

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**CoCrMo ESASLI DIŞÇİLİK ALAŞIMLARININ  
TRİBOKOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

**KEZBAN DURAN**

**KOCAELİ 2019**

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CoCrMo ESASLI DIŞÇILIK ALAŞIMLARININ  
TRİBOKOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

KEZBAN DURAN

Doç. Dr. Ş. Hakan ATAPEK  
Danışman, Kocaeli Üniversitesi  
Prof. Dr. Harun MİNDİVAN  
Jüri Üyesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi  
Prof. Dr. Sibel ZOR  
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

  
.....  
  
.....  
  
.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 09.07.2019

## **ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR**

Çalışmama yön veren ve bu yolda desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ş. Hakan Atapek'e içten ve sonsuz teşekkür ederim. Tez sürecinde numunelerin tedarik edilmesinde büyük katkısı olan Dr. Tsanka Dikova'ya ve deneysel çalışmaların ilerlemesinde önemli katkısı olan Sayın Prof. Dr. Harun Mindivan'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Yüksek lisans çalışmalarında arka planda bana tüm desteğini sunan, stresimi çeken, çözüm arayışında hep yanımda olan Erol Can Özer'e, lisans eğitimimizden beri birlikte yol aldığımız sevgili arkadaşım Tuğçe Tüfekçi'ye gönülden teşekkür ederim. Son olarak hayatımın her anında yanımda olan, sevincimi, üzüntümü, heyecanımı paylaşan, her kararında arkamda duran ve beni desteklediklerini her daim gösteren canım annem Hanife Duran'a, canım babam Neşet Duran'a ve canım kardeşim Kutluhan Duran'a sonsuz teşekkür ediyorum.

Eylül – 2019

Kezban DURAN

## İÇİNDEKİLER

|  |      |
|--|------|
| ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....  | i    |
| İÇİNDEKİLER.....   | ii   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....  | iv   |
| TABLOLAR DİZİNİ.....   | viii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....  | ix   |
| ÖZET .....   | x    |
| ABSTRACT .....   | xi   |
| GİRİŞ.....   | 1    |
| 1. DIŞÇILIK MALZEMELERİ VE ÖZELLİKLERİ .....   | 3    |
| 1.1. Seramik Esaslı Dişçilik Malzemeleri .....   | 5    |
| 1.2. Polimerik Esaslı Dişçilik Malzemeleri .....   | 8    |
| 1.3. Kompozit Esaslı Dişçilik Malzemeleri.....   | 10   |
| 1.4. Metalik Esaslı Dişçilik Malzemeleri .....   | 11   |
| 1.4.1. Altın ve amalgam.....   | 14   |
| 1.4.2. Paslanmaz çelikler .....  | 15   |
| 1.4.3. Titanyum alaşımları .....   | 18   |
| 1.4.4. NiCr alaşımları.....  | 20   |
| 1.4.5. CoCr alaşımları.....  | 20   |
| 2. CoCrMo DIŞÇILIK ALAŞIMLARININ ÜRETİMİ VE FİZİKSEL<br>METALURJİSİ.....                               | 23   |
| 2.1. Üretim Yöntemi.....   | 23   |
| 2.2. CoCrMo Alaşımlarının Fiziksel Metalurjisi .....   | 30   |
| 2.3. CoCrMo Alaşımlarında Mikroyapısal Bileşenler .....  | 33   |
| 3. DIŞÇILIK ALAŞIMLARININ KOROZYON VE TRİBOKOROZYON<br>DAVRANIŞI.....                                  | 42   |
| 3.1. Malzemelerin Korozyon ve Triboloji Davranışı .....  | 42   |
| 3.2. Dişçilik Alaşımlarında Korozyonun ve Tribokorozyonun Gelişim<br>Süreçleri.....                    | 48   |
| 4. MALZEME VE YÖNTEM .....   | 54   |
| 4.1. Malzeme Tedariği ve Üretim Koşulları.....   | 54   |
| 4.2. Metalografik İşlemler ve Metalurjik Analizler .....   | 55   |
| 4.3. Mekanik, Elektrokimyasal ve Tribokorozyon Testleri.....   | 55   |
| 5. BULGULAR VE TARTIŞMA .....  | 58   |
| 5.1. Alaşımların Mikroyapısal Karakterizasyonu .....   | 58   |
| 5.2. Alaşımların Korozyon Davranışı .....  | 60   |
| 5.2.1. Elektrokimyasal verilerin değerlendirilmesi .....   | 60   |
| 5.2.2. Daldırma testleri sonrası iyon salınımlarının ve yüzey<br>bozunumlarının değerlendirilmesi..... | 63   |
| 5.3. Alaşımların Tribolojik Karakterizasyonu .....   | 71   |
| 5.3.1. Kuru sürtünme testleri sonrası tribolojik karakterizasyon .....                                 | 71   |
| 5.3.2. Alaşımların tribokorozyon davranışının incelenmesi .....  | 74   |
| 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....   | 86   |
| KAYNAKLAR.....   | 89   |

