çelik alaşımının mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak toz boyutu değişimleri.	64
Çizelge 7.2. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının nokta EDS analiz sonuçları.....	67
Çizelge 7.3. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma öncesi ve sonrası Ra değerleri.	78
Çizelge 7.4. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.	80
Çizelge 7.5. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası nokta EDS analizi sonuçları a) 15 dk b) dk 30 dk c) 60 dk d) 120 dk.	83
Çizelge 7.6. Ti tozlarının nokta EDS analizi sonuçları.....	86
Çizelge 7.7. HA tozlarının nokta EDS analizi sonuçları.	87
Çizelge 7.8. Ti tozlarının çizgisel toz boyutu ölçümleri.....	87
Çizelge 7.9. HA tozlarının çizgisel toz boyutu ölçümleri.....	88
Çizelge 7.10. 316L paslanmaz çelik alaşımının nokta EDS analiz sonuçları.	89
Çizelge 7.11. Farklı kaplama malzemeleriyle plazma sprej kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımının yoğunluk değerleri.....	99

Sayfa

Çizelge 7.12. Farklı malzemelerle plazma spreyle kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma öncesi ve sonrası Ra değerleri.	106
Çizelge 7.13. Farklı malzemelerle plazma spreyle kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının yapay vücut sıvısı içerisindeki tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.	108
Çizelge 7.14. Plazma spreyle yöntemiyle Ti kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası kaplama yüzeyi nokta EDS analizleri.	110
Çizelge 7.15. Plazma spreyle yöntemiyle HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası kaplama yüzeyi nokta EDS analizleri.	111
Çizelge 7.16. Plazma spreyle yöntemiyle Ti+HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası kaplama yüzeyi nokta EDS analizleri.	111

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

- ° : derece
°C : santigrat derece
µm : mikrometre
A : amper
Å : angstrom
A_a : çevre etkisi
Ag : Gümüş
Al : alüminyum
Ar : argon
A_s : althığın etkisi
b : tafel eğimi
b_a : anodik tafel eğimi
b_c : katodik tafel eğimi
C : karbon
Ca : kalsiyum
Cl : klor
cm : santimetre
Co : kobalt
Cr : krom
Cu : bakır
d : ortalama tane çapı
E : young modülü
E_{kor} : korozyon potansiyeli
Fe : demir
g : gram
GPa : gigapaskal

H : hidrojen
HA : hidroksiapatit
I : akım yoğunluğu
Ir : iridyum
j : joule
K : dönüşüm faktörü
K : kelvin
kg : kilogram
L : litre
m : metre
Mg : magnezyum
mg : milligram
MHz : megahertz
mHz : millihertz
ml : mililitre
mm : milimetre
Mn : mangan
Mo : molibden
mV : millivolt
N : azot
Na : sodyum
Nb : niyobyum
Ni : nikel
nm : nanometre
O : oksijen
Os : osmiyum
P : fosfor
Pb : kurşun
P_p : tozun özellikleri
Pt : platin
Re : renyum
R_p : polarizasyon direnci
S : kükürt

s : saniye
Se : selenyum
Si : silisyum
Sm : seryum
Sn : kalay
Ta : tantal
Ti : titanium
T_p : parçacık sıcaklığı
V : vanadyum
V : volt
V_p : parçacık etkisi
W : tungsten
Zn : çinko
Zr : zirkonyum
 α : ferrit
 γ : östenit
 δ : delta
 η : polarizasyon eğrisi
 σ_a : akma dayanımı
 $\sigma_{m\check{c}d}$: çekme dayanımı
 σ_{son} : yorulma sınırı
 Ω : ohm

KISALTMALAR

- AC : Alternatif Akım
- AES : Auger Elektron Spektroskopisi
- APS : Atmosferde Plazma Sprey
- ASTM : American Society for Testing and Materials (Amerika Deneme ve Malzeme Topluluğu)
- BS EN : İngiliz Standartları - Avrupa Normu
- CE : Karşıt Elektrot
- DC : Doğru Akım
- DPH : Diamond Pyramid Hardness (Elmas Piramit Sertliği)
- ED : Elektrik Direnç
- EDS : Elektron Dispersiyon Spektroskopisi
- HMK : Hacim Merkezli Kübik Kristal
- HV : Vickers Sertlik
- HVAF : High Velocity Air Fuel (Yüksek Hızlı Hava Yakıt)
- HVOF : High Velocity Oxygen Fuel (Yüksek Hızlı Oksijen Yakıt)
- ICP : Endüktif Eşleşmiş Plazma
- ISO : International Organization for Standardization (Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu)
- ISO/TR : International Organization for Standardization/Technical Report (Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu/Teknik Raporu)
- JIST T : Japanese Industrial Standards – Technical (Japon Endüstri Standartları – Teknik)
- LPPS : Kontrollü Atmosferde Plazma Sprey
- MA : Mekanik Alaşımlama
- OCP : Open Circuit Potential (Açık Devre Potansiyeli)
- PCL : Polikaprolakton
- PÇ : Paslanmaz Çelik
- PE : Polietilen
- PET : Polietilen Tereftalat
- PGA : Poliglikolik Asit
- PHBV : Poli (3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat)

PLA	: Polilaktik Asit
PLGA	: Poli (laktik-ko-glikolik asit)
PLLA	: Poli (L-Laktik asit)
PMMA	: Polimetil Metakrilat
PPS	: Fosfat Tamponlu Solüsyon
PVDF	: Poliviniliden Florür
QI	: Kaplama Kalitesi
rpm	: Dakika Başına Döner Devir
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TCP	: Trikalsiyum Fosfat
TM	: Toz Metalurjisi
TS	: Termal Sprey
TTCP	: Tetrakalsiyum fosfat
vb	: ve benzeri
VPS	: Vakumda Plazma Sprey
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik Kristal

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Östenitik paslanmaz çelikler iyi süneklik, kaynaklanabilirlik ve korozyon direnci özellikleriyle petrokimya ve otomotiv gibi endüstriyel uygulamalarda ilgi duyulan mühendislik alaşımlarından biridir [1]. Bu çelikler biyouyumluluk, tokluk, dayanım ve süneklik kombinasyonları nedeniyle, biyomedikal uygulamalarda da kullanılmaktadır [2-3]. Ancak akma dayanımlarının düşük olması nedeniyle, yapısal malzeme olarak kullanımları sınırlıdır [4]. Mühendislik uygulamalarında paslanmaz çelikler sürtünme nedeniyle aşınmaya maruz kalır. Bu nedenle, üretilen parçanın kullanım ömrü karşı malzeme ve çalışma ortamına bağlı olarak azalmaktadır [5-6]. Bu grup çeliklerin biyomalzeme olarak vücutta daha uzun süre işlevini yerine getirebilmesi için vücut ortamı ile uyumlu olması ve üstün mekanik özelliklere sahip olması gerekmektedir. Ayrıca insan vücudundaki metalik biyomalzemeler, sağlık açısından potansiyel risk oluşturan bazı reaksiyonlara neden olabilmektedir. Bu nedenle kullanılan malzemelerin avantaj ve dezavantajlarının iyi bilinmesi gerekmektedir [7]. Östenitik paslanmaz çelikler arasında 316L paslanmaz çelikler yaygın olarak kullanılmaktadır. 316L paslanmaz çelik alaşımları konvansiyonel yöntemlerle üretilmesine rağmen, son yıllarda toz metalürjisi (TM) yöntemleri ile üretilmeye başlanmıştır [8]. Bir toz metalürjisi yöntemi olan mekanik alaşımlama (MA), metalik malzemelerde iyi mekanik özellikler elde etmek için gerekli olan ve özel mikroyapıların geliştirilmesini sağlayan, yüksek enerjili bir bilyalı öğütme işlemidir. Bu yöntem, parça işleme gereksinimlerini azaltır ve daha ekonomiktir [9]. Ayrıca bu yöntemle üretilen alaşımlarda tane boyutu da kontrol edilebilmektedir. Suryanarayana [10], öğütme süresi ve bilya-toz oranının, toz boyutunun belirlenmesinde önemli faktörler olduğunu belirtmektedir. 316L paslanmaz çelik alaşımları daha çok kemik tutturma elemanları, diz ve eklem protezleri gibi çoğu zaman kısa sürede değiştirilmesi mümkün olmayan implantlarda kullanılmaktadır. Bu nedenle, uzun yıllar güvenle ve rahat bir şekilde kullanılabilmesi için aşınma ve

korozyona dayanıklı olmaları gerekmektedir. İnsan vücudundaki diz protezi gibi implantlar, vücut hareketine bağlı olarak çok farklı yüklerle maruz kalmaktadır. Bu nedenle, alaşımın yüzey sertliği ve pürüzlülüğü, temas gerilmeleri, yağlayıcılar, çevrim sayısı ve oksidasyon, vücut ortamında sürtünmeden kaynaklanan aşınma performansının belirlenmesinde önemli parametrelerdir [11]. Öte yandan insan vücudu, vücutta biyomalzeme olarak kullanılan metaller ve alaşımları için oldukça aşındırıcı bir ortamdır. Paslanmaz çelik alaşımlar, yapısında (tane sınırlarında) krom karbür çökeltileri oluşturabilen, pasivasyon tabakasını zayıflatan ve korozyona karşı daha az direnç gösteren karbon içermektedir [12]. Biyomedikal ekipmanlar için, maksimum %0,03 karbon içeren 316L paslanmaz çeliklerde olduğu gibi, karbon miktarının düşük seviyelerde olması istenir. Bu çelikler, krom (%16-18), nikel (%12-15) ve molibden (%2-3) içermektedir. Demirin östenitik yapısını kararlı hale getirmek ve korozyon direncini artırmak için kimyasal bileşime Ni ilave edilmektedir. %2'nin üzerindeki konsantrasyonlarda Mo ilavesi, pasivasyon tabakasını korozif ortama daha dirençli hale getirir [12]. 316L paslanmaz çeliğin kullanımının (Ni miktarından dolayı) alerji, kanser ve genotoksik veya mutajenik aktiviteler gibi sorunlara yol açması muhtemeldir [13]. Geçici kontak tipi biyomedikal ekipmanlarda, yüzey kaplamaları uygulanır [14-15]. Yapay ortamdaki yeterli korozyon direncine rağmen, yüzeyde pasif film gelişir. Bunun yanı sıra, korozyon işleminde üretilen, kansere neden olan, insan vücuduna zarar verebilecek Ni^{2+} metalik iyonları sızabilir [16]. Ayrıca vücut ortamında 316L paslanmaz çelikten çözünebilir yüksek konsantrasyondaki Fe^{2+} iyonları da canlı doku üzerinde olumsuz bir etkiye neden olmaktadır. 316L paslanmaz çelik, zayıf aşınma direnci, kayan cisimler arasında malzeme transferi ile mekanik karıştırma, oksidasyon ve deformasyon kaynaklı martensitik dönüşüm sergilemektedir [17]. 316L paslanmaz çelikler, özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilmektedir. Farklı çevresel etkenler söz konusu olduğunda aşınma, sürtünme ve korozyona maruz kalabilirler. Bu nedenle, 316L paslanmaz çeliklerin aşınma ve korozyon direncini artırmak için, farklı kaplama malzemeleri ve kaplama teknikleri uygulanmaktadır. Karbon, cam, biyocam, hidroksiapatit, kalsiyum fosfat, kompozit ve titanyum nitrid gibi birçok farklı kaplama malzemesi, biyomalzemelerin kaplanması için kullanılmaktadır. Altlık malzeme, bileşen tasarımı ve geometrisi, maliyet gibi birçok faktöre bağlı olarak çok çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [18]. En çok araştırılan malzeme biriktirme yöntemlerinden biri, plazma sprey kaplamadır.

Metalik alaşım, oksit ve seramikleri biriktirme kabiliyeti sayesinde bu işlem, biyomalzeme ve vücut implant kaplamalarında geniş bir uygulama yelpazesini sunar. Bu işleminde hızlandırılmış parçacıklar, plazma akışı boyunca ısınır, yumuşar ve alt tabakaya çarptığında yüzeyi kaplar. Kaplama mekanizması ya altlığa nüfuz ederek ya da enerjinin etkisiyle parçacıkları deforme ederek gerçekteşir [19].

Metal protezler insan vücudunda kullanılmadan önce serum veya yapay vücut sıvılarında in-vivo test edilmelidir [20]. Malzemelerin vücut sıvısındaki aşınma ve korozyon davranışı normal test koşullarından farklı olduğundan, implant olarak kullanılan malzemelerin aşınma ve korozyon testlerinin vücut pH'ına sahip simüle edilmiş vücut sıvısı ortamını ve vücut sıcaklığında yapılması daha doğru ve gerçekteşi sonuçlar verir. Bu nedenle, bu çalışmada, TM yöntemi ile üretilen 316L paslanmaz çelik alaşımının aşınma ve korozyon testleri Kokubo sıvısı ortamında vücut sıcaklığında (in-vitro) gerçekteştirilmiştir.

Bu çalışmanın ilk aşamasında, farklı mekanik alaşımlama sürelerinde üretilen 316L paslanmaz çelik alaşımlarının, vücut sıcaklığı ve yapay vücut sıvısı ortamındaki (in-vitro) korozyon ve aşınma davranışları incelenmiştir. Mekanik alaşımlama süresiyle değişen toz boyutunun malzemenin mikroyapısı ile aşınma ve korozyon davranışlarına etkisi araştırılmıştır. Farklı yük ve kayma mesafelerinde gerçekteştirilen testler ile 316L paslanmaz çelik alaşımlarının vücut ortamındaki değişken yüklemelere karşı dayanımlarının ölçülmesi de hedeflenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise, 316L paslanmaz çelik alaşımları üç farklı kaplama malzemesiyle (Ti, HA, Ti+HA) plazma spre y yöntemiyle kaplandıktan sonra, vücut sıcaklığı ve yapay vücut sıvısı ortamındaki (in-vitro) korozyon ve aşınma davranışları incelenmiştir. Bu aşamada kaplama malzemelerinin aşınma ve korozyon performansları üzerindeki etkisinin ortaya çıkarılması hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2

BİYOMALZEMELER

Biyomalzemeler, tıpta ve diş hekimliğinde kullanılan, herhangi bir dokuyu tedavi etmek, onarmak, güçlendirmek veya değiştirmek için toksik bir reaksiyona neden olmadan, canlı doku ile temas etmesi amaçlanan malzeme veya malzeme kombinasyonları olarak tanımlanır [21-22]. Bir tepkiye yol açmadan vücut dokularıyla temas halinde olma kapasitesi, bir biyomalzemeyi diğer malzemelerden ayıran en önemli özelliktir [22]. Hasarlı veya hastalıklı organ ve dokuların tamamen veya kısmen yenilenmesi, yaşam kalitesini yükseltmiş ve ortalama yaşam süresini uzatmıştır. Bu durum biyomalzeme alanına olan ilgiyi daha da artırmıştır [23]. Biyomalzemeler, doğal yollarla elde edilebileceği gibi, çok çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak da üretilebilir [22].

Biyomalzemeler, metal, seramik, polimer ve kompozitler olmak üzere dört farklı gruptan oluşmaktadır. Biyomalzemelerin üretimi için mevcut farklı hammaddeler arasında, metaller iyi mekanik mukavemet, yüksek kararlılık, üretim kolaylığı ve düşük maliyetten dolayı öne çıkmaktadır [24].

2.1. BİYOMALZEMELERİN TARİHSEL GELİŞİMİ VE KULLANIM ALANLARI

Biyomalzemeler uzun bir tıbbi kullanım geçmişine sahiptir. Yıllar içinde gelişim ve kullanımlarına bağlı olarak evrim geçirmiş ve tıpta yeni uygulamalar ortaya çıktıkça daha da genişletilebilir hale gelmiştir [22].

Biyomalzemeler disiplinler arası yeni bir alan olsa da uygulamaları milattan yüzlerce yıl öncesine dayanmaktadır. 1000 yılı aşkın bir süre önce, farklı formlardaki gümüş, enfeksiyonu önlemek için antimikrobiyal bir madde olarak kullanılmıştır.

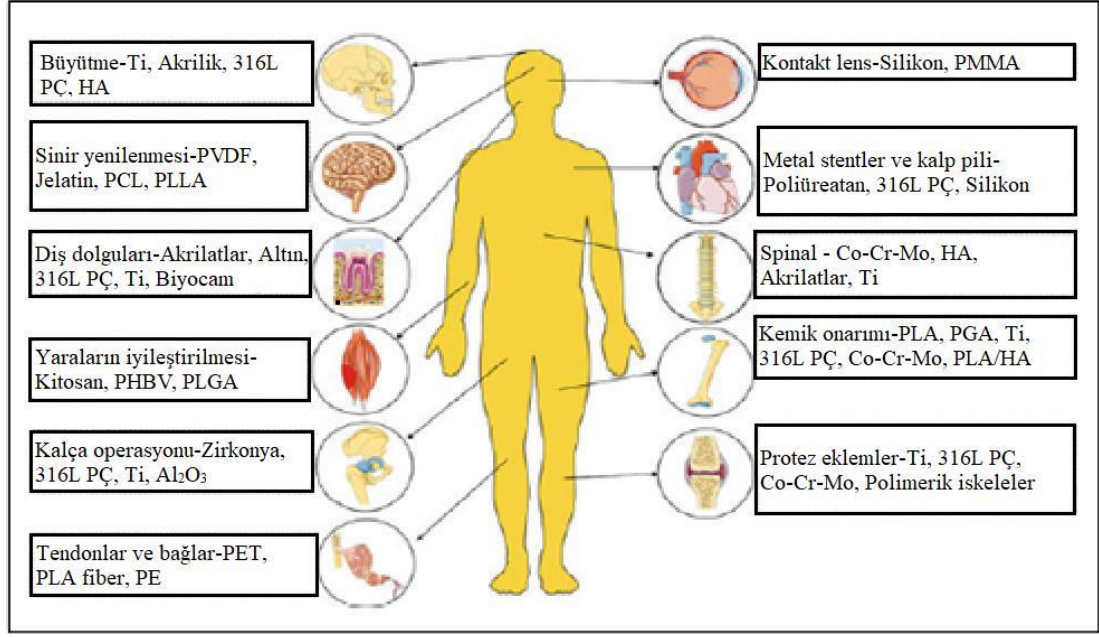
Uygarlığın ilk aşamalarında farklı cerrahi yöntemler uygulanmıştır [25]. Mısır mumyalarında bulunan cam gözler, korsanlarla özdeşleşmiş kancaları ve tahta ayakları da bilinen örneklerdir. Yaklaşık 1600 yıl önce öldüğünde 35-40 yaşlarında olan antik Teotihuacan'dan (Meksika) Tlailotlacan kadınının kafatasında, yedek diş olarak kabuklu mineral taşlar şeklinde diş implantları bulunmuştur.

Bilinen diş dolgusu, çoğu insanın biyomalzemelerle ilk karşılaştığı yerdir. Ancak giderek artan sayıdaki hastalarda, eklem protezleri, özellikle kalça ve kardiyovasküler onarımlar gibi daha kritik implantlar kullanılmaktadır. Kuşkusuz bu implantlar, yalnızca daha uzun yaşam beklentisi olanlar değil, aynı zamanda kalp sorunları, yaralanma veya kalıtsal hastalıkları olanlar için de yaşam kalitesini iyileştirmektedir [21].

Biyomalzemeler, günümüzde insan koşullarının ve yaşam kalitesinin iyileştirilmesinde önemli bir bileşen haline gelmiştir. Son yıllarda, biyomalzeme uygulama alanları, teşhis (gen dizileri ve biyosensörler) ve tıbbi ekipmanlardan (kan torbaları, cerrahi aletler) terapötik ilaçlara (tıbbi implantlar ve cihazlar) ve yeni ortaya çıkan rejeneratif ilaçlara (doku mühendisliği, cilt ve kırık) kadar genişletilmiştir. Sentetik ve doğal olarak oluşan tıbbi malzemeler, iskelet sistemi (eklem protezleri, kemik kırıkları ve kusurları, yapay tendonlar ve bağlar, diş implantları), kardiyovasküler sistem (kan damarı protezleri, kalp kapakçıkları), organlar (yapay kalp, deri onarımı) ve benzeri birçok hayati uygulamada kullanılmaktadır [22]. Biyomalzemelerin insan vücudundaki kullanım alanları ve çeşitleri Şekil 2.1'de görülmektedir.

2.2. BİYOMALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ

Canlı bir sistemde bir implant olarak başarılı bir şekilde işlevini yerine getirebilmesi için bir biyomalzemenin sahip olması gereken bazı temel özellikler söz konusudur.



Şekil 2.1. Biyomalzemelerin insan vücudundaki kullanım alanları ve çeşitleri [26].

2.2.1. Nontoksiklik

Tasarlanmış bir biyomalzeme, canlı vücut ortamında diğer bedensel organları etkilemeden işlevini yerine getirmelidir. Bunun için, bir biyomalzeme toksik olmamalıdır. Biyomalzemeler için toksisite, biyomalzemelerden salınan maddelerle ilgilidir. Genel olarak toksik olmama, biyomalzemenin kanserojen, pirojenik ve alerjik olmadığını, kana uyumlu olduğunu ve iltihaplanma göstermediğini belirtir. Bir biyomalzemenin, özel olarak tasarlanmadığı sürece kütesinden herhangi bir şey salmaması gerekmektedir. Bazı durumlarda, biyomalzemeler toksik olarak kabul edilen gerekli miktarda kütle salmak için tasarlanır. Tasarlanan biyomalzemelerin bu toksisitesi bir avantaj sağlar (örneğin, kanser hücrelerini hedef alan ve onları yok eden bir “akıllı bomba” ilaç taşıyıcı sistemi) [27].

2.2.2. Biyoyumluluk

Biyoyumluluk genellikle bir biyomalzeme, protez veya tıbbi cihazın belirli bir uygulama sırasında uygun bir konakçı tepkisi ile işlev görme kabiliyeti olarak tanımlanır. Biyomalzemeler, tıbbi cihaz veya protez olarak (insanlarda uygulanması amaçlanan tüm malzemeler) canlı dokuya implante edildiğinde doku tepkilerine uğrar.

Biyouyumluluk, kan pıhtılaşmasının olmaması, bakteri kolonizasyonunun direnci ve normal ısınmayı içerir. Bir implantın hastanın vücudunda işlevini yerine getirebilmesi için biyouyumlu olması gerekir [27].

2.2.3. Yabancı Cisim Reaksiyonu Yokluğu

Bir biyolojik sistemde, yabancı bir cismin varlığından dolayı oluşan reaksiyon dizisine “yabancı cisim reaksiyonu” denir. Bu reaksiyon, dahil olunan anatomik bölgeye bağlı olarak şiddet ve süre bakımından farklılık göstermektedir. Pratik olarak, bir tıbbi cihaz amaçlandığı gibi işlevini yerine getirmeli ve hastaya veya kullanıcıya önemli bir zarar vermemelidir. Bununla birlikte, kendiliğinden gelişmiş vücut malzemesi (biyolojik bir malzeme) dışındaki herhangi bir malzeme, yabancı bir malzeme olduğu için yabancı cisim reaksiyonu geliştirme olasılığı vardır. Bu nedenle, biyomalzemeler sıfır yabancı cisim reaksiyonu göstermelidir [27].

2.2.4. Mekanik Özellikler ve Performans

Biyomalzemelerin en önemli gereksinimi, fiziksel özelliklerinin implante edildiği canlı sistemdeki istenen organ/doku ile eşleştirilmesidir. Biyomalzeme ve cihazlar mutlaka değiştirilen organ/dokununkine eşdeğer uygun mekanik özellik ve performans gereksinimlerine sahip olmalıdır. Bu nedenle, malzemeler kullanılan doku özelliklerine göre tasarlanır. Tasarlanan bir biyomalzeme için temel mekanik ve fiziksel gereksinimler, Çizelge 2.1’de verildiği gibi üç şekilde kategorize edilir [27].

2.2.4.1. Mekanik Performans

Biyomalzemelerin mekanik performansı, canlı vücut ortamında amaçlanan işlev için tıbbi cihazlar olarak tasarlanan biyomalzemelerin mekanik özelliklerini gösterir. Biyomalzemelerin mekanik özelliği uygulama yerine bağlı olarak değişir. Kalça eklemlerini geliştirmek için uygun bulan güçlü ve rijit özelliklere sahip biyomalzemeler, esneklik ve tokluk gibi özelliklere sahip biyomalzeme gerektiren kalp kapakçıklarını geliştirmek için uygun değildir. Bazı biyomalzemelerin mekanik performansı Çizelge 2.2’de gösterilmiştir [27].

Çizelge 2.1. Biyomalzeme Tasarımı İçin Temel Mekanik ve Fiziksel Gereksinimler [27].

Mekanik Performans	
Biyomalzeme	Mekanik özellikleri
Kalça protezi	Güçlü ve sert
Tendon malzemesi	Güçlü ve esnek
Kalp kapakçığı yaprakçığı	Esnek ve tok
Eklem kıkırdığı	Yumuşak ve elastomerik
Diyaliz zarı	Güçlü, esnek ve elastomerik olmayan
Mekanik Dayanıklılık	
Biyomalzeme	Mekanik Dayanıklılık
Kateter	3 gün
Kemik plakası	6 ay veya daha uzun
Kalp kapağındaki yaprakçık	Hastanın ömrü boyunca yırtılmadan dakikada 60 kez esnemeli
Kalça eklemi	Ağır yükler altında 10 yıldan fazla çalışmalıdır
Fiziksel Özellikler	
Biyomalzeme	Fiziksel Özellikler
Diyaliz zarı	Geçirgenlik
Kalça eklemi yuvası	Yüksek kayganlık
Göz içi lens	Berraklık ve kırılma

2.2.4.2. Mekanik Mukavemet

Mukavemet, bir biyomalzemenin amaçlanan işlevini etkili bir şekilde yerine getirdiği minimum süreyi gösterir. Tabi ki, kalp kapakçıklarındaki bir yaprakçık ömür boyu yırtılmadan kasılmalıdır [27].

2.2.4.3. Fiziksel Özellikler

Biyomalzemeler, istenilen işlevi yerine getirmek için belirli fiziksel özelliklere sahip olmalıdır. Çizelge 2.2, bazı biyomalzemenin gerekli fiziksel özelliklerini göstermektedir [27].

2.3. BİYOMALZEMELERİN TASARIMI VE SINIFLANDIRILMASI

Biyomalzemelerin etkili ve güvenilir özellikleri sebebiyle fizyolojik bir ortamda kullanımları mümkündür. Bu karakteristik özellikler, sağlam biyomalzemeler tasarlamak için kimyasal, mekanik, fiziksel ve biyolojik özelliklerin uygun bir kombinasyonu ile sağlanır. Biyomalzemeler, polimer, metal, kompozit ve seramik gibi malzeme türleri kullanılarak özel olarak tasarlanır. Günümüzde mevcut biyomalzemelerin çoğu tek başına veya bu malzeme türlerinin kombinasyonu ile geliştirilmektedir. Bu malzeme türleri çeşitli yapısal, fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler sunar ve dolayısıyla vücutta çeşitli alternatif uygulamalarda kullanılabilir [27]. Mekanik özelliklerinden dolayı çoğunlukla polimerler yumuşak doku uygulamalarında kullanılırken, metal ve seramikler sert doku uygulamalarında kullanılmaktadır.

Tıpta kullanılan malzemeler genel olarak üç sınıfa ayrılır. I. Sınıf malzemeler dokularla direkt temas etmeyen malzemelerdir (örneğin, elastik bandajlar, sürgüler ve lavman takımları). II. sınıf malzemeler, dokularla ara sıra temas eden malzemelerdir (örneğin, böbrek diyaliz makineleri, kalp-akciğer makineleri ve gebelik test kitleri). Halihazırda mevcut tıbbi cihazların çoğu, II. sınıf malzemeler olarak kabul edilir. III. sınıf malzemeler, dokularla sürekli teması olan malzemelerdir (örneğin, ortopedik implantlar, diş ve meme implantları). Günümüzde, çeşitli biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan III. sınıf malzemeler genellikle biyomalzemeler olarak adlandırılırlar.

Biyomalzemeler, diş malzemeleri, ortopedik malzemeler, deri yerine kullanılan malzemeler ve vasküler graft (organ nakli) malzemeleri gibi uygulama alanlarına göre de sınıflandırılabilir. Her grup metal, seramik, polimer veya kompozit malzemelerden oluşur [11].

2.4. METALİK BİYOMALZEMELER

Geleneksel metalik malzemeler genellikle ortopedik implantlar, dental uygulamalar, intravasküler stentler ve prostetik kalp kapakçıkları gibi tıbbi uygulamalarda

kullanılmaktadır. Metalik biyomalzemelerin uygulanması 100 yıl öncesine dayanır. Metalik biyomalzemeler metalik olmayan biyomalzemelerle karşılaştırıldığında, akma dayanımı, süneklik, yorulma mukavemeti ve kırılma tokluğu gibi üstün mekanik özelliklere sahip olmaları nedeniyle, büyük veya kalıcı deformasyon olmaksızın yük taşıma için daha uygun hale gelir [28].

Endüstriyel olarak kullanılan çok sayıda metal ve alaşımı bulunmasına rağmen, bunlardan sadece birkaç tanesi biyoyumludur ve biyomalzeme olarak kullanılmaktadır [29]. Biyomedikal alanda kullanılan metal ve alaşımları, ana alaşım elementi temelinde dört gruba ayrılmaktadır. Bunlar; paslanmaz çelik, kobalt bazlı alaşımlar, titanyum bazlı alaşımlar ve diğer metallerdir (örneğin, NiTi, Mg ve Ta alaşımları gibi) [30]. Metalik biyomalzemelerin kullanıldıkları vücut ortamında uzun süre güvenli ve uygun bir şekilde işlevini yerine getirebilmesi için, bazı önemli özelliklere sahip olması gerekmektedir [31]. Bunlar:

1. Mükemmel biyoyumluluk
2. Yüksek korozyon direnci
3. Uygun mekanik özellikler
4. Yüksek aşınma direnci
5. Osseointegrasyon (kemik protezleri durumunda) [24].

2.4.1. Metalik Biyomalzeme Çeşitleri

2.4.1.1. Titanyum Alaşımları

Titanyum (Ti), hafifliği ($4,5 \text{ g/cm}^3$ yoğunluk), mükemmel korozyon direnci ve gelişmiş biyoyumluluğu ile bilinir. Ti ve alaşımları, 316L paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlarına kıyasla mükemmel biyolojik, kimyasal ve mekanik özellikler sergiler. Kemikğin elastikiyet modülüne (1-10 GPa) benzer şekilde, orta seviyede (yaklaşık 100-110 GPa) bir elastikiyet modülüne sahip bu malzeme, kemikle temas eden cihazların tasarımında büyük oranda tercih edilmektedir. Ti6Al4V alaşımı tıbbi cihaz endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu alaşım, iyi işlenebilirlik, kaynaklanabilirlik ve ısı işlem kararlılığı sergiler. Ti nispeten yumuşak olduğu için

mekanik (aşınma, sürtünme), kimyasal (korozyon) ve sinerjik bozunma süreçleri (tribokorozyon, sürtünme-çatlak korozyonu), biyolojik reaksiyonlara neden olabilen metal iyonu ve metalik parçacıkların in-vivo üretimine yol açabilir. Vanadyum (V) ile ilişkili sorunları çözmek için femoral kalça protezleri ve kırık sabitleme sistemlerinin üretiminde kullanılan Ti6Al7N alaşımı gibi diğer alaşımlar geliştirilmiştir. Şekil hafızalı alaşımlar sınıfına ait olan nitinol (NiTi alaşımı), eş atoma yakın bir Ti ve Ni bileşimine sahiptir (%49-%51 NiTi). Bu alaşım, düşük sıcaklıkta plastik deforme olabilen ve yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında deforme olmadan orijinal şekline dönebilen, kendiliğinden genişleyen damar stentlerinin tasarımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu özellik, bu malzemenin uğradığı martensitik-östenitik dönüşümün bir sonucudur [32].

2.4.1.2. Kobalt-Krom Alaşımları

Kobalt-Krom (CoCr) alaşımları, biyomedikal uygulamalarda kullanılan alaşımlar arasında en sert, en güçlü ve yorulmaya karşı en dirençli olanıdır. Bu alaşımlar mükemmel aşınma özellikleri ve korozyon direnci gösterir. Bu özellikleri nedeniyle, bu malzemeler eklemleme sürecine tabi olan bileşenlerin tasarımı için idealdir.

Biyomedikal uygulamalarda ASTM F75 (Co28Cr6Mo döküm alaşımı), ASTM F799 (Co28Cr6Mo termodinamik olarak işlenmiş alaşım), ASTM F90 (Co20Cr15W10Ni dövme alaşımı) ve ASTM F562 (Co35Ni20Cr10Mo dövme alaşımı) olmak üzere yaygın olarak kullanılan dört tip CoCr alaşımı vardır. Bu alaşımların bileşimleri benzer olsa da farklı işleme yöntemleri benzersiz özelliklere neden olabilir. Korozyon direnci, yüksek hacimli Cr içeriğinin ve krom oksidin (Cr_2O_3) bir sonucudur. Co bazlı alaşımlar, yoğun asidik ortamlarda bile korozyona karşı oldukça dayanıklıdır.

Mikroyapısal modifikasyon ve yüzey işlemleri için kullanılan termal işlemler, bu malzemelerin elektrokimyasal ve mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir. Ayrıca, CoCr alaşımlarının geleneksel işleme yöntemleri ile bazı cihazların karmaşık geometrilerine işlenmesi son derece zordur. Bu alaşım mükemmel tribolojik özelliklere sahip olmasına rağmen, metal-metal eklem arayüzlerinin tasarımında

kullanıldığında, metallozis ve yalancı tümör oluşumuyla ilişkilendirilen Cr ve Ni iyonlarının salınımı nedeniyle ciddi aşınma sorunlarına yol açmaktadır [32].

2.4.1.3. Magnezyum Esaslı Alaşımlar

Magnezyum (Mg) alaşımları, ortopedik implant malzemeleri ve doku mühendisliği alanında çok dikkat çekmektedir. Çünkü ana alaşım elementleri (Mg ve Ca), vücut tarafından nispeten yüksek seviyelerde tolere edilebilir. Alaşımların mekanik özellikleri kemikle uyumludur ve biyolojik olarak parçalanabilir. Bununla birlikte, klinik uygulamalardan önce korozyon ve enfeksiyondan kaynaklanan hidrojen salınımı (kabarcıklar) da dahil bazı dezavantajları ele alınmalıdır [24].

2.4.1.4. Tantal

Tantal (Ta), niyobyum (Nb), molibden (Mo), tungsten (W) ve renyum (Re) gibi refrakter metallere biridir. Platin grubu metallere (osmiyum (Os) ve iridyum (Ir) hariç) kıyasla, refrakter metaller daha yüksek ergime sıcaklığı ($> 2000^{\circ}\text{C}$) ve daha düşük buhar basınçlarına sahiptir. Biyomedikal uygulamalarda Nb, Mo ve W kullanımı, paslanmaz çelik, Co ve Ti alaşımlarıyla sınırlıdır. Stentlerde yeniden daralmayı önlemek için bazen radyoaktif Re kullanılır. Ta, mükemmel biyouyumluluk, esneklik ve korozyon direnci özelliklerinden dolayı birçok klinik uygulamada kullanılmaktadır [24].

2.4.1.5. Zirkonyum Esaslı Alaşımlar

Zirkonyum (Zr), yüksek korozyon direnciyle başlıca bir alaşım elemanı olarak kullanılır. Refrakter olması ve yüksek oksijen bağlama eğilimine sahip olması nedeniyle, Ti ile benzer özellikler gösterir. Zr, oksijene maruz kaldığında (hem kuru hem de ıslak koşullar altında), yüzeyinde kendiliğinden koruyucu bir film tabakası oluşur. Ancak, koruyucu film ana metali kimyasal saldırılara karşı 300°C sıcaklığa kadar korur. Sonuç olarak Zr, birçok mineral ve organik asit, güçlü alkali ve tuz çözeltilerinin korozyif saldırılarına karşı oldukça dirençlidir [24].

2.4.1.6. Paslanmaz Çelikler

Paslanmaz çelik alaşımları, kolay bulunabilirlik, düşük maliyet, iyi korozyon direnci, kabul edilebilir biyouyumluluk, mukavemet ve mükemmel imalat özellikleri nedeniyle birçok uygulamada kullanılmaktadır. Paslanmaz çelik alaşımları, en az %10,5 Cr içeren demir bazlı alaşımlardır. Paslanmaz çeliğin korozyon direnci, krom oksitlerin (Cr_2O_3) oluşumuna bağlıdır ve Cr içeriği artırılarak geliştirilebilir. Malzemenin mekanik ve diğer fiziksel özelliklerini geliştirmek için Mo ve Ni gibi diğer alaşım elementleri de eklenebilir. Paslanmaz çelik alaşımları martensitik, ferritik, östenitik ve dubleks olarak sınıflandırılır. Bu malzemelerin her biri karakteristik özelliklere ve değişen Cr içeriğine sahiptir (%10,5-%30) [6]. Östenitik paslanmaz çelikler, özellikle düşük C içeriğine (< %0,03) sahip 316L paslanmaz çelik, tıbbi implant ve cihazların tasarımı için yaygın olarak kullanılmaktadır [32].

2.4.2. Metalik Biyomalzemelerin Mekanik Özellikleri

Yük taşıyan ortopedik ve diş implantları tasarlanırken, malzemelerin mekanik özellikleri büyük önem taşımaktadır. Metalik biyomalzemelerin bazı mekanik özellikleri Çizelge 2.2’de listelenmiştir. Birkaç istisna dışında, metallerin yüksek çekme ve yorulma mukavemeti, seramikler ve polimerler ile karşılaştırıldığında, onları mekanik yük taşıyan implantlar için tercih edilen malzemeler haline getirmektedir [33].

Kemik gibi dokunun nanofaz kompozit yapısının aksine, implantlar için kullanılan biyomedikal metallerin geleneksel ve homojen malzemeler olduğuna dikkat edilmelidir.

Çizelge 2.2’de listelenen metallerin elastik modülleri, doğal kemikten en az yedi kat daha büyüktür. Mekanik özelliklerdeki bu uyumsuzluk, implantların çevresinde kemik rezorpsiyonu (kemik kaybı) ile karakterize edilen bir durum olan “gerilim kalkanına” neden olabilir. Bu klinik komplikasyon, mekanik yükün metal protez yoluyla tercihli

dağılımının, kemiği homeostazi sürdürmek için gereken mekanik uyarıdan mahrum bırakmasından kaynaklanır [33].

Çizelge 2.2. Metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri.

Malzeme	Young Modülü, E (GPa)	Akma Dayanımı, σ_a (MPa)	Çekme Dayanımı, $\sigma_{mçd}$ (MPa)	Yorulma Sınırı, σ_{son} (MPa)
Paslanmaz çelik	190	221-1,213	586-1,351	241-820
Co-Cr alaşımları	210-253	448-1,606	655-1,896	207-950
Ti	110	485	760	300
Ti-6Al-4V	116	896-1,034	965-1,103	620
Kortikal kemik	15-30	30-70	70-150	

Spesifik bir implantın mekanik özellikleri sadece metalin türüne değil, aynı zamanda malzeme ve cihazın üretimi için kullanılan işlemlere de bağlıdır. Termal ve mekanik işleme koşulları malzemelerin mikroyapısını değiştirebilir (örneğin, metalde haddeleme veya dövme gibi bir “soğuk işleme” sonucunda oluşan deformasyon, malzemeyi daha güçlü ve sert hale getirir). Ne yazık ki, metal daha sert ve güçlü hale geldikçe, daha az sünek (deformasyondan önce daha az hasara uğrar) ve kimyasal olarak daha reaktif hale gelir.

Paslanmaz çelik veya CoCr, Mo alaşımlarının elastik modüllerine kıyasla, Ti ve Ti6Al4V'nin elastik modülleri çok daha (yaklaşık olarak yarısı) düşüktür. Ancak, hala kemiğinkinden neredeyse bir kat daha yüksektir. Ti bazlı metallerin bir kemik implantı malzemesi olarak bir başka avantajı da uygun mukavemet-yoğunluk oranıdır. Paslanmaz çelik ve CoCr alaşımları sırasıyla yaklaşık $8,8 \text{ g/cm}^3$ ve $7,8 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahiptir. Ti'nin yoğunluğu $4,5 \text{ g/cm}^3$ olduğu için, mukavemetin yoğunluğa oranı daha büyüktür. Ti'nin tıbbi kullanım için dezavantajları nispeten düşük kayma dayanımı, zayıf aşınma direnci ve imalattaki zorlukları içerir. Ti ve alaşımları üzerinde oluşan kararlı, koherent titanyum oksit (TiO_2) filmi, paslanmaz çelik ve CoCr alaşımlarına kıyasla onlara üstün korozyon direnci sağlar. Oksitlenmiş yüzeyin, Ti implantlarının in-vivo osseointegrasyona uğramasında etkili olduğu düşünülmektedir. Kemik, kronik iltihap ve araya giren bir fibröz kapsül olmaksızın bir işleme implanta bağlanır [33].

BÖLÜM 3

PASLANMAZ ÇELİKLER

Ticari olarak çok sayıda farklı paslanmaz çelik türü bulunsa da yalnızca birkaçı implante edilebilir cihazlar için biyomalzeme olarak kullanılmaya uygun özelliklere sahiptir. Paslanmaz çelik implantların kullanımı 1920'ler ve 1930'larda başlamış, yeni tıbbi yöntemler ve malzeme iyileştirmelerinin geliştirilmesiyle, paslanmaz çelik uygulamaları yaygınlaşmıştır [34]. Paslanmaz çelik, en etkili implant alaşımıdır. Bu temel olarak, imalat kolaylığı, istenen mekanik özelliklerin çeşitliliği ve korozyon davranışı gibi faktörlere dayanmaktadır [35]. Bu özellikler ve diğer fiziksel ve mekanik özellikler, alaşım elementlerinin ilavesiyle daha da geliştirilebilir [36].

Paslanmaz çelik alaşımları mikroyapılarına göre, martensitik, ferritik, östenitik ve dubleks paslanmaz çelik olmak üzere dört kategoride sınıflandırılabilir. Dubleks hariç diğer üç paslanmaz çelik türü, tıp alanında çeşitli uygulamalara sahiptir (örneğin, dental ve cerrahi aletlerde kullanılan martensitik paslanmaz çelikler ile tıbbi cihazlarda kullanılan ferritik paslanmaz çelikler). Östenitik paslanmaz çelikler, nispeten düşük maliyetleri, yaygın tekniklerle şekillendirilebilmeleri, optimum mukavemet ve süneklik için mekanik özelliklerinin geniş bir aralıkta kontrol edilebilmesi sayesinde, implant uygulamalarında tercih edilen bir seçenektir.

Düşük maliyet, mükemmel imalat özellikleri, kabul edilebilir biyouyumluluk ve tokluk özellikleri nedeniyle iyi korozyon direnci ve orta mukavemete ihtiyaç duyulan çeşitli implantlarda kullanılmaktadır. Günümüzde 316L paslanmaz çelikler, maliyet tasarrufları sebebiyle çeşitli cerrahi aletler ve kısa süreli implant cihazlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [37].

3.1. PASLANMAZ ÇELİKLERİN SINIFLANDIRILMASI

3.1.1. Martensitik Paslanmaz Çelikler

Martensitik paslanmaz çelikler, hacim merkezli tetragonal bir kristal yapıya sahiptir. Isıl işlemlerle sertleştirilen bu alaşımlar, iyi mekanik özellikler ve orta derecede korozyon direncine sahiptir. Martensitik paslanmaz çelikteki Cr içeriği %10,5 ile %18 arasında değişiklik gösterirken, C içeriği %1,2'den fazla olabilir. Martensitik yapı elde edilebilmesi için Cr ve C miktarları belirli bir aralıkta ayarlanabilir. Martensitik paslanmaz çeliğin tokluğunu değiştirmek için, alaşıma W, Nb ve Si gibi diğer alaşım elementleri de ilave edilebilir. Düşük miktarlarda Ni ilavesi, bu alaşımların korozyon direnci ve tokluğunu artırırken, S ilavesi ise işlenebilirliğini artırmaktadır. Tıpta martensitik paslanmaz çeliklerin uygulama alanları arasında pens, neşter, küret, diş frezi, eksploratör ve diş kökü yükselticiler gibi cerrahi ve dişçilik aletleri bulunur [36].

3.1.2. Ferritik Paslanmaz Çelikler

Ferritik paslanmaz çelikler, hacim merkezli kübik (HMK) bir kristal yapıya sahiptir ve bu alaşımlardaki Cr içeriği %11 ile %30 arasında değişmektedir. Belirli özellikler elde etmek için, alaşıma Nb, Si veya Mo gibi diğer alaşım elementleri de ilave edilebilir. İşlenebilirliği geliştirmek için, alaşıma martensitik paslanmaz çeliğe benzer şekilde S veya Se eklenebilir. Ancak, martensitik paslanmaz çeliğin aksine, ferritik paslanmaz çelik ısı ile güçlendirilemez. Ayrıca, bu alaşımların sünekliğini azalttığı için genellikle soğuk işlem tercih edilmez. Ferritik paslanmaz çeliğin sınırlı biyomedikal uygulamaları, aletler için tutma kulpları ve tıbbi merkezleme pimlerini içerir [36].

3.1.3. Dupleks Paslanmaz Çelikler

Dupleks paslanmaz çelikler, mikroyapılarında eşit oranlarda ferrit ve östenit fazları içeren iki fazlı alaşımlardır. C içeriği %0,03'den az olan bu çeliklerdeki Cr ve Ni içeriği sırasıyla %20-%30 ve %5-%8 arasında değişiklik gösterebilir. Dupleks paslanmaz çeliklerdeki düşük miktardaki alaşım elementleri arasında Mo, Ni, W ve Cu bulunur. Bu alaşımlar belirli östenitik çelik türleriyle karşılaştırıldığında, üstün

mukavemet sergiler. Ayrıca, dubleks paslanmaz çelikler ferritik paslanmaz çeliklere göre daha gelişmiş tokluk ve süneklığe sahiptir. Ancak, bu alaşımlar henüz tıbbi implantlar ve cihazlar için kullanılmamaktadır [36].

3.1.4. Östenitik Paslanmaz Çelikler

Östenitik paslanmaz çelikler, yüzey merkezli kübik (YMK) bir kristal yapıya sahiptir. Bu alaşımlardaki Cr, Ni ve Mn içerikleri sırasıyla %15-%20, %3-%14 ve %1-%7,5 arasında değişmektedir. Östenitik paslanmaz çelikler, ferritik paslanmaz çelikler gibi ısıl işlemle sertleştirilemez. Bu alaşımları sertleştirmek için genellikle soğuk işlem uygulanır. Östenitik paslanmaz çelikler mükemmel kriyojenik özellikler, yüksek sıcaklık dayanımı, korozyon direnci ve şekillendirilebilirliğe sahiptir. Ni miktarı, bu alaşımların şekillendirilebilirliğini doğrudan etkiler ve Ni'deki artış, şekillendirilebilirliği iyileştirir. Bu çelikler, tıbbi implantlar ve cihazlar için yaygın olarak kullanılmaktadır (örneğin, 316L paslanmaz çelik, implantlar ve cihazlar için en yaygın kullanılan östenitik paslanmaz çeliktir). 316L paslanmaz çelikler, koroner stent, ortopedik implant ve kırık sabitleme sistemleri gibi birçok biyomedikal uygulamada kullanılmaktadır [36].

Bu paslanmaz çelikler, insan dokusuyla temasın geçici olduğu durumlarda klinik gereklilikleri yeterince karşılar. Ancak, implant için kullanılan paslanmaz çelikler insan dokusuyla yakın ve uzun süreli temasa uygun olmalıdır (örneğin, sıcak, tuzlu koşullar). Paslanmaz çelik implantların çukurcuk ve çatlak korozyonuna karşı dirençli olması beklenir. Ayrıca, bu implantlarda metalik olmayan inklüzyonların miktarı ve boyutu için özel gereksinimlere ihtiyaç duyulmaktadır. Östenitik paslanmaz çelikler, kemik vidaları, kemik plakaları, intramedüller çiviler ve çubuklar gibi geçici sabitleme sistemlerinde kullanılmaktadır [38].

3.1.4.1. 316L Östenitik Paslanmaz Çelik Bileşimi

İmplant kullanımını için çeşitli paslanmaz çelik türleri mevcut olsa da, genellikle en yaygın kullanılanı 316L (ASTM F138, F139)'dir [39]. 316L paslanmaz çelik başlıca Fe (%60-%65), Cr (%17-%20), Ni (%12-%14) ve daha az miktarlarda Mo, Mn, Cu,

C, Ni, P, Si ve S elementlerini içermektedir. 316L paslanmaz çelikteki “L” harfi, düşük C içeriğini (< %0,03) ifade eder [36]. Bu çelik, in-vivo korozyon olasılığını azaltmak için %0,03’den (ağırlıkça) daha az C içeriğine sahiptir. Düşük C içeriği, mükemmel bir korozyon direnci için oldukça tercih edilir. Eğer karbon içeriği %0,03’ten fazlaysa ve C konsantrasyonu ile termal geçmiş, karbür büyümesinin kinetiği için uygunsa, tane sınırlarında Cr₂₃C₆ tipi karbürler çökebilir. Tane sınırlarında karbür çökmesinin ciddi bir dezavantajı, bu çökelen karbürlerin tane sınırlarına bitişik bölgelerdeki Cr miktarını azaltarak, koruyucu krom oksit (Cr₂O₃) tabakasının oluşumunu azaltmasıdır. Sonuç olarak, karbürle çökeltmiş çelikler özellikle tane sınırlarında korozyona karşı oldukça hassastır. Cr’nin temel işlevi, yüzeye güçlü bir şekilde yapışan bir Cr₂O₃ tabakası oluşturarak korozyona dayanıklı çeliğin gelişimine olanak sağlamaktır [39]. Cr mükemmel korozyon direnci sağlamasına rağmen, dezavantajlarından biri östenitik faza (YMK) göre daha zayıf olan ferritik fazı (HMK) stabilize etme eğiliminde olmasıdır.

Mo ve Si gibi yaygın olarak kullanılan diğer alaşım elementleri de ferritik fazı kararlı hale getirir. Bu nedenle, östenitik fazı güçlendirmek için alaşıma genellikle Ni ilave edilir. Ferritik faz veya karbür çökmesi olmayan 316L paslanmaz çelik için, özel bir östenitik faz tercih edilmektedir. Ayrıca, çelik temiz olmayan çelik üretim tesislerinde kolayca ortaya çıkan ve çukurcuk tipi korozyona neden olabilen S bazlı safsızlıklardan arındırılmış olmalıdır [36].

3.1.4.2. 316L Östenitik Paslanmaz Çelik Faz Diyagramı

Fe-C denge diyagramı dikkate alındığında, alaşım elementlerinin çeliğin allotropik dönüşümünü etkilemesi söz konusudur. Özellikle bazı elementler (örneğin, Ni ve Mn), Fe-C denge diyagramında γ -döngüsünü genişletir. Yeterli alaşım elementinin ilavesiyle, YMK östeniti oda sıcaklığında kararlı veya yarı kararlı durumda muhafaza etmek mümkündür. Belirli bir Ni içeriği (> %15-%20) için, Fe- α - Fe- γ dönüşümü oda sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleşir. Böylece, Ni içeren bir çelik oda sıcaklığında östenitik bir yapıya sahiptir. Ayrıca, sade C çeliğine tek başına eklenen Cr, γ -döngüsünü kapatma ve ferrit oluşumunu destekleme eğilimindedir. %13’ün üzerinde Cr ilave edildiğinde, Fe- α - Fe- γ dönüşümü artık gerçekleşmez ve Fe- α alanı

Fe- δ ile birleşir. Bu durum, Cr içeren bir çeliğin oda sıcaklığında ferritik bir yapıya sahip olabileceğini gösterir. Ni içeren bir çeliğe ilave edilen Cr ise, γ - α dönüşümünün kinetiğini geciktirerek östenitin oda sıcaklığında kalmasını kolaylaştırır [40].

3.1.4.3. 316L Östenitik Paslanmaz Çelik Mikroyapısı

Tane boyutu ve şekli, östenitik paslanmaz çeliğin performansını etkileyen iki mikroyapı özelliğidir [41]. 316L'nin standart implantlarda kullanılan diğer bir önemli mikroyapısal özelliği ise, taneler içindeki plastik deformasyondur [39]. 316L için önerilen tane boyutu 100 μ m veya daha azdır. Genellikle, taneler ne kadar küçükse çelik o kadar güçlü ve tok olur. Çünkü, daha küçük taneler daha fazla tane sınırı anlamına gelir ve tane sınırları, dislokasyonlarla kayma deformasyonuna engel olarak plastik deformasyona karşı direnç sağlar [41]. Dislokasyon hareketine karşı direnç artarsa akma dayanımı gibi dayanım özellikleri artarken, deformasyon kapasitesi (süneklik) azalır [34].

Akma mukavemeti ve tane boyutu arasındaki ilişki, akma mukavemetinin $1/d^{1/2}$ (Hall-Patch ilişkisi) ile orantılı olması şeklinde ölçülür. Burada d, ortalama tane çapını temsil eder [40]. Bu denklemden, diğer her şey eşit olduğunda, daha küçük tane çapına sahip bir metalin daha yüksek akma gerilimlerine ulaşabileceği sonucu çıkar [39].

ASTM, tane boyutundaki homojenliğe ek olarak, 316L paslanmaz çelik için 6 veya daha ince tane boyutu önerir. Tane boyutu, katılaştırma, soğuk işlem, tavlama ve yeniden kristalleştirme gibi işleme koşulları tarafından belirlenir [36]. Östenitik çelik tanelerinin şekli de işleme geçmişine bağlı olarak değişir. Tavlanmış paslanmaz çeliğin östenit taneleri, eş eksenli bir şekle sahiptir. Soğuk şekillendirilmiş paslanmaz çeliğin taneleri ise, şekillendirme miktarına bağlı olarak uzayabilir (yani haddeleme yönünde daha uzun).

Büyük plastik deformasyon, tanelerin dönmesine neden olur ve bu durum, tanelerin kendilerini belirli kristalografik yönlere tercihli olarak hizaladıkları dokulu bir tane yapısıyla sonuçlanır. Dokulu yapıya sahip soğuk işlenmiş bir paslanmaz çelik, anizotropik mekanik özellikler sergiler. İmplant imalatında soğuk işlenmiş paslanmaz

çelik kullanıldığında, mikroyapı incelemesi tavsiye edilir. Çünkü, çeliklerde yüklenme yönü yüksek mukavemet yönüne paralel olduğunda, daha iyi bir implant elde edilebilir [41].

316L'den yapılmış kemik vidaları gibi belirli ortopedik cihazlarda, doku da dikkate değer bir mikroyapısal özellik olarak değerlendirilebilir. Paslanmaz çelik kemik vidaları, vidaların uzun eksenine paralel alınan metalografik kesitlerde, uzun taneler göstermektedir. Doku, genellikle vidaların işlendiği çubuk stoklarının imalatında kullanılan soğuk çekme veya benzer soğuk işleme tekniklerinin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Vidanın uzun eksenine dik olarak alınan metalografik kesitlerde ise, taneler daha eş eksenli görünür [39].

İmplant sınıfı paslanmaz çelikler genellikle vakum ergitme, vakumda arkla yeniden ergitme veya elektrikli curuf arıtma yöntemleriyle üretilir. Bu imalat yöntemleri arasındaki vakum ergitme, çukurcuk korozyon direncini artırdığı ve ferrit içermeyen bir mikroyapı sağladığı için, 316L paslanmaz çelik üretiminde tercih edilen bir tekniktir [36]. ASTM standartlarına göre, 316L'nin istenen yapısı tek fazlı östenittir ve mikroyapısında serbest ferrit veya karbür fazları bulunmamalıdır. Ayrıca, çelik temiz olmayan çelik üretim uygulamalarından ortaya çıkan ve çeliği metal-inklüzyon arayüzlerinde çukurcuk tipi korozyona yatkın hale getiren kalıntı veya safsızlıkları içermemelidir [39].

3.2. ALAŞIM ELEMENTLERİNİN ETKİSİ

Alaşım elementlerinin paslanmaz çeliklerin yapısı ve özelliklerine etkisi Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Alaşım elementlerinin paslanmaz çeliklerin yapısı ve özelliklerine etkisi [40].

Element	Paslanmaz Çeliklerin Yapı ve Özelliklerine Etkisi
Cr	<ul style="list-style-type: none"> • Paslanmaz çelik üretimindeki en önemli alaşım elementidir. • Yüzey koruyucu bir krom oksit tabakasının oluşması için minimum %10,5 Cr gerekir. • Cr içeriği arttıkça koruyucu tabakanın mukavemeti artar. • Alaşım yapısı içinde ferrit oluşumunu hızlandırır ve ferrit stabilizatörü olarak tanımlanır.
Ni	<ul style="list-style-type: none"> • Genel korozyon direncini artırır ve östenit oluşumunu hızlandırır (yani, bir östenit stabilizatörüdür). • %8-%9 Ni içeriği tamamen östenitik bir yapı sağlar. • %8-%9'un üzerindeki içerik, hem korozyon direncini (özellikle asitli ortamlarda) hem de işlenebilirliği daha da artırır.
Mo (W)	<ul style="list-style-type: none"> • Hem bölgesel (örneğin, çukurcuk, çatlak korozyonu) hem de genel korozyona karşı direnci artırır. • Östenitik alaşımlarda kullanıldığında, östenitik yapıyı korumak için östenit stabilizatörlerle dengelenmesi gereken ferrit stabilizatörleridir. • Yüksek sıcaklık dayanımını artırmak için martensitik paslanmaz çeliklere eklenir.
Azot	<ul style="list-style-type: none"> • Mekanik dayanımı artırır. • Bölgesel korozyona karşı direnci artırır. • Östenit oluşturmaz.
Cu	<ul style="list-style-type: none"> • Asitlere karşı genel korozyon direncini artırır. • Deformasyon sertleşmesi oranını azaltır. • Östenit stabilizatörüdür.
C	<ul style="list-style-type: none"> • Mukavemeti artırır (özellikle sertleşebilir martensitik paslanmaz çeliklerde). • Krom karbür oluşumu ile korozyon direncini olumsuz etkileyebilir. • Östenit stabilizatörüdür.
Ti (Nb, Zr)	<ul style="list-style-type: none"> • Paslanmaz çeliği taneler arası korozyona karşı stabilize etmek için Ti veya Nb kullanılabilir. • Ti (Nb ve Zr), kroma göre karbona karşı daha fazla afiniteye sahip olduğundan, krom karbür yerine Ti (Nb ve Zr) karbürler oluşur ve böylece Cr'nin bölgesel olarak tükenmesi önlenir. • Ferrit stabilizatörleridir.
S	<ul style="list-style-type: none"> • Paslanmaz çeliklerin işlenebilirliğini geliştirmek için eklenir. • S içeren paslanmaz çelikler azaltılmış korozyon direnci sergiler.
Sm	<ul style="list-style-type: none"> • Oksit filmin yüksek sıcaklıklarda mukavemetini ve yapışmasını geliştirir.
Mn	<ul style="list-style-type: none"> • Östenit oluşturmaz. • N'nin çelikteki çözünürlüğünü artırır ve N içeren kalitelere Ni'nin yerini almak için kullanılabilir.
Si	<ul style="list-style-type: none"> • Oksidasyona karşı direnci artırır. • Yüksek konsantrasyonlu sülfürik ve nitrik asite maruz kalan özel paslanmaz çeliklerde kullanılır. • Ferrit stabilizatörüdür.

3.3. PASLANMAZ ÇELİKLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Metal ve alaşımların mekanik özellikleri, kimyasal bileşim ve işleme tercihlerine bağlıdır. Bu faktörlerin mekanik özellikleri nasıl etkilediğini anlamak için, kalıcı deformasyon gerçekleştiğinde ortaya çıkan mekanizmaları dikkate almak önemlidir. Kimyasal bileşim, katı çözümleri sertleşmesi olarak bilinen bir işleme mukavemeti etkiler. Paslanmaz çeliklerdeki metalik alaşım elementleri (Cr, Ni, vb.), kristal yapı içinde rastgele konumlardaki Fe atomlarının yerini alır. Çeşitli atomlar aynı boyutta olmadığından, alaşım elementlerinin eklenmesi, kristal kafesin bozulmasına neden olur. Bu distorsiyon, malzemenin deformasyonunu daha zor hale getirir, dolayısıyla mukavemeti artırır (ve genellikle sünekliği azaltır). N gibi daha küçük atomlar, daha büyük metalik atomlar arasındaki boşluklara sığar. Bu nedenle, genellikle ara yer atomları olarak adlandırılırlar. Bu atomların eklenmesi, çözümlü atom ve dislokasyonlar arasındaki etkileşimler nedeniyle büyük mukavemet artışlarına yol açar.

Bu malzemelerde mevcut olan bir başka güçlendirme mekanizması da deformasyon sertleşmesidir (soğuk şekillendirme olarak da bilinir). Deformasyon sertleşmesi, malzeme içinde giderek daha fazla dislokasyon etkileşime girdikçe, dislokasyon hareketinin artan zorluğu nedeniyle ortaya çıkar. Malzeme deforme olurken, alaşım taneleri içinde giderek artan miktarlarda dislokasyon gelişir. Deformasyon işlemi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinde (bu, metal ürünlerin üretiminde kullanılan büyük ölçekli işlemlerde yaygındır) veya malzeme deformasyondan sonra yeniden kristalleşme sıcaklığının üzerine ısıtıldığında, dislokasyonlar yeni tavlanmış tanelerin oluşumuyla giderilir (yeniden kristalleşme). Daha düşük sıcaklıklarda deformasyon dislokasyonları ortadan kaldırmaz. Malzeme içindeki dislokasyon yoğunluğu arttıkça, daha fazla dislokasyon hareketini zorlaştırarak etkileşime girer. Bu, mukavemette artışa ve süneklikte azalmaya yol açar.

Metaller genellikle %30 soğuk işlenmiş halde kullanılır, çünkü soğuk işlenmiş metal tavlanmış metale göre belirgin şekilde daha yüksek bir akma, nihai çekme ve yorulma mukavemetine sahiptir [39]. Soğuk iş miktarı arttıkça süneklik azalırken, sertlik ile mukavemet parametreleri (akma mukavemeti ve nihai mukavemet) artar [34]. Bu

durum, implant ürünleri tasarımında büyük bir endişe kaynağı oluşturmaz [39]. Tasarımcılara, alaşım bileşimi, işleme sıcaklığı ve soğuk iş miktarının uygun seçimiyle çok çeşitli mekanik özellikler elde etme imkânı verir.

Malzemenin enine kesit alanının bir fonksiyonu olan soğuk işlem tepkisinin homojenliğinin sınırları olduğuna dikkat edilmelidir. Pratik açıdan bu, geniş bir enine kesitin soğuk iş miktarında bir eğime sahip olduğu anlamına gelir. Bu nedenle, malzemenin dış bölgeleri iç kısımlarından daha fazla işlenebilir. Soğuk işlemenin bir başka etkisi de 304 ve 305 gibi ağır şekilde işlenmiş paslanmaz çeliklerin, kristal yapının östenitten (manyetik olmayan) martensite (manyetik) gerilim kaynaklı dönüşümü nedeniyle manyetik hale gelebilmesidir. Genellikle kılavuz teller olarak kullanılan bu alaşımların parçaları, yöntem sırasında koparsa bu durum olumsuz klinik sonuçlara neden olabilir. Kaynak gibi yüksek sıcaklık işlemleri, soğuk işlenmiş bir malzemenin yumuşamasına ve mekanik özelliklerinin tavllanmış seviyelere düşmesine neden olabilir.

Birçok paslanmaz çelik tıbbi cihaz, yüksek seviyede yorulma mukavemetine sahip olmalıdır. Metalik malzemelerin yorulma özellikleri, bileşim, tane boyutu, işlem geçmişi, yüzey ölçümü ve test yöntemini içeren bir dizi faktöre bağlıdır [34].

3.4. PASLANMAZ ÇELİKLERİN KOROZYON VE AŞINMA DİRENCİ

İmplant edilen bir malzemenin fonksiyonel özellikleri oldukça iyi tahmin edilebilmesine rağmen, in-vivo olarak ne kadar iyi tolere edildiğini tahmin etmek genellikle zordur. Vücuda bir implant yerleştirildiğinde, kendisini deniz suyundan daha agresif, daha yüksek sodyum klorür (NaCl) içeriğine sahip ve daha yüksek sıcaklıkta bir ortamla çevrili bulur. Ayrıca, implantın hizmet ömrü boyunca korozyonunu/hasarını hızlandırabilen aşınma ve yoğun yüklemenin yanı sıra pH seviyesinde de farklılıklar gözlemlenebilir. Korozif ortamın protezler üzerindeki eş zamanlı etkisi ve maruz kaldıkları mekanik gerilimler de dikkate alınmalıdır. Sonuç olarak, gerilim ve yorulma nedeniyle korozyon riski vardır, bu da kırılma riski ile çatlak başlangıcına yol açabilir.

Soy metaller dışında vücutta kullanılan temel metalik malzemelerin neredeyse tamamı pasif metaller kategorisine girer ve yüzeylerinde kendiliğinden oluşan dirençli bir oksit filmin varlığı, iyi huylu doku tepkilerine yol açar. İnce oksit film tabakası, alttaki metali daha fazla oksidasyondan/korozyondan korur. Bu, oksit film mevcut olduğu ve parçalanmadığı sürece geçerlidir. Oksit film genellikle birkaç nanometre kalınlığındadır ($1,0 \pm 2$ nm mertebesinde). Bu nedenle, bulk metal ile agresif biyolojik ortam arasında oldukça koruyucu bir yüzey bariyeri görevi görür.

Pasif filmde en kararlı oksitleri oluşturan alaşım elementlerinin artan seviyeleri, metalik biyomalzemelerin korozyona karşı direncini artırır. Koruyucu bir Cr_2O_3 tabakası oluşturan Cr, paslanmaz çelik ve CoCr alaşımlarının korozyon direnci için en önemli alaşım elementidir. Cr seviyesinin minimum %10,5'in üzerine çıkarılması, daha da fazla korozyon direnci sağlar. Ni ilavesiyle, korozyon direnci ve birçok özelliğe daha fazla gelişme elde etmek mümkündür. Belirli korozyon mekanizmalarına karşı direnci artırmak veya istenen mekanik ve fiziksel özellikleri geliştirmek için diğer alaşım elementleri de eklenebilir. Örneğin Mo ilavesi, çukurcuk korozyonuna karşı direnci daha da artırırken, N hem mekanik mukavemeti hem de çukurlaşmaya karşı direnci artırır.

Paslanmaz çeliklerdeki pasif filmin korozyon direncinin nispeten yüksek olmasına rağmen, pasif film çukurcuk, çatlak ve temas korozyonuna karşı oldukça hassastır. Bir implantın parçaları yan yana yerleştirildiğinde (örneğin, plaka ve vida), aralarındaki boşluk, komşu bölgelere göre daha düşük bir O konsantrasyonuna sahiptir. Bu, koruyucu oksit tabakasının pasif doğasının üstesinden gelebilen bir gerilime sahip bölgesel bir korozyona neden olan, potansiyel bir oksijen konsantrasyon hücresi oluşturur. Pasif film parçalanırsa, rejenerasyon kendiliğinden başlar. Rejenerasyon süresi ortam koşullarına ve malzeme özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterebilir.

Korozyon veya aşınma meydana geldiğinde, implanttan salınan metal iyonları veya sürtünme kalıntıları kan dolaşımı ve dokulara karışır.

Termal, elektrokimyasal ve nitrik asit işlemleri gibi paslanmaz çeliklere uygulanan pasivasyon işlemleri, oksit tabakasının bileşimini değiştirir ve bu tabakanın tüm yüzey

üzerinde büyümesini ve kalınlaşmasını destekler. İşleme bağlı olarak, Cr açısından zengin oksit, Fe açısından zengin oksit, Fe ve Cr oksit, FeCr oksihidroksit veya hidratlı Cr açısından zengin oksihidroksit karışımları dahil olmak üzere farklı tipte oksit tabakaları oluşur. Ayrıca, yapılan araştırmalar oksit tabakasının kalınlığının, oksit tabakasının homojenliği ve yapısında belirleyici bir faktör olmadığını göstermiştir. 316L paslanmaz çelik üzerinde yapılan çalışmalar, amorf bir oksit filmin polikristalin bir oksit tabakasına göre daha yüksek korozyon direncine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Yüzey filmi üzerindeki kristal kusurlar, korozyon için aktif bölgeler olarak işlev görür. Amorf oksit filmler üzerinde tane sınırı, kusur ve dislokasyonların olmaması nedeniyle, düşük akım yoğunluğuna sahiptir ve parçalanma potansiyelleri yoktur. Bu da metalik iyonların salınımını en aza indirir.

Filmin doğasından ayrı olarak, paslanmaz çelikte çukurcuk korozyonu MnS gibi inklüzyonların varlığında da meydana gelir. Çünkü çukurlar inklüzyonlar üzerinde başlar. Normalde çukurlaşma metalik olmayan inklüzyonlarla başlar. Paslanmaz çeliklerde, sülfürler çukurlaşma saldırısına karşı özellikle hassastır. Oksit inklüzyonları da saldırı bölgeleri olabilir. Ancak sülfitlerden daha azdır. Ayrıca karbürler çukurlaşma saldırısını başlatabilir ve tane sınırlarında çekirdeklenmeleri taneler arası korozyona neden olabilir. Bununla birlikte, cerrahi kalite paslanmaz çeliklerde çukurlaşma saldırısı meydana gelmemelidir. Çatlak korozyonu paslanmaz çeliklerde de yaygın olmasına rağmen CoCr alaşımlarında daha az sıklıkta görülür.

Son on yılda korozyona daha dayanıklı paslanmaz çeliklerin üretilmesindeki ilerlemelere rağmen, bu tür metalik biyomalzemeler doğal filmin bozulması ve bölgesel korozyona karşı Ti ve CoCr alaşımlarından daha duyarlıdır. Bu durum, paslanmaz çelik biyomalzemelerin hizmet ömrünü 12 ayı geçmeyen geçici cihazlarla sınırlar.

Yük taşıyan implantların (örneğin, kalça ve diz artroplastisi) tasarımındaki en önemli sorunlardan biri, metalik bileşenlerin aşınmasıdır. Modüler tasarımlarda, farklı malzeme ve bileşenlerin kombinasyonu, parçalar arasındaki mikro hareketi destekleyebilir. Bu da sürtünme aşınması ve çatlak korozyonuna neden olabilir. Aşınma döküntüleri malzemeye bağlı olarak, farklı boyut ve şekillerde olabilir.

Paslanmaz çelik kalıntıları, çoğunlukla çelik vidalı plaka bağlantı noktalarında oluşan plaka benzeri parçacık kümeleri olarak bulunur. Bu kalıntılar, boyutları 0,5 ile 5 mm arasında değişen Cr bileşiği parçacıklarını içerir. Bu nedenle, vücutta korozyon direncini korumanın önemi göz önüne alındığında, implant malzemelerinin aşınmasını karakterize etmek ve bu tür malzemelerin aşınma kaynaklı korozyonunu test etmek oldukça önemlidir [42].

BÖLÜM 4

BİYOMALZEMELERİN AŞINMA VE KOROZYON DAVRANIŞI

4.1. BİYOMALZEMELERİN AŞINMA DAVRANIŞI

Bir implantın yüzey aşınması kullanımından kaynaklanır ve bu nedenle önlenemez veya ortadan kaldırılamaz. Aşınma, bir implantın etkili performansı ve kullanım ömrünü sınırlayıcı bir faktör olduğundan, implant tasarımında kullanılan malzemelerin aşınma direnci ve tasarımın aşınma üzerindeki etkisini karakterize etmek son derece önemlidir [43]. Aşınma veya bir yüzeyden malzemenin çıkarılması, tıbbi cihazlarda iki nedenden dolayı problemlidir. İlk olarak, bir tıbbi cihazda kullanılan malzeme büyük olasılıkla inert olsa da aşınma sonucu ortaya çıkan kalıntı parçacıkları bir iltihaplanma tepkisine neden olabilir. Bu, özellikle uzun süreli implantlar için ideal değildir. İkincisi, bir cihazın aşınması, malzemenin çıkarılması nedeniyle geometride bir değişikliğe yol açar. Bu da cihazın işlevini olumsuz yönde etkileyebilir ve kullanım ömrünü kısaltabilir. Bu nedenle, aşınmanın incelenmesi veya nasıl azaltılabileceği tıbbi cihaz tasarımcıları için büyük önem taşımaktadır. Genel olarak aşınmanın alışma, kararlı durum ve yıkımsal aşınma olmak üzere üç aşaması bulunmaktadır [44].

4.2. AŞINMA MEKANİZMALARI

4.2.1. Adhesif Aşınma

Adhesif aşınma, tüm aşınmanın yaklaşık yarısını oluşturur [44]. Göreceli hareket sırasında malzemenin bir yüzeyden başka bir yüzeye aktarılması ile karakterize edilir. Aktarılan parçalar kalıcı olabilir ya da diğer yüzeye sadece geçici olarak bağlanabilir. Adhesif aşınma en yaygın görülen ve en az önlenemez aşınma mekanizmasıdır [43].

Adhesif aşınma, temas eden iki yüzey arasındaki yapışmadan kaynaklanır. İki yüzey birbirine temas ettiğinde, iki yüzeyin pürüzleri fiziksel temas oluşturur. Bu gerçek temas alanı, iki temas yüzeyinin görünen yüzey alanından önemli ölçüde daha küçüktür. İki yüzey arasındaki temas alanı pürüzler olarak bilinen küçük bölgelere sınırlandırılmıştır; bu pürüzlülük-pürüzlülük temas bölgeleri, bağlantılar olarak adlandırılır. Bir bağlantının boyutu genellikle 1–100 µm aralığındadır. Bir bağlantının tipik boyutu 10 µm çapındadır. Bağlantıların sayısı yüzey pürüzlülüğüne ve uygulanan yük miktarına bağlıdır. Yük altında, iki temas yüzeyindeki pürüzler arasında bağlanma meydana gelebilir. Bu bağlantılardaki deformasyon miktarı ayrıca bağlantı sayısına ve bağlantıların boyutuna bağlıdır. Kayma hareketi altında, gerçek temas alanında plastik deformasyon, çatlama ve kırılma meydana gelebilir. Adhesif aşınma büyük ölçüde malzemenin kırılması ve pürüzlülük-pürüzlülük temas bölgelerinde malzeme transferinden kaynaklanmaktadır. Kırılma öncesi plastik deformasyon ve çatlak oluşumu temas yüzeylerinde hasara neden olabilir [45].

4.2.2. Abrasif Aşınma

Abrasif aşınma sert bir pürüzlülüğün daha yumuşak bir malzemenin yüzeyine zarar vermesi veya kazınması sonucu ortaya çıkar. Sert parçacıkların varlığı, yüzeylerden birinin orijinal malzeme özelliklerinden veya iki kayan yüzey arasında sıkışan ve/veya yüzeylerden birine gömülerek abrasif aşınmayı hızlandıran gevşek döküntü parçacıklarından kaynaklanabilir. Genel olarak, aşınmaya karşı direnç, malzemenin sertliği ile ilgili olabilir. Ancak bu ilişki doğrudan doğru orantılı değildir [43].

Abrasif aşınma ikinci en yaygın aşınma türüdür. Kazıma, kesme veya çatlama olarak karakterize edilen işlemlerde sert pürüzler malzemeyi daha yumuşak bir yüzeyden uzaklaştırdığında abrasif aşınma meydana gelir. Abrasif aşınma parçacıkları, genellikle adhesif aşınma parçacıklarından 2-3 kat daha büyüktür [44].

4.2.2.1. Abrasif Aşınma ve Üç Cisimli Aşınması

Abrasif aşınma, parçacıkların ve pürüzlerin kazınmasından kaynaklanır. Bu aşınma süreci, yüzey eşit veya daha yüksek sertlik değerleri sergileyen parçacıklar veya

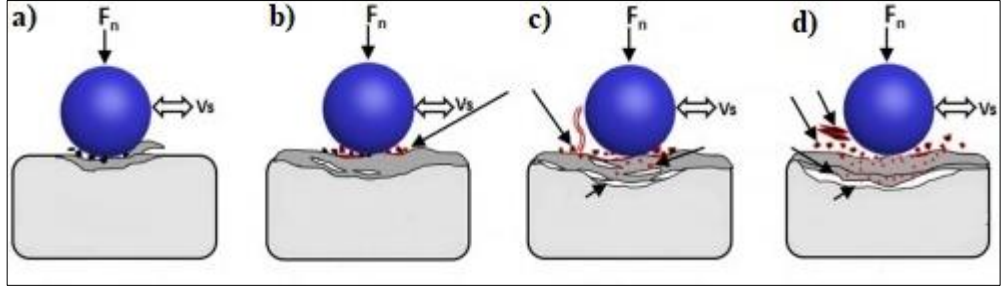
yüzeylerle temas halinde yerleştirildiğinde yaygın olarak gözlemlenir. "Abrasyon" terimi, genellikle iki aşınma yüzeyini içeren aşınma işlemlerini tanımlamak için kullanılır ve "erozyon" terimi, yalnızca bir yüzeyin dahil olduğu aşınma işlemlerini tanımlamak için kullanılır. Abrasyon süreçleri iki cisimli ve üç cisimli abrasyon süreçlerine ayrılabilir. İki cisimli abrasyon aşınması, başka bir yüzeye yapışan parçacık ve pürüzlerin neden olduğu hasarı içerir. Üç cisimli abrasyon aşınması ise, bir yüzeye sabitlenmeyen, bunun yerine iki temas yüzeyi arasında hareket eden sert parçacıkların neden olduğu hasarı içerir [45].

4.2.3. Koroziyon Aşınma

Çevre, yüzeylerden biri veya her ikisi ile kimyasal veya elektrokimyasal olarak etkileşime girdiğinde gözlemlenir. Bu nedenle, aşınma oranı, yüzeylerin kimyasal reaktivliğini etkileyen çevresel koşullara bağlıdır. Bu aşınma mekanizması, insan vücudu gibi son derece agresif bir ortamda etkili olduğu için, biyomalzemeler için oldukça önemlidir [43].

4.2.4. Delaminasyon Aşınması

Delaminasyon (tabakalı) aşınması, temas aşınmasına benzer koşullar altında ortaya çıkar [44]. Alt yüzeyde plastik deformasyon, çatlak çekirdeklenmesi ve yayılma sonrasında malzeme kaldırmayı içerir [43]. Yüklü yuvarlanma veya kayma sırasında bir malzemede yüzey altı gerilimler oluşur. Bu gerilimlerin varlığında, bir boşluk veya kusur yüzeye paralel bir çatlığa dönüşecek ve sonuç olarak, bu malzeme parçası katmanlara ayrılacaktır. Delaminasyon aşınması, büyük, ince aşınma parçacıkları ile karakterize edilir. Tabakalı malzemelerde daha yaygın olmakla birlikte homojen nesnelere de görülebilir [44].



Şekil 4.1. Aşınma mekanizmaları a) abrasif b) adhesif c) korozyif d) delaminasyon [46].

4.2.5. Erozyif aşınma

Erozyif aşınma, sıvı veya katı parçacıklar tarafından bombardımana tutulan bir yüzeyden malzeme kaybıdır. Kaybedilen malzemenin hacmi, parçacık hızı, şekli ve kütlesi, çarpma açısının bir fonksiyonudur. Erozyif aşınma, malzemeye bağlı olarak yüzeye $30-90^\circ$ 'de maksimuma ulaşır. Bu tür bir aşınma, kapakçıklar gibi yüksek hızda akışın olduğu durumlarda yaygın olarak görülür ve genellikle in-vivo bir sorun değildir [44].

4.2.6. Yorulma Aşınması

Malzemenin kullanım ömrü, çevrimsel gerilim değişimleri ile ilişkili olduğu için çevrim sayısına bağlıdır. Temas eden yüzeylerin çevrimsel deformasyonu, mikro çatlakların başlaması ve yayılmasına yol açar. Yüzey altı çatlak başlangıcı, genellikle malzemelerin geometrisine bağlı olan maksimum kayma gerilimi bölgesinde meydana gelir [43].

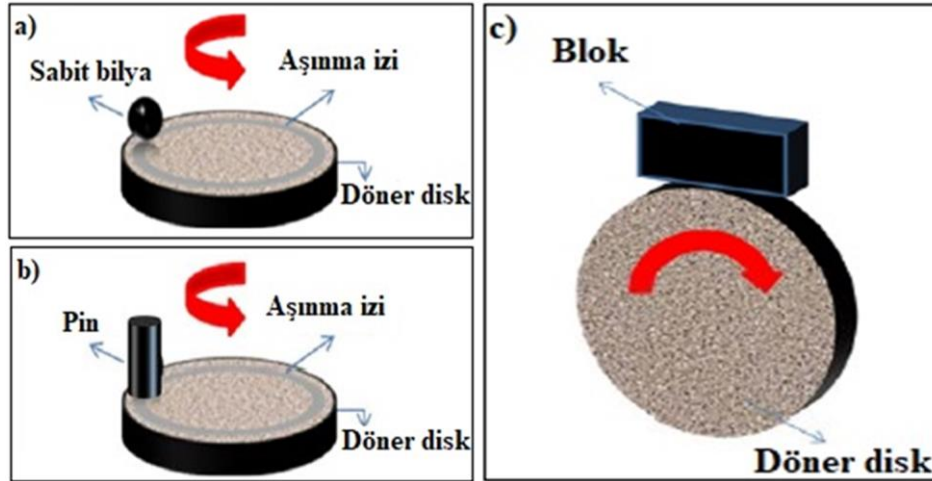
4.2.7. Sürtünme Aşınması

Sürtünme aşınması, yük altındaki iki temasın çok küçük ileri-geri veya titreşim hareketi sırasındaki malzeme kaybıdır (hasar, $0,125 \text{ J.Lm}$ kadar küçük genlikli hareketlerden kaynaklanabilir) [43-44]. Kayma hareketi, $20-200 \mu\text{m}$ arasında değişebilir. Sürtünme aşınmasından kaynaklanan aşınma kalıntıları, abrasif aşınma parçacıkları olarak, malzemenin daha fazla aşınmasına katkıda bulunabilir. Sürtünme aşınmasının nerede meydana gelebileceğine bir örnek olarak, total kalça protezi için

modüler kalça gövdelerinin bir araya getirilmesi verilebilir. Femur başı femur gövdesinin proksimal ucundaki bir konik üzerinde kaydırılır. Sürtünme genellikle korozyif ve abrasif aşınmanın bir kombinasyonudur [44].

4.3. AŞINMA TEST YÖNTEMLERİ

Biyomalzemelerin aşınma direnci, malzemenin düzgün işleyişinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle, bir biyomalzemenin aşınma direnci klinik olarak önemlidir. Geliştirilen biyomalzemelerin aşınma ve sürtünme özelliklerini uygun bir test metodolojisi kullanarak karakterize etmek çok önemlidir. Literatürde metalik biyomalzemelerin tribolojik davranışını incelemek için en yaygın kullanılan yöntemler; bilya-disk, pin-disk ve blok-halkadır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. (a) bilya-disk (b) pin-disk (c) blok-halka aşınma testi konfigürasyonlarının şeması.

Ortam koşullarını simüle etmek için testlerin sıcaklığı $37^{\circ}\text{C} (\pm 0,1)$ olarak seçilir. Aşınma testleri, simüle edilmiş vücut sıvıları (Ringer solüsyonu) veya NaCl ve fosfat tamponlu solüsyonlar (PBS) içeren akışkanlar ortamında gerçekleştirilir. Ancak kuru kayma koşullarında test yapılan çalışmalarda vardır. Çizelge 4.1, aşınma test yöntemlerinin avantaj ve dezavantajlarını özetlemektedir [47].

Çizelge 4.1. Aşınma test yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.

Test	Avantajlar	Dezavantajlar
Bilya-Disk	Yüksek yüzey basınçları mümkündür Bilya, bir pinden daha az yağ sıyrır. Model, lineer sürtünmeli rulmana ve radyal sürtünmeli rulmana benzer.	Çok küçük temas oranı: Bilyanın temas yüzeyi, disk üzerindeki kayma izine kıyasla küçüktür. Temas alanı aşınma ile genişler. Bilyanın aşınma hacmini belirlemek zordur.
Pin-Disk	Alışmadan sonra, yüzey basıncı sabit kalır Aşınma hacmini ve aşınma oranını belirlemek kolaydır. Model, lineer bir sürtünmeli yatağı yakından simüle eder.	Pini hizalamak zor. Pin, plaka üzerinde tamamen dikey durmazsa, kenar teması oluşur. Bu nedenle çok uzun bir alışma süresi gereklidir. Pinin ön kenarı yağlayıcının yağını alabilir. Bu, tanımlanmış bir yağlama durumunu imkansız hale getirir.
Blok-Halka	Model, yüksek sıcaklık, yüksek hız ve yüksek yükleme basıncı gibi çeşitli zorlu saha koşullarını simüle edebilir.	

4.4. AŞINMANIN MİKTARININ ÖLÇÜLMESİ

Aşınma miktarı doğrudan veya dolaylı nicelikler olarak belirtilebilir. Dolaylı nicelikler genellikle, makine ömürlerinin teknik değerlendirmeleri ve uygulamalı mühendislikte kullanılır. Doğrudan nicelikler ise, aşınan gövdenin kütlesi, geometrik boyutları veya hacmindeki değişikliği belirtir [48]. Aşınma miktarı, kalınlık sensörleri veya mesafe ile boyut, terazi kullanılarak ağırlık, radyoaktif izleyiciler aracılığıyla ise kütle ölçümleriyle tahmin edilebilir [49].

4.4.1. Ağırlık Kaybı

Bir malzeme yüzeyindeki madde kaybı, aşınmadan önce ve sonra tartılarak belirlenebilir [48]. Ağırlık ölçümleri hassastır ve uygulanması kolaydır. Ancak uzun süreli bir test sırasında sürekli ölçüm için parçaların sökülmesi zordur [49]. Kütle kaybı açısından aşınma sürecinin sürekli olarak izlenmesi genellikle mümkün değildir.

Aşınmanın gelişimi hakkında bilgi elde etmek için (ve dolayısıyla alışma, aşınma oranının kararlılığı vb. araştırmak için), kütle kaybı ölçümü, belirli aralıklarla testin durdurulmasını ve triboelement(ler)in tartım için çıkarılmasını gerektirir. Bu süreçte, yeniden montaj sırasında mikro temas geometrisinin değişme tehlikesi mevcuttur. Mikrogeometrideki böyle bir değişiklik, aşınma oranını etkileyebilir. Temas bölgesinde toplanan birikintilerin bozulması da muhtemeldir ve sıklıkla kaldırılır. Aşınma oranının gelişiminde kritik bir dönem gözden kaçabilir ve numuneyi tartmak için teste ara verilmesi ilerlemeyi ve hatta aşınmanın baskın mekanizmasını değiştirebilir.

Bu aşınma ölçümü yönteminin hassasiyeti nispeten düşüktür. Yöntem yalnızca, yaklaşık 0,5 kg'dan daha ağır olmayan bir test numunesi için makul bir süre içinde önemli bir kütle kaybına (tipik olarak en az 1 mg mertebesinde) ulaşabilen yüksek aşınma hızları için uygulanabilir. Suyun belirli polimerler tarafından absorbe edilmesi veya kaybı veya yüksek sıcaklıklarda metallerin oksidasyonu gibi diğer nedenlerden dolayı önemli kütle değişimleri yaşayan malzemeler için, ölçülen kütle değişimlerinin gerçekten tribolojik süreçlerle ilişkili olduğundan ve diğer olgulardan kaynaklanmadığından emin olmak için özel dikkat gösterilmelidir [48].

4.4.2. Boyut Değişimi

Aşınmaya bağlı doğrusal boyutlardaki değişiklikler, sürtünme testleri sırasında sıklıkla çevrimiçi (sürekli olarak) ölçülür. Bu, testi yarıda keserek ölçüm yapmaya göre daha avantajlıdır. Çünkü, test sırasında aşınmanın sürekli gelişimi hakkında ve ölçülen doğrusal aşınma oranındaki geçişler tespit edilerek, baskın aşınma mekanizmasındaki değişiklikler hakkında daha sonra bilgi edinilebilir. Çoğu durumda, iki elemanın montaj düzenekleri arasındaki mesafedeki değişiklik ölçülür. Bu, her iki elemanın yalnızca doğrusal aşınma katkılarının toplamının ölçülebildiği anlamına gelir. Bir elemandan diğerine malzeme aktarımı, yanlış yorumlamalara yol açabilir. Örneğin, bir disk yüzeyi üzerinde sürekli olarak kayan bir bilya veya pin ile yapılan sık kullanılan bir test düzeneğinde, diskten bilyaya malzeme transferi, aralarındaki mesafeyi değiştirir. Diskin aşınma miktarı veya aşınmanın transfer oranına bağlı olarak, ölçülen mesafe azaltılabilir, ortadan kaldırılabilir veya artırılabilir. Bu durum, disk üzerindeki

daha büyük aşınma izinden, aşınan malzemenin büyük bir kısmının bilya veya pin üzerindeki daha küçük aşınma alanına aktarılması durumunda meydana gelebilir [48].

4.4.3. Hacim Kaybı

Tribolojik testte malzemenin yoğunluğu bilindiğinde, numunenin hacim kaybı, kütle kaybından elde edilebilir. Ancak, özellikle kaplanmış veya yüzeyi işlenmiş bir numune söz konusu olduğunda yoğunlukta belirsizlik olabilir. Temel olarak hacim kaybı, ölçülen boyutsal değişikliklerden de elde edilebilir [48]. Birçok durumda bu yöntem, numuneyi testten önce ve sonra tartmaktan daha doğru olur. Boyutsal ölçümler, numunelerin sökülmesine ihtiyaç duymaz. Ayrıca, testler sırasında genellikle doğrusal olmayan davranış için ilginç olan aşınma gelişimi verirler [49].

Bilya-disk, pin-disk veya blok-halka geometrileri gibi testler için bu, aşınmanın elemanlardan yalnızca birinde meydana geldiği iki sınırlayıcı durum için özellikle doğrudur. Örneğin, bilya-disk konfigürasyonu ile ileri geri kayma testleri için, aşınma hacmi için nispeten basit denklemler çıkarılabilir.

Aşınma izlerinin boyutlarından aşınma hacminin çevrimdışı olarak belirlenmesi, genellikle test sırasında doğrusal boyutlardaki değişikliğin ölçümüyle, çevrimiçi olarak belirlenmesinden daha doğrudur [48].

4.4.4. Diğer Yöntemler

İçten yanmalı motorların çalışması sırasında, radyoaktif çekirdek (veya radyoaktif izleyici) teknikleri ile çok küçük aşınma miktarları gerçek zamanlı olarak belirlenebilir. Yalnızca ince bir tabaka aktive edildiğinden, sadece temel radyasyon önlemleri gereklidir. Motorun çalışması sırasında aktive olan elemanlardan kaynaklanan aşınma kalıntıları radyoaktiftir ve yağ devresi içindeki bir filtreye taşınır. Filtreye yakın bir γ ışını detektörü, radyasyon aktivitesini ölçer. Test süresi ile bu aktivitedeki artış, aşınma miktarı ile orantılıdır. İki eleman (piston segmanı ve silindir gömleği gibi) farklı alaşım elementleri içeriyorsa, aktivasyon, bu elementlerin farklı karakteristik enerjilere sahip γ -ışınları yayan radyoaktif izotoplarına yol açar. Bu

durumda, yalnızca her ikisinin toplamı değil, her bir triboelementin aşınma miktarı çevrimiçi olarak ayrı ayrı ölçülebilir [48].

4.5. BİYOMAZEMELERİN KOROZYON DAVRANIŞI

Korozyon, bir metalin oksit, hidroksit veya diğer bileşiklerle sürekli olarak bozunmasına neden olan, çevresiyle istenmeyen kimyasal bir reaksiyonudur [50]. Korozyon, genel olarak bir sıvı varlığında gerçekleşen ıslak korozyon ve aşındırıcı gazlar nedeniyle oluşan kuru korozyon olarak iki gruba ayrılabilir. Biyomalzemelerde sadece ıslak korozyon geçerlidir [36].

İnsan vücudundaki doku sıvısı; su, çözülmüş oksijen, proteinler, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonları içermektedir. Sonuç olarak, insan vücudu implantasyon için kullanılan metaller için oldukça agresif bir ortam sunar [50]. Metalik malzemeler mükemmel mekanik özelliklere sahip olmasına rağmen, vücut ortamında fizyolojik sıvılarla temasta olduğu için ciddi korozyon problemlerine sahip olabilir. Korozyon, toksik metal iyonlarının vücuda salınmasına ve implantların zayıflamasına neden olur [41]. Metalik bir implant malzemesinin korozyon direnci, biyouyumluluğunun önemli bir özelliğidir [50]. Bu nedenle, korozyon direnci biyomedikal implantlar için metal seçiminde birincil kriterdir [41].

Korozyonun şiddeti ve hızı, öncelikle ortamın kimyasal yapısı olmak üzere sıcaklık ve gerilim seviyeleri gibi diğer değişkenlere de bağlıdır. Korozyon birkaç farklı şekilde sınıflandırılabilir. Bazıları metalik implantlarla diğerlerinden daha fazla ilgilidir, ancak ürünler tasarlanırken tüm çeşitlerin dikkate alınması gerekir [36].

4.5.1. Korozyonun Sınıflandırılması

4.5.1.1. Galvanik Korozyon

Galvanik korozyon veya çift korozyon, iki farklı metal interstisyel sıvı veya serum gibi iyonik iletken bir sıvı ortamda fiziksel temas halinde olduğunda, elektrokimyasal potansiyellerindeki farklılıklar nedeniyle ortaya çıkar. Bu iki metalin korozyonunda,

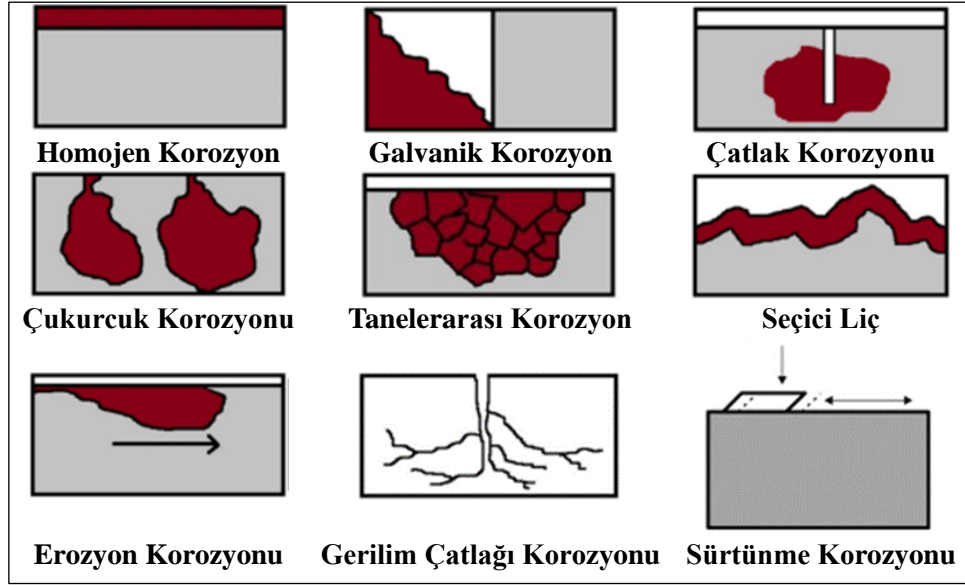
diğerinden daha az soylu olan metal anodik hale gelir ve homojen bir saldırıya uğrar. Bu nedenle, asidik pH'ta herhangi bir farklı metal çiftinde galvanik korozyonun meydana geldiğini varsaymak güvenli bir yaklaşım olabilir. Paslanmaz çelik bir plaka ile temas halindeki Ti alaşımlı bir vida, Ti alaşımlı bir uyluk kökü ile temas halindeki Co alaşımlı bir uyluk başlığı gibi birçok implant uygulamasında, farklı malzemelerin temasının uygunsuz kullanımından kaçınılmalıdır [11].

4.5.1.2. Çatlak Korozyonu

Çatlak korozyonu, bir plaka ile vida başı arasında, tamamlanmamış yorulma çatlağı gibi sınırlı bir alanda oksijen tükenmesi nedeniyle oluşan bölgesel bir korozyon şeklidir. Çatlaktaki (derin ve dar bir çatlak) elektrolitin statik akışkan olmayan durumu, çatlağın açık ucundan metalik iyonların bir konsantrasyon gradyanına yol açması, çatlak korozyonunu destekliyor gibi görünmektedir. Bu çok parçalı iç sabitleme cihazlarında sıklıkla gözlemlenir. Bu nedenle, bir implantın parçaları arasındaki arayüzün uygun tasarımı genellikle çatlak korozyonunu ortadan kaldırabilir [11].

4.5.1.3. Çukurcuk Korozyonu

Çukurcuk korozyonu, implant yüzeyinin kullanımından kaynaklanan çizik, kalıntı veya hasarlar tarafından başlatılan özel bir bölgesel korozyon durumudur. Çukurcuk, bir malzemenin yüzeyinde, pasif filmin yapıda kusurlu veya zayıf olduğu yerlerde bazı agresif iyonlarla etkileşime bağlı olarak, küçük boşlukların/deliklerin oluşumunu ifade eder. Bu nedenle, çukurcukta çatlak korozyonundaki gibi azaltılmış oksijen içeriği ve statik koşullar yerine otokatalizin, önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Çukurlar gerilim konsantrasyonu noktaları oluşturur ve bu noktalar, gerilim korozyonu çatlağı veya yorulma çatlaklarının oluşmasına izin vererek yüksek gerilimli implantların hasarına yol açacak kadar tehlikelidir. Çok parçalı implantların temizliği ve dikkatli kullanımı, bu korozyonun yaygınlığını azaltmıştır [11].



Şekil 4.3. Korozyon çeşitleri [51].

4.5.1.4. Taneler arası Korozyon

Taneler arası korozyon, bir alaşımdaki safsızlıklar ve kalıntılar nedeniyle, tercihen katılaşma sırasında taneler arasında biriken bir galvanik korozyon şeklidir. Bu nedenle, tane ve tane sınırının tahminen farklı elektrokimyasal potansiyellere sahip olması, korozif bir ortamda çatlak korozyonuna benzeyen taneler arası bir saldırıya neden olur. Paslanmaz çelikler, duyarlılık nedeniyle uygun şekilde ısıl işleme tabi tutulmazsa taneler arası korozyona eğilimlidir. Alaşımların kaynağı genellikle bölgesel erime ve yeniden katılaştırma nedeniyle, işlemin bıçak kenarı saldırısı olarak adlandırılan bir varyantına yol açabilen, bir bileşimsel gradyanı ile sonuçlanır. Uygun ısıl işlem bu tür korozyonu önleyebilir veya azaltabilir [11].

4.5.1.5. Liç

Liç, bir alaşımın bileşeninin tanelerden seçici olarak çözünmesidir. Bu, çeşitli nedenlerle olabilir: cihaz veya implant, bir bileşeni seçici olarak etkileyen bir ortama daldırılabilir veya alaşım içinde birden fazla faz bulunabilir. Bu fazlar, aynı bileşenlere sahip olsalar da, farklı çözünme özellikleriyle birlikte farklı nispi kompozisyonlar gösterebilir. Hasta popülasyonunun bir bölümünde kanıtlanmış nikel karşı olumsuz

tepkiler nedeniyle, liç genellikle nikel bazlı alaşımlar biyomalzeme olarak kullanıldığında bir endişe kaynağıdır [36].

4.5.1.6. Erozyon Korozyonu

Erozyon korozyonu, bir metal yüzey ile korozyona uğrayan ortam arasında göreceli hareket olduğunda, korozyon hasarındaki hızlanma olarak tanımlanır. Gerçek korozyon, daha önce tarif edilen mekanizmalardan herhangi birini içerebilir. Ancak göreceli hareket, korozyon ürünleri veya koruyucu pasif tabakaları uzaklaştırarak, yeni metal yüzeyin saldırıya uğramasına neden olabilir [36].

4.5.1.7. Gerilim Korozyonu

Gerilim korozyonu, çekme gerilimi altında metallerin kimyasal aktivitesindeki bir artıştan kaynaklanır. Aynı malzemenin gerilimli ve gerilimsiz bölgeleri arasında, elektrokimyasal bir potansiyel oluşturularak, korozyon hızı homojen korozyon hızının iki ile üç katına çıkarılır. Yük altındaki bir yapıda küçük bir çatlak oluşumu, gerilimi yoğunlaştırdığından, gerilim korozyonu implant kırığına yol açan hızla büyüyen çatlakları başlatma eğilimindedir. Gerilim korozyonu çatlakları, taneler arasında yayılır ve taneler arası çatlamaya kıyasla dallanmış bir yapıya sahiptir. Örneğin, kırık sabitleme plakalarındaki vida delikleri yük altında gerilim yükselticileri olarak işlev görecek ve çevresindeki daha düşük gerilimi malzeme pahasına korozyona uğrayacaktır [11].

4.5.1.8. Sürtünme Korozyonu

Sürtünme korozyonu, vücut ortamındaki yük altındaki malzemeler, tekrarlanan küçük göreceli yüzey hareketine maruz kaldıklarında, temas alanlarında meydana gelir. Örneğin, titreşimle indüklenen göreceli hareketin (sürtünme) varlığında, pasifleştirici oksit tabakası, temiz, aktif metali korozyon ortamına maruz bırakan sürtünme hareketi ile kaldırılabilir. Böylece, sürtünme hareketinin doğasına, bölgesel çözelti kimyasına ve metallerin mikroyapısına bağlı olarak, herhangi bir metal kombinasyonu ile hızlandırılmış korozyon meydana gelebilir. Sürtünme korozyonunun klinik sonucu,

sadece implant hasarına yol açan çatlak başlangıcında önemli bir faktör olmasına değil, aynı zamanda bitişik dokulardaki büyük miktardaki korozyon ürünlerine dayanmaktadır [11].

4.5.2. Korozyon Davranışını Değerlendirme Yöntemleri

Bir metalin sulu bir çözelti içindeki korozyonu, metalin anodik oksidasyonunu ve çözüldüğü türlerin katodik indirgenmesini içeren elektrokimyasal bir işlemdir. Genel olarak korozyon, homojen korozyon ve bölgesel korozyon olarak ikiye ayrılabilir. Homojen korozyon için korozyon hızı genellikle, belirli bir metalik numunenin kalınlığındaki yılda milimetre cinsinden azalma olarak ifade edilir. Bölgesel korozyon için, korozyon hızını toplam malzeme kaybı miktarı olarak ifade etmek çok anlamlı değildir. Amaç, çukurcuk korozyonu veya gerilimli korozyon çatlama gibi bölgesel korozyon süreçlerini tespit etmektir.

Bu tür korozyon süreçlerini izlemek için çeşitli teknikler bulunmaktadır. Bu teknikler, elektrokimyasal ve elektrokimyasal olmayan teknikler olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir. Mevcut korozyon izleme tekniklerine genel bir bakış Çizelge 4.2'de verilmektedir [52].

Çizelge 4.2. Korozyon izleme tekniklerine genel bakış.

Elektrokimyasal	Elektrokimyasal olmayan
Korozyon Potansiyeli	Elektrik Direnç (ED) Probu
Redoks Potansiyeli	Doğru Akım Potansiyel Düşüşü
Tafel Ekstrapolasyonu	Alternatif Akım Potansiyel Düşüşü
Doğrusal Polarizasyon Direnci	Alan İmza Yöntemi
Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	Temas Elektrik Direnci
Harmonik Analiz ve İntermodülasyon Bozulması	Akustik Emisyon
“Elektrokimyasal Burun” (çok telli prob sensörü)	Ultrasonik muayene
Elektrokimyasal Gürültü (potansiyel ve akım)	Hidrojen Konsantrasyonu

4.5.2.1. Elektrokimyasal Testler

Metalik malzemelerin korozyonu elektrokimyasal bir süreçtir. Metalik korozyonu anlamak ve tahmin etmek için alan veya diğer hızlandırılmış testlere alternatif bir yaklaşım, elektrokimyasal parametrelerin/testlerin kullanılmasıdır. Elektrokimyasal testler, genellikle başka türlü elde edilmesi zor olan kinetik ve mekanik veriler sağlayarak diğer test yöntemlerini tamamlar. Elektrokimyasal testler, ölçüm yapılırken uygulanan pertürbasyon sinyalinin tipine bağlı olarak genellikle doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) yöntemleri olarak gruplandırılır [53].

Anodik Polarizasyon Testleri

Korozyon çoğunlukla elektrokimyasal bir reaksiyon olduğundan, metallerin korozyon davranışları elektrokimyasal tekniklerle değerlendirilebilir. Polarizasyon testi yaygın tekniklerden biridir. Anodik polarizasyon testlerinde, anodik aşırı gerilim uygulanarak numunenin anodik reaksiyonu hızlandırılır ve akım tepkisi ölçülür. Akım yoğunluğunun büyüklüğü ve çukurlaşma potansiyeli gibi elde edilen çeşitli parametrelere göre metallerin korozyon davranışı değerlendirilebilir. Uygulamada anodik reaksiyon, bir potansiyostat aracılığıyla anodik akım uygulanarak hızlandırılır. Genellikle numunenin potansiyelinin sabit bir hızda tarandığı bir potansiyodinamik polarizasyon testi (doğrusal tarama voltametri) gerçekleştirilir. Kararlı duruma yakın bir tepki elde etmek için, potansiyelin tarama hızı mümkün olduğu kadar yavaş olmalıdır. Öte yandan, kararlı bir yanıt elde etmek için potansiyostatik polarizasyon testi önerilir, çünkü bu testte yanıt, potansiyelin birkaç dakika boyunca sabit tutulduğu süre içinde kararlı hale gelebilir [54].

Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Korozyon potansiyelindeki korozyon hızına karşılık gelen korozyon akım yoğunluğu, Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle elde edilebilir. Korozyon potansiyelinden ± 50 mV kadar ayrı olarak, akım yoğunluğu (I), Butler-Volmer denkleminden türetilen Tafel denklemi (Denklem 4.1) tarafından açıklanan aşırı potansiyeldeki artışla artar.

$$\eta = a + b \log I \quad (4.1)$$

Burada; b, Tafel eğimidir. Tafel eğrisindeki düz çizgilerin anodik ve katodik polarizasyon eğrileri üzerindeki kesişimi, korozyon akımı yoğunluğuna karşılık gelir. Tafel eğimi genellikle 0,05~0,23 aralığındadır. Katodik akım katodik reaktanın difüzyonu ile sınırlandırıldığında, anodik Tafel çizgisi ile sınırlayıcı akım çizgisinin kesişimi, korozyon akımı yoğunluğuna karşılık gelir. Birkaç redoks reaksiyonu paralel olarak gerçekleştiğinden, tipik anodik Tafel çizgisinin fizyolojik çözeltilerdeki alışimlarda sıklıkla görülmediğine dikkat edilmelidir [54].

Doğrusal Polarizasyon Direnci Yöntemi

Korozyon direncine karşılık gelen polarizasyon direnci (R_p), doğrusal polarizasyon direnci yöntemi ile elde edilir. Akım doğrusal olarak Eşitlik 4.2 ile ifade edildiği gibi $E_{kor} \pm 10$ mV, 'un dar bir potansiyel bölgesindeki potansiyele bağlıdır, Stern-Geary denklemi olarak adlandırılır.

$$I_{kor} = \left(\frac{b_a b_c}{2,30 (b_a + b_c)} \right) \left(\frac{\eta}{I} \right)^{-1} = K R_p^{-1} = \frac{K}{R_p} \quad (4.2)$$

Burada; b_a ve b_c sırasıyla anodik ve katodik Tafel eğimlerine karşılık gelir. K, dönüşüm faktörü olarak adlandırılır ve polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeli (E_{kor}) etrafındaki eğimi olan η/I , polarizasyon direncine karşılık gelir. Dönüşüm faktörü biliniyorsa, korozyon akım yoğunluğu, lineer polarizasyonla elde edilen polarizasyon direncine bağlı olarak hesaplanabilir. Genel olarak dönüşüm faktörü 0,02 V~0,05 V'dir [54].

Empedans Testi

Empedans testi, korozyon potansiyeli çevresinde 10 mV'den daha düşük genlikte alternatif bir potansiyel uygulanarak gerçekleştirilir. Polarizasyon direnci, düşük frekanstaki (1 mHz~10 mHz civarı) empedansa göre belirlenebilir. 10 mV'den daha düşük bir genlik, empedans davranışının yerinde sürekli olarak ölçülmesini sağlayan

korozyon sistemini bozamaz. Empedansın frekans bağımlılığını elde etmek için genellikle 1 mHz ila 1 MHz arasında değişen geniş bir frekans aralığında ölçüm yapılır [54].

Korozyon Potansiyelinin İzlenmesi

Korozyon potansiyelindeki uzun vadeli değişiklik (açık devre potansiyeli), korozyon sistemindeki bir değişikliği yansıtır. Çünkü korozyon potansiyelindeki değişiklik, anodik ve katodik reaksiyonlardan biri veya her ikisindeki değişikliğe bağlıdır. Örneğin, korozyon potansiyelindeki bir artış, pasif bir filmin büyümesiyle anodik reaksiyondaki bir azalmaya veya çözünmüş oksijendeki artışla katodik reaksiyondaki bir artışa bağlanabilir. Korozyon potansiyelindeki bir azalma ise, anodik reaksiyondaki bir artışa veya katodik reaksiyondaki bir azalmaya bağlanabilir. Bu nedenle, korozyon potansiyelinin izlenmesi sıklıkla gerçekleştirilir (ISO 16429, 2004; JIS T 6002). Test solüsyonu için genellikle tuz, fosfat tamponlu tuz, Ringer solüsyonu, kültür ortamı, serum ve yapay tükürük kullanılır. Numunenin korozyon potansiyeli, yüksek giriş empedanslı ($10^{11} \Omega \sim 10^{14} \Omega$) bir elektrometre veya bir potansiyostat kullanılarak bir referans elektroda karşı izlenebilir [54].

4.5.2.2. Daldırma Testleri

Test solüsyonlarında salınan metal iyonlarının toplam miktarı, gravimetrik analiz veya daldırma testlerinde (çözünme testleri) solüsyon analiziyle ölçülür (ISO 10271; BS EN 1811; JIS T 0304). Test solüsyonu özenle seçildiğinde, insan vücudundakine benzer sonuçlar elde edilebilir. Örneğin, alaşım elementlerinin seçici çözünmesi, in-vitro koşullarda yeniden üretilebilir. Test solüsyonu olarak tuz, fosfat tamponlu tuz, Ringer solüsyonu, kültür ortamı, serum ve yapay tükürük kullanılır. Ayrıca hızlandırılmış testler için $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ laktik asit ve $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl solüsyonu kullanılır. Test sıcaklığı 310 K 'dir ve test süresi (daldırma süresi) 7 günden fazladır. Test solüsyonunun pH'ı daldırmadan önce ve sonra kontrol edilmelidir. Çözünmüş metal iyonlarının konsantrasyonu, endüktif eşleşmiş plazma (ICP), atomik absorpsiyon spektrometresi ve benzeri yöntemler kullanılarak ölçülür [54].

4.5.2.3. Diğer Metotlar

Hastalara implante edilen veya test solüsyonlarına daldırılan metalik biyomalzemelerin çevresindeki ortam, korozyon morfolojisi ve korozyon ürünlerinin bileşiminden tahmin edilir. Korozyon morfolojisi, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak, yüzey morfolojisinin gözlemlenmesiyle belirlenir. Korozyon ürünleri, elektron dağılım spektroskopisi (EDS), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) (JIS T 0306), Auger elektron spektroskopisi (AES) gibi yöntemlerle nitelendirilir ve nicelendirilir.

Metalik diş malzemelerinde, kozmetik nedenlerle yüzeyin renginin değişmesinden (kararmasından) kaçınmak için, bir karar testi yapılır. Ayrıca, dental altın alaşımları ve gümüş alaşımları, yiyecek ve içeceklerde az miktarda çözünen sülfite ile kolayca kararır. Kararma testi, malzeme 3 gün boyunca 0,1 mol L⁻¹ sodyum sülfite daldırılarak gerçekleştirilir (ISO/TR 10271; JIS T 6002). Kararma derecesi, hazırlanan yüzey ile karşılaştırılarak çıplak gözle belirlenir. Metalik biyomalzemelerin yüzeyindeki hücrelerin varlığı, yüzeydeki kimyasal ve/veya fiziksel ortamı değiştirebilir. Hücre kültürü ortamları altındaki elektrokimyasal ölçümler, in-vivo korozyon reaksiyonlarını değerlendirmek amacıyla önerilmiştir.

Biyočözünür metaller kan akışı altında implante edildiğinde, kütle difüzyonunun desteklenmesiyle korozyonlarının hızlanması beklenir. Kan akışının etkisini simüle etmek için biyočözünür metaller üzerinde yapılan elektrokimyasal ölçümler ve daldırma testleri için akış hücreleri veya dönen disk elektrotları önerilmiştir. Test solüsyonunun periyodik olarak değiştirilmesi, vücut sıvılarının dolaşımını simüle etmenin bir başka yoludur [54].

BÖLÜM 5

BİYOMAZEMELERİN KAPLANMASI

Metalik biyomalzemelerin yüzey kaplamaları, bir metalin insan vücudu tarafından daha iyi tolere edilebilmesini sağlamak amacıyla geliştirilmiş bir yöntemdir. Kaplama tabakasının kimyası veya biyokimyası, kısmi emilim kaçınılmaz olsa bile, bulk malzeme ile yalnızca yüzeysel olarak ilişkilidir. Metalik biyomalzemelerin kaplama doğası ve mekanizmalarını daha iyi anlamak için, önce yüzeyi ve bulk malzemeyi tanımlamak önemlidir. İdeal olarak, yüzey modifikasyonu en dıştaki moleküler katmanla (~10-15 Å) sınırlandırılmalıdır. Ancak uygulamada, homojenlik, dayanım ve işlevselliği sağlamak için daha kalın katmanlar (10-100 nm) kullanılır. Birçok Ti implantta, TiO₂ tabakasının bozulmamış kalınlığı 10 ile 100 nm arasında değişir. Ancak, kaplama ve bulk malzeme tanımı bazı durumlarda zorlaşabilir ve literatürde kaplama kalınlığı açısından geniş farklılıklar bildirilmektedir. 100 nm'den daha kalın kaplamalar bulk malzeme olarak kabul edilirken, ~50 µm kalınlığındaki kalsiyum fosfat birikimi ince bir kaplama olarak kabul edilir. Kaplama işlemi, kaplanan altlık ile uyumlu olmalı ve işlem sırasında altlığın zarar görmemesi sağlanmalıdır. Örneğin, Ti ve alaşımları söz konusu olduğunda, altlığın yüksek sıcaklıklara maruz bırakılması, malzemenin karakteristiğini ve özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilir. Ayrıca, kaplama işlemi yüzeydeki arayüz özelliklerini etkileyen safsızlıkları getirmemelidir. Sonuç olarak, altlık-kaplama yapışmasındaki başarısızlık genellikle herhangi bir uygulama için kabul edilemez. Çünkü bu durum, kaplama tarafından biyomalzemeye verilen biyoyumluluk veya biyoişlevsellik özelliklerinin belirgin başarısızlığına ek olarak, insan vücuduna kalıntı veya iyonların salınmasına neden olur [55].

Bazı harika özelliklere sahip metalik implantlara rağmen, zayıf biyoişlevsellikleri ve özellikle altta yatan hücrelerle etkileşimleri nedeniyle, metalik biyomalzemelerin kullanılması zor olmaya devam etmektedir. Sonuç olarak, yüzey kimyası, yüzey pürüzlülüğü, yüzey topografyası ve yüzey ıslanabilirliğini değiştirerek implant arayü-

zünü (implant arayüzü terimi, implantın konakçı kemikle doğrudan temas eden yüzeyi olarak tanımlanır) iyileştirmek için metalik implant yüzeyinde farklı tipte biyopolimer, biyoseramik ve karbon bazlı kaplama malzemeleri kullanılmaktadır.

5.1. TERMAL SPREY KAPLAMA İŞLEMİ ALANINDAKİ TARİHSEL GELİŞMELER

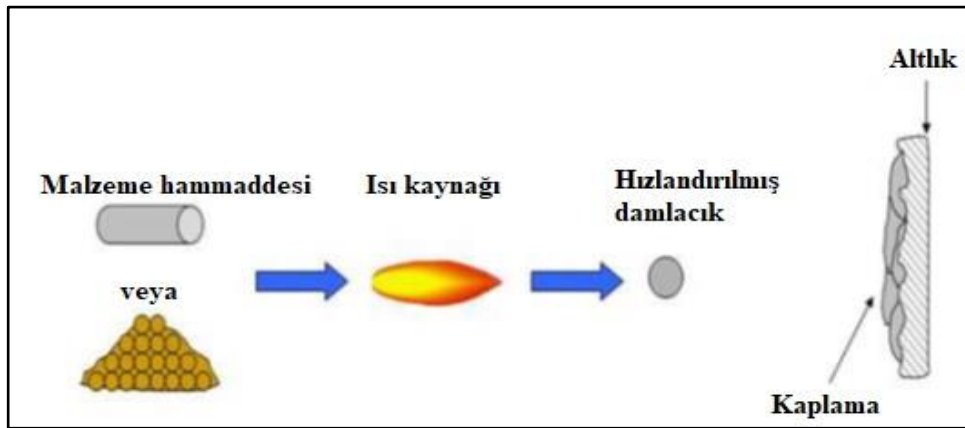
Termal sprej (TS) yöntemi ile ilgili en eski kayıtlar, İsviçreli bilim adamı Max Ulrich Schoop'un 1882-1889 tarihli patentlerinde bulunmuştur. Bu patentler, yeniden tasarlanmış bir oksiasetlen kaynak torcuna tel (Pb ve Sn) besleme tekniği hakkında bilgi verir. Torclar daha sonra, besleme stoğu malzemelerini toz formunda almaya uygun hale getirilmiştir. 1908'de Schoop tarafından daha iyi proses ve ekipman kontrolü gibi bazı iyileştirmelerle; çelik, paslanmaz çelik ve Zn gibi daha fazla metali püskürtebilen elektrik ark sprej geliştirilmiştir.

Ancak, II. Dünya Savaşı sonrası hızlı endüstrileşme ile, bu işlemler çoğunlukla alttan yukarı yaklaşımla tasarlandığı için, korozyon sorunlarıyla başa çıkmak için yeterli olamamıştır. TS teknolojisi geliştirilerek, yaklaşım yukarı doğru sağlam bir şekilde ilerletilmiştir. 1920-1950 yılları arasında TS'nin arkasındaki ana ilke yaklaşımları, toz alev ve tel püskürtme idi. Birincil uygulamalar, kağıt endüstrisindeki parçaların korozyon kontrolü ve geri kazanımıydı. Kazanlar için yüksek sıcaklıkta korozyon koruması amacıyla TS kaplamaların ticari kullanımına ilişkin ilk patent, 1937'de Quinlan ve Grobel tarafından tanıtılmıştır.

Sonuç olarak, 1950'lerde seramik oksitlerle ilgili uygulamalarda plazma akışı oluşturmak için birincil gaz olarak Ar kullanan DC atmosferik plazma sprej (APS) gelişimi keşfedilmiştir. TS teknolojisindeki daha ileri gelişmelerle birlikte, 1970-1980 yılları arasında uçak motoru endüstrisinde parçaları/bileşenleri koruma ve performansı artırmak için bir aday haline gelmiştir. 1980'lerin başında, iki bilim insanı Browning ve Witfield, roket motoru teknolojisini kullanarak metal tozu püskürtmek için yüksek hızlı oksijen-yakıt (HVOF) teknolojisini geliştirmişlerdir. Ayrıca Browning, "Hypervelocity" (hiper hız) etkisi kavramını benimseyerek, yüksek hızlı hava-yakıt (HVOF) sistemini geliştiren ilk kişidir [56].

5.2. TERMAL SPREY KAPLAMA İŞLEMİ

Termal sprej, metalik veya metalik olmayan kaplamaları uygulamak için kullanılan bir grup kaplama işlemi için genel bir terimdir. Bu işlemler; alev sprej, elektrik ark sprej, soğuk gaz sprej ve plazma ark sprej olarak dört ana kategoriye ayrılır. Kaplama malzemesi (toz, tel veya çubuk şeklinde) enerji kaynakları tarafından ısıtılır ve ardından yüksek bir hızla bir bileşen yüzeyine püskürtülür; erimiş veya yarı erimiş hatta hafifçe ısıtılmış (soğuk sprej) parçacıklar olarak düzleşir, hızlı katılma veya katı deformasyon geçirir ve ardışık çarpmalar sonucunda bir birikim oluşturur. Kaplamalar, splatların sürekli üst üste birikmesiyle oluşturulur. Püskürtmede yoğun soğutma birincil öneme sahiptir, çünkü kaplama ve altlık içindeki sıcaklık gradyanları, bireysel lamellerdeki (katman başına püskürtülen splat grubu) su verme gerilimleri ile kaplamaların kalıntı gerilimlerini ve amorf fazların oluşumunu kontrol edecektir. Bu nedenle, termal sprej bir kaplama lameler bir enine kesite sahip splat katmanlarından (katılmış damlacıklar) oluşur. Sprej kaplamaların mukavemeti büyük ölçüde, katılmış damlacıkların veya splatların oluşum sürecinden kaynaklanan gözeneklilik ve lameller arası kuvvet gibi özelliklere bağlıdır. Bu özellikler, altlık üzerindeki splat sürecinden kaynaklanır ve bu nedenle kaplamaların özellikleri, parçacıkların çarpma anındaki sıcaklığı ve hızı ile yakından ilişkilidir [57]. Termal sprej kaplama işleminin şematik bir gösterimi Şekil 5.1’de verilmektedir.



Şekil 5.1. Termal sprej kaplama işlemi [58].

Kaplama oluşumu, besleme stoğu malzemesinin genellikle farklı kimyasal bileşimli, farklı fazlara sahip, parçacık boyutları dağılımlı bir toz olması nedeniyle, homojen

olmayan bir mikroyapı vermektedir. Aynı şekilde besleme stoğu malzemesi bir tel ise, telin ucunda oluşan parçacıklar farklı boyutlara sahip olacaktır. Bu, altlığa ulaştıklarında farklı parçacık sıcaklıklarına ve hızlarına yol açar, dolayısıyla farklı fiziksel durumlar (yani erimiş, yarı erimiş veya katı) ortaya çıkar. Bu nedenle nihai mikroyapı, farklı boyutlardaki parçacıkların kötü bir şekilde sabitlenmesi, gaz sıkışması, farklı boyut ve faz mikroyapılarına sahip splatlar, yeni fazlar (yani oksitler) ve gerilim birikiminden kaynaklanan çatlaklardan dolayı boşluklar (gözeneklilik) içerir. Ayrıca, termal sprej kaplamaların lameler yapısı, kaplama mikroyapısının yönlülüğünden dolayı anizotropik özelliklere sahip olacaktır.

Kaplama malzemeleri genellikle, yüksek sıcaklıkta (erime noktasına yakın) ayrılmayan herhangi bir malzemedir. Doğru TS tekniği ve sprej parametreleri seçilerek, hemen hemen tüm malzeme türleri; polimer, metal ve seramikler (ve kombinasyonları) termal olarak püskürtülebilir [59]. Ancak, HA gibi erimeden önce bozunma gösteren veya grafit gibi sublime olan malzemeleri işlerken, toz hazırlama ve sprej parametrelerinin seçimi ile ilgili özel önlemler alınmalıdır [57]. Yakın zamana kadar, atmosferik sprej sırasında süblimleşme/ayırışma özellikleri nedeniyle erime noktası olmayan seramikler (örneğin, silisyum karbür ve silisyum nitrür) için her zaman bir sınırlama olmuştur. TS için seramik tozunun korunmasına yönelik yeni bir teknolojinin geliştirilmesiyle, bu sınırlama yakın zamanda aşılmıştır. Bu teknoloji, her bir seramik parçacığını ısıya karşı bariyer görevi gören bir nano tabaka malzeme ile koruyarak, erime noktası olmayan seramiklerin püskürtülmesine olanak sağlar. Spesifik uygulamalar için uygun malzemeleri seçmek kolay bir iş değildir ve uygulamada uzmanlık ve malzeme bilgisi gerektirir [59].

5.3. TERMAL SPREY KAPLAMALARIN ÖZELLİKLERİ

5.3.1. Mekanik özellikler

Termal sprej kaplamalar, yüksek sertlik, düşük sürtünme, yüksek süneklik gibi iyi mekanik özellikler gerektiren birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin kaplama sertliği; elde edilen kaplamanın mikroyapısı, gözenekliliği, faz yapısı ve kaplamadaki kalıntı gerilim seviyesine bağlı olarak önemli ölçüde

değişebilir. Genellikle en yüksek sertlik değerleri, aynı anda yoğun kaplama yapıları oluşturan yüksek hızlı kaplama işlemleri ile elde edilir. Sert metal kaplamalarda, kalıntı karbür miktarı en yüksek seviyededir [60].

5.3.2. Korozyon Özellikleri

Termal spreycaplamaların korozyon özelliklerini etkileyen birkaç faktör olduğu bilinmektedir. Kaplama malzemesi bileşimi en etkili faktörlerden biridir; ancak çoğudurumda termal spreycaplamaların korozyon özelliklerinin, karşılık gelen bulk malzemeninkilere eşit olmadığı kabul edilmektedir. Bunun temel nedeni, bulk malzeme ile kaplama mikroyapısı arasındaki farklılıklardır. Spreycaplamalar çoğunlukla, altlık malzemesi veya kaplama malzemesinin korozyonuna yol açabilen gözeneklilik içerir. Homojen olmayan bileşim ve faz yapısı genellikle, kaplama içinde çatlak korozyon eğilimi ve seçici korozyona yol açacaktır. Heterojen mikroyapı, özellikle belirli fazların seçici korozyonu, hassaslaşma, galvanik korozyon ve benzeri durumlara neden olur. Kaplama gözenekliliği genellikle gözenekler ve çatlakların varlığıyla, iç çatlak korozyonu, yoğun klorür iyonları, düşük pH, altlık/ara yüzey korozyonu ve nihayetinde tüm kaplamanın altlıktan delaminasyonuna yol açacaktır. Açık gözenekliliğin kapatılması, elektrolitin kaplama yapısı ve altlık/kaplama arayüzüne nüfuz etmesini önleyebilir; böylece olası korozyon saldırılarına karşı koruma sağlayabilir. Yumuşak çelik veya dökme demir altlıklar üzerindeki seramik kaplamalar genellikle korozyona dayanıklı bağ katmanları (örneğin, Ni20Cr) ile donatılır [60].

5.3.3. Aşınma Özellikleri

Malzemelerin aşınması, birkaç farklı aşınma olgusu ve mekanizmasını içerir. Genel aşınma türleri; abrasif, adesif, erozyon, sürtünme, korozyon, kavitasyon aşınması ve benzerleridir. Termal spreycaplamalarının çok yönlülüğü ve mevcut çok çeşitli kaplama malzemeleri nedeniyle, bu teknoloji aşınma problemlerinin ekonomik ve etkili bir şekilde üstesinden gelinmesi için başlıca adaylardan biridir. Sert kaplamalar (örneğin, sert metal benzeri kaplamalar ve oksitler), yumuşak katı yağlama kaplamaları (örneğin, CuSn, Cu alaşımları ve Sn alaşımları) ile sert ve kaygan metalik

kaplamalar (örneğin, Mo) gibi farklı özellik ve karakteristiklere sahip birkaç kaplama çeşidi mevcuttur [60].

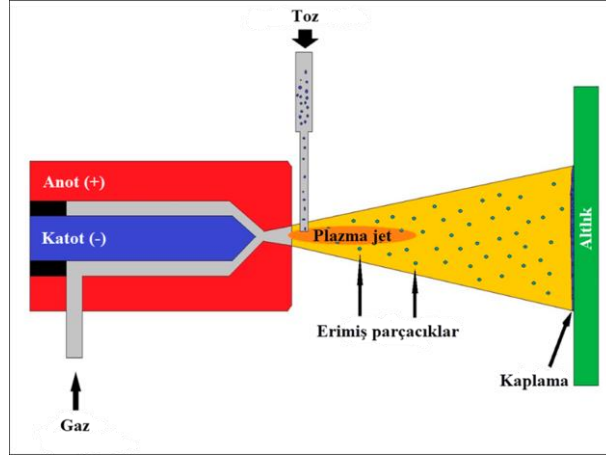
5.3.4. Biyomedikal Özellikler

Ti ve HA gibi bazı termal sprej kaplama malzemeleri, sırasıyla biyoinertlik ve biyoaktivite özelliklerine sahiptir. Ti kaplamaları genellikle, gözenekli bir şekilde biriktirilir, böylece organik dokunun çeşitli implantların yüzeyine nüfuz etmesine izin verilir. Benzer davranış, termal sprej teknikleriyle örneğin plazma sprej kaplanan HA kaplamalarda, biyoaktivite ile birlikte görülür [60].

5.4. PLAZMA SPREY KAPLAMA İŞLEMİ

Plazma sprej, iyonize bir gaz veya gaz karışımı kullanılarak, bir besleme stoğu malzemesinin püskürtülmesi işlemidir. Gazları iyonize etmek ve besleme stoğu malzemesini altlık yüzeyine doğru yönlendirmek amacıyla kullanılan termal plazma veya plazma arklarını üretmek için, elektriksel alanlar kullanılır. Plazma sprej tabancasındaki plazma torcu, bir anot (bakır veya grafit) ve bir katot (toryumlu tungsten) elektrottan oluşur. Anot ve katot arasında oluşturulan elektrik ark deşarjı, bir jet oluşturarak atmosferde yayılan gazı (veya gaz karışımını) iyonize eder. Besleme stoğu malzemesi (toz) jete enjekte edilir, hızlandırılır ve altığa doğru yönlendirilir.

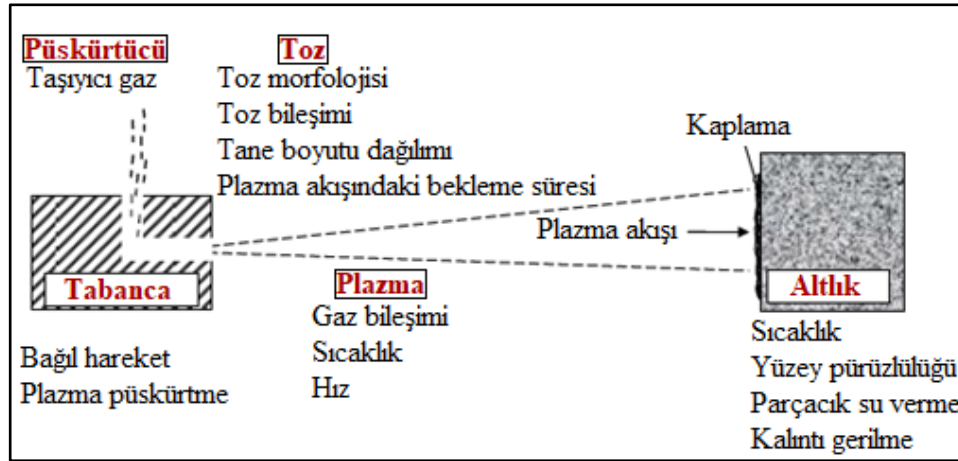
Ana işlem parametreleri, 60-130 mm aralığındaki püskürtme mesafesi, açık atmosferde sprej (APS), kontrollü atmosferde sprej (LPPS) veya vakumda sprej (VPS) ve 20-90 mm aralığındaki toz besleme stoğu boyutlarıdır. Kaplamada kalıntı gerilimleri önlemek için, seramik malzemeler püskürtülürken, altlık sıcaklığı düşük (100-200°C) tutulmalıdır. Kaplama yoğunluğunun iyileştirilmesi için, kaplama sonrası tavlama ve lazer işlemi uygulanabilir [59]. Plazma sprej kaplama işleminin şematik bir gösterimi Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2. Plazma sprej kaplama işlemi [61].

5.4.1. İşlem Parametreleri

Plazma sprej kaplamaların kalitesi, 50'ye yakın işlem parametresi tarafından kontrol edilir. Bu parametreler, püskürtme işleminin çeşitli bileşenleriyle ilgilidir. Başlıca bileşenler; toz, toz enjektörü, plazma tabancası, plazma alevi ve altlıktır. Plazma sprej kaplamaların işlem parametreleri Şekil 5.3'te gösterilmektedir.



Şekil 5.3. Plazma sprej kaplamaların işlem parametreleri.

Plazma sprej kaplamaların işlem parametreleri, birincil ve ikincil parametreler olarak ayrılabilir. Birincil parametreler, doğrudan kullanıcı tarafından kontrol edilebilen parametrelerdir. İkincil parametreler ise, doğrudan kontrol edilemeyen ve birincil parametrelere bağlı olan parametrelerdir. Çeşitli ekonomik (zaman gereksinimleri

gibi) ve teorik nedenler (parametreler arasındaki bağımlılık gibi) sebebiyle, olası tüm parametre varyasyonlarını kontrol etmek mümkün değildir. Aslında, genellikle sadece 8-12 parametre önceden belirlenen seviyelerde kontrol edilir. Plazma sprey kaplama işlemindeki en önemli birincil ve ikincil parametreler Çizelge 5.1’de listelenmiştir.

Çizelge 5.1. Plazma sprey kaplama işlemindeki birincil ve ikincil parametreler.

Birincil Parametreler	İkincil Parametre
Toz Parçacık Morfolojisi	Plazma Alevi Sıcaklığı
Toz Parçacık Bileşimi	Plazma Alevi Hızı
Toz Enjeksiyon Açısı	Plazma Alevinde Bekleme Süresi
Plazma Oluşturucu Gaz	Parçacık Hızı
Plazma Oluşturucu Gaz Akış Hızı	Parçacık Erimesi
Akım	Altlık Sıcaklığı
Güç	Parçacık Soğutma Hızı
Taşıyıcı Gaz	Kalıntı Gerilim Gelişimi
Taşıyıcı Gaz Debisi	Kaplama Kalınlığı
Sprey Mesafesi	
Altlık Malzemesi	
Altlık Yüzey Özellikleri	
Altlık Ön Isıtması	
Dönüş Hızı	
Plazma Tabancasının Geçiş Sayısı	

İşlem parametrelerinin etkilerini anlamak, püskürtülen parçacıkların termal geçmişini anlamak için gereklidir [62].

Plazma sprey kaplamalardan beklenen kalite, amaçlanan uygulamaya bağlıdır. Ancak genellikle yüksek yoğunluk, uyumluluk ve kaplama tabakası ile altlığın yapışması arzu edilir. Plazma sprey kaplamaların kalitesi, parçacıkların bir altlığa çarptıkları duruma bağlıdır. Çarpışma anındaki parçacık durumu; parçacık sıcaklığı, hızı, viskozitesi, yoğunluğu ve altlık ile ısı ve kinetik enerji alışverişi tarafından belirlenir. Eğer QI kaplama kalitesini temsil ediyorsa, QI’yi etkileyen en önemli faktörler aşağıdaki denklemle [5.1] özetlenebilir [63]:

$$QI = f(Pp, Tp, Vp, Aa, As) \quad (5.1)$$

Burada; Pp, tozun özellikleri; Tp, parçacık sıcaklığı; Vp, parçacık hızı; Aa, çevre etkisi ve As, altlığın etkisini ifade eder.

5.4.2. Kaplamanın Yapısı

5.4.2.1. Splatlar

Erimiş parçacığın biriktirilmesi ve katılaşması sırasında “splat” adı verilen lameler bir yapı oluşur. Pankek şeklindeki bu splatlar, plazma sprey kaplamaların yapı taşlarıdır. Plazma sprey kaplamaların termal, mekanik ve elektriksel özellikleri splatların morfolojisi ve düzenine bağlıdır. Plazma sprey kaplamalarda, disk, parçalı ve parmak (sıçramış) şeklinde olmak üzere yaygın olarak gözlemlenen üç temel splat şekli vardır (Şekil 5.4). Kaplama yapısındaki disk şeklindeki splatlar, altlık ile daha iyi temas sağlayarak yapışmayı artırır ve gözenekliliği azaltır. Parçalı ve parmak şeklindeki splatlar ise gözeneklilik ve delaminasyon olasılığını artırır. Toz özellikleri (kimyasal yapı, morfoloji, yapı), plazma torç tasarımı (nozül çapı, toz enjeksiyon konumu, enjeksiyon açısı), ark akımı, ark voltajı, püskürtme mesafesi, toz besleme hızı, taşıyıcı akış hızı ve altlık ön ısıtma sıcaklığı, splat morfolojisini etkileyen işlem parametreleridir. Kaplama performansını artırmak için, plazma işlem parametreleri optimize edilmelidir.



Şekil 5.4. Splat morfolojileri [64].

5.4.2.2. Gözeneklilik

Plazma sprey ile neredeyse teorik yoğunluklara sahip metal kaplamalar elde edilebilirken, plazma sprey seramik kaplamaların gözenekliliği genellikle %3 ile %20 arasında değişmektedir. Termal bariyer kaplamaların termal iletkenliğini azaltmak, aşınmaya dirençli bazı kaplamalarda yağlayıcıları tutan bir rezervuar görevi görmek

veya kemik hücrelerinin biyoseramik kaplamalara doğru büyümesini arttırmak gibi bazı durumlarda yüksek gözeneklilik avantajlı olsa da çoğu uygulamada aşınma direnci artan gözeneklilik ile önemli ölçüde azalır. Bu nedenle, kaplama performansını en üst düzeye çıkarmak için gözeneklilik sıkı bir şekilde kontrol edilmelidir [65].

5.4.2.3. Oksit Dizileri

Metalik kaplamalardaki oksit kalıntıları (diziler), genellikle kaplama enine kesitinde altlığa paralel diziler halinde görünen koyu renkli uzun fazlar olarak belirir. Sıcak parçacıkların çevrelerindeki ortamla, genellikle havayla etkileşimi, parçacık yüzeylerinde oksit ve/veya nitrür filmlere yol açar. Daha uzun bekleme süreleri ve daha yüksek parçacık sıcaklıkları, parçacıklar üzerindeki oksit veya nitrür tabakalarının kalınlığını artırarak, kaplama içinde daha yüksek konsantrasyonlarda oksit dizileri üretir. Parçacıklar çarpma anında yayıldıkça, yüzey filmleri metalin akışıyla kırılır ve damlacıklar splata katılaştığında birikintiye dahil olur.

Oksitlerin 1000 DPH'yi aşan sertliklere sahip olması nedeniyle, oksit kalıntılarının kaplamanın sertliğine katkıda bulunduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, metal ve metal oksitlerin kompozit karışımı, metal kaplamadan daha yüksek bir sertliğe sahip olur. Bu artan sertlik, oksitler kolayca kırılabildiği için kırılğan kaplamalara yol açabilir. Eğer oksitler çok yoğunsa, kaplamanın bağlanma kuvvetinin azalmasına yol açarak, splat-splat birleşmesine engel olabilir. Oksit veya nitrür kalıntılarının genellikle kaplama özelliklerine zarar verdiği düşünülür. Ancak, bazı uygulamalarda, aşınma dayanımını artırabildikleri veya termal iletkenliği azaltabildikleri için oksit kalıntıları istenmektedir [66].

5.4.3. Plazma Püskürtme Uygulama Alanları

- Üretilen termal kaplama, aşınma, erozyon, kazınma ve yapışma gibi bozunma mekanizmalarına karşı dirençli olması nedeniyle, birçok endüstride tercih edilmektedir.
- Bu teknik, işlem sırasında sürtünmeyi kontrol etmesi nedeniyle, tekstil endüstrilerinde çok aşındırıcı sentetik elyafi işlemek için kullanılmaktadır.

- Üretilen kaplamalar, korozyona karşı dirençli olduğundan, gemi inşası ve köprülerde kullanılabilir.
- Kaplamanın katkılı doğasından dolayı aşınmış parçaların onarılmasında kullanılabilir.
- Plazma sprej ile üretilen kısmen kararlı hale getirilmiş zirkonya kaplamalar, gaz türbini yanma odalarında, kapak ve kanatlarda, içten yanmalı silindirlere ve valflerde etkinliği artırmak ve metal sıcaklıklarını veya soğutma ihtiyacını azaltmak için kullanılır.
- Bu teknik, roket nozulları gibi serbest bileşenlerin kaplanması için kullanılır.
- Plazma sprej, metalik cerrahi implantlarda kemik ile uyumlu katmanları birbirine bağlamak için, HA gibi biyoaktif seramiklerde yaygın olarak kullanılmaktadır.
- Plazma sprej işlemi, tozlarda çok çeşitli modifikasyonlar sunar [67].

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. MALZEME BİLEŞİMİ VE NUMUNE HAZIRLAMA

Deneysel çalışmalarda kullanılan 316L paslanmaz çelik alaşımı toz metalürjisiyle üretilmiş olup, alaşımın kimyasal bileşimi Çizelge 6.1’de verilmektedir.

Çizelge 6.1. 316 L Paslanmaz çelik alaşımlarının kimyasal bileşimi.

Kimyasal Bileşim (% Ağırlık)							
Element	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	C	Fe
Ağırlıkça (%)	17	12	2	2	1	0,03	kalan

Kimyasal bileşime göre ağırlıkça oranları tespit edilen elementler yüksek hassasiyetli bir terazide (1/10000 g) tek tek tartılarak mekanik alaşımlama aşamasına hazır hale getirilmiştir.

6.2. MEKANİK ALAŞIMLAMA

Yaygın olarak kullanılan bir toz metalürjisi yöntemi olan mekanik alaşımlama işlemi, Şekil 6.1’de görülen 225 ml kapasiteli Fritsch Pulverisette tek öğütme hücreli planeter tipi mekanik alaşımlama cihazında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.2’de mekanik alaşımlamada uygulanan çalışma parametreleri verilmiştir. Mekanik alaşımlama işlemlerinde 8 mm çapında yaklaşık 2 g ağırlığında 200 adet paslanmaz çelik bilya, 1/10 toz/bilya oranı, %50 kap doluluk oranı, 400 rpm mekanik alaşımlama hızı kullanılmıştır.



Şekil 6.1. Mekanik alaşımlama cihazı.

Öğütme sırasında tozların topaklanmasını önlemek için, öğütme öncesi toz bilya karışımına %1 etanol eklenmiştir. Farklı mekanik alaşımlama süreleri kullanılarak yapılan öğütme işlemi sonrasında, toz boyut analizleriyle ideal öğütme süreleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kaplama işlemi için üretilen numunelerde 120 dk öğütme süresi tercih edilmiştir.

Çizelge 6.2. Mekanik alaşımlamada uygulanan çalışma parametreleri.

Toz/Bilya Oranı	Mekanik alaşımlama Hızı (rpm)	Öğütme Süresi
1/10	400	15 dk
		30 dk
		60 dk
		120 dk

6.3. TOZ BOYUT ANALİZLERİ

Farklı mekanik öğütme sürelerinde mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımı tozlarının boyut analizleri, Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesindeki Malvern marka Mastersizer 3000 model partikül ölçüm cihazında yapılmıştır.

6.4. SOĞUK PRESLEME

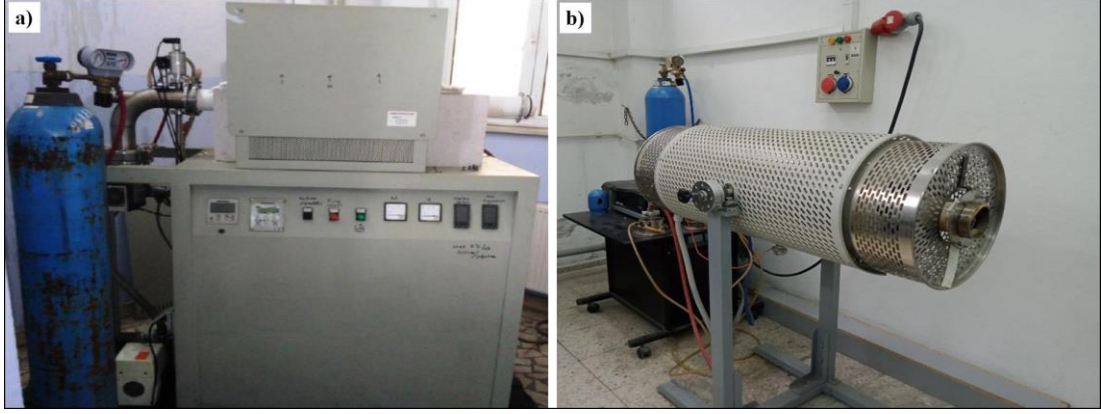
Mekanik alaşımlama yapılan tozların presleme işlemi, Karabük Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği Döküm Laboratuvarı'nda bulunan Hidroliksan marka pres ile gerçekleştirilmiştir. Tozların kalıba yapışmasını engellemek için, presleme öncesi Şekil 6.2(a)'da görülen kalıp duvarlarına bir fırça yardımıyla çinko stearat sürülmüştür. Daha sonra Şekil 6.2(b)'de verilen preste 800 MPa basınç uygulanarak, Ø12x5 mm boyutlarında soğuk presleme yapılmıştır.



Şekil 6.2. Numunelerin şekillendirilmesinde kullanılan a) metal kalıp b) hidrolik pres.

6.5. SİNERLEME

Kaplama öncesi ideal mekanik alaşımlama süresinin belirlendiği ilk aşamadaki çalışmalar için, soğuk preslenmiş 316L paslanmaz çelik numuneler, Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği bünyesindeki vakumlu ısıtma işlem fırınında (Şekil 6.3(a)) sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi 1300°C sıcaklıkta, 10⁻⁶ milibar basınç altında, 2 saat sürede gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.3. a) Sinterleme işlemlerinin yapıldığı a) vakumlu b) gaz altında çalışan ısıtım işlem fırınının görüntüsü.

Kaplama işlemleri için ise soğuk preslenmiş 316L paslanmaz çelik numuneler Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği bünyesindeki ısıtım işlem fırınında 1250 °C sıcaklıkta, %10 hidrojenli azot gazı altında 2 saat sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi sırasında oksitlenmeyi önlemek için numuneler bor nitrid sprey ile boyanmıştır. Ayrıca yine oksitlenmeyi önlemek amacıyla numuneler ısıtım işlem fırınına içlerine alüminyum köpük konulmuş seramik kayıklar ile yerleştirilmiştir.

6.6. METALOGRAFİK İŞLEMLER

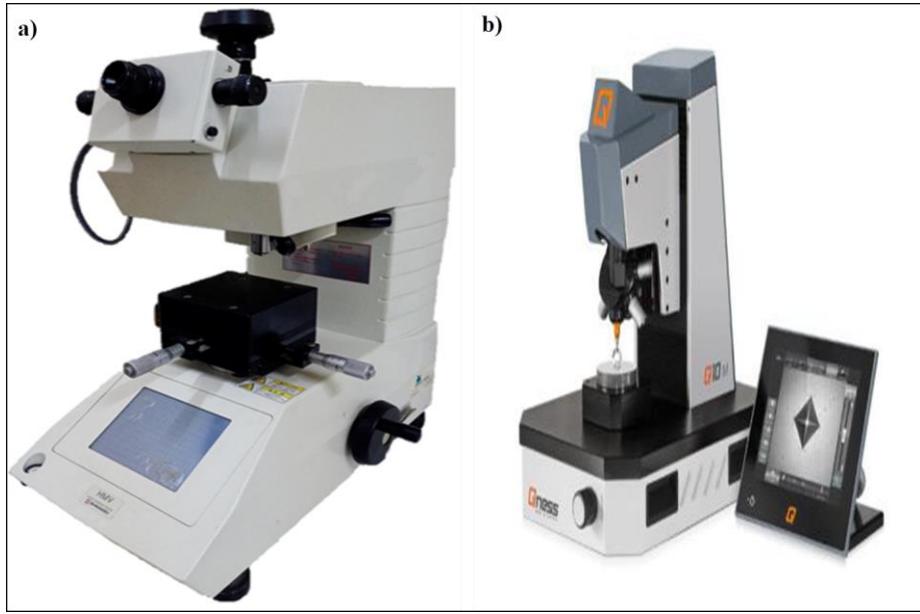
Sinterlenen numuneler yoğunluk ve sertlik ölçümleri, aşınma ve korozyon testleri öncesinde yüzeylerinin temizlenmesi için metalografik işlemlerden (zımpara ve parlatma) geçirilmiştir.

6.7. YOĞUNLUK ÖLÇÜMÜ

Yoğunluk ölçümleri, Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği bünyesindeki PRECISA XB200 h marka, maksimum 220 g ağırlık ölçebilen 1/10000 g hassasiyetli yoğunluk ölçüm cihazında, Arşimet prensibine göre yapılmıştır. Her öğütme süresinden 6 adet numunenin yoğunluk ölçümleri yapılarak hesaplanan ortalama yoğunluk değerleri Şekil 7.4'te verilmiştir.

6.8. SERTLİK ÖLÇÜMLERİ

Sertlik ölçümleri (HV 0.1), Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği bünyesindeki Shimadzu marka mikro sertlik ölçüm cihazı (Şekil 6.4(a)) ve Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü MARGEM Laboratuvarı'nda bulunan QNESS Q10 A+ marka mikro sertlik ölçüm cihazında (Şekil 6.4(b)) gerçekleştirilmiştir. Numunelerin farklı bölgelerinden ölçümler alınarak ortalama sertlik değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 6.4. Vickers sertlik cihazları.

6.9. AŞINMA TESTLERİ

Aşınma testleri, ASTM: G99-05 standartlarına uygun olarak, Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği bünyesindeki standart pin-on disk tipi aşınma cihazında gerçekleştirilmiştir. Testler, yapay vücut sıvısı ortamında 37°C ($\pm 0,1$) sıcaklık, 1 ms⁻¹ kayma hızı ve dört farklı (400-800-1200-1600 m) kayma mesafesinde yapılmıştır. Kaplama öncesi numunelerin aşınma testleri dört farklı yük (10-20-30-40 N), kaplaması sonrası numunelerin aşınma testleri ise tek yük (5 N) altında gerçekleştirilmiştir. Aşınma testlerinde kullanılan yapay vücut sıvısının kimyasal kompozisyonu, Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.3. pH 7,25, 1 L için yapay vücut sıvısının hazırlanması [1].

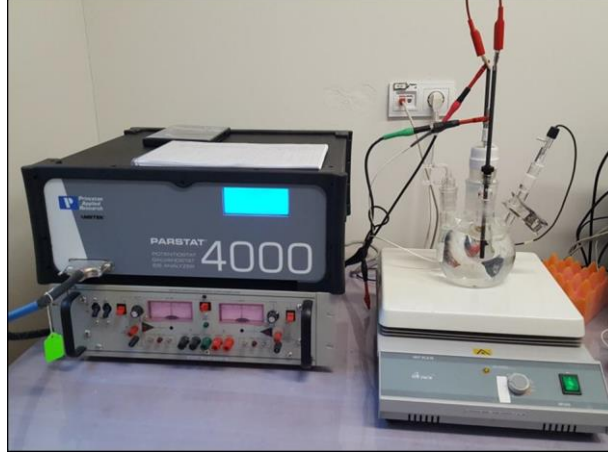
Reaktif	Miktar
NaCl	7,996 g
NaHCO₃	0,350 g
KCl	0,224 g
K₂HPO₄ . 3H₂O	0,228 g
MgCl₂ . 6H₂O	0,305 g
1 kmol/m³ HCL	40 cm ³
CaCl₂	0,278 g
Na₂SO₄	0,071 ml
(CH₂OH)₃CNH₂	6,057
1 kmol/m³ HCL	pH 7,4 için yeteri kadar

Test sonuçlarının güvenilirliğini artırmak amacıyla, kaplama öncesinde her öğütme süresinden, kaplama sonrasında ise her kaplama malzemesinden üçer adet numune aşındırılmıştır. Aşınma testlerinden sonra numuneler, 100°C fırında 10-15 dk kurutulmuş, hassas terazide (1/10000 g) ağırlık kayıpları belirlenmiştir. Yapay vücut sıvısı ortamında yapılan aşınma testleri öncesi ve sonrasında aşınmış disk yüzeyleri taşlanıp, alkol ile temizlenerek aşınma izleri giderilmiştir. Aşınma testleri tamamlandıktan sonra, aşınma yüzeylerinin SEM ve EDS analizleri yapılarak, yüzey pürüzlülüğü değerleri ölçülmüştür.

6.10. KOROZYON TESTLERİ

Korozyon testleri, Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü MARGEM Laboratuvarı'nda bulunan bilgisayar kontrollü Parstat 4000 potansiyostat/galvanostat test cihazında gerçekleştirilmiştir. In-vitro ortam koşullarında gerçekleştirilen testlerde potansiyodinamik polarizasyon tekniği kullanılmıştır. Testlerin gerçekleştirildiği yapay vücut sıvısı kimyasal bileşimi, Çizelge 6.3'te verilmiştir. Test süresince sıcaklığı 37°C ($\pm 0,1$)'de sabit tutmak için korozyon hücresi ısıtıcı bir tabla üzerine yerleştirilmiştir. Numuneler, açık devre potansiyeline (OCP) ulaşılan kadar 20 dk bekletilmiştir. Polarizasyon ölçümleri Ag-AgCl referans elektrot, bir platin levha (Pt) ve karşıt elektrot (CE) kullanılarak üç elektrotlu sistemle gerçekleştirilmiştir. $\pm 0,5$ V tarama aralığında, 1,5 mV/s tarama hızı uygulanarak bir döngüsel polarizasyon ölçümü yapılmıştır. Elde edilen verilerle çizilen tafel eğrileri üzerinden korozyon potansiyeli (E_{kor}), korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) ve korozyon hızı değerleri, ASTM-

G102 standardına göre belirlenmiştir. Elektrokimyasal korozyon testleri tamamlandıktan sonra, korozif yüzeyler SEM ve EDS analizleri ile incelenmiştir.



Şekil 6.5. Korozyon ölçüm cihazının görüntüsü.

6.11. YÜZEY KAPLAMA İŞLEMLERİ

Yüzey kaplama işlemleri, Medkap Medikal Protez Yüzey İşlemleri firmasında ISO14922 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Kaplama öncesinde, kaplama malzemesinin yüzeye tutunmasını artırmak amacıyla kumlama aşamasından geçirilen numuneler, plazma termal spreycaplama yöntemiyle Titanyum (Ti), Hidroksiapatit (HA) ve Ti+HA tozları ile kaplanmıştır. Kaplama malzemelerinin karakteristikleri ve kaplama parametreleri sırasıyla Çizelge 6.4 ve Çizelge 6.5'te verilmiştir.

Çizelge 6.4. Ti ve HA toz karakteristikleri.

Ti Kimyasal Bileşimi (%Ağırlık)						HA (Ca/P) molar oranı
C	N	Fe	Ti	H	O	1,66
0,02	0,01	0,07	Denge	0,01	0,13	
Ti toz boyutu						HA toz boyutu
175 µm						68,6 µm

Plazma spreycaplama işlemi sonrası kaplama kalınlıkları CEM DT-156 kaplama kalınlığı test cihazında ölçülmüştür.

Çizelge 6.5. Plazma sprey kaplama parametreleri.

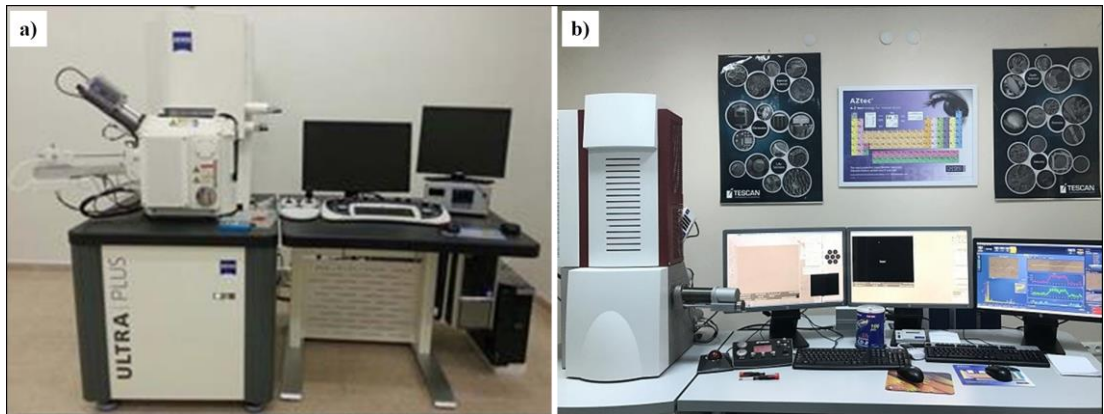
Ark akımı	450 A
Ark gerilimi	40 V
Toz akış hızı	2 dev/dk
Püskürtme mesafesi	150 mm
Plazma ark gazı (Ar)	1,8 PSI
Taşıyıcı gaz (Ar)	25 PSI
Nozül iç çapı	8 mm
Kaplama kalınlığı	125-200 μm

6.12. YÜZEY PÜRÜZLÜLÜĞÜ ÖLÇÜMLERİ

Yüzey pürüzlülüğü değerleri, Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği bünyesinde bulunan, Mitutoyo marka profilometre ile ölçülmüştür. Sonuçların güvenilirliği için, her numune yüzeyinde beş farklı bölgeden ölçüm alınarak ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri hesaplanmıştır.

6.13. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM+EDS) İNCELEMESİ

Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü MARGEM Laboratuvarı'nda bulunan Zeiss marka Ultra/Plus (FEG) model (Şekil 6.6(a)) ve Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesindeki TESCAN marka MAIA3 XMU model (Şekil 6.6(b)) taramalı elektron mikroskoplarında (SEM), mikroyapı ile aşınma, korozyon ve kaplama yüzeylerinin SEM ve EDS incelemeleri yapılmıştır. Kaplama kalınlıkları, enine kesit (cross-section) yöntemiyle belirlenmiştir.



Şekil 6.6. SEM Cihazları görüntüsü.

6.14. X-IŞINI KIRINIMI (XRD) İNCELEMESİ

Malzeme yapısında bulunan fazların belirlenmesi amacıyla, Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü MARGEM Laboratuvarı'nda bulunan, Rigaku marka XRD cihazında X-ışını kırınımı (XRD) incelemeleri yapılmıştır.

BÖLÜM 7

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, mekanik alaşımlama süresi ve farklı kaplama malzemelerinin mekanik alaşımlama ile üretilen 316L paslanmaz çeliklerin aşınma ve korozyon davranışlarına etkisi yapay vücut sıvısı ve vücut sıcaklığı ortamında (in-vitro) incelenmiştir. Elde edilen, mikroyapı ve XRD incelemeleri, yoğunluk, sertlik ve yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, aşınma ve korozyon test sonuçları, kaplama öncesi ve kaplama sonrası olmak üzere iki aşamalı olarak değerlendirilmiştir.

7.1. MİKROYAPI İNCELEMELERİ

7.1.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Mekanik Alaşımlama Süresinin Toz Boyutu Üzerindeki Etkileri

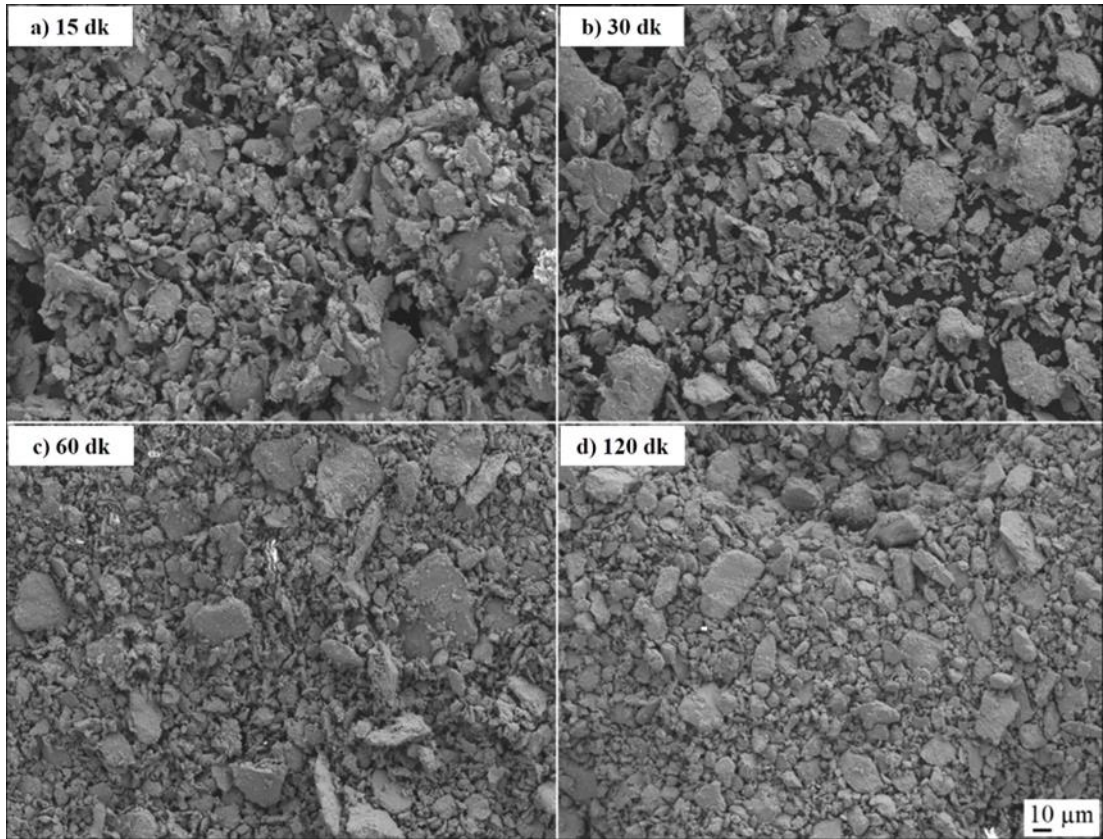
316L paslanmaz çelik alaşımında, mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak toz boyutu değişimleri Çizelge 7.1’de, verilmektedir.

Çizelge 7.1. 316L paslanmaz çelik alaşımının mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak toz boyutu değişimleri.

Öğütme Süresi	Toz Boyutu (μm)
15 dk	35,1
30 dk	30,5
60 dk	27,6
120 dk	23,9

Çizelge 7.1’deki, farklı sürelerde mekanik alaşımlama ile üretilen 316L paslanmaz çelik alaşımının toz boyutu değişimleri incelendiğinde, mekanik alaşımlama süresi arttıkça toz boyutlarında azalma olduğu görülmektedir. En küçük toz boyutunun 120 dk mekanik alaşımlama sonucunda elde edildiği, Şekil 7.1’deki tozların mikroyapı

SEM görüntülerinde de açıkça gözlemlenmektedir. Toz boyutundaki azalmanın nedeni, mekanik alaşımlama işlemi sırasında toz parçacıklarının deformasyona uğramasıdır. Deformasyon etkisi ile deformasyon sertleşmesine maruz kalan tozlar, mekanik alaşımlama süresinin artması ile kırılarak küçülmektedir [20]. Bu çalışmada, 15 dk mekanik alaşımlama süresinde elde edilen tozların boyutu 35,1 μm iken, 120 dk mekanik alaşımlama süresinde elde edilen tozların boyutu 23,9 μm 'dir. Elde edilen toz boyutu sonuçları, mekanik alaşımlama süresinin alaşımlama toz boyutu üzerinde etkili bir işlem parametresi olduğunu göstermektedir. Yavuzer vd. [68], yaptıkları bir çalışmada, toz metalürjisi ile ürettikleri 304 paslanmaz çeliklerde benzer sonuçlar elde etmiştir.

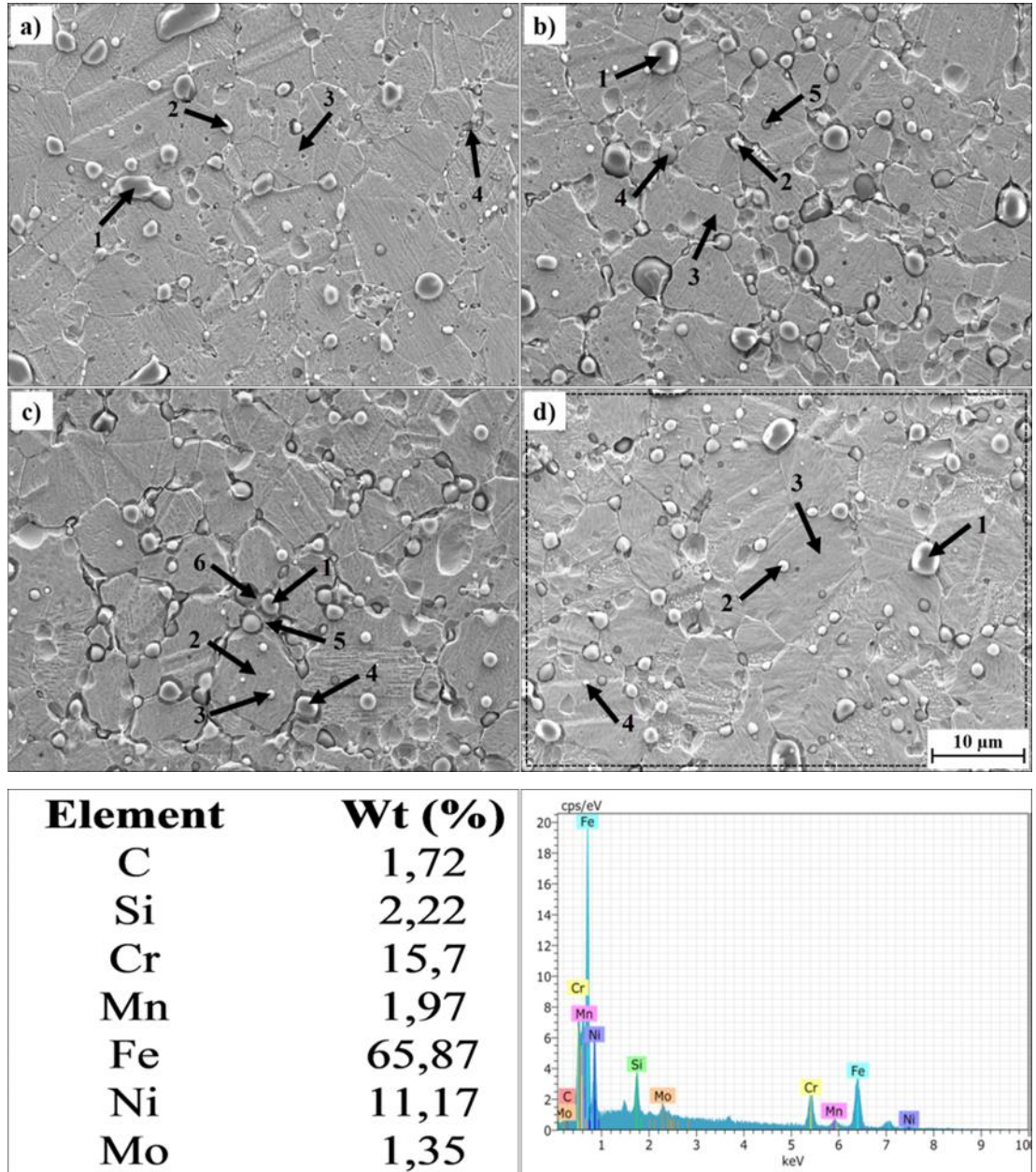


Şekil 7.1. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlama tozlarının mikroyapı SEM görüntüleri a)15 dk b) 30 dk c) 60 dk d) 120 dk.

Toozandehjani vd. [69] tarafından yapılan başka bir çalışmada, mekanik alaşımlama süresinin artması ile şiddetli plastik deformasyona bağlı olarak öğütme haznesi içindeki parçacıkların toz boyutunun küçüldüğü, sertlik ve yoğunluk değerlerinin ise arttığı belirtilmektedir.

7.1.2. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Mekanik Alaşımlama Süresinin Mikroyapı Üzerindeki Etkileri

Farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının mikroyapı SEM görüntüleri ve EDS analizleri Şekil 7.2’de, nokta EDS analiz sonuçları ise Çizelge 7.2’de verilmiştir.



Şekil 7.2. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının mikroyapı SEM görüntüleri a) 15 dk b) 30 dk c) 60 dk d) 120 dk ve EDS analizleri.

Çizelge 7.2. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının nokta EDS analiz sonuçları.

Alaşımlama	Nokta	C	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
15 dk	1	6,51	43,32	3,25	42,58	3,25	1,09	0
	2	6,5	37,45	1,61	46,54	4	3,32	0,58
	3	1,77	0,6	14,23	0,92	69,12	11,77	1,58
	4	3,59	18,81	24,74	25,06	19,31	7,56	0,94
30 dk	1	13,7	65	2,64	11,72	4,28	2,65	0,01
	2	1,25	1,83	18,98	2,37	73,96	0,95	0,67
	3	1,97	0,64	15,6	0,95	66,9	12,67	1,27
	4	4,9	21,34	10,79	5,81	49,19	6,27	1,7
	5	1,61	0,83	15,83	0,31	69,61	10,57	1,23
60 dk	1	8,08	47,27	1,91	36,24	4,4	1,84	0,26
	2	1,68	0,72	16,2	1,99	66,18	11,71	1,53
	3	13,68	40,38	0,89	38,07	2,48	3,96	0,56
	4	6,76	50,54	2,51	36,86	2,03	0,69	0,6
	5	0,05	0,76	15,73	2,43	72,92	6,83	1,29
	6	1,65	1,94	16,24	2,13	67,11	10,12	0,81
120 dk	1	7,56	56	1,81	30,06	4,19	0,34	0,04
	2	11,35	44,88	3,38	24,61	8,85	6,66	0,29
	3	1,15	0,7	16,36	0,98	67,89	11,25	1,65
	4	5,17	5,6	44,65	32,15	4,45	7,96	0

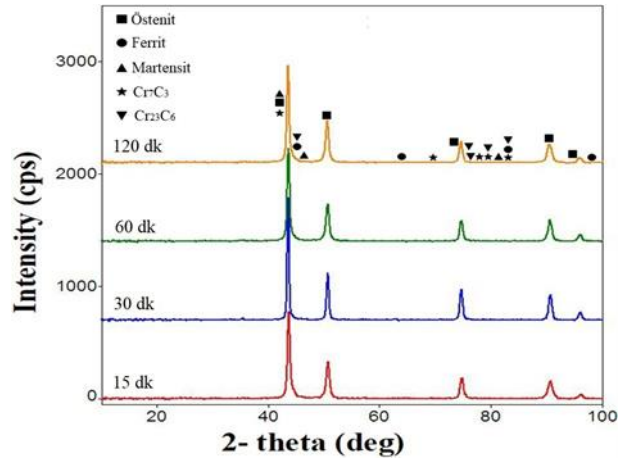
Şekil 7.2'deki farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının mikroyapı SEM görüntüleri incelendiğinde, mikroyapının eş eksenli östenitik tanelerden oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, 30 dk mekanik alaşımlama süresinde gözeneklilik artarken, en az gözeneklilik 60 dk mekanik alaşımlama süresinde gözlenmektedir. Bu durum, Şekil 7.4'te verilen sertlik-yoğunluk sonuçları ile de uyumludur. Çizelge 7.2'ye verilen nokta EDS analiz sonuçlarında görüldüğü gibi, mekanik alaşımlama süresindeki artışa bağlı olarak toz boyutu azaldıkça, matris içerisindeki manganca zengin bölgelerde azalma, kromca zengin bölgelerde artma olduğu anlaşılmaktadır. Tane sınırlarında ise hem mangan hem de kromca zengin bölgelerin arttığı görülmektedir. Matris içerisindeki manganca zengin bölgelerdeki azalma, mekanik alaşımlama işlemi sırasında toz boyutu küçülen manganın yapıda daha homojen bir dağılım sergilemesinden kaynaklanmaktadır. Kurgan vd.[2] yaptıkları bir çalışmada, toz metalürjisi yöntemiyle ürettikleri 316L paslanmaz çelik

alaşımlarını farklı sürelerde sinterlemişler ve sinterleme süresinin malzemenin mekanik özellikleri için önemli bir parametre olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca mekanik alaşımlama süresinin de önemli bir parametre olduğu bilinmektedir. Ancak, elementel tozlara gerekenden daha uzun süre mekanik alaşımlama yapıldığında kirlenme seviyesinin arttığı ve bazı istenmeyen fazların oluştuğu görülebilmektedir. Bu nedenle, mekanik alaşımlama süresi doğru seçilmelidir. Bu çalışmada elde edilen EDS analizi sonuçları, farklı mekanik alaşımlama sürelerinde alaşımda istenmeyen fazların oluşmadığını, dolayısıyla kirlenme de olmadığını göstermektedir.

7.2. XRD İNCELEMELERİ

7.2.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımlarının XRD İncelemeleri

Farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının XRD sonuçları, Şekil 7.3'te verilmektedir.



Şekil 7.3. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının XRD sonuçları a) 15 dk b) 30 dk c) 60 dk d) 120 dk.

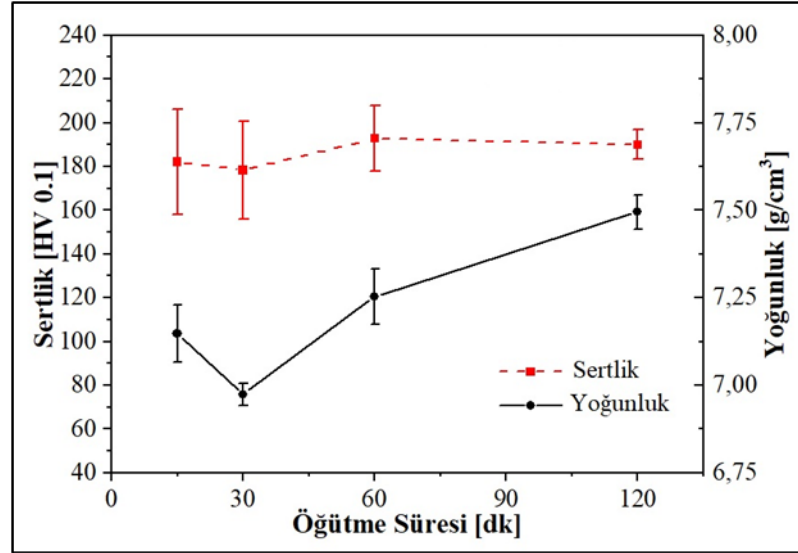
Şekil 7.3'te verilen XRD sonuçları incelendiğinde, yapıda östenit, ferrit ve martensit fazlarının yanı sıra krom karbür çökeltilerinin de (Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$) oluştuğu görülmektedir. Sinterleme işlemi vakum ortamında gerçekleştirildiği için alaşımların yapısında herhangi bir oksidasyon olmadığı da anlaşılmaktadır. Mikroyapıda martensit varlığının, deformasyon sertleşmesi ve buna bağlı olarak süneklikte azalmaya yol

açtığı bilinmektedir. Enayati vd. [70] tarafından yapılan bir çalışma, 25 saat bilyalı öğütme sonrasında yapıda önemli miktarda martensit oluştuğunu göstermiştir. Öğütme süresinin artması, martensit oranında sadece çok az bir artışa neden olmuştur.

7.3. YOĞUNLUK VE SERTLİK SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

7.3.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Mekanik Alaşımlama Süresinin Yoğunluk ve Sertlik Üzerindeki Etkileri

Farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının alaşımlama sürelerine bağlı olarak yoğunluk ve sertlik değişimleri, Şekil 7.4'te verilmiştir.



Şekil 7.4. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının sertlik ve yoğunluk değişimleri.

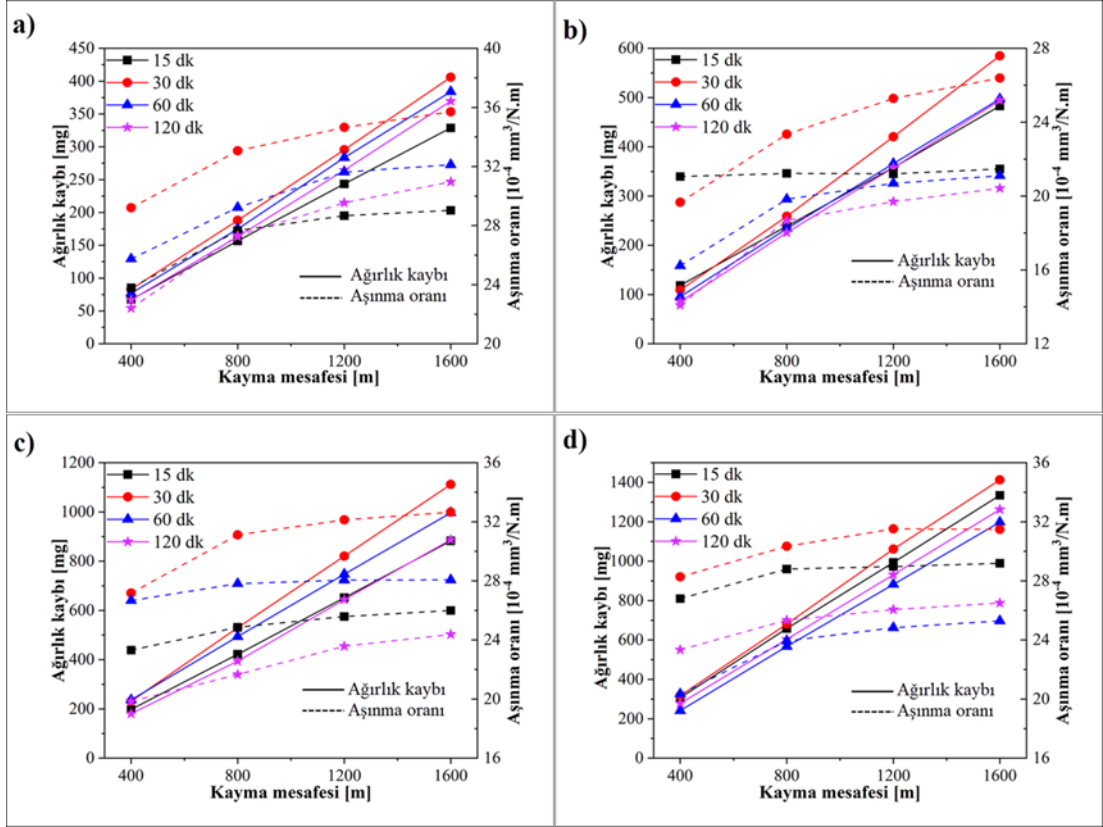
Şekil 7.4'teki, farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının sertlik değişimleri incelendiğinde, en düşük ve en yüksek sertlik değerlerinin sırasıyla 30 dk (178,4 HV 0.1) ve 60 dk (192,8 HV 0.1) mekanik alaşımlama sürelerinde elde edildiği görülmektedir. Sertlik sonuçları, Çizelge 7.1'de verilen toz boyutu sonuçları ile karşılaştırıldığında, azalan toz boyutu ile alaşımların sertlik değerlerinin artması beklenmektedir. Ancak 30 dk ve 120 dk mekanik alaşımlama yapılan alaşımların sertlik değerlerinde bir miktar azalma görülmektedir. Bu azalma, Şekil 7.2'deki 30 dk ve 120 dk mekanik alaşımlama yapılan alaşımların

mikroyapılarında görülen gözeneklerden kaynaklanmaktadır. Mekanik alaşımlamanın ilk aşamalarında, soğuk kaynak etkisi ile toz tabakaları oluşur. Tabakalanmanın neden olduğu boşlukların sertliği azaltabileceği düşünülebilir. Alaşımlama süresi arttıkça, plastik deformasyon yardımıyla boşlukların boyutu azalır. Bu nedenle, belirli öğütme sürelerine kadar sertlikte azalma görülebilir. Öğütme süresi arttıkça, tabakalar arasındaki boşluk azalır ve sertlik artar. Kurgan ve Varol [71] yaptıkları bir çalışmada, bu gözeneklerin malzemelerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini ileri sürmüşlerdir. Bakan vd. [72] ise yaptıkları bir çalışmada, malzemenin sertliğinin; TM örneklerinin sıkıştırılmasına, toz yağlama koşullarına ve elde edilen yoğunluğa bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Şekil 7.4'te verilen yoğunluk değişimleri incelendiğinde, en düşük ve en yüksek yoğunluk değerlerinin sırasıyla 30 dk ($7,02 \text{ g/cm}^3$) ve 120 dk ($7,51 \text{ g/cm}^3$) mekanik alaşımlama yapılan alaşımlarda elde edildiği görülmektedir. Normal şartlarda, öğütme süresi arttıkça yoğunluk değerlerinin de artması beklenmektedir. Oysa, Şekil 7.4'te, 30 dk mekanik alaşımlama yapılan alaşımların yoğunluğunda azalma görülmektedir. Bu azalma, öğütme sırasında meydana gelen deformasyon sertleşmesi ve tozların sıkıştırılabilirliğini azaltan, artan yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanmaktadır. Faria vd. [73] yaptıkları bir çalışmada, toz metalürjisi yöntemiyle 10 saat mekanik öğütülerek üretilen 316L paslanmaz çeliğin yoğunluk değerini $6,85 \text{ g/cm}^3$ olarak bildirmişlerdir. Bu çalışmada ise, kullanılan farklı sıkıştırma kuvveti, sinterleme süresi ve sinterleme sıcaklıklarının etkisiyle farklı yoğunluk değerleri elde edilmiştir.

7.4. AŞINMA TESTİ SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

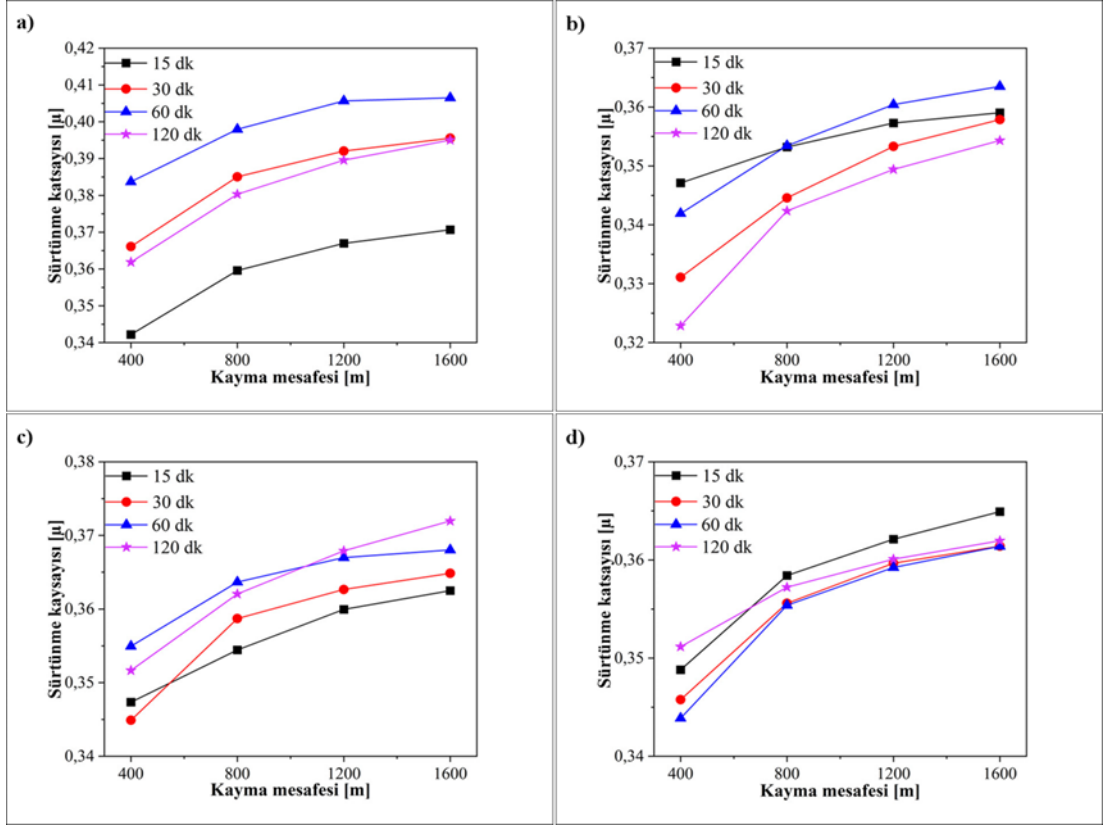
7.4.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Mekanik Alaşımlama Süresinin Aşınma Davranışları Üzerindeki Etkileri

Farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının, Kokuba sıvısı ve vücut sıcaklığında (in-vitro), farklı yükler altında gerçekleştirilen aşınma test sonuçları Şekil 7.5'te verilmiştir.



Şekil 7.5. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma ağırlık kaybı ve aşınma oranları a)10N b) 20 N c)30 N d) 40 N.

Şekil 7.5'te verilen aşınma test sonuçlarından, 40 N yük altında en yüksek ağırlık kaybının 30 dk mekanik alaşımlama süresinde, en düşük ağırlık kaybının ise 60 dk mekanik alaşımlama süresinde elde edildiği görülmektedir.

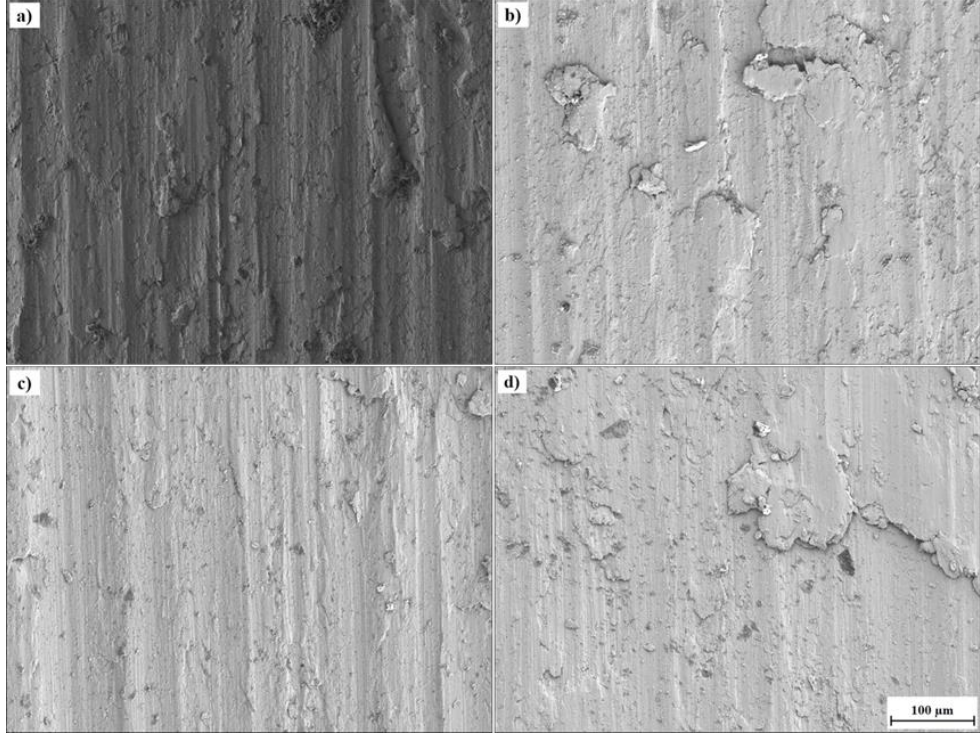


Şekil 7.6. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının sürtünme katsayıları a)10N b) 20 N c)30 N d) 40 N.

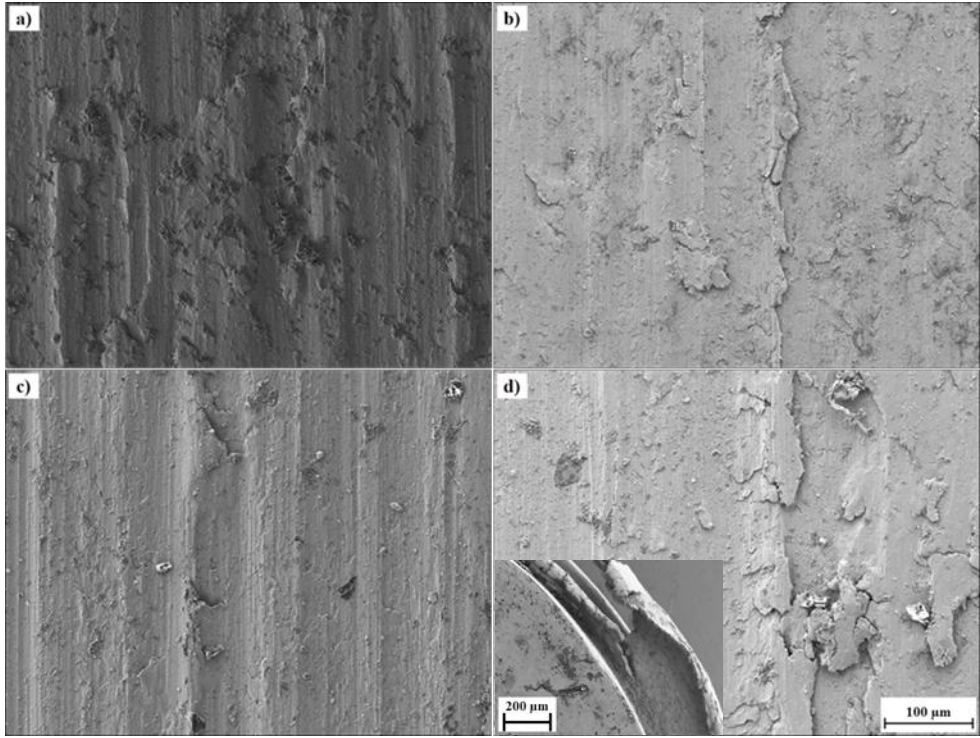
Sertlik arttıkça, ağırlık kaybının ve aşınma yüzeyinde meydana gelen plastik deformasyonun azalması beklenmektedir. 40 N yük altındaki aşınma testlerinden elde edilen ağırlık kaybı değerleri, Şekil 7.4'te verilen sertlik değerleri ile karşılaştırıldığında, sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir. 10-20-30 N yük altındaki aşınma testlerinde ise, 60 dk mekanik alaşımlama süresinde görülmesi beklenen en düşük ağırlık kaybı, 15 dk mekanik alaşımlama süresinde elde edilmiştir. Bu durumun malzemenin gözenekli yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aşınma sırasında numune yüzeyinden kopan parçacıklar gözeneklere dolarak malzemenin ağırlık kaybında azalmaya yol açmıştır. Ayrıca, malzemenin sünek yapısı nedeniyle, aşınma sırasında numuneler mantarlaşma şeklinde plastik deformasyona uğramıştır. Bu durumda, numuneler aşınmayla deformasyona uğramış olsalar bile ağırlıklarında belirgin bir kayıp olmamıştır. Ayrıca, ağırlık kaybının daha az olması beklenen numunelerdeki belirgin ağırlık kayıpları ise numune yüzeyinden iri parça kopmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 7.6’da verilen sürtünme katsayısı sonuçları incelendiğinde, artan kayma mesafesi ile bütün numunelerde sürtünme katsayılarının arttığı görülmektedir. Sertlik ile ters orantılı olarak sırasıyla en düşük sürtünme katsayısının 60 dk, en yüksek sürtünme katsayısının ise 30 dk mekanik alaşımlama süresinde görülmesi beklenmektedir. 10 ve 20 N yük altında en yüksek sürtünme katsayısı değerleri 60 dk mekanik alaşımlama yapılan numunelerde görülürken, yük arttıkça sürtünme katsayısı değerlerinde farklılar gözlenmiştir. 40 N yük altında en düşük sürtünme katsayı değerleri 60 dk ve 30 dk mekanik alaşımlama sürelerinde elde edilmiştir. Numune veya disk yüzeylerinden kopan mikro boyutlu sert talaşların sürtünme testleri sırasında yüzeye batarak kaymayı zorlaştırdığı düşünülmektedir. Bu durum alaşımın üretimi sırasında oluşan gözenekli yapıdan kaynaklanmaktadır. Aşınma testleri sırasında gözeneklere dolan sıvının ağır sayılabilecek bir yük altında karşı bir direnç oluşturması ve yağlayıcı etkisi yapmasından dolayı, sürtünme katsayısı azaltılmaktadır. Bu sebeple, yük arttıkça sürtünme katsayısı değerlerinde azalma gözlenmiştir. Şekil 7.2’de verilen mikroyapı SEM görüntüleri bu durumu desteklemektedir. Çelik vd. [74] yaptıkları bir çalışmada, döküm yöntemi ile ürettikleri 316L östenitik paslanmaz malzemelerin kuru kayma şartlarında aşınma davranışını incelemişlerdir. Yapılan testler sonucunda tribolojik koşullarda ve 10 N yük altında, 316L paslanmaz çeliğin sürtünme katsayısı değerlerinin 0,10-0,18 arasında olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada ise, sürtünme katsayısının daha yüksek olması aşınma sırasında uygulanan yük ve aşınma ortamından kaynaklanmaktadır.

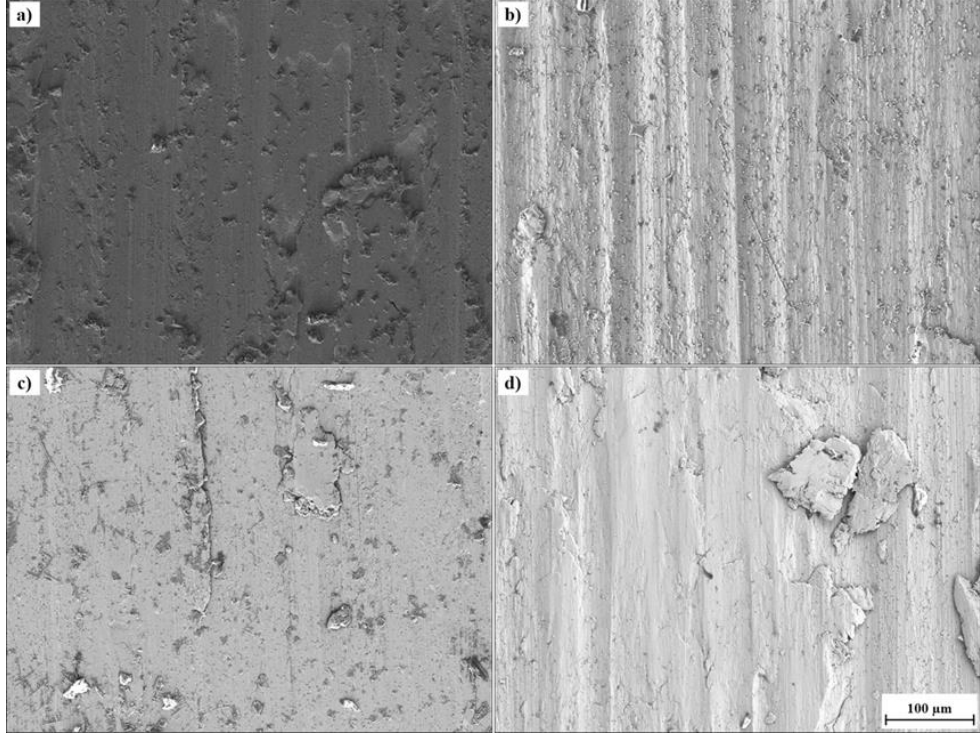
Farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının farklı yükler altındaki aşınma yüzeyi SEM görüntüleri, Şekil 7.7, Şekil 7.8, Şekil 7.9 ve Şekil 7.10’da verilmiştir.



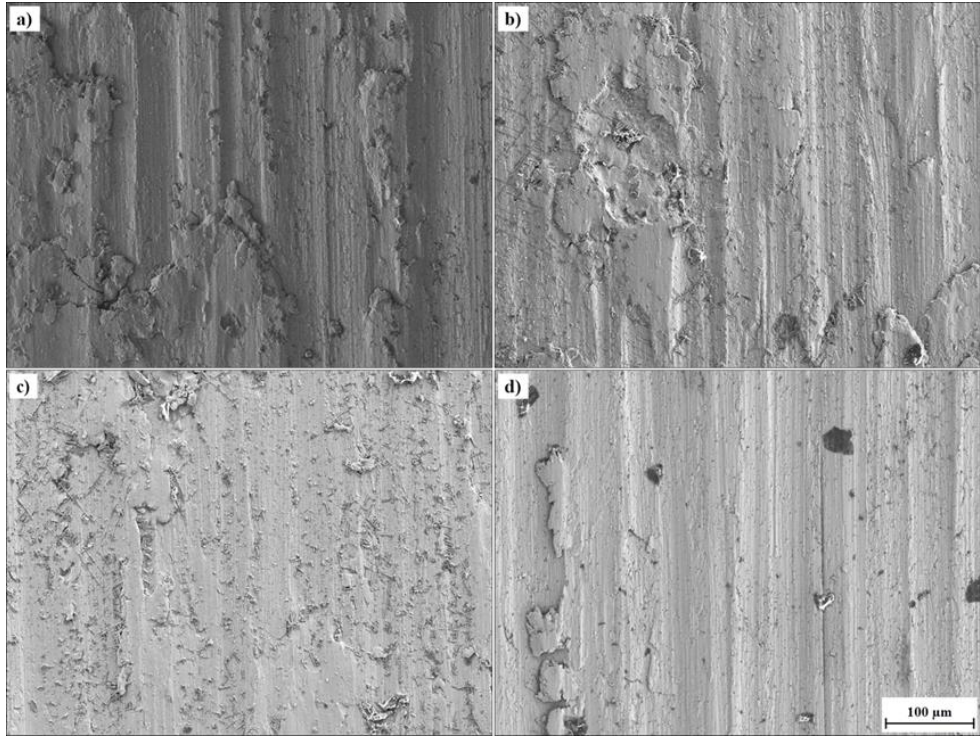
Şekil 7.7. 15 dk MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma yüzeyi SEM görüntüleri a) 10 N b) 20 N c) 30 N d) 40 N.



Şekil 7.8. 30 dk MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma yüzeyi SEM görüntüleri a) 10 N b) 20 N c) 30 N d) 40 N.



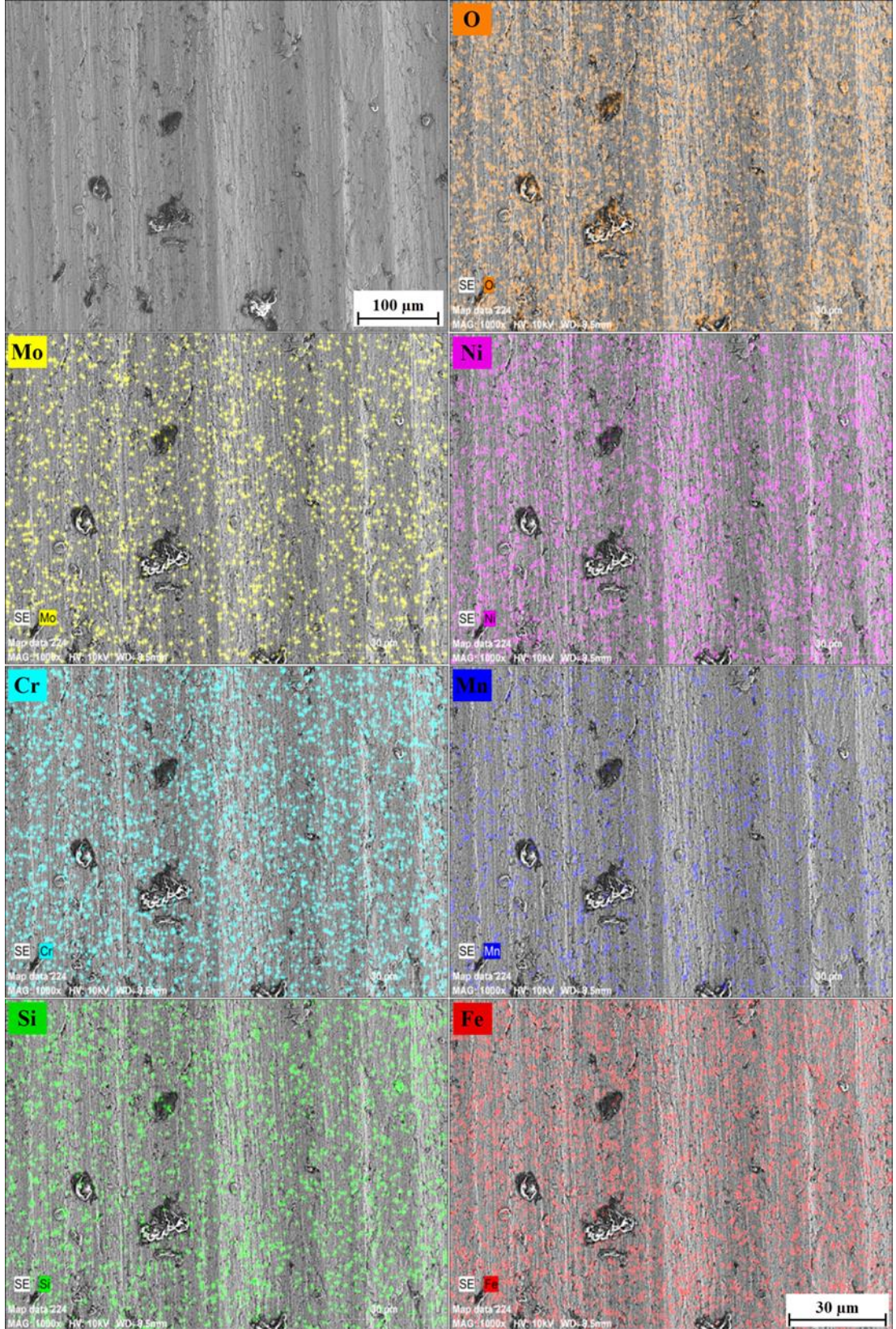
Şekil 7.9. 60 dk MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma yüzeyi SEM görüntüleri a) 10 N b) 20 N c) 30 N d) 40 N.



Şekil 7.10. 120 dk MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma yüzeyi SEM görüntüleri a) 10 N b) 20 N c) 30 N d) 40 N.

Şekil 7.7, Şekil 7.8, Şekil 7.9 ve Şekil 7.10'da verilen, farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının farklı yükler altındaki aşınma yüzeyi SEM görüntüleri incelendiğinde, genel olarak aşınma kayma yönlerinin belirgin olduğu görülmektedir. Aşınma testleri vücut sıvısı ortamında yapılmış olmasına rağmen, ısı ve sürtünme etkisiyle yüzeyde plastik deformasyon meydana geldiği gözlenmiştir [75-76]. Özellikle, 30 dk mekanik alaşımlama yapılan numunenin aşınma yüzeyindeki plastik deformasyon etkileri, Şekil 7.8(d)'de açıkça görülmektedir. Ayrıca kayma mesafesi arttıkça numune ile disk arasında biriken parçacıkların tekrar numuneye yapıştığı ve numunelerde mantarlaşma olduğu gözlenmiştir. Genel olarak aşınma yüzeyleri incelendiğinde, yüzeyde abrasif aşınma mekanizmasının yanı sıra adhesif aşınma mekanizması da olduğu görülmüştür. Çelik vd. [74] yaptıkları bir çalışmada, 316L paslanmaz çelik malzemelerde yapıdaki östenit fazının yüksek hacime sahip olması nedeniyle, yüzeye yapışan tabakaların arttığını belirtilmiştir. Aynı çalışmada, bu artışın yüzeyde derin aşınma izlerine neden olduğu ve spesifik aşınma oranını da artırdığı ifade edilmiştir.

Şekil 7.11'de, 1300°C'de sinterlenmiş, 40 N yük altında yapay vücut sıvısı ortamı ve vücut sıcaklığında (37°C (±0,1)) aşındırılmış 316L paslanmaz çelik alaşımının (60 dk MA süresi) aşınma yüzeyi EDS-haritalama görüntüsü verilmektedir.



Şekil 7.11. 40 N yük altında aşındırılmış 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma yüzeyi EDS-haritalama görüntüleri.

Şekil 7.11'deki aşınma yüzeyi EDS-haritalama görüntüleri incelendiğinde, aşınma sonucunda 316L paslanmaz çelik alaşımını oluşturan Fe, Cr, Mn, Ni, Mo ve Si elementlerinin homojen bir dağılımı gözlenmiştir. Bu homojenlik numunedeki elementlerin kararlı olduğunu ve tamamen çözüldüğünü göstermektedir. Ayrıca yapıdaki O varlığı, yapay vücut sıvısının aşınma sırasında numune yüzeyinde oksidasyona yol açtığını göstermektedir.

7.5. YÜZEY PÜRÜZLÜLÜĞÜ ÖLÇÜMLERİ

Çizelge 7.3'te farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma öncesi ve aşınma sonrası ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerleri verilmektedir.

Çizelge 7.3. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma öncesi ve sonrası Ra değerleri.

Öğütme Süresi (dk)	Aşınma Öncesi Ra	10 N Aşınma Sonrası Ra	20 N Aşınma Sonrası Ra	30 N Aşınma Sonrası Ra	40 N Aşınma Sonrası Ra
15	0,0642	2,7394	2,4988	2,6516	3,1776
30	0,0544	2,581	3,4564	2,792	3,437
60	0,0268	2,219	2,7038	2,4994	3,0944
120	0,0526	2,1578	2,8526	2,747	2,9966

Çizelge 7.3'teki dört farklı alaşımlama süresinde aşınma öncesi Ra değerleri incelendiğinde, yüzeyler mükemmel yakın bir pürüzsüzlük gösterirken, aşınma sonrası Ra değerlerinde oldukça büyük bir artış olmuştur. Aşınma testlerinin gerçekleştirildiği ortam yüzey pürüzlülüğüne etki eden belirleyici faktörlerden biridir. Al-Samarai vd. [77] tarafından yapılan bir çalışmada, yağlayıcı bir ortamda yapılan testlerdeki ortalama yüzey pürüzlülüğü değerinin kuru kayma testlerine kıyasla daha düşük olduğu belirtilmiştir. Malzemenin sertlik değeri arttıkça, sürtünme katsayısının dolayısıyla ortalama yüzey pürüzlülüğünün artması beklenmektedir. 20-30-40 N yük altında aşındırılmış numunelerde en yüksek ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) değeri, 30 dk mekanik alaşımla yapılan alaşımda gözlenmiştir. 10 N yük altında aşındırılmış numunelerde ise en yüksek ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) değeri, 15 dk mekanik alaşımlama yapılan alaşımda gözlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçlarının,

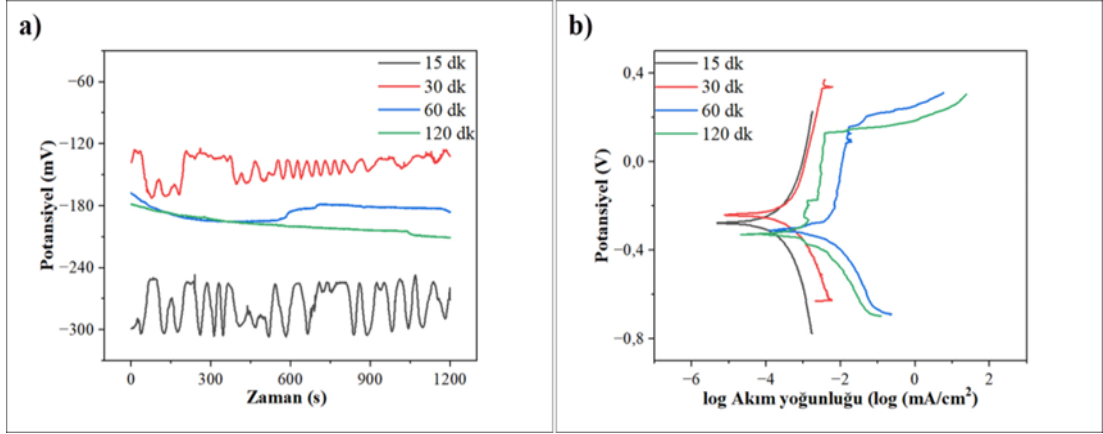
Şekil 7.4'te verilen sertlik sonuçları ile uyumsuz olduğu görülmektedir. Bunun malzemenin gözenekli yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aşınma testleri sırasında yüzeyden kopan talaşlar kaymayı zorlaştırarak, sürtünme katsayısını dolayısıyla yüzey pürüzlülüğünü artırmaktadır.

7.6. KOROZYON TESTİ SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

7.6.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Mekanik Alaşımlama Süresinin Korozyon Davranışı Üzerindeki Etkileri

316L paslanmaz çelik alaşımlarında mekanik alaşımlama süresinin elektrokimyasal korozyon davranışı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla, insan vücudu pH ve sıcaklığındaki yapay vücut sıvısı ortamında (in-vitro) akım-potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler sonucunda elde edilen Tafel eğrilerinden korozyon potansiyeli (E_{kor}), anodik ve katodik bölgedeki Tafel eğimleri (β_a ve β_c) ve korozyon akım yoğunluğu değerleri belirlenmiştir. Farklı mekanik alaşımlama sürelerinde üretilen 316L paslanmaz çelik alaşımları, yapay vücut sıvısı içerisinde açık devre potansiyeline ulaşılan kadar 20 dk bekletilmiştir.

Şekil 7.12'de anodik ve katodik yönde uygulanan $\pm 0,5$ V potansiyel ve 1,5 mV/s tarama hızında elde edilen potansiyel-zaman ve polarizasyon tafel eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerden elde edilen korozyon verileri Çizelge 7.4'te verilmektedir. 60 dk ve 120 dk mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımının diğer alaşımlara göre daha kararlı bir E_{ocp} değerine sahip olduğu Şekil 7.12(a)'da görülmektedir. 120 dk mekanik alaşımlama yapılan elektrotun E_{ocp} değerinin katodik bölgeye, 60 dk mekanik alaşımlama yapılan elektrotun E_{ocp} değerinin ise anodik bölgeye kaydığı gözlenmektedir.



Şekil 7.12. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının yapay vücut sıvısı içerisindeki a) potansiyel-zaman b) polarizasyon tafel eğrileri.

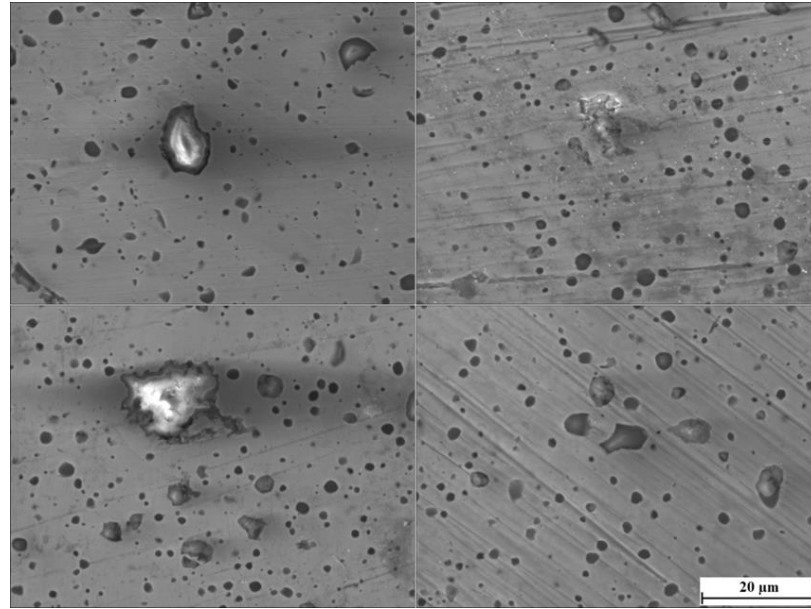
Şekil 7.12’de verilen potansiyel akım grafiği ve Çizelge 7.4’teki korozyon parametreleri incelendiğinde, farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımının korozyon potansiyellerinin (E_{kor}) negatif bölgede olduğu görülmektedir. Mekanik alaşımlama süresi arttıkça, korozyon akım yoğunluğu (i_{cor}) ve buna bağlı olarak korozyon oranları artmıştır. 15 dk mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarında i_{cor} değeri $0,233 \mu A/cm^2$, korozyon oranı $0,00232$ mm/yıl olarak ölçülmüştür. 60 dk mekanik alaşımla yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarında ise i_{cor} değeri $2,208 \mu A/cm^2$, korozyon oranı $0,02086$ mm/yıl olarak ölçülmüştür. 15 dk mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının diğer alaşımlama sürelerine göre daha iyi bir korozyon direnci sergilediği görülmüştür.

Çizelge 7.4. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyonu sonrası Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

Elektrot	Yüzey alanı (cm ²)	EW	d (g/cm ³)	E_{kor} (V)	I_{kor} (µA)	i_{cor} (µA / cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)	Korozyon oranı (mm/yıl)
15 dk	0,12	21,4	7,04	-0,28	0,028	0,233	0,369	0,485	0,00232
30 dk	0,12	21,4	7,01	-0,24	0,031	0,258	0,568	0,243	0,00258
60 dk	0,12	21,4	7,41	-0,33	0,265	2,208	0,089	0,223	0,02086
120 dk	0,12	21,4	7,51	-0,32	0,24	2	0,33	0,241	0,01864

Çizelge 7.1’de 15 dk mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımının toz boyutu $35,1 \mu m$, 60 dk mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik

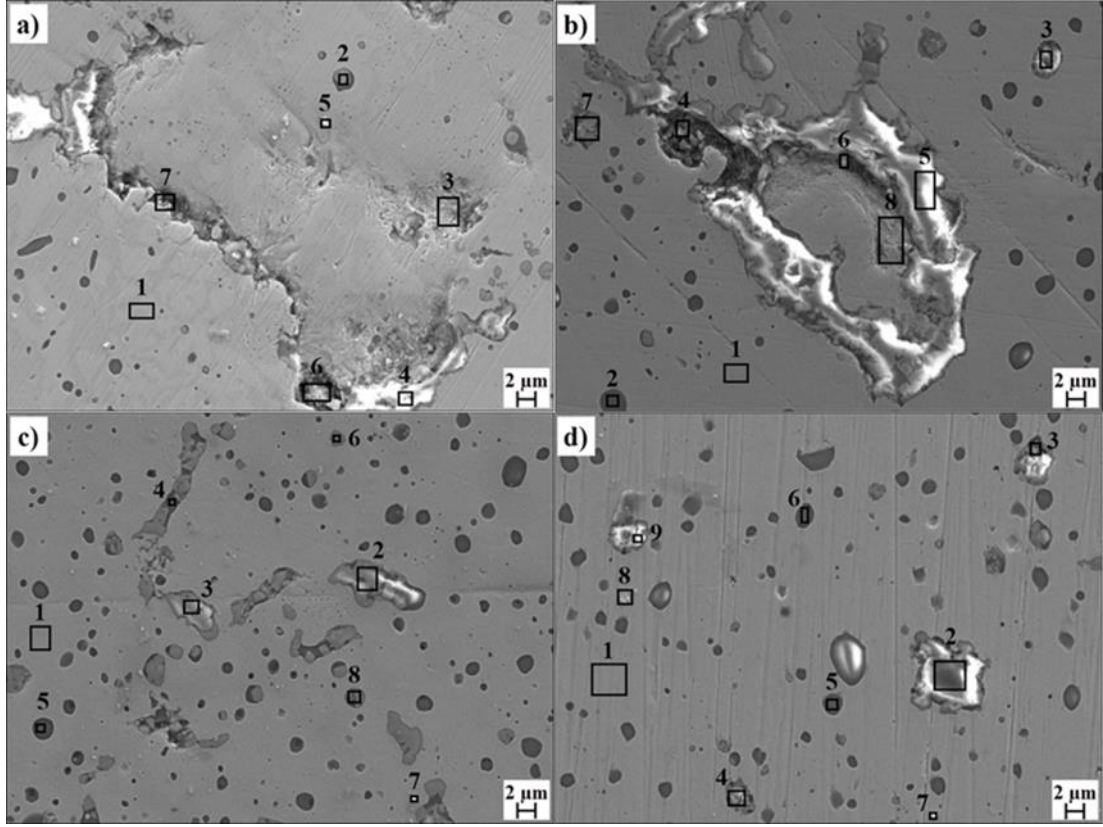
alaşımının toz boyutu ise 27,6 µm olarak belirtilmiştir. Mekanik alaşımlama süresi arttıkça toz boyutu azalmakta buna bağlı olarak da tane sınırlarında artış gözlenmektedir. Tane boyutunun korozyon üzerindeki spesifik etkisi, bir malzemenin aktif korozyon veya düşük ve pasif çözünme oranları sergileyip sergilemediğine bağlı olarak değişmektedir. Düşük korozyon hızının meydana geldiği veya bir dereceye kadar pasiflik sergileyen (metal yüzeyinde bir oksit bulduğu) sistemlerin incelenmesinde, korozyon hızları tane boyutunun azalmasıyla azalmaktadır [78]. Çizelge 7.4'teki korozyon parametreleri incelendiğinde, mekanik alaşımlama süresi arttıkça yani tane boyutu azaldıkça, korozyon oranının arttığı gözlenmiştir. Ancak 120 dk mekanik alaşımlama yapılan numunelerde görülmesi beklenen en yüksek korozyon oranı, 60 dk mekanik alaşımlama yapılan numunelerde elde edilmiştir. Bu durum, numune yüzeyinde bulunan mikro boyuttaki bir çizik veya çatlak nedeniyle, korozif ortamın malzeme içine daha kolay nüfuz ederek korozyon hızını artırmasından kaynaklanmaktadır. Farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon yüzeylerinin mikroyapı görüntüleri Şekil 7.13'te verilmektedir.



Şekil 7.13. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon yüzeylerinin mikroyapı görüntüleri a) 15 dk b) 30 dk c) 60 dk d) 120 dk.

Şekil 7.13'te verilen farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası yüzeylerinin mikroyapı SEM görüntüleri

incelendiğinde, Çizelge 7.4’de verilen korozyon parametreleriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Paslanmaz çeliklere ağırlıkça en az %10,5 oranında eklenen Cr, pasif bir yüzey filminin oluşumunu destekler. Pasif filmde krom oksit temel bir rol oynasa bile, filmin yapısı ve bileşimi oldukça karmaşıktır ve paslanmaz çeliğin alaşım elementlerine ve filmin oluştuğu koşullara (örneğin, havada, pasifleştirici solüsyonlarda, elektrokimyasal işlemlerle) bağlıdır. Ayrıca çeliğin korozif ortamla temas etmesi durumunda da değişebilir. Bu nedenle, pasifliğin korunduğu koşullar hem paslanmaz çeliğin kendisine (bileşimi, yüzey kalitesi) hem de çevreye bağlıdır. Pasif davranış, paslanmaz çeliklerin birçok ortamda çok düşük homojen korozyon oranlarına sahip olmasını sağlar. Pasif filmin koruyucu etkisi, çevre pasifliğin sürdürülmesine izin vermeyecek kadar agresif olduğunda sona erebilir. Bu gerçek, ortam çok indirgeyici olduğunda, yani pasif türlerin oluşumunun engellendiği (filmin aktif durumda çözünmesi) veya çok oksitleyici olduğu ve bunun sonucunda oksitlenen türlerin kararlı hale gelmediği (filmin transpasif çözünmesi) durumlarda ortaya çıkar. Sonuç olarak, alaşımlar hidroklorik asit (HCl) veya sülfürik asit (H₂SO₄) gibi sulu asit çözeltileri ile temas ettirildiğinde homojen korozyon gözlemlenebilir. Ayrıca, halojenür iyonları mevcut olduğunda veya çeliğin hassaslaşması meydana geldiğinde, pasif film bölgesel olarak kırılabilir ve yeniden oluşamayabilir ve bu nedenle çukurcuk, çatlak ve taneler arası korozyon gibi bölgesel korozyon olayları üretilir [79]. Şekil 7.13’te farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası yüzeylerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, yapay vücut sıvısı ortamının bir sonucu olarak numune yüzeylerinde çukurcuk korozyonunun oluştuğu görülmektedir. Alaşımlama süresi arttıkça, numune yüzeylerinde farklı boyutlarda çukurcukların oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 7.14’te farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon yüzeylerinin mikroyapı SEM ve EDS analizleri verilmiştir.



Şekil 7.14. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon yüzeylerinin mikroyapı SEM ve EDS analizleri a) 15 dk b) 30 dk c) 60 dk d) 120 dk.

Çizelge 7.5. Farklı sürelerde MA yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası nokta EDS analizi sonuçları a) 15 dk b) 30 dk c) 60 dk d) 120 dk.

a)											
Nokta	C	O	Na	Si	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
1	3,44	1,82	0,43	1,14	0,01	0,09	26,06	2,87	50,63	8,7	4,80
2	2,82	9,36	0,39	4,95	0	1,47	24,04	4,47	42,04	5,54	4,91
3	18,24	8	0,53	1,65	0	0,36	12,18	2,38	40,94	14,19	1,53
4	2,45	44,82	0,33	9,23	0	3,69	14,29	14,23	9,11	1,85	0
5	4,46	1,75	0,22	0,79	0	0,1	21,97	2,52	57,96	8,66	1,58
6	29,29	16	0,04	2,89	0,03	1,2	13,18	5,59	27,3	3,60	0,9
7	30,45	23,81	0,10	3,83	0,11	1,49	11,51	7,23	17,15	3,79	0,54
b)											
Nokta	C	O	Na	Si	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
1	2,6	0,88	0,39	0,76	0	0	16,48	2,7	56,96	17,3	1,92
2	1,43	46,03	0,25	20,99	0,07	6,22	1,43	15,44	6,71	0,97	0,47
3	3,86	41,47	0,11	0,74	0,06	0,27	24,19	18,34	8,74	2,11	0,11
4	13,71	35,31	0	0,53	0,02	0,32	22,09	15,41	10,54	1,89	0,2
5	47,27	13,49	0	1,17	0,06	0,57	7,66	3,37	23,23	2,60	0,57
6	2,15	36,2	0,15	1,52	0	0,38	23,33	16,13	16,02	3,78	0,34
7	7,2	4,21	0,44	0,81	0	0,18	16,15	1,89	50,93	16,45	1,75

Çizelge 7.5. (devam ediyor).

c)											
Nokta	C	O	Na	Si	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
1	5	1,09	0,06	0,61	0	0	12,45	0,6	59,96	18,36	1,86
2	6,2	44,01	0,19	5,67	0	1,84	21,01	17,55	3,13	0,35	0,05
3	4,55	43,55	0,29	0,03	0	0	28,25	17,16	4,6	1,2	0,38
4	3,08	39,86	0,23	10,97	0,04	3,69	12,53	12,87	13,2	3,15	0,37
5	2,5	50,62	0,18	24,65	0,04	4,96	1,16	11,99	3,25	0,51	0,13
6	3,14	35,73	0,18	0,06	0,08	0,02	25,97	16,55	14,50	3,77	0
7	13,12	2,63	0,88	0,59	0,37	0	10,88	1,58	51,69	16,10	2,16
8	2,62	32,31	0,44	3,62	0,07	0,62	19,83	13,03	21,93	5,14	0,39

d)											
Nokta	C	O	Na	Si	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
1	3,17	0,84	0,56	0,97	0,21	0	14,01	2,49	57,74	17,68	2,33
2	1,25	90,79	1,34	0,14	0,17	0	0,45	0,87	1,54	3,27	0,17
3	2,53	48,07	0,27	5,09	0	2,93	16,79	15,96	7,43	0,71	0,23
4	3,26	45,11	0,44	1,94	0	0,54	20,48	16,23	9,84	2,16	0
5	2,02	47,16	0,34	20,58	0,17	6,73	1,46	17,06	3,71	0,36	0,42
6	2,58	47,62	0,15	20,77	0	5,81	0,88	14,29	6,55	0,69	0,65
7	6,74	24,31	1,27	9,72	0	2,29	8	5,46	30,98	9,46	1,77
8	6	8,68	1	2,92	0	0	12,47	1,52	49,51	16,03	1,87
9	1,97	48,72	0,32	1,68	0,17	0,42	20,33	20,36	4,8	1,24	0

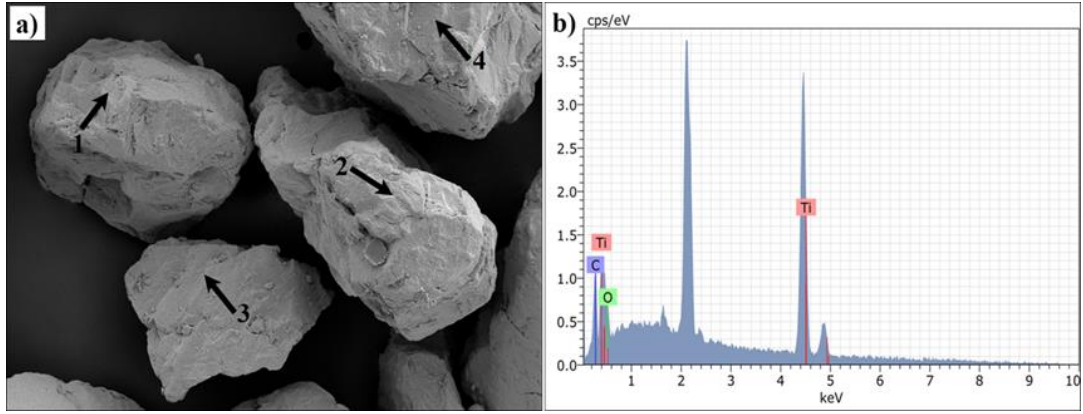
Çizelge 7.5'teki farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası EDS analiz sonuçları incelendiğinde, krom oksit tabakasının oluşumuna bağlı olarak, hasar görmemiş noktalardaki Cr miktarının hasar görmüş noktalara oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak yapay vücut sıvısının paslanmaz çelik yüzeyinde hasara neden olmasıyla krom oksit tabakasının zedelenmesi veya çatlamasının bir sonucu olarak, krom karbon oranlarında değişiklikler gözlenmiştir. Alaşım elementlerinin yanı sıra yapay vücut sıvısının bileşiminden kaynaklanan Na, Cl ve Ca elementlerin bulunduğu da belirlenmiştir. Ayrıca O varlığı da tespit edilmiştir.

Paslanmaz çelik üzerindeki pasif film, iki bölgeyi ikili bir karakterden oluşur. Bunlar bileşimi neredeyse sabit krom oksitten (Cr_2O_3) oluşan bir iç bölge ve temelde demir ve nikel oksitlerin bir karışımından oluşan bir dış bölgedir. Son bölgenin bileşimi, potansiyel ve pasivasyon süresi gibi dış parametrelere bağlıdır. Paslanmaz çelik pasif film korozyon direnci nispeten yüksek olmasına rağmen, pasif film çukurcuk korozyonuna karşı oldukça hassastır. Çukurcuk korozyonu, paslanmaz çeliklere yönelik en şiddetli bölgesel saldırı türlerinden biridir ve biyosistemlerdeki uygulamalarını sınırlayabilir. Çukurcuk korozyonu, implantın hem biyoyumluluğunu hem de mekanik dayanıklılığını olumsuz etkileyebilir [80]. Çukurcuk ve çatlak

korozyonu özellikle zararlı olabilir. Çünkü neden olunan ağırlık kaybı genellikle ihmal edilebilir düzeyde olsa bile, korozyon bir çelik bileşenin derinlerine nüfuz ederek yapısal bütünlüğüne zarar verebilir. Pasif filmlerin kararlılığını zayıflatma ve koruyucu etkilerini azaltma rolleri nedeniyle, klorür iyonları (Cl⁻) çukurcuk saldırısının en yaygın nedenleridir. Bir Cl⁻ ortamı ve çekme geriliminin kombinasyonu da gerilimli korozyon çatlaması olayına neden olabilir. Taneler arası korozyon genellikle, Cr karbürler gibi Cr bileşiklerinin tane sınırlarında çökmesine neden olan ısıl işlemin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Bu durum hassaslaşmaya neden olur. Çökeltiye komşu bölgeler, Cr'nin pasiflik sınırının altındaki değerlere kadar tükenir ve agresif ortamlarda tane sınırlarında korozyon olaylarına duyarlı hale gelirler [79]. Sivakumar vd. [81] yaptıkları bir çalışmada, 316L paslanmaz çelik implant cihazlarının çukurcuk ve çatlak korozyonu gibi önemli bölgesel korozyon saldırıları nedeniyle başarısız olduğunu gözlemlemiştir. Paslanmaz çeliklerin elektrokimyasal davranışını incelemek için simüle edilmiş vücut sıvılarında birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda çözelti kimyasının, alaşımların korozyon mekanizmalarını değiştirdiği görülmüştür.

7.7. KAPLAMA TOZLARININ MİKROYAPI İNCELEMELERİ

Plazma sprej kaplama işleminde kullanılan Ti ve HA tozlarının, mikroyapı ve EDS analizleri sırasıyla Şekil 7.15 ve Şekil 7.16'da verilmiştir. Ti ve HA kaplama tozlarının mikroyapı ve EDS analizleri incelendiğinde, sonuçların Çizelge 6.4'teki Ti ve HA toz karakteristikleriyle uyduğu gözlenmektedir. HA tozlarının Ti tozlarına kıyasla daha küçük ve daha küresel şekilli taneciklerden oluştuğu mikroyapı SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir.

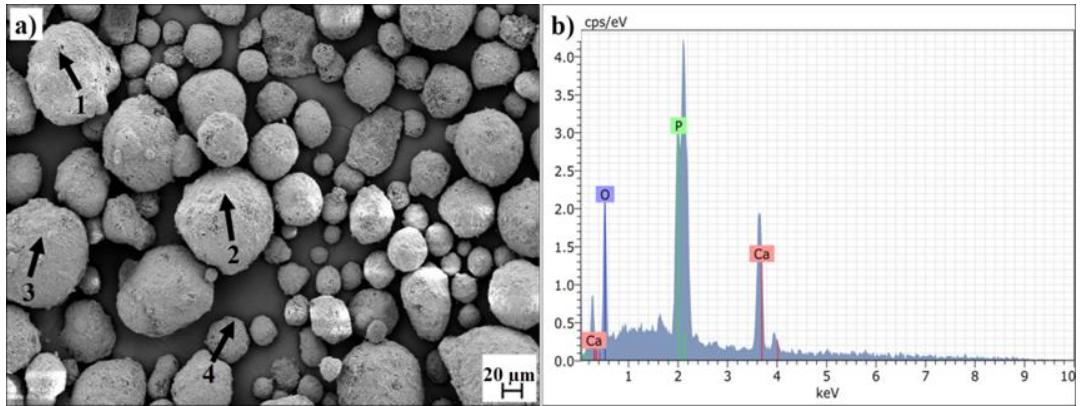


Şekil 7.15. Ti tozlarının a) mikroyapı SEM görüntüsü b) EDS analizi.

Çizelge 7.6. Ti tozlarının nokta EDS analizi sonuçları.

Nokta	C	O	Ti
1	7,67	13	79,34
2	4,88	14,13	80,99
3	6,06	12,74	81,19
4	10,67	16,64	72,69
Ortalama	7,32	14,13	78,55

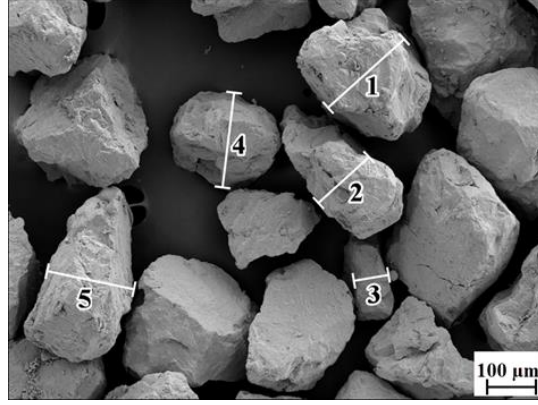
Ti ve HA tozlarının, sırasıyla Çizelge 7.6 ve Çizelge 7.7’de verilen nokta EDS analiz sonuçları incelendiğinde, Çizelge 6.4’teki toz bileşimine uygun olarak, Ti tozlarının EDS analizinde bir miktar C ve O, HA tozlarının EDS analizinde ise bir miktar O bulunduğu belirlenmiştir. HA kaplama tozlarının EDS analiz sonuçlarından ortalama Ca/P oranı 1,3 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.16. HA tozlarının a) mikroyapı SEM görüntüsü b) EDS analizi.

Çizelge 7.7. HA tozlarının nokta EDS analizi sonuçları.

Nokta	O	P	Ca	Ca/P
1	37,64	25,05	37,3	1,49
2	38,62	26,3	35,08	1,33
3	34,41	37,56	37,56	1
4	40,56	24,45	34,99	1,43
Ortalama	37,81	28,34	36,23	1,31

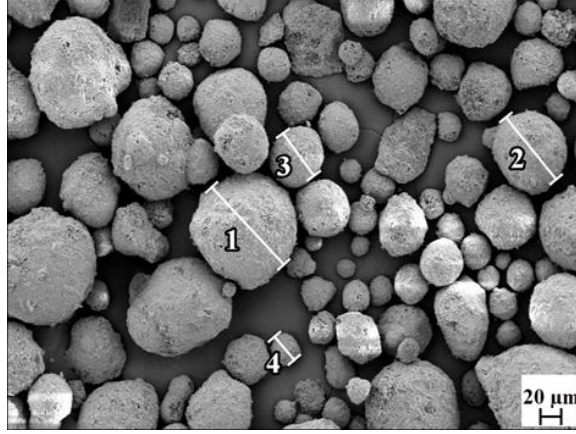


Şekil 7.17. Ti tozlarının mikroyapı SEM toz boyutu ölçümü.

Çizelge 7.8. Ti tozlarının çizgisel toz boyutu ölçümleri.

Çizgi	Uzunluk (µm)	Açı (°)
1	226,3	320,5
2	147,4	320,2
3	88,85	349,3
4	199,2	98,5
5	199,3	16,5
Ortalama	172,21	221

Şekil 7.16 ve Şekil 7.17’de Ti ve HA tozlarının çizgisel boyutları SEM görüntüleri üzerinde incelenmiştir. Ti tozlarının ortalama toz boyutu 172,21 µm, HA tozlarının ortalama toz boyutu ise 67,48 µm olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar Çizelge 6.4’teki Ti ve HA toz karakteristikleriyle uyumludur.



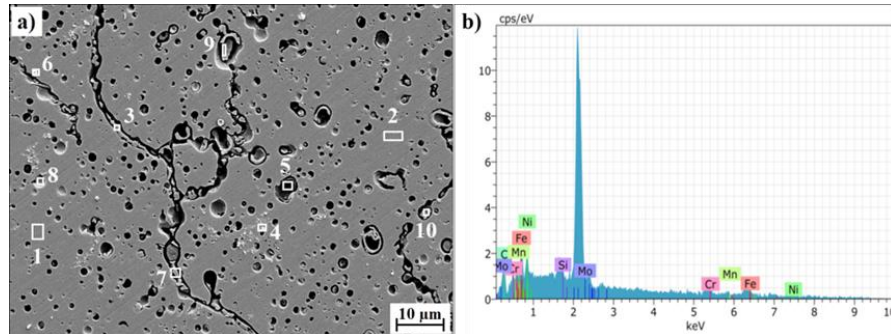
Şekil 7.18. HA tozlarının mikroyapı SEM toz boyutu ölçümü.

Çizelge 7.9. HA tozlarının çizgisel toz boyutu ölçümleri.

Çizgi	Uzunluk (µm)	Açı (°)
1	106,1	48,2
2	80,81	52,7
3	52,04	54,7
4	30,97	49,6
Ortalama	67,48	51,3

7.8. KAPLAMA ÖNCESİ MİKROYAPI İNCELEMELERİ

%10 hidrojenli azot gazı altında sinterlenmiş 316L paslanmaz çelik alaşımlarının kaplama öncesi mikroyapı SEM görüntüleri ve EDS analizleri Şekil 7.19'da, nokta EDS analiz sonuçları ise Çizelge 7.10'da verilmektedir.



Şekil 7.19. 316L paslanmaz çelik alaşımının kaplama öncesi a) mikroyapı SEM görüntüleri b) EDS analizleri.

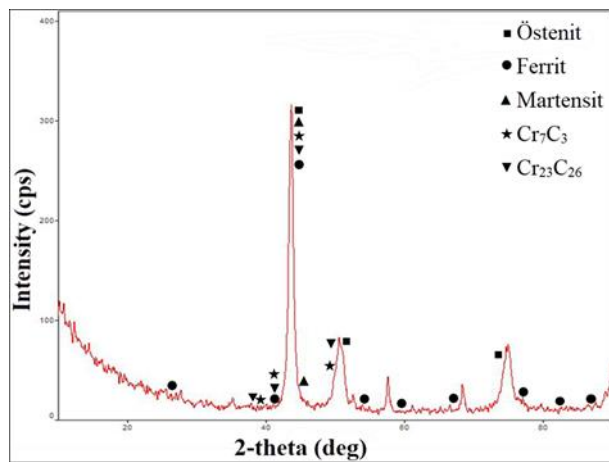
Çizelge 7.10. 316L paslanmaz çelik alaşımının nokta EDS analiz sonuçları.

Nokta	C	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
1	10,45	1,35	13,5	4,51	46,06	14,44	9,69
2	10,16	0,59	11,79	6,96	47,57	13,54	9,39
3	6,6	0	33,81	7,48	42,57	3,86	5,68
4	12,22	2,41	11,63	4,42	47,14	13,61	8,57
5	0,6	0	46,56	11	41,02	0,81	0
6	12,74	3,7	13,67	9,81	39,44	10,35	10,31
7	5,44	0	25,4	8,32	47,14	5,93	7,76
8	9,14	0,59	13,23	3,70	52,83	14,07	6,44
9	16,48	14,76	6,31	18,16	29,18	4,98	10,11
10	8,93	0,52	28,19	6,99	35,36	10,07	9,93

SEM görüntüleri incelendiğinde, mikroyapının eş eksenli östenitik tanelerden oluştuğu gözlemlenmiştir. 316L paslanmaz çelik alaşımının mikroyapısında, östenitik tanelerin yanı sıra, numune boyunca düzensiz olarak dağılmış, küresel şekilli, tane içi ve taneler arası gözeneklerin bulunduğu, Şekil 7.19’da açıkça görülmektedir. Çizelge 7.10’da verilen nokta EDS analiz sonuçlarında, tane sınırlarında hem mangan hem de kromca zengin bölgelerin arttığı görülmektedir. Matris içerisinde ise hem manganca hem de kromca zengin bölgelerde azalma olduğu anlaşılmaktadır.

7.9. KAPLAMA ÖNCESİ XRD İNCELEMELERİ

%10 hidrojenli azot gazı altında sinterlenmiş 316L paslanmaz çelik alaşımının XRD sonuçları, Şekil 7.20’de verilmektedir.



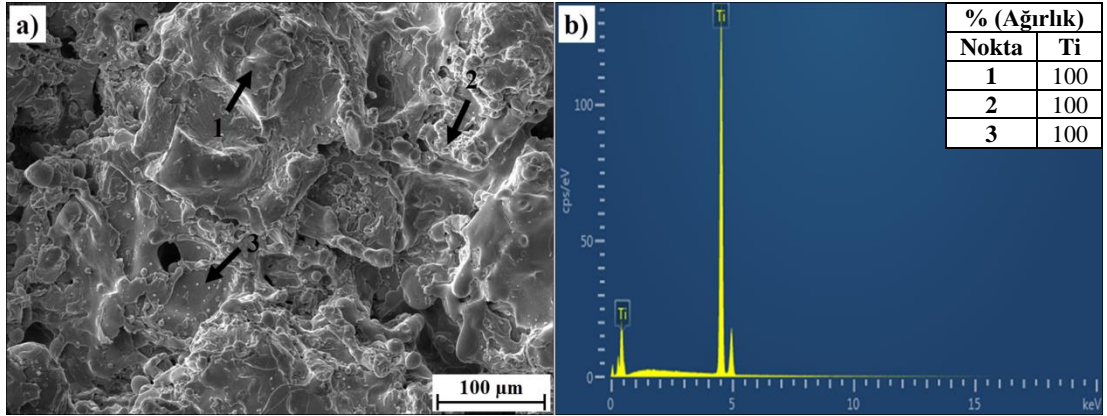
Şekil 7.20. %10 hidrojenli azot gazı altında sinterlenmiş 316L paslanmaz çelik alaşımının XRD sonuçları.

Şekil 7.20’de verilen XRD sonuçları incelendiğinde, yapıda östenit, ferrit ve martensit fazlarının yanı sıra krom karbür çökeltilerinin de (Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$) oluştuğu görülmektedir. Sinterleme işlemleri %10 hidrojenli azot gazı altında gerçekleştirildiği için alaşımın yapısında herhangi bir oksidasyon olmadığı da anlaşılmaktadır.

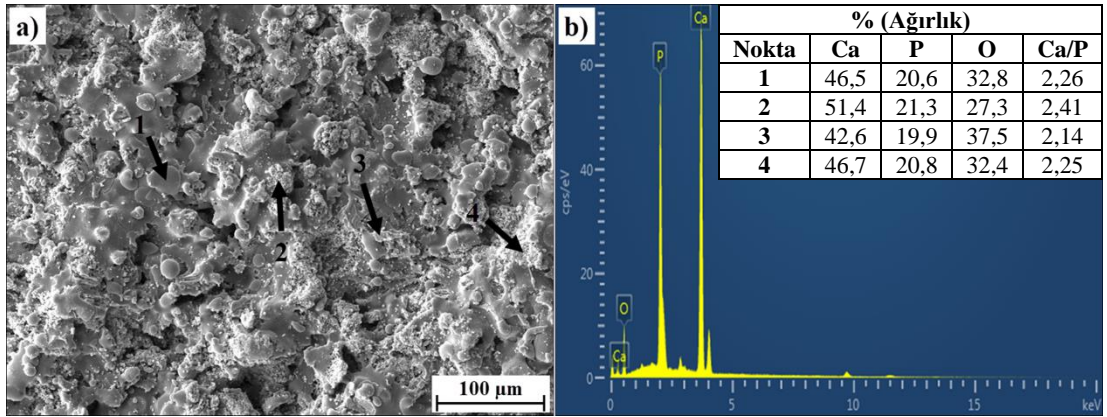
7.10. KAPLAMA SONRASI MİKROYAPI İNCELEMELERİ

7.10.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Farklı Kaplama Malzemelerinin Mikroyapı İncelemeleri

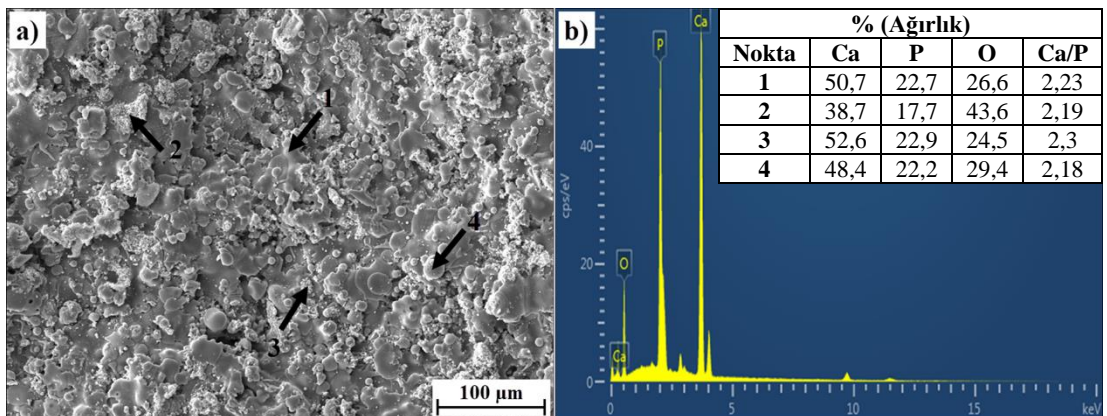
Plazma sprej yöntemiyle, Ti, HA ve Ti+HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının kaplama yüzeyi mikroyapı SEM görüntüleri sırasıyla, Şekil 7.21(a), Şekil 7.22(a) ve Şekil 7.23(a)’da verilmiştir. Plazma sprej kaplanan numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, Ti kaplı numunelerde daha homojen bir dağılım gözlenmiştir. Matriste tamamen erimiş splatlara sahip bir yapı görülmektedir. Plazma sprej işleminde kullanılan Ti tozunun çoğunlukla erimiş halde olduğu Şekil 7.21(a)’daki mikroyapı SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir. HA ve Ti+HA kaplı numunelerde ise tamamen erimiş HA splatların yüzeyinde erimemiş HA tanecikleri görülmektedir. Erimemiş HA tanecikleri küresel bir morfolojiye sahiptir. Kaplanmış yüzeylerde karakteristik bir plazma sprej kaplama mikroyapısı görülmektedir. Ti+HA kaplı numunelerin Ti ve HA kaplı numunelere göre daha az gözenekli bir mikroyapıya sahip olduğu Şekil 7.23(a)’da açıkça görülmektedir. Ayrıca HA ve Ti+HA kaplı numunelerde splatlar içinde mikro çatlaklar gözlenmiştir. Plazma sprej işleminde parçacık erime derecesi; maruz kaldıkları plazmanın ısı içeriği, parçacıkların plazma içindeki konumu, parçacıkların hızı ve boyutu gibi birçok faktöre bağlıdır. Püskürtme sırasında oluşan amorf fazlardan dolayı çatlak oluşumu meydana gelir. HA ve metal altlık arasındaki termal katsayı uyumsuzluğu ve erimiş splatların hızlı soğuma süreci, plazma sprej ile geliştirilen HA kaplamaların doğasında vardır.



Şekil 7.21. Plazma sprey yöntemiyle Ti kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının kaplama yüzeyi a) mikroyapı SEM görüntüleri b) EDS analizleri.



Şekil 7.21. Plazma sprey yöntemiyle HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının kaplama yüzeyi a) mikroyapı SEM görüntüleri b) EDS analizleri.



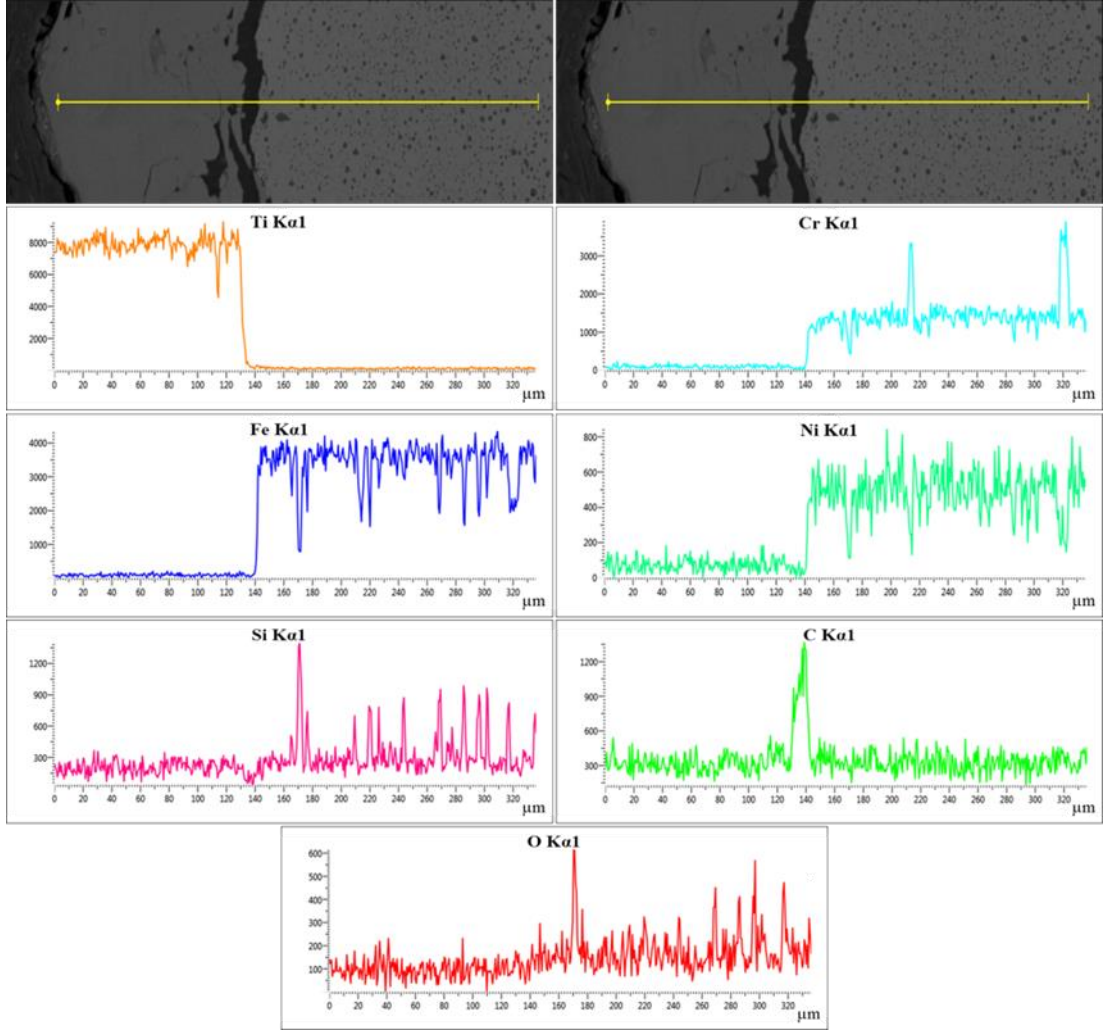
Şekil 7.22. Plazma sprey yöntemiyle Ti+HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının kaplama yüzeyi a) mikroyapı SEM görüntüleri b) EDS analizleri.

Plazma sprej yöntemiyle Ti, HA ve Ti+HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının kaplama yüzeyi EDS analizleri sırasıyla, Şekil 7.21(b), Şekil 7.22(b) ve Şekil 7.23(b)'de verilmiştir. Plazma sprej kaplanan numunelerin EDS analizleri incelendiğinde, yeterli kaplama kalınlıklarına bağlı olarak altlık malzemenin bileşenleri görülmemiştir. Mittal vd., [82] yaptıkları bir çalışmada benzer bir mikroyapı elde etmiştir. Ti kaplı numune yüzeyinde Ti varlığı, HA ve Ti+HA kaplı numune yüzeylerinde ise Ca, P ve O varlığı tespit edilmiştir. Ti+HA kaplı numune yüzeyinde Ti bulunmayışı, Ti bağ kaplamasının HA üst kaplama ile tamamen korunduğunu gösterir. Ti kaplı numunelerin dikkate değer miktarda Ti ana elementi varlığı gösterdiği Şekil 7.21(b)'de açıkça görülmektedir.

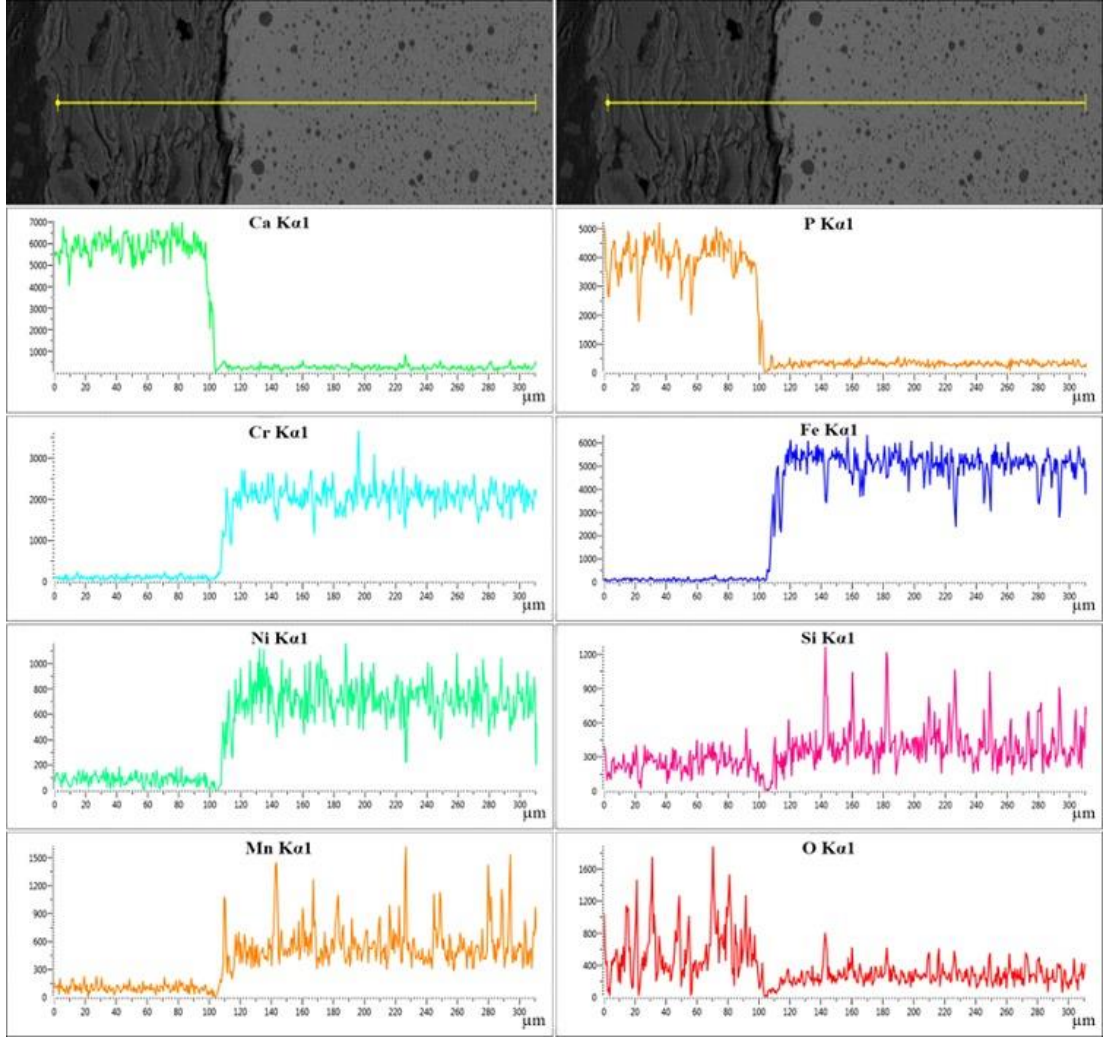
HA ve Ti+HA kaplı numunelerin Ca/P oranı sırasıyla, Şekil 7.22(b) ve Şekil 7.23(b)'de verilmiştir. Yüksek Ca/P oranları, Şekil 7.28'de verilen HA ayrışması sonucu elde edilen, trikalsiyum fosfat (TCP), tetrakalsiyum fosfat (TTCP) ve amorf fazlardan kaynaklanmaktadır. Raynaud vd. [83], yaptıkları bir çalışmada stokiometrik HA (Ca/P oranı = 1,67) 1000°C sıcaklıkta sinterlendiğinde hiçbir ikincil fazın tespit edilmediğini bildirmiştir. Ayrıca, benzer sıcaklıkta sinterlendiğinde sırasıyla Ca eksikliği olan HA (Ca/P oranı < 1,67)'da TCP ve Ca açısından zengin HA (Ca/P oranı > 1,67)'da kalsiyum oksidin (CaO) geliştirildiğini bulmuşlardır.

EDS analiz sonuçlarından Ca/P oranı 2,1-2,4 aralığında elde edilmiştir. Liu vd. [84], yaptıkları bir çalışmada Ca/P oranı 2,0 ve 2,5 olan örneklerde baskın faz olan HA fazında, CaO fazı görünmeye başladığını bildirmişlerdir. Ayrıca, ortalama tane boyutu ve ortalama gözenek boyutu, artan Ca/P oranları ile mikron ölçekten (örneğin, 0,5 Ca/P oranı için 1370 nm) nano ölçüğe (örneğin, 2,5 Ca/P oranı için 262 nm) geçmiştir. Kalsiyum fosfat altlıkların gözenekliliği (%) de artan Ca/P oranları ile azalmıştır. Kalsiyum fosfatın Ca/P oranının, çeşitli ortopedik uygulamalar için nano-mikron partiküler kalsiyum fosfatları seçerken dikkate alınması gereken çok önemli bir faktör olduğunu ispatlamışlardır.

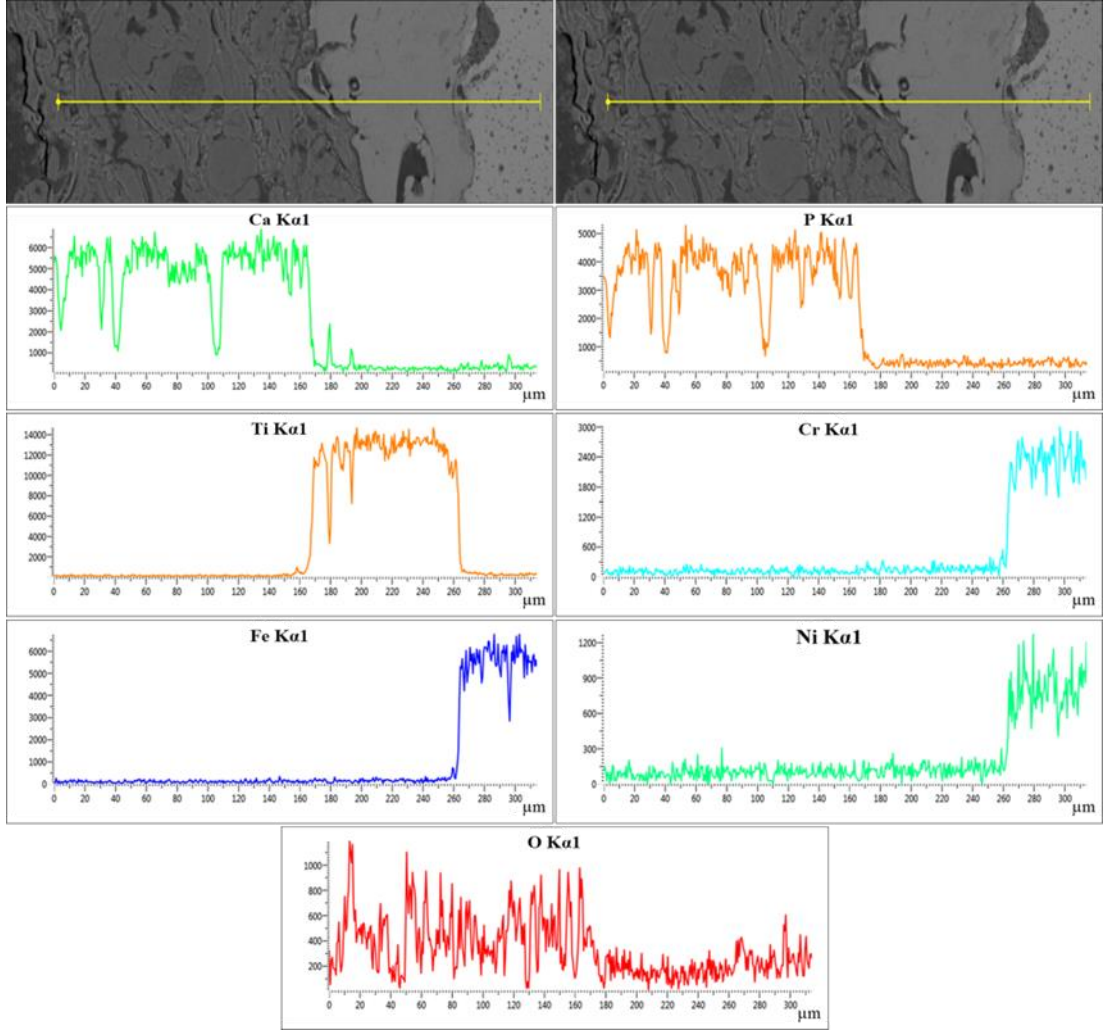
Plazma sprej yöntemiyle Ti, HA ve Ti+HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının enine kesit mikroyapı SEM görüntüsü ve EDS analizleri sırasıyla Şekil 7.24, Şekil 7.25 ve Şekil 7.26'da verilmiştir



Şekil 7.23. Plazma sprej yöntemiyle Ti kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının enine kesit mikroyapı SEM görüntüsü ve EDS analizi.

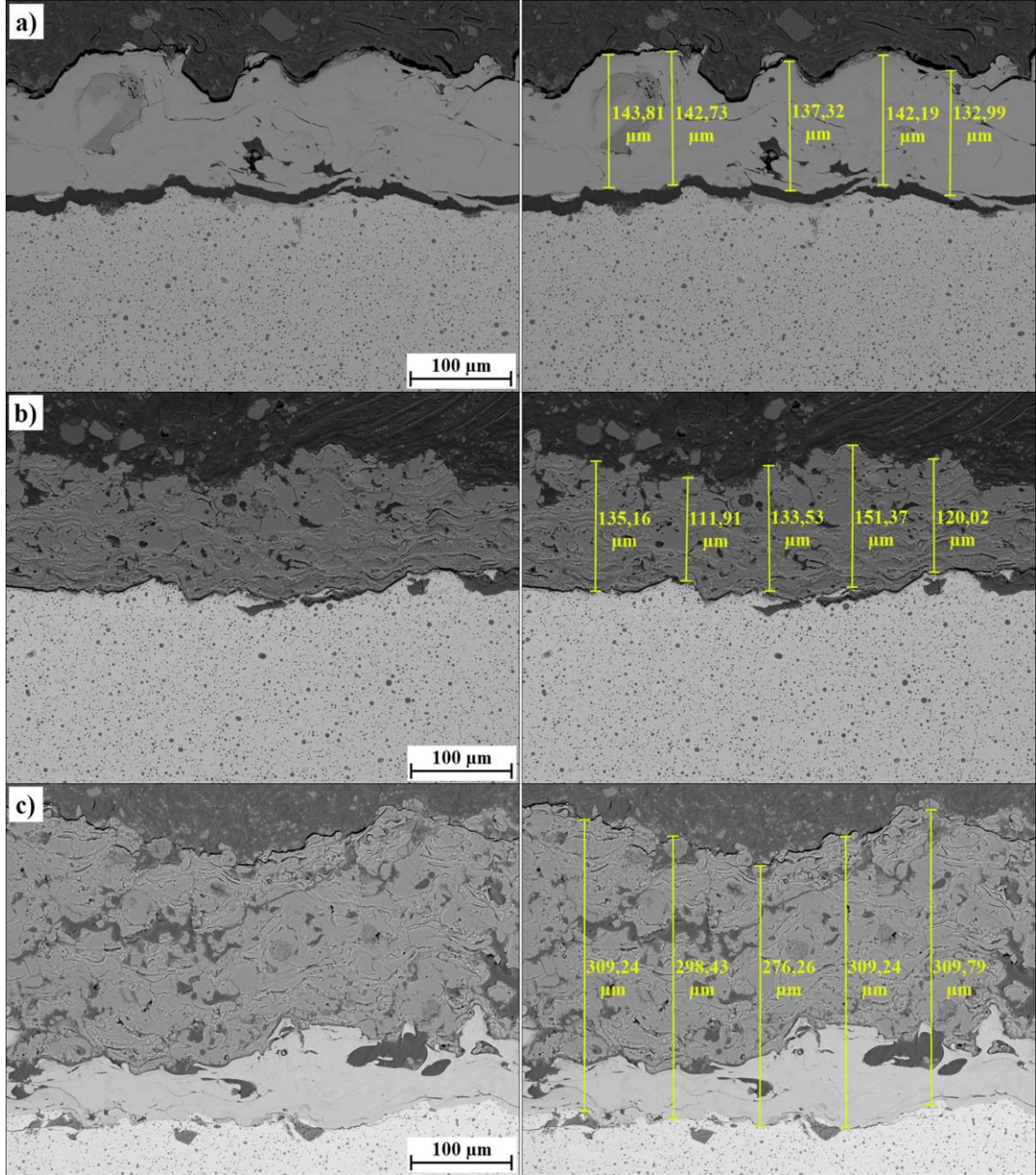


Şekil 7.24. Plazma sprey yöntemiyle HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının enine kesit mikroyapı SEM görüntüsü ve EDS analizi.



Şekil 7.25. Plazma sprey yöntemiyle Ti+HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının enine kesit mikroyapı SEM görüntüsü ve EDS analizi.

Ti, HA, Ti+HA kaplı numunelerin EDS analizi sonuçları incelendiğinde, sırasıyla 140, 100 ve 260 μm derinliğe kadar altlık malzemenin bileşenlerine rastlanmamıştır. Ti kaplı numunelerde 140 μm derinliğe kadar sadece Ti, HA kaplı numunelerde 100 μm derinliğe kadar sadece Ca ve P elementleri gözlenmiştir. Ti+HA kaplı numunelerde ise 160 μm derinliğe kadar sadece Ti görülürken, 160-260 μm derinliğinde Ca ve P elementleri tespit edilmiştir. Altlık malzeme yüzeyine kadar yüzeylerde sadece kaplama elemanlarının varlığı gözlenmiştir. EDS analizlerinde yeterli kaplama kalınlıklarına bağlı olarak altlık malzemenin bileşenleri görülmemiştir.



Şekil 7.26. Farklı malzemelerle plazma sprej kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının enine kesit mikroyapı SEM görüntüleri a) Ti b) HA c) Ti+HA.

Plazma sprej yöntemiyle, Ti, HA ve Ti+HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının enine kesit mikroyapı SEM görüntüleri ve EDS analizleri Şekil 7.27'de verilmiştir. Kaplamaların kalınlıkları, numunelerin enine kesiti boyunca alınan BSEI (geri saçılan elektron görüntüleme)'lerden ölçülmüştür. Ti kaplı numunelerin kaplama kalınlıkları 133-144 μm, HA kaplı ve Ti+HA kaplı numunelerin kaplama kalınlıkları ise sırasıyla 112-151 μm ve 276-310 μm olarak değişmektedir. Ayrıca CEM DT-156

marka kaplama kalınlığı test cihazında, Ti ve HA kaplı numunelerde ~100-120 µm, Ti+HA kaplı numunelerde ise ~220-240 µm kaplama kalınlığı ölçülmüştür.

Şekil 7.27'deki enine kesit mikroyapıda plazma sprej yöntemi ile geliştirilen kaplamaların katmanlı yapısı görülmektedir. Plazma sprej kaplamalarda erimemiş parçacık, gözenek, boşluk ve çatlaklar gibi kusurlar ortaya çıkabilmektedir [85]. Atmosferik plazma sprej (APS) veya tel ark sprej ile üretilen kaplamalar, gözeneklilik ve bol miktarda oksit içerir [86]. Şekil 7.27'deki mikroyapı SEM görüntülerinde kaplamanın mikro gözenek ve çatlaklar ile oksit dizilerinden oluşan yapısı açıkça görülmektedir. Genellikle dikey olarak yönlendirilmiş çatlaklar, kaplama boyunca belirli bir hizada yer alan ve bir çatlak ağı (çamur çatlakları) oluşturan segmentasyon çatlakları olarak tanımlanır. Woźniak vd. [87] yaptıkları bir çalışmada benzer bir yapı elde etmişlerdir.

7.11. KAPLAMA SONRASI XRD İNCELEMELERİ

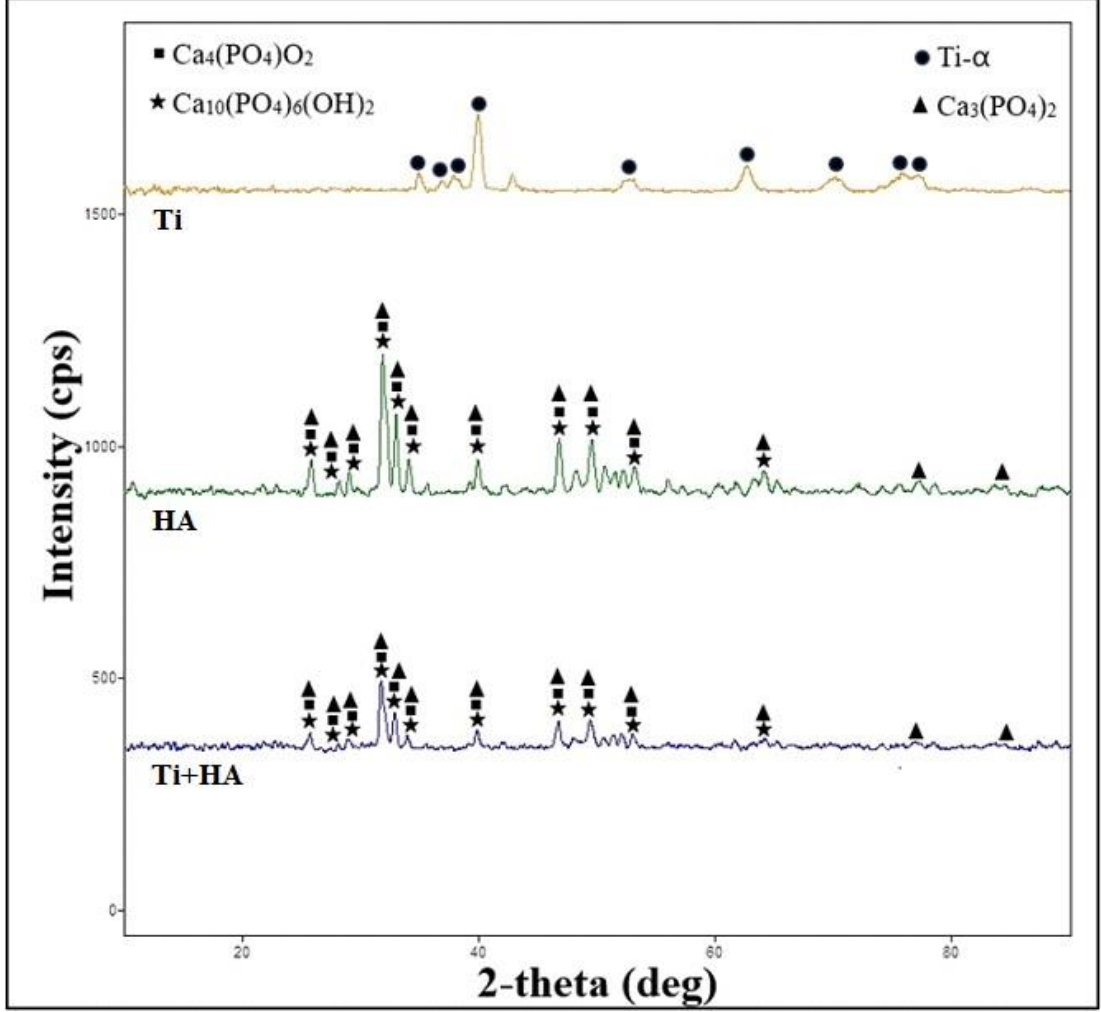
7.11.1. Farklı Kaplama Malzemeleriyle Kaplanan 316L Paslanmaz Çelik Alaşımlarının XRD İncelemeleri

Farklı malzemelerle plazma sprej yöntemiyle kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının XRD analiz sonuçları Şekil 7.28'de verilmiştir.

Şekil 7.28'deki XRD kırınım deseninde, TTCP ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$), TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ve HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) fazları formülleriyle verilmiştir. Plazma sprej kaplamaların doğası gereği X-ışını kırınım desenine, Ti- α , TCP, TTCP ve HA tepe noktaları hakim olmuştur. $74,15^\circ$, $53,03^\circ$ ve $40,18^\circ$ 2θ değerlerinde gözlenen güçlü sinyaller, sırasıyla Ti- α 'nın (220), (200) ve (111) düzlemlerine karşılık gelmektedir [88]. HA ile ilgili 2θ , $25,86^\circ$ ve $32,91^\circ$ 'deki pikler ise yüksek yoğunluklu kırınım tepe noktasına karşılık gelmektedir [89-91].

Şekil 7.28'deki XRD kırınım deseninde verilen Ti- α , TTCP ve TCP pik noktaları incelendiğinde, HA kaplamanın faz bileşiminde, TTCP ve TCP için küçük piklere sahip HA varlığı doğrulanmıştır. XRD analizindeki piklerin genişlemesi ve düşük

yoğunluğu, amorf fazların varlığını sembolize eder. Ti+HA bağ kaplamasının faz bileşimi de TCP ve TTCP fazlarının küçük pik tepe noktalarına sahip HA'dan oluşur. Ti+HA bağ kaplaması da geniş piklerden gözlemlendiği gibi amorf fazın varlığını göstermiştir. Kwok, vd. [92], benzer bir kırınım deseni elde etmiştir.



Şekil 7.27. Farklı malzemelerle plazma sprey kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının XRD analizi.

Kaplamalı numunelerin XRD desenleri incelendiğinde, HA ve Ti+HA kaplı olanlarda HA fazının yanı sıra Trikalsiyum fosfat (α -TCP ve β -TCP) ve TTCP piklerinin görülme sebebi HA toz parçacıklarının çok yüksek bir plazma jet sıcaklığına maruz kalırken termal ayrışması ve dehidroksilasyonudur. Bu fazlar, amorf yapıları ve vücut sıvılarında yüksek çözünürlük oranları nedeniyle implantların gevşemesine neden olduğu için istenmez. Plazma sprey sırasında, plazmanın çok yüksek sıcaklığından

dolayı bazı HA'ların H₂O buharı ile TCP'ye ayrıştığı sonucuna varılabilir. Bu tür fazların varlığı, HA kaplamanın rezorpsiyon oranını artırır bu da implantı kararsız hale getirir.

7.12. KAPLAMA SONRASI YOĞUNLUK SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

7.12.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Farklı Kaplama Malzemelerinin Yoğunluk Üzerindeki Etkileri

Plazma sprej yöntemiyle, Ti, HA ve Ti+HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının yoğunluk değerleri Çizelge 7.11'de verilmiştir.

Çizelge 7.11. Farklı kaplama malzemeleriyle plazma sprej kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımının yoğunluk değerleri.

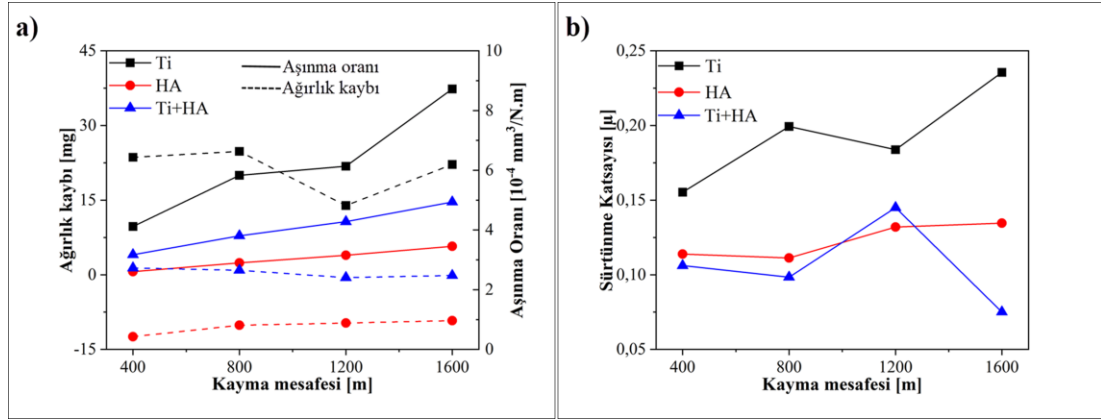
Yoğunluk (g/cm³)				
Ana malzeme	Ti	HA	Ti+HA	
	7,446	7,361	7,439	7,374

Çizelge 7.11'de verilen yoğunluk değerleri incelendiğinde, en yüksek yoğunluk değeri HA, en düşük yoğunluk değeri ise Ti kaplı 316L paslanmaz çelik alaşımında elde edilmiştir. Farklı malzemelerle plazma sprej yöntemiyle kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımının yoğunluk değerinde bir miktar azalma görülmüştür. Bu durum, kaplama tozlarının yoğunluk değerlerinin daha düşük olmasının yanı sıra plazma sprej kaplamaların gözenekli doğasından kaynaklanmaktadır. Şekil 7.21, Şekil 7.22 ve Şekil 7.23'teki mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, Ti kaplı 316L paslanmaz çelik alaşımlarının daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu durumun Çizelge 6.4'te verilen kaplama tozu karakteristikleriyle (Ti toz boyutu 175 µm, HA toz boyutu 68,6 µm'dir) ilgili olduğu düşünülmektedir.

7.13. KAPLAMA SONRASI AŞINMA TESTİ SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

7.13.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Farklı Kaplama Malzemelerinin Aşınma Davranışına Etkileri

Farklı malzemelerle plazma sprej yöntemiyle kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının yapay vücut sıvısı ortamı ve vücut sıcaklığında (in-vitro) gerçekleştirilen aşınma test sonuçları Şekil 7.29’da verilmiştir.



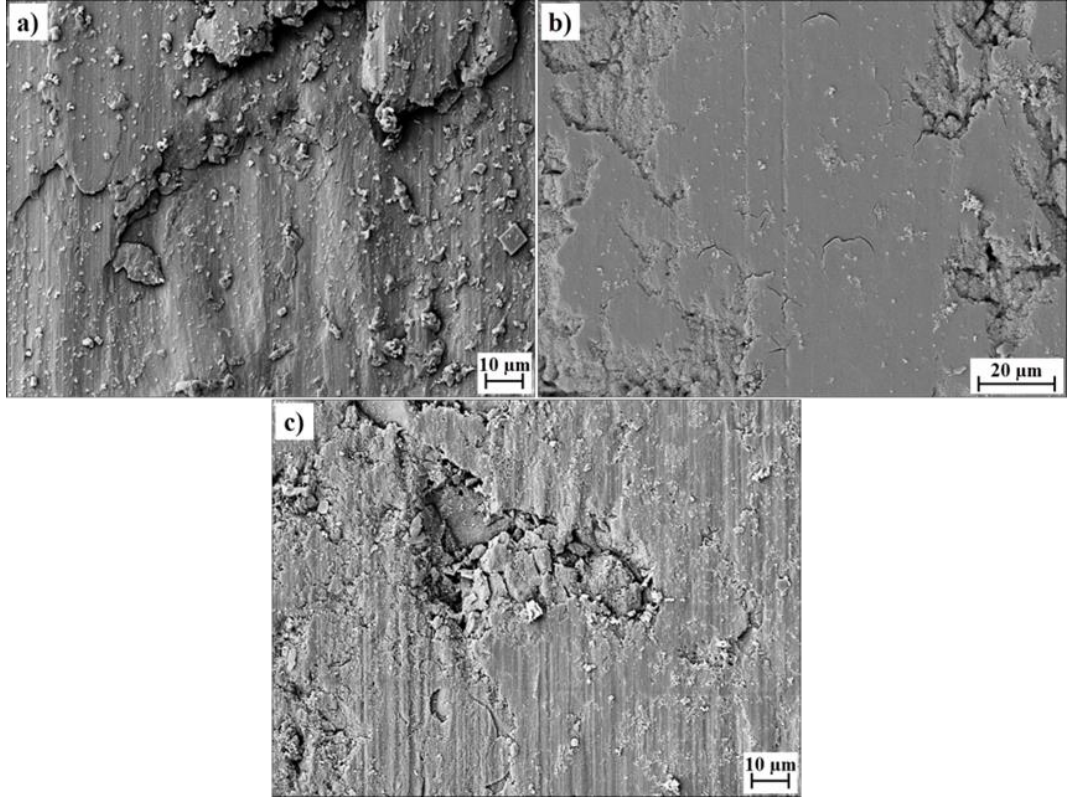
Şekil 7.28. Farklı malzemelerle plazma sprej kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının a) aşınma ağırlık kaybı ve aşınma oranları b) sürtünme katsayıları.

Şekil 7.29’da verilen aşınma testi sonuçlarından elde edilen ağırlık kayıpları incelendiğinde, en yüksek ağırlık kaybı Ti, en düşük ağırlık kaybı ise HA kaplı 316L paslanmaz çelik alaşımında görülmüştür. Elde edilen ağırlık kaybı değerleri aşınma oranlarıyla da uyumludur. Üstün mekanik özelliklerinden dolayı Ti kaplı numunelerin daha iyi bir aşınma davranışı sergilemesi beklenmekteydi. Bu durumun Çizelge 7.12’de verilen yüzey pürüzlülüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Aşınma direnci, malzemenin yapısı, mikrosertliği, uygulanan yükün büyüklüğü ve yağlama koşullarının yanı sıra sürtünme çiftinin yüzey pürüzlülüğüne de bağlıdır [93]. Kaplanan yüzeyin pürüzlülüğü yüksek ise, karşı yüzeyin hızlı aşınmasına neden olacaktır [94]. Pürüzsüz bir yüzey, temas eden yüzeyler arasındaki sürtünmeyi ve temas kuvvetlerini azaltır. Bu durum, aşınma direncini artırarak malzemenin kullanım

ömrünü artırır. Ti kaplı numunelerdeki yüksek yüzey pürüzlülüğü temas alanını artırarak sürtünmeyi ve aşınma oranını artırmıştır. Bu sonuç, Şekil 7.21'deki mikroyapı görüntüleriyle de uyumludur. Daha yüksek gözenekliliğe sahip Ti kaplı numuneler daha zayıf bir aşınma direnci göstermiştir. Mckellop [95] yaptığı bir çalışmada, seramik yüzeyin yüzey pürüzlülüğünün artmasının protez eklemin daha fazla aşınmasına neden olduğunu belirtmiştir.

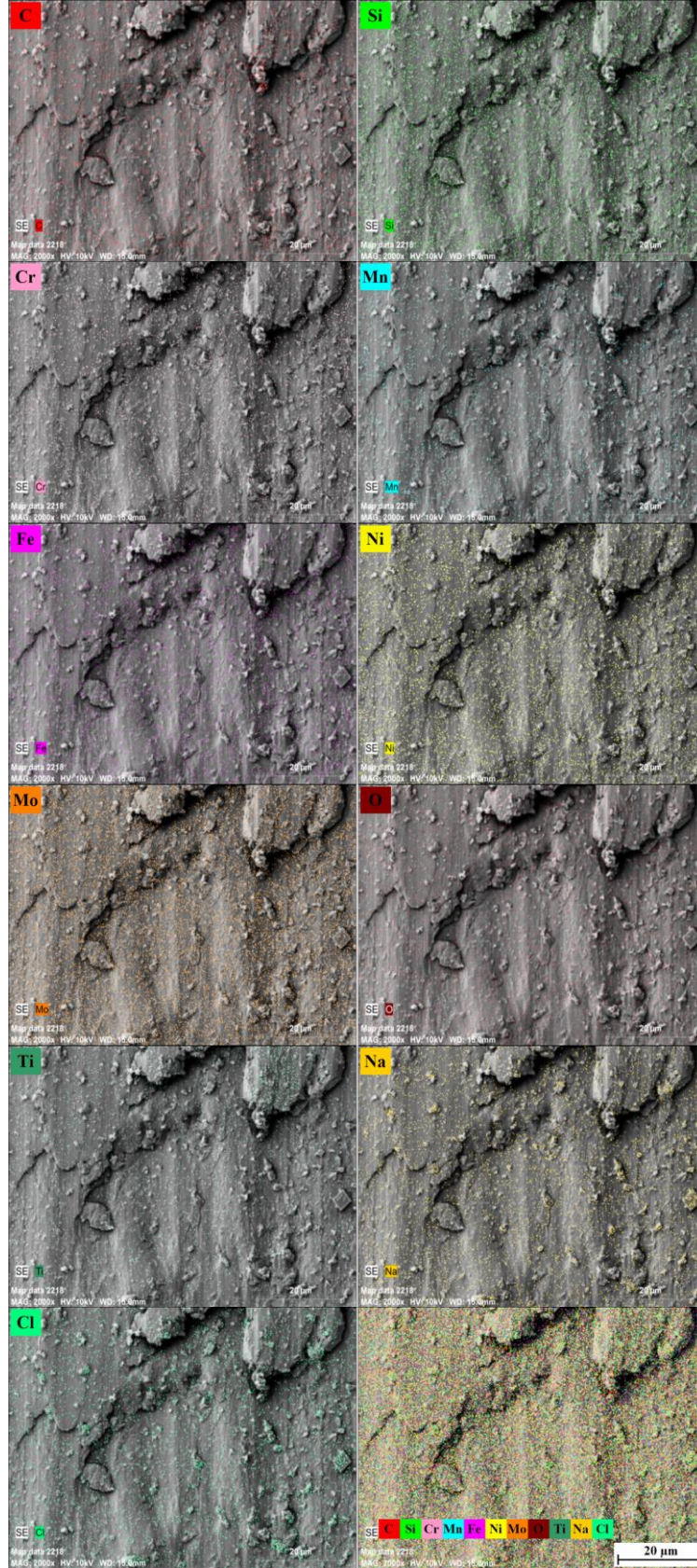
Şekil 7.29'da verilen sürtünme katsayısı değerleri incelendiğinde, en yüksek sürtünme katsayısı değeri Ti, en düşük sürtünme katsayısı değeri ise Ti+HA kaplı 316L paslanmaz çelik alaşımında elde edilmiştir. Saf Ti kaplı numunelerin, yüksek bir sürtünme katsayısı değerine sahip olması metallerin seramiklerle karşılaştırıldığında genellikle daha yüksek mukavemete sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca HA kaplı numunelerin, Ti+HA ile kaplanan numunelerden daha düşük bir sürtünme katsayısı değerine sahip olması beklenmiştir. Ancak HA kaplı numuneler daha yüksek sürtünme katsayısı değeri göstermiştir. Test sırasında kaplamadan kopan parçacık ve kalıntılar disk ve kaplama yüzeyi arasındaki üç cisim aşınmasını tetikleyebilir. Disk yüzeyinde biriken parçacık ve kalıntılar yüzey pürüzlülüğüne yol açarak disk ile kaplama arasındaki sürtünmeyi zorlaştırır. Bu durum HA kaplı numunelerde yüksek bir sürtünme katsayısı değerine neden olmuştur. Ayrıca Ti+HA kaplı numunelerin 1200 m kayma mesafesinde sürtünme katsayısındaki ani artışın da yüzeyden kopan parçacıkların sürtünmeyi zorlaştırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Farklı malzemelerle plazma sprej yöntemiyle kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının yapay vücut sıvısı ortamı ve vücut sıcaklığında (in-vitro) gerçekleştirilen aşınma yüzeyi SEM görüntüleri Şekil 7.30'da verilmiştir.

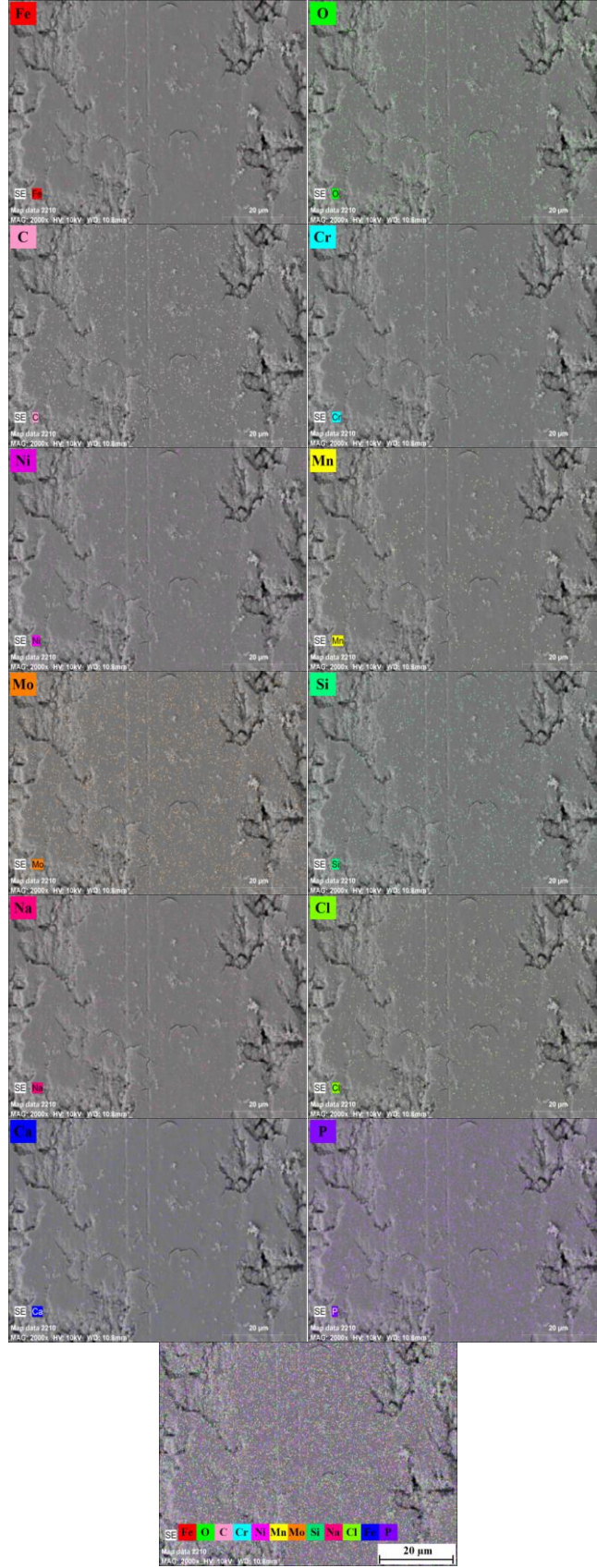


Şekil 7.29. Plazma sprej yöntemiyle kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma yüzeyi mikroyapı SEM görüntüleri a) Ti b) HA c) Ti+HA.

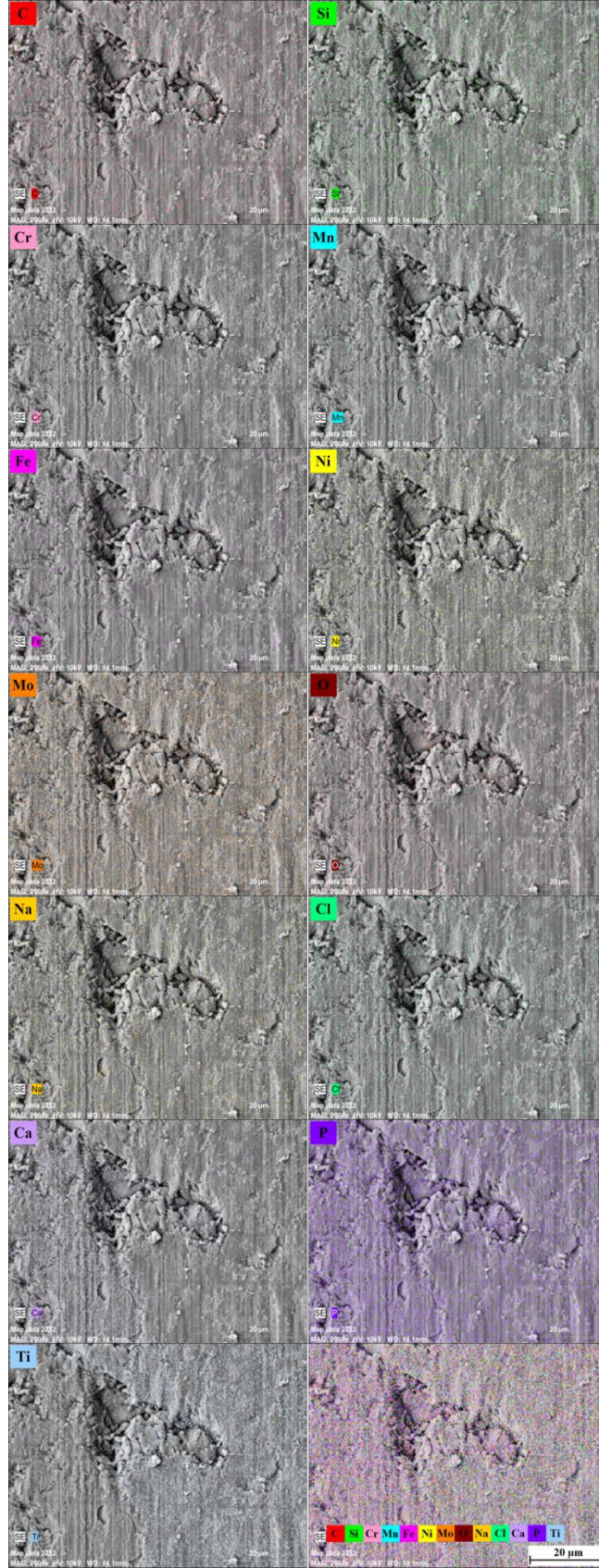
SEM görüntüleri incelendiğinde Ti ve Ti+HA kaplı numune yüzeylerinde, daha belirgin aşınma izleri gözlenmiştir. Aşınma yüzeyi SEM görüntüleri Şekil 7.29'da verilen aşınma testi sonuçlarıyla uyumludur. Bölgesel olarak aşınan kaplama yüzeylerinde çatlak deseni oluşmuştur. Genel olarak yüzeyde abrasif ve adhesif aşınma mekanizmalarının yanı sıra delaminasyon mekanizması da olduğu gözlenmiştir. Ti, HA ve Ti+HA kaplı numunelerin aşınma yüzeyi EDS-haritalama görüntüleri sırasıyla Şekil 7.30, Şekil 7.31 ve Şekil 7.32'de verilmiştir. Aşınma yüzeyi EDS-haritalama görüntüleri incelendiğinde, kaplama yüzeylerinin bölgesel aşınmasının bir sonucu olarak, aşınan bölgelerde altlık malzemelerin bileşenleri görülmüştür. Altlık malzemenin bileşenlerinin yanı sıra aşınma testlerinin gerçekleştirildiği vücut sıvısından kaynaklanan Na, Cl elementleri de gözlenmiştir. Ayrıca O varlığı, yapay vücut sıvısının aşınma sırasında numune yüzeyinde oksidasyona yol açtığını göstermektedir.



Şekil 7.30. Ti kaplı 316L paslanmaz çelik alaşımlarının 5 N yük altındaki aşınma yüzeyi EDS-haritalama görüntüleri.



Şekil 7.31. HA kaplı 316L paslanmaz çelik alaşımlarının 5 N yük altındaki aşınma yüzeyi EDS-haritalama görüntüleri.



Şekil 7.32. Ti+HA kaplı 316L paslanmaz çelik alaşımlarının 5 N yük altındaki aşınma yüzeyi EDS-haritalama görüntüleri.

7.14. KAPLAMA SONRASI YÜZEY PÜRÜZLÜLÜĞÜ ÖLÇÜMLERİ

Farklı malzemelerle plazma sprej yöntemiyle kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülüğü değerleri Çizelge 7.12’de verilmiştir. Çizelge 7.12’deki kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğü değerleri incelendiğinde, en yüksek Ra değeri Ti, en düşük Ra değeri ise HA kaplı 316L paslanmaz çelik alaşımlarında elde edilmiştir. Bu durum Çizelge 6.4’te verilen kaplama tozu karakteristikleriyle (Ti toz boyutu 175 µm, HA toz boyutu 68,6 µm’dir) ilgilidir. Aşınma testi sonrası ölçülen Ra değerleri incelendiğinde, aşınma oranlarına bağlı olarak yüzey pürüzlülüklerinde en fazla değişim Ti, en az değişim ise HA kaplı 316L paslanmaz çelik alaşımlarında görülmüştür. Bu sonuç, Şekil 7.30’daki aşınma yüzeyi SEM görüntüleriyle uyumaktadır.

Çizelge 7.12. Farklı malzemelerle plazma sprej kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma öncesi ve sonrası Ra değerleri.

Kaplama Malzemesi	Aşınma Öncesi Ra	5 N Aşınma Sonrası Ra
Ti	21,2748	4,030846
HA	9,422857	3,545333
Ti+HA	14,727	5,391667

Yüzey pürüzlülüğü, kaplamaların insan vücudunda etkin bir şekilde tutunması ve implantın uzun süre işlevini yerine getirebilmesi için önemli bir parametredir [96]. Deligianni vd. [97], yüzey kimyası, kristallik ve yüzey pürüzlülüğünün hücre yapışması, çoğalması ve hücre sel bağlanmaya hızlı yanıtta belirleyici bir rol oynadığını bildirmiştir. Yüzey pürüzlülüğü ayrıca implantların osseointegrasyonunu da etkiler [98]. Ponsonnet vd. [99] tarafından yapılan çalışmalar, biyomalzeme yüzeyindeki hücre davranışının pürüzlülük, doku, kimyasal bileşim ve morfoloji gibi yüzey özelliklerinden büyük ölçüde etkilendiğini göstermiştir. İmplant doku etkileşimi ve klinik kullanımdaki biyoyumluluk, literatürde bildirildiği gibi yüzey pürüzlülüğü, yüzey topografisi, yüzey enerjisi ve kimyasal bileşimden büyük ölçüde etkilenmiştir [100]. Yüksek yüzey pürüzlülüğü, kaplamayı ve vücut sıvısı arayüzünü artıracak böylece çözünme hızı ve apatit çökmesi de artacaktır [101-102].

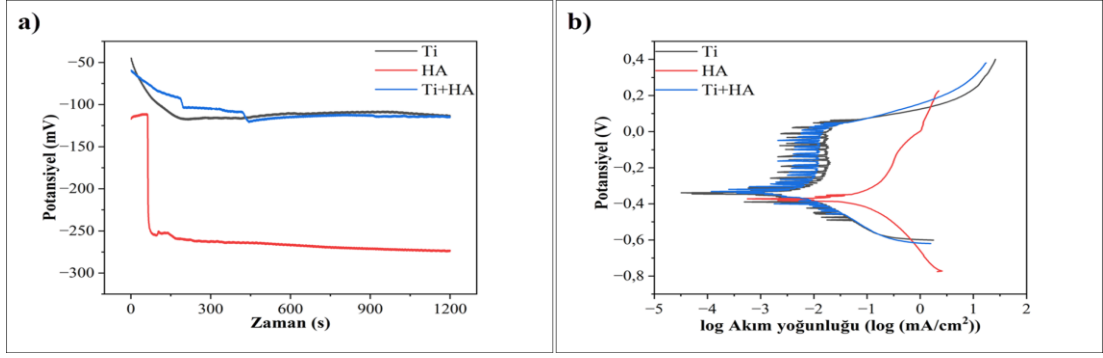
Termal sprey kaplama işleminden önce, altlık yüzeyi yeterince temizlenmeli ve pürüzlendirilmelidir. Yüzey pürüzlülüğü, yayılma hızı, düzleşme oranı, düzleşme süresi, splat boyutu ve şekli üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yüzey ne kadar pürüzsüzse, splat yüzeyi ve çapı o kadar büyük, splat kalınlığı o kadar ince, düzleştirme oranı o kadar yüksek ve düzleşme süresi o kadar uzundur. Altlık yüzeyinin yüzey pürüzlendirilmesi genellikle daha kalın kaplamalar için hazırlanır. Yüzey pürüzlendirildiğinde, yüzey alanı artar ve kaplama ile altlık yüzeyi arasındaki kayma mukavemeti de yükselir [103].

Gross vd. [104], 20–30 μm toz parçacık boyutuna sahip plazma sprey kaplamanın 4-6 μm 'lik bir yüzey pürüzlülüğü verdiğini bildirmiştir. Bu çalışmada toz partikül boyutu daha fazla olduğundan yüzey pürüzlülüğü, 6 μm 'den fazladır.

7.15. KAPLAMA SONRASI KOROZYON TESTİ SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

7.15.1. 316L Paslanmaz Çelik Alaşımında Farklı Kaplama Malzemelerinin Korozyon Davranışına Etkileri

316L paslanmaz çelik alaşımlarında kaplama malzemelerinin elektrokimyasal korozyon davranışı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla insan vücudu pH ve sıcaklığındaki yapay vücut sıvısı ortamında (in-vitro) akım-potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler sonucunda elde edilen Tafel eğrilerinden korozyon potansiyeli (E_{kor}), anodik ve katodik bölgedeki Tafel eğimleri (β_a ve β_c) ve korozyon hızı değerleri belirlenmiştir. Farklı kaplama malzemeleriyle plazma sprey yöntemiyle kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımları, yapay vücut sıvısı içerisinde açık devre potansiyeline ulaşılan kadar 20 dk bekletilmiştir. Alaşımlara ait potansiyel-zaman eğrileri, Şekil 7.34(a)'da gösterilmektedir. 20 dk sonunda tüm numunelerin içinde buldukları çözelti ile kararlı hale geldiği görülmektedir. Ti, HA ve Ti+HA kaplı tüm elektrotların E_{ocp} değerlerinin, katodik bölgeye kaydığı gözlenmektedir. Şekil 7.34(b)'de anodik ve katodik yönde uygulanan $\pm 0,5$ V potansiyel ve 1,5 mV/s tarama hızında elde edilen, polarizasyon tafel eğrileri verilmektedir. Bu eğrilerden elde edilen korozyon verileri Çizelge 7.13'te verilmiştir.



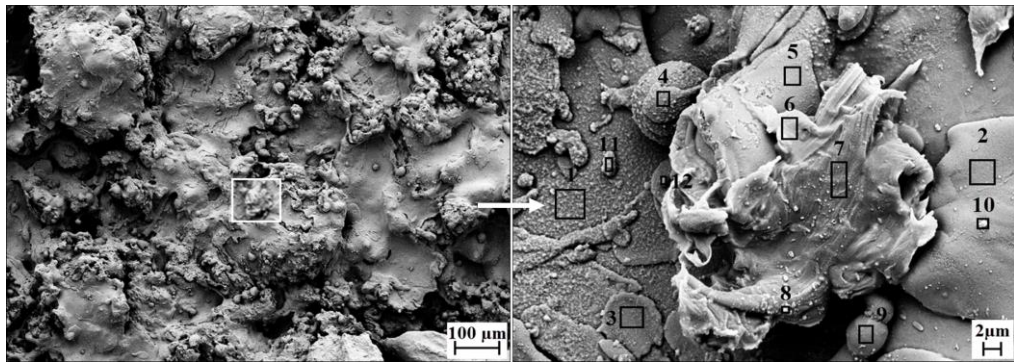
Şekil 7.33. Farklı malzemelerle plazma sprej kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının yapay vücut sıvısı içerisindeki a) potansiyel-zaman b) polarizasyon tafel eğrileri.

Şekil 7.34'te verilen potansiyel akım grafiği ve Çizelge 7.13'teki korozyon parametreleri incelendiğinde, farklı kaplama malzemeleriyle plazma sprej yöntemiyle kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon potansiyellerinin (E_{kor}) negatif bölgede olduğu görülmektedir. Ti+HA kaplı 316L paslanmaz çelik alaşımlarında i_{cor} değeri $4,25 \mu A/cm^2$, korozyon oranı $0,0403 \text{ mm/yıl}$ olarak ölçülmüştür. HA kaplı 316L paslanmaz çelik alaşımlarında ise i_{cor} değeri $89,67 \mu A/cm^2$, korozyon oranı $0,8451 \text{ mm/yıl}$ olarak ölçülmüştür. Ti+HA kaplı 316L paslanmaz çelik alaşımının Ti ve HA kaplı alaşımlara göre daha iyi bir korozyon direnci sergilediği görülmüştür. Benzer şekilde Singh vd. [102] yaptıkları bir çalışmada, Ti-6Al-4V+HA kaplı alaşımların HA kaplı 316L paslanmaz çeliğe kıyasla daha iyi bir korozyon direncine sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Bedi vd. [105] tarafından yapılan bir çalışmada ise, Ti+HA kaplı numunelerde Ti ve HA kaplı numunelere kıyasla daha iyi bir korozyon direnci elde edilmiştir.

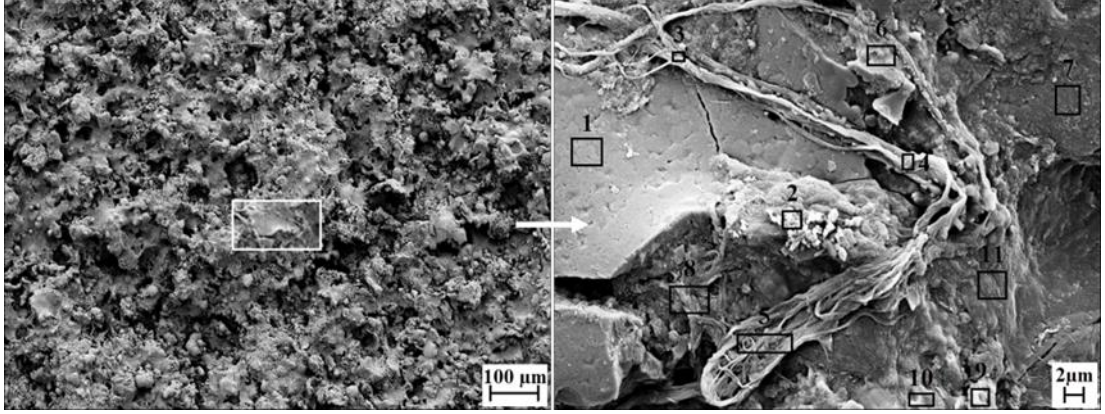
Çizelge 7.13. Farklı malzemelerle plazma sprej kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının yapay vücut sıvısı içerisindeki tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

Elektrot	E_{kor} (V)	I_{kor} (μA)	i_{cor} ($\mu A / cm^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)	Korozyon oranı (mm/yıl)
Ti	-0,31	0,76	6,33	0,442	0,174	0,0588
HA	-0,38	10,76	89,67	0,233	0,423	0,8451
Ti+HA	-0,34	0,51	4,25	0,165	0,417	0,0403

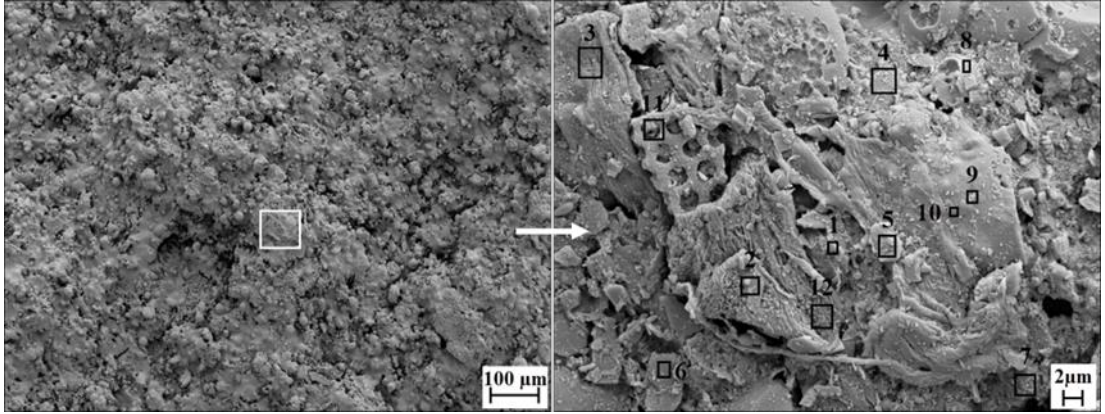
Şekil 7.34'te verilen potansiyel-zaman eğrileri incelendiğinde, testin en başında HA kaplı 316L paslanmaz çelik alaşımlarının E_{ocp} değerlerinin Ti ve Ti+HA kaplı alaşımlara oranla hızla azaldığı görülmektedir. Bu azalma kaplamanın numune yüzeyinde koruyucu bir pasif film tabakası oluşumunu engellemesinden kaynaklanabilir. Ayrıca kaplama tabakasında korozyon testi sırasında oluşabilecek mikroskobik düzeydeki çatlak ve delikler de korozyon ortamının metal yüzeyine nüfuz etmesine ve korozyon sürecinin başlamasına neden olabilir. Bu durum Şekil 7.22'de verilen kaplama yüzeyi SEM görüntüsüyle uyumaktadır. Bu mikro çatlak ve deliklerin aktif korozyon bölgelerinde olması da korozyonun hızla gerçekleşmesi ve korozyon potansiyelinin hızla düşmesine sebep olabilir. Plazma sprej yöntemiyle, Ti, HA ve Ti+HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası kaplama yüzeyi mikroyapı SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 7.34, Şekil 7.35 ve Şekil 7.36'da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde Ti kaplanmış numune yüzeylerinin düzensiz olarak dağılmış splatlardan oluşan bir morfoloji sergilediği görülmüştür. Splatlar arasında bazı küçük boşluklar da gözlenmiştir. HA kaplı numunelerin Şekil 7.22'deki küresel HA taneciklerinden oluşan morfolojisini yapay vücut sıvısında korozyona maruz kaldıktan sonra bile koruduğu görülmüştür. Mikroyapı matris içinde dağılmış çok küçük küresel şekilli taneciklerden oluşmaktadır. Korozyon testinden sonra bile bazı erimemiş bölgelerin bulunduğu gözlenmiştir. Ti+HA kaplı numune yüzeyi de erimemiş bölgeler ile ayrılmış mikro boyutlu küresel parçacıklardan oluşmaktadır. Ti+HA kaplamanın 316L paslanmaz çelik alaşımına HA kaplamadan daha iyi yapıştığı görülmüştür. Ayrıca Ti ve HA kaplı numunelerin korozyon yüzeylerinde mikro çatlaklar gözlenmiştir.



Şekil 7.34. Plazma sprej yöntemiyle Ti kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası kaplama yüzeyi mikroyapı SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



Şekil 7.35. Plazma sprey yöntemiyle HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası kaplama yüzeyi mikroyapı SEM görüntüleri ve EDS analizleri.



Şekil 7.36. Plazma sprey yöntemiyle Ti+HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası kaplama yüzeyi mikroyapı SEM görüntüleri ve EDS analizleri.

Çizelge 7.14. Plazma sprey yöntemiyle Ti kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası kaplama yüzeyi nokta EDS analizleri.

Nokta	C	O	Na	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
1	20,57	13,42	0,15	56,13	0,08	0	3,13	1,98	4,53
2	13,02	21,18	0	54,94	0,56	0	0	3,79	6,52
3	15,36	15,26	0,46	59,19	0	0	1,75	3,23	4,76
4	19,02	16,83	0,04	54,54	0	1,18	0,75	2,72	4,93
5	16,64	16,02	0,22	57,68	0	0	0	4,14	5,3
6	55,21	8,51	0	5,16	0	7,71	16,66	0	6,76
7	42,02	6,65	0,12	7,07	6,39	9,52	17,97	0,09	10,16
8	48,43	11,65	0,83	12,75	5,98	1,44	14,8	0	4,12
9	12,68	10,86	0,14	43,63	3,61	5,81	11,96	3,08	8,23
10	36,08	18,01	0	32,2	0,02	0	5,02	1	7,68
11	24,52	19,79	0,14	49,01	0	2,74	0,4	0,7	2,7
12	20,66	31,71	0,23	40,94	0	0	2,13	0,66	3,67

Çizelge 7.15. Plazma sprey yöntemiyle HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası kaplama yüzeyi nokta EDS analizleri.

Nokta	C	O	Na	Si	P	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
1	17,86	30,29	0	0	21,58	0	23,84	0	0	0	1,47	4,95
2	38,41	32,25	0	5,74	12,5	0	4,96	0,62	0	0	0	5,53
3	49,45	16,44	0,32	1,22	18,74	1,11	4,33	1,39	0	0	0	7
4	49,14	20,32	0,97	1,66	15,57	0,72	4,64	1,28	0	1,02	0	4,69
5	49,97	18,68	0,17	3,89	12,14	2,94	2,41	3,69	0	0,21	0	5,9
6	22,86	27,64	0,22	0	20,67	0	21,48	2,84	0	2,32	0	1,98
7	17,28	11,39	0,4	0	32,05	0	26,22	0	1,93	3,19	0	7,55
8	46,97	17,99	0,64	5,17	21,54	0	2,87	0	0	0	0	4,82
9	30,75	32,12	0,18	20,11	9,01	0	0,42	0	3,22	0	0	4,18
10	28,13	29,66	0,42	0,95	19,03	0	17,18	2,4	0,35	0	0	1,88
11	43,77	15,95	1,68	0,91	16,99	0,67	8,44	0	0	2,75	0	8,85

Çizelge 7.16. Plazma sprey yöntemiyle Ti+HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası kaplama yüzeyi nokta EDS analizleri.

Nokta	C	O	Na	P	Cl	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
1	24,10	16,22	0,56	25,57	0	19,33	0,6	0	0	5,66	0	7,96
2	30,87	22,59	0	20,18	0	0	9,41	1,59	4,13	0	0	11,23
3	48,67	13,11	0,99	22,52	0	5,86	0	0	1,53	0	0	7,32
4	15,24	21,79	0	20,79	0	19,01	0,28	0	9,66	4,84	2,81	5,58
5	23,44	42,13	0,84	23,85	0	4,74	0	0	0,33	0	0	4,67
6	37,66	15,18	0	37,03	0	0	0	0	0	7,11	0	3,01
7	32,97	22,99	1,2	26,71	1,83	5,61	8,69	0	0	0	0	0
8	16,59	31,99	0,33	22,93	0,08	22,29	0,99	1,10	3,17	0	0	0,53
9	16,09	24,35	0	27,44	0	24,7	0	1,32	0	0	0	6,10
10	5,10	6,66	0,50	33,1	0	35,1	0	2,17	0	14,35	0	3,01
11	17,51	46,48	0	19,77	0	4,45	3,19	0	0	0	0	8,6
12	52,25	8,77	0,72	25,52	1,2	3,79	0	7,77	0	0	0	0

Plazma sprey yöntemiyle, Ti, HA ve Ti+HA kaplanan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının korozyon sonrası kaplama yüzeyi nokta EDS analizleri sırasıyla Çizelge 7.14, Çizelge 7.15 ve Çizelge 7.16’da verilmiştir. EDS analizleri incelendiğinde, numune yüzeylerinde C ve O miktarlarının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca korozyona uğrayan kaplama yüzeylerinde altlık malzemenin alaşım elementleri ve kaplama tozlarının bileşenlerinin yanı sıra Na ve Cl elementlerinin de bulunduğu belirlenmiştir. Bu elementlerin varlığı, korozyon testlerinin yapıldığı yapay vücut sıvısının

bileşiminden kaynaklanmaktadır. Korozyon hasarı görmüş noktalarda kaplama yüzeyinin zedelenmesi veya çatlamaının bir sonucu olarak, kaplama tozlarının bileşenlerinin miktarı azalırken, altlık malzemenin alaşım elementlerinin miktarlarında artış gözlenmiştir.

BÖLÜM 8

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

“Sprey Kaplanan 316L Paslanmaz Çelik Biyomalzemelerin Aşınma ve Korozyon Performanslarının İncelenmesi” başlıklı bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

- 316L paslanmaz çelik alaşımları farklı mekanik alaşımlama sürelerinde (15, 30, 60 ve 120 dk) üretilerek toz boyut analizleri yapılmıştır. Yapılan toz boyut analizlerinde alaşımlama süresi arttıkça toz boyutu azalmaktadır. 15 dk alaşımlama sonunda 35,1 µm, 120 dk alaşımlama sonunda 23,9 µm toz boyutu elde edilmiştir.
- Yoğunluk ölçüm sonuçlarına göre en yüksek yoğunluk değeri 120 dk (7,51 g/cm³), en düşük yoğunluk değeri 30 dk (7,02 g/cm³) mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımında ölçülmüştür. Sertlik ölçüm sonuçlarına göre ise, en düşük sertlik değeri 30 dk (178,4 HV 0.1), en yüksek sertlik değeri 60 dk (192,8 HV 0.1) mekanik alaşımlama yapılan alaşımda elde edilmiştir.
- 316L paslanmaz çelik alaşımlarının yapay vücut sıvısı ortamı ve vücut sıcaklığında yapılan aşınma testleri sonucunda, yük miktarı arttıkça ağırlık kaybı ve aşınma oranı artmıştır. 10-20-30-40N yük altında yapılan aşınmalarda en yüksek ağırlık kaybı ve aşınma oranı 30 dk mekanik alaşımlama yapılan alaşımda görülmüştür. En düşük ağırlık kaybı ve aşınma oranı, 10-20-30N yük altında 15 dk, 40 N yük altında ise 60 dk mekanik alaşımlama yapılan alaşımda elde edilmiştir. Farklı sürelerde mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz çelik alaşımlarının aşınma yüzeyleri incelendiğinde, genel olarak yüzeyde abrasif aşınma mekanizmasının yanı sıra adhesif aşınma mekanizmasının da olduğu gözlenmiştir.

- 15 dk mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz elik alaşımlarının tafel eğrilerinden elde edilen potansiyodinamik polarizasyon parametrelerinden i_{cor} değeri $0,233 \mu A/cm^2$, korozyon oranı $0,00232 mm/yıl$ olarak hesaplanmıştır. 60 dk mekanik alaşımlama yapılan 316L paslanmaz elik alaşımlarında ise i_{cor} değeri $2,208 \mu A/cm^2$, korozyon oranı $0,02086 mm/yıl$ olarak ölçülmüştür. 316L paslanmaz elik alaşımlarının yapay vct sıvısı ortamı ve vct sıcaklığında yapılan korozyon testleri sonucunda, en yüksek korozyon direnci 15 dk, en düşük korozyon direnci 60 dk mekanik alaşımlama yapılan alaşımda elde edilmiştir. Azalan tane boyutu ile korozyon oranının arttığı belirlenmiştir. Elektrokimyasal korozyon testleri sonucunda koroziif yüzeyler incelendiğinde, mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak numune yüzeylerinde çukurcuk oluşma eğiliminin arttığı görülmüştür.
- Plazma spre yöntemiyle Ti kaplanan 316L paslanmaz elik alaşımının yoğunluğu $7,361 g/cm^3$ olarak ölçülmüştür. Kaplama yapılan alaşımın yapısında Ti- α fazının bulunduğu anlaşılmıştır.
- Plazma spre yöntemiyle HA kaplanan 316L paslanmaz elik alaşımının yoğunluğu $7,439 g/cm^3$ olarak ölçülmüştür. Kaplama yapılan alaşımın yapısında, HA fazlarının yanı sıra TCP ve TTCP fazları gözlenmiştir.
- Plazma spre yöntemiyle Ti+HA kaplanan 316L paslanmaz elik alaşımının yoğunluğu $7,374 g/cm^3$ olarak ölçülmüştür. Kaplama yapılan alaşımın yapısında, HA fazlarının yanı sıra TCP ve TTCP fazları gözlenmiştir.
- Plazma spre yöntemiyle kaplanan 316L paslanmaz elik alaşımlarının yapay vct sıvısı ortamı ve vct sıcaklığında yapılan 5 N yük altındaki aşınma testleri sonucunda, en yüksek ağırlık kaybı ve aşınma oranı Ti kaplanan alaşımda, en düşük ağırlık kaybı ve aşınma oranı ise HA kaplanan alaşımda elde edilmiştir. En yüksek sürtünme katsayısı Ti kaplanan alaşımda, en düşük sürtünme katsayısı ise Ti+HA kaplanan alaşımda görülmüştür. Kaplanan 316L paslanmaz elik alaşımlarının aşınma yüzeyleri incelendiğinde, genel olarak yüzeyde abrasif ve adhesif aşınma mekanizmalarının yanı sıra delaminasyon mekanizmasının da oluştuğu gözlenmiştir.
- HA kaplı 316L paslanmaz elik alaşımının tafel eğrilerinden elde edilen potansiyodinamik polarizasyon parametrelerinden, i_{cor} değeri $89,67 mA/cm^2$ ve korozyon oranı $0,8451 mm/yıl$ olarak hesaplanmıştır. Ti+HA kaplı 316L

paslanmaz çelik alaşımının i_{cor} değeri $4,25 \mu A/cm^2$ ve korozyon oranı $0,0403$ mm/yıl olarak ölçülmüştür. Ti+HA kaplı 316L paslanmaz çelik alaşımının daha iyi bir korozyon direnci sergilediği görülmüştür.

Daha sonra yapılacak çalışmalar için öneriler;

- Mekanik alaşımlama ile üretilen 316L paslanmaz çelik alaşımlarının farklı vücut sıvılarında aşınma ve korozyon davranışları incelenebilir.
- Her korozyon ölçme yöntemi ile aynı sonuçların elde edilmesi mümkün değildir. Bu nedenle mekanik alaşımlama ile üretilen alaşımlar farklı korozyon ölçme yöntemleri ile test edilerek daha doğru ve kesin sonuçlara ulaşılabilir.
- Plazma sprej kaplamalarda, kaplama kalitesini etkileyen birçok faktör vardır. İlerleyen çalışmalarda püskürtme parametreleri değiştirilerek farklı çalışmalar yapılabilir.
- Yüzey pürüzlülüğü kaplamanın yüzeye tutunmasını etkileyen önemli bir faktördür. İlerleyen çalışmalarda farklı yüzey pürüzlülüklerinde çalışmalar yapılarak aşınma ve korozyon testlerinin yanı sıra yapışma testleri de gerçekleştirilebilir.
- Kaplama sonrası yapılacak ısıl işlemler bazı istenmeyen fazların giderilmesini ve kaplamanın yüzeye daha iyi tutunmasını sağlayabilir. İlerleyen çalışmalarda, mekanik testler gerçekleştirilmeden önce, kaplama sonrası alaşımlar ısıl işleme tabi tutulabilir.
- 316L paslanmaz çelik biyomalzemeler farklı kaplama malzemeleri ile kaplanarak biyouyumluluk testleri gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

1. Esmailzadeh, R., Salimi, M., Zamani, C., Hadian, A. M., Hadian, A., “Effects of milling time and temperature on phase evolution of AISI 316 stainless steel powder and subsequent sintering”, *Journal of Alloys and Compounds*, 766: 341-348 (2018).
2. Kurgan, N., Sun, Y., Cicek, B., Ahlatci, H., “Production of 316L stainless steel implant materials by powder metallurgy and investigation of their wear properties”, *Chinese Science Bulletin*, 57(15): 1873-1878 (2012).
3. Zhou, H., Jiang, M., Xin, Y., Sun, G., Long, S., Bao, S., Cao, X., Ji, S., Jin, P., “Surface deposition of graphene layer for bioactivity improvement of biomedical 316 stainless steel”, *Materials Letters*, 192: 123-127 (2017).
4. Yanushkevich, Z., Mogucheva, A., Tikhonova, M., Belyakov, A., Kaibyshev, R., “Structural strengthening of an austenitic stainless steel subjected to warm-to-hot working”, *Materials Characterization*, 62(4): 432-437 (2011).
5. Lin, N., Zhao, L., Liu, Q., Zou, J., Xie, R., Yuan, S., Li, D., Zhang, L., Wang, Z., Tang, B., “Preparation of titanizing coating on AISI 316 stainless steel by pack cementation to mitigate surface damage: Estimations of corrosion resistance and tribological behavior”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 129: 387-400 (2019).
6. Borgioli, F., Fossati, A., Galvanetto, E., Bacci, T., “Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature”, *Surface and Coatings Technology*, 200(7): 2474-2480 (2005).
7. Karthega, M., Raman, V., Rajendran, N., “Influence of potential on the electrochemical behaviour of β titanium alloys in Hank’s solution”, *Acta Biomaterialia*, 3(6): 1019-1023 (2007).
8. Tosangthum, N., Coovattanachai, O., Krataitong, R., Morakotjinda, M., Daraphan, A., Vetayanugul, B., Tongsri, R., “Effect of admixing Ni and Cu powders on property of sintered 316L alloy”, *Chiang Mai Journal Science*, 33(1): 45-52 (2006).
9. Otero, E., Pardo, A., Sáenz, E., Utrilla, M. V., Hierro, P., “A study of the influence of nitric acid concentration on the corrosion resistance of sintered austenitic stainless steel”, *Corrosion Science*, 38(9): 1485-1493 (1996).
10. Suryanarayana, C. “Mechanical alloying and milling”, *Progress in Materials Science*, 46(1-2), 1-184 (2001).

11. Ramakrishna, S., Ramalingam, M., Kumar, T. S. S., Soboyejo, W. O., “Biomaterials a nano approach”, *CRC Press*, Boca Raton, (2010).
12. International Agency for Research on Cancer (IARC), “Chromium, nickel and welding” *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, Lyon, France, 49: (1990).
13. Talha, M., Behera, C. K., Sinha, O. P., “A review on nickel-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications”, *Materials Science and Engineering: C*, 33(7): 3563-3575 (2013).
14. Marin, E., Lanzutti, A., Guzman, L., Fedrizzi, L., “Corrosion protection of AISI 316 stainless steel by ALD alumina/titania nanometric coatings”, *Journal of Coatings Technology and Research*, 8(5): 655-659 (2011).
15. Saravanan, M., Devaraju, A., Venkateshwaran, N., Krishnakumari, A., Saarvesh, J., “A review on recent progress in coatings on AISI austenitic stainless steel”, *Materials Today: Proceedings*, 5(6)(2): 14392-14396 (2018).
16. Frutos, E., Cuevas, A., González-Carrasco, J. L., Martin, F. “Characterization of the elastic-plastic behavior of intermetallic coatings growth on medical stainless steel by instrumented ultramicroindentation”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 16: 1-8 (2012).
17. Farias, M. C. M., Souza, R. M. D., Sinatora, A., Tanaka, D. K. “The influence of applied load, sliding velocity and martensitic transformation on the unlubricated sliding wear of austenitic stainless steels”, *Wear*, 263(1-6): 773-781 (2007).
18. Rezaie, H. R., Bakhtiari, L., Öchsner, A., *Biomaterials and their applications*, *Springer International Publishing*, (2015).
19. Dehghanghadikolaie, A., Fotovvati, B. “Coating techniques for functional enhancement of metal implants for bone replacement: A review”, *Materials*, 12(11): 1795 (2019).
20. Simsek, I., Ozyurek, D. “An investigation of the effect of high-energy milling time of Ti6Al4V biomaterial on the wear performance in the simulated body fluid environment”, *Powder Metallurgy*, 60(5): 384-392 (2017).
21. Smallman, R. E., Bishop, R. J. “Biomaterials”, *Modern physical metallurgy and materials engineering*, *Butterworth-Heinemann*, 394-405 (1999).
22. Kranthi Kiran, A. S., Ramakrishna, S. “Biomaterials: Basic principles”, *An Introduction to Biomaterials Science and Engineering*, *World Scientific*, 237: 82-93 (2021).
23. Hasirci, V., Hasirci, N., *Fundamentals of biomaterials*, *Springer*, New York, (2018)

24. Dos Santos, V., Brandalise, R. N., Savaris, M., Engineering of biomaterials, *Springer*, (2017).
25. Bose, S., Bandyopadhyay, A., “Introduction to biomaterials”, Characterization of biomaterials, Academic Press, 1-9 (2013).
26. Kapusetti, G., More, N., Choppadandi, M. “Introduction to ideal characteristics and advanced biomedical applications of biomaterials” Biomedical engineering and its applications in healthcare, *Springer*, 171-204 (2019).
27. Raghavendra, G. M., Varaprasad, K., Jayaramudu, T. “Biomaterials: Design, development and biomedical applications”, Nanotechnology applications for tissue engineering, *William Andrew*, 21-44 (2015).
28. Zheng, Y., Xu, X., Xu, Z., Wang, J., Cai, H., Metallic biomaterials: New directions and technologies, *Wiley-VCH*, (2017).
29. Chen, Q., Thouas, G. A. “Metallic implant biomaterials”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 87: 1-57 (2015).
30. Blackwood, D. J. “Biomaterials: Past successes and future problems”, *Corrosion reviews*, 21(2-3): 97-124 (2003).
31. Chen, Q., Thouas, G. A. “Metallic implant biomaterials”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 87: 1-57 (2015).
32. Rodrigues, D. C., Gindri, I. M., Sridhar, S., Rodriguez, L., Aghyarian, S. “Biomaterials in Devices”, Biomaterial Mechanics, *CRC Press*, 52-85 (2017).
33. Dee, K. C., Puleo, D. A., Bizios, R., An introduction to tissue-biomaterial interactions, *John Wiley & Sons*, (2002).
34. Andersen, P. J. “Stainless Steels”, Biomaterials science: An introduction to materials in medicine, *Academic Press*, 124-127 (2013).
35. Bhat, S. V., Biomaterials, *Springer Dordrecht*, (2002).
36. Agrawal, C. M., Ong, J. L., Appleford, M. R., Mani, G. Introduction to biomaterials: Basic theory with engineering applications, *Cambridge University Press*, (2014).
37. Bajpai, A. K., Bajpai, J., Saini, R. K., Agrawal, P., Tiwari, A., Smart biomaterial devices: Polymers in biomedical sciences, *CRC Press*, Boca Raton, (2016).
38. Narayan, R., ASM Handbook, Volume 23, Materials for Medical Devices, *Materials Park: ASM International*, (2012).
39. Brunski, J. B. “Metals”, Biomaterials science: An Introduction to materials in medicine, *Elsevier Academic Press*, 137-153 (2004).

40. Tanzi, M. C., Farè, S., Candiani, G. “Biomaterials and Applications”, Foundations of biomaterials engineering, *Academic Press*, 199-287 (2019).
41. Leng, Y. “Biyomedical metallic materials”, Introduction to biomaterials, *World Scientific*, 110-138 (2005).
42. Nouri, A., Wen, C. “Stainless steels in orthopedics”, Structural Biomaterials: Properties, Characteristics, and Selection, *Woodhead Publishing*, 67-101 (2021).
43. LaBerge, M., Desjardins, J.D. “Wear” Handbook of biomaterial properties, Springer, New York, 676: 455-493(2016).
44. Pruitt, L. A., Chakravartula, A. M. “Friction, lubrication, and wear”, Mechanics of biomaterials: Fundamental principles for implant design, *Cambridge University Press*, 369–394 (2011).
45. Jin, C., Wei, W. “Wear” Biomedical materials, Springer, 365-381, (2020).
46. Nagarjuna, C., You, H. J., Ahn, S., Song, J. W., Jeong, K. Y., Madavali, B., Song, G., Na, Y. S., Won, J. W., Kim, H. S., Hong, S. J. “Worn surface and subsurface layer structure formation behavior on wear mechanism of CoCrFeMnNi high entropy alloy in different sliding conditions”, *Applied Surface Science*, 549: 149202 (2021).
47. Hussein, M. A., Mohammed, A. S., Al-Aqeeli, N. “Wear characteristics of metallic biomaterials: A review”, *Materials*, 8(5): 2749-2768, (2015).
48. Czichos, H., Saito, T., Smith, L., Springer handbook of materials measurement methods, Springer, Germany, (2006).
49. Richard, C., Manivasagam, G., Chen, Y. M. “Measurement of wear and friction resistance of bulk and coated materials”, Materials Characterization: Modern Methods and Applications, *Jenny Stanford Publishing*, New York, 259-288 (2015).
50. Park, J. B., Kim, Y. K. “Metallic biomaterials”, Biomaterials, *CRC press*, 1-1 (2007).
51. Farooq, S. A., Raina, A., Ul Haq, M. I., Anand, A. “Corrosion Behaviour of Engineering Materials: A Review of Mitigation Methodologies for Different Environments” *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D*, 103(2): 639-661 (2022).
52. Bosch, R. W., Bogaerts, W. F. “Introduction to different electrochemical corrosion monitoring techniques”, Corrosion Monitoring in Nuclear Systems: Research and Applications, *CRC Press*, 5-31 (2017).
53. Davis, J. R. “Principles of Corrosion” Surface engineering for corrosion and wear resistance, *ASM international*, 11-42 (2001).

54. Hiromoto, S. “Corrosion of metallic biomaterials”, Metals for biomedical devices, *Woodhead publishing*, 99-121 (2010).
55. Nouri, A., Wen, C. “Introduction to surface coating and modification for metallic biomaterials”, Surface coating and modification of metallic biomaterials, *Woodhead Publishing*, 3-60 (2015).
56. Prashar, G., Vasudev, H., Thakur, L. “Thermal spraying fundamentals process applications, challenges, and future market” Thermal spray coatings, *CRC Press*, Boca Raton, 1-36 (2021).
57. Li, H. “Thermal sprayed bioceramic coatings: Nanostructured hydroxyapatite (HA) and HA-based composites” Biological and Biomedical Coatings Handbook: Processing and Characterization, *CRC Press*, Boca Raton, 137-202 (2011).
58. Kumar, R., Kumar, S. “Thermal spray coating: A study”, *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*, 7(3): 610-617 (2018).
59. Espallargas, N. “Introduction to thermal spray coatings”, Future development of thermal spray coatings: Types, designs, manufacture and applications, *Woodhead Publishing*, 1-13 (2015).
60. Vuoristo, P. “Thermal spray coating processes”, Comprehensive materials processing, 1st edition Volume 4: Coatings and films, *Elsevier*, 4: 229-276 (2014).
61. Maximov, M., Maximov, O. C., Craciun, L., Ficai, D., Ficai, A., Andronescu, E. “Bioactive glass-An extensive study of the preparation and coating methods”, *Coatings*, 11(11), 1386 (2021).
62. Levingstone, T. J. “Optimisation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings”, PhD thesis, *Dublin City University*, Ireland, 2008.
63. Bao, Y. “Plasma spray deposition of polymer coatings”, PhD thesis, *Brunel University*, Uxbridge, 1995.
64. Bhusal, S. “A Computational approach for modeling plasma sprayed coatings from splat to bulk deposits”, Master thesis, *Florida International University*, Miami, Florida, 2019.
65. Heimann, R. B., Plasma-spray coating: Principles and applications, *VCH*, New York, 1996.
66. Crawmer, D. E. “Coating structures, properties, and materials”, Handbook of thermal spray technology, *ASM international*, 47-53 (2004).
67. Swain, B., Mohapatra, S. S., Behera, A. “Plasma spray coating: A weapon to fight with erosion and corrosion phenomena”, Thermal spray coatings, *CRC*

Press, Boca Raton, 317-330 (2021).

68. Yavuzer, B., Ozyurek, D., Guru, M. “The effect of milling time on microstructure and wear behaviours of AISI 304 stainless steel produced by powder metallurgy”, *Acta Physica Polonica: A*, 135(4): 735-738 (2019).
69. Toozandehjani, M., Matori, K. A., Ostovan, F., Aziz, S. A., Mamat, M. S. “Effect of milling time on the microstructure, physical and mechanical properties of Al-Al₂O₃ nanocomposite synthesized by ball milling and powder metallurgy”, *Materials*, 10(11): 1232 (2017).
70. Enayati, M. H., Bafandeh, M. R., Nosohian, S. “Ball milling of stainless-steel scrap chips to produce nanocrystalline powder”, *Journal of Materials Science*, 42: 2844-2848 (2007).
71. Kurgan, N., Varol, R. “Mechanical properties of P/M 316L stainless steel materials”, *Powder Technology*, 201(3): 242-247 (2010).
72. Bakan, I. H., Heaney, D., German, R. M. “Liquid phase sintering of 316L powders in injection molded”, *In Third International P/M Conference*, Gazi University, Ankara, Turkey, 1179-1190 (2002).
73. Faria, M. H. D. A., Dias, A. N. O., Oliveira, L. A., Mendonça, C. D. S. P., Kuffner, B. H. B., Sachs, D., Silva, G. “Microstructural and mechanical analysis of 316L SS/β-TCP composites produced through the powder metallurgy route”, *REM-International Engineering Journal*, 71(4): 605-611 (2018).
74. Celik, A. G., Polat, S., Atapek, S. H., Haidemenopoulos, G. N. “Microstructural and mechanical characterization of solidified austenitic stainless steels”, *Archives of Foundry Engineering*, 17(3): 163–167 (2017).
75. Chen, L. Y., Xu, T., Lu, S., Wang, Z. X., Chen, S., Zhang, L. C. “Improved hardness and wear resistance of plasma sprayed nanostructured NiCrBSi coating via short-time heat treatment”, *Surface and Coatings Technology*, 350: 436-444 (2018).
76. Chen, L. Y., Wang, H., Zhao, C., Lu, S., Wang, Z. X., Sha, J., Chen, S., Zhang, L. C. “Automatic remelting and enhanced mechanical performance of a plasma sprayed NiCrBSi coating”, *Surface and Coatings Technology*, 369: 31-43 (2019).
77. Al-Samarai, R. A., Haftirman, Ahmad, K. R., Al-Douri, Y. “Effect of load and sliding speed on wear and friction of aluminum-silicon casting alloy”, *International Journal of Scientific and Research Publications*, 2(3): 99-102 (2012).
78. Ralston, K. D., Birbilis, N., Davies, C. H. J. “Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals”, *Scripta Materialia*, 63(12): 1201-1204 (2010).

79. Borgioli, F. “The corrosion behavior in different environments of austenitic stainless steels subjected to thermochemical surface treatments at low temperatures: An overview”, *Metals*, 13(4): 776 (2023).
80. Vidal, C. V., Muñoz, A. I. “Electrochemical characterisation of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids”, *Corrosion Science*, 50(7): 1954-1961 (2008).
81. Sivakumar, M., Rajeswari, S. “Investigation of failures in stainless steel orthopaedic implant devices: pit-induced stress corrosion cracking”, *Journal of Materials Science Letters*, 11: 1039-1042 (1992).
82. Mittal, M., Nath, S. K., Prakash, S. “Characterization of plasma sprayed hydroxyapatite coatings on AISI 316L SS and titanium substrate and their corrosion behavior in simulated body fluid”, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 10(11): 1041-1049 (2011).
83. Raynaud, S., Champion, E., Bernache-Assollant, D., Thomas, P. “Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders”, *Biomaterials*, 23(4): 1065-1072 (2002).
84. Liu, H., Yazici, H., Ergun, C., Webster, T. J., Bermek, H. “An in vitro evaluation of the Ca/P ratio for the cytocompatibility of nano-to-micron particulate calcium phosphates for bone regeneration”, *Acta Biomaterialia*, 4(5): 1472-1479 (2008).
85. Prashar, G., Vasudev, H. “Thermal sprayed composite coatings for biomedical implants: A brief review”, *Journal of Thermal Spray and Engineering*, 2(1): 50-55 (2020).
86. Zhao, L., Lugscheider, E. “Influence of the spraying processes on the properties of 316L stainless steel coatings”, *Surface and Coatings Technology*, 162(1): 6-10 (2003).
87. Woźniak, A., Staszuk, M., Reimann, Ł., Bialas, O., Brytan, Z., Voinarovych, S., Kyslytsia, O., Kaliuzhnyi, S., Basiaga, M., Admiak, M. “The influence of plasma-sprayed coatings on surface properties and corrosion resistance of 316L stainless steel for possible implant application”, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 21: 148 (2021).
88. Nagarajan, S., Rajendran, N. “Surface characterisation and electrochemical behaviour of porous titanium dioxide coated 316L stainless steel for orthopaedic applications”, *Applied Surface Science*, 255(7): 3927-3932 (2009).
89. Starbova, K., Yordanova, V., Nihtianova, D., Hintz, W., Tomas, J., Starbov, N. “Excimer laser processing as a tool for photocatalytic design of sol-gel TiO₂ thin films”, *Applied Surface Science*, 254(13): 4044-4051 (2008).
90. Fathi, M. H., Mohammadi, A. D. “Preparation and characterization of sol-gel bioactive glass coating for improvement of biocompatibility of human body

- implant”, *Materials Science and Engineering: A*, 474(1-2): 128-133 (2008).
91. Ghaith, E. S., Hodgson, S., Sharp, M. “Laser surface alloying of 316L stainless steel coated with a bioactive hydroxyapatite–titanium oxide composite”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 26(2): 83 (2015).
 92. Kwok, C. T., Wong, P. K., Cheng, F. T., Man, H. C. “Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition”, *Applied Surface Science*, 255(13-14): 6736-6744 (2009).
 93. Chen, Q. Y., Zou, Y. L., Fu, W., Bai, X. B., Ji, G. C., Yao, H. L., Wang, H. T., Wang, F. “Wear behavior of plasma sprayed hydroxyapatite bioceramic coating in simulated body fluid”, *Ceramics International*, 45(4): 4526-4534 (2019).
 94. Jacobson, S., Hogmark, S. “On the tribological character of boundary lubricated DLC coated components”, *Tribology Series*, 40: 337-345 (2002).
 95. McKellop, H., Clarke, I., Markolf, K., Amstutz, H. “Friction and wear properties of polymer, metal, and ceramic prosthetic joint materials evaluated on a multichannel screening device”, *Journal of Biomedical Materials Research*, 15(5): 619-653 (1981).
 96. Rattan, V., Sidhu, T. S., Mittal, M. “Study and characterization of mechanical and electrochemical corrosion properties of plasma sprayed hydroxyapatite coatings on AISI 304L stainless steel”, *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering*, 35: 20-34 (2018).
 97. Deligianni, D. D., Katsala, N. D., Koutsoukos, P. G., Missirlis, Y. F. “Effect of surface roughness of hydroxyapatite on human bone marrow cell adhesion, proliferation, differentiation and detachment strength”, *Biomaterials*, 22(1): 87-96 (2000).
 98. Huang, H. H., Ho, C. T., Lee, T. H., Lee, T. L., Liao, K. K., Chen, F. L. “Effect of surface roughness of ground titanium on initial cell adhesion”, *Biomolecular engineering*, 21(3-5): 93-97 (2004).
 99. Ponsonnet, L., Reybier, K., Jaffrezic, N., Comte, V., Lagneau, C., Lissac, M., Martelet, C. “Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour”, *Materials Science and Engineering: C*, 23(4): 551-560 (2003).
 100. Schwartz, Z., Boyan, B. D. “Underlying mechanisms at the bone–biomaterial interface”, *Journal of Cellular Biochemistry*, 56(3): 340-347 (1994).
 101. Sun, Q. Y., Gu, H. C. “Tensile and low-cycle fatigue behavior of commercially pure titanium and Ti–5Al–2.5 Sn alloy at 293 and 77 K”, *Materials Science and Engineering: A*, 316(1-2): 80-86 (2001).

102. Singh, G., Singh, H., & Sidhu, B. S. “In vitro corrosion investigations of plasma-sprayed hydroxyapatite and hydroxyapatite-calcium phosphate coatings on 316L SS”, *Bulletin of Materials Science*, 37(6): 1519-1528 (2014).
103. Talib, R. J., Saad, S., Toff, M. R. M., Hashim, H. “Thermal spray coating technology: A review”, *Solid State Science and Technology*, 11(1): 109-117 (2003).
104. Gross, K. A., Babovic, M. “Influence of abrasion on the surface characteristics of thermally sprayed hydroxyapatite coatings”, *Biomaterials*, 23(24): 4731-4737 (2002).
105. Bedi, T. S., Kumar, S., Kumar, R. “Corrosion performance of hydroxyapatite and hydroxyapatite/titania bond coating for biomedical applications”, *Materials Research Express*, 7(1): 015402 (2019).

ÖZGEÇMİŞ

Öznur DİNCEL 2004'te Karabük 75. Yıl Anadolu Lisesi'nden mezun olduktan sonra 2005 yılında Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ne girdi; 2010'da "iyi" derece ile mezun oldu. 2010 yılında Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitime başladı. 2013 yılında Yüksek Lisans eğitimini tamamladıktan sonra Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora eğitime başlamıştır. 2014 yılından beri Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği'nde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.