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER..... | 98 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                 | 99 |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Şekil 1.1.  | Seramik esaslı dişçilik malzemeleri özellikleri .....  | 8  |
| Şekil 2.1.  | Hassas döküm uygulama aşamaları .....  | 24 |
| Şekil 2.2.  | Seçici lazer ergitme prosesi .....   | 27 |
| Şekil 2.3.  | Seçici lazer ergitme prosesinde toz serme işlemi .....   | 28 |
| Şekil 2.4.  | SLM yönteminde kullanılanabilen farklı boyutlarda küresel tozlar .....   | 29 |
| Şekil 2.5.  | CoCrMo alaşımının kristal yapısı .....   | 31 |
| Şekil 2.6.  | Co-Cr ikili denge diyagramı .....  | 32 |
| Şekil 2.7.  | CoCrMo alaşımının üçlü denge diyagramı .....   | 32 |
| Şekil 2.8.  | ASTM F75'e uygun bir CoCrMo alaşımında katılma hacminin üst kesit yapısı .....   | 35 |
| Şekil 2.9.  | ASTM F75'e uygun bir CoCrMo alaşımında katılma hacminin üst kesit yapısına ait detay bir mikrograf .....   | 35 |
| Şekil 2.10. | ASTM F75'e uygun bir CoCrMo alaşımında katılma hacminin alt kesit yapısı .....   | 35 |
| Şekil 2.11. | ASTM F75'e uygun bir CoCrMo alaşımında katılma hacminin renkli metalografik uygulamalar sonrası görünümü .....   | 36 |
| Şekil 2.12. | CoCrMo alaşımına ait tipik bir katılma yapısı .....  | 36 |
| Şekil 2.13. | Döküm CoCrMo alaşımına ait X-ışını difraksiyon analiz datası .....   | 37 |
| Şekil 2.14. | Döküm CoCrMo alaşımında tane sınırlarında yer alan lamellar yapılar; (a) kabal lameller ve (b) ince lameller .....   | 37 |
| Şekil 2.15. | Seçici lazer ergitme yöntemi ile üretilmiş CoCrMo alaşımına ait mikroyapılar; (a-c) 800 mm/s ve (d-f) 535 mm/s'lik tarama hızı ile üretim .....  | 38 |
| Şekil 2.16. | Seçici lazer ergitme yöntemi ile üretilmiş CoCrMo alaşımına ait mikroyapılarda dendrit benzeri tekstür yapısı (a), birbirine paralel hücrel alt tanelerin yönlenmesi (b) ve seçici geri saçılmış elektron difraksiyonlama ile kristalografik oryantasyonun gösterimi ..... | 39 |
| Şekil 2.17. | Seçici lazer ergitme yöntemi ile üretilmiş CoCrMo alaşımının katılma yapısında hücrel alt taneler .....  | 39 |
| Şekil 2.18. | CoCrMo alaşımının seçici lazer sinterleme ile üretiminde kullanılan tozlara ait bir mikrograf .....  | 40 |
| Şekil 2.19. | Farklı büyütme hızlarında sinterleme sonrası CoCrMo alaşımının mikroyapıları; (a) düşük büyütme ve (b) yüksek büyütme .....  | 40 |
| Şekil 2.20. | Seçici lazer sinterleme ile üretilmiş CoCrMo alaşımının matriks bileşenlerini gösteren X-ışın difraksiyon datası .....   | 41 |
| Şekil 3.1.  | Tribolojik sistemi oluşturan unsurlar .....  | 46 |
| Şekil 3.2.  | Aşınma faktörlerinin sınıflandırılması .....   | 46 |
| Şekil 3.3.  | CoCr alaşımının farklı ortamlarda potansiyodinamik polarizasyon eğrileri .....   | 52 |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Şekil 3.4.  | CoCrMo alaşımında yapılan tribokorozyon testleri sonrası kayma zamanına bağlı sürtünme katsayısı değişim grafiği (a) ve tüm testler boyunca OCP değerlerinin değişim grafiği (b) ..... | 53 |
| Şekil 3.5.  | Farklı ortamlarda yapılan tribokorozyon testleri sonrası CoCrMo alaşımının yüzey aşınma SEM görüntüleri; (a) AS, (b) LAF ve (c) LAC .....  | 53 |
| Şekil 4.1.  | Deneysel çalışmalarda kullanılan sürtünme test düzeneği.....   | 57 |
| Şekil 5.1.  | Döküm yöntemi ile üretilmiş CoCrMo alaşımının farklı büyütmelelerde IM görüntüleri; (a) genel katılaşma yapısı ve (b) interdendritik bölgelerde ikincil fazlar .....                   | 58 |
| Şekil 5.2.  | Döküm yöntemi ile üretilmiş CoCrMo alaşımının farklı büyütmelelerde SEM görüntüleri; (a) genel katılaşma yapısı ve (b) ikincil fazlar .....  | 58 |
| Şekil 5.3.  | SLM ile üretilmiş CoCrMo alaşımının farklı büyütmelelerde IM görüntüleri; (a) genel matris yapısı ve (b) tabaka tabaka ergitilmiş ve hızlı katılaşmış bölgeler .....                   | 59 |
| Şekil 5.4.  | SLM ile üretilmiş CoCrMo alaşımının farklı büyütmelelerde SEM görüntüleri; (a) havuzcu benzeri yapılar ve (b) oldukça ince katılaşma yapısı.....                                       | 59 |
| Şekil 5.5.  | Farklı yöntemler ile üretilmiş CoCrMo alaşımlarına ait XRD datası .....  | 60 |
| Şekil 5.6.  | Döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımların yapay tükürük çözelti ortamında elektrokimyasal davranışını gösteren tafel eğrileri.....  | 61 |
| Şekil 5.7.  | Döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımların NaF ile modifiye edilmiş çözelti ortamında elektrokimyasal davranışını gösteren tafel eğrileri .....  | 62 |
| Şekil 5.8.  | Döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımların H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile modifiye edilmiş ortamında elektrokimyasal davranışını gösteren tafel eğrileri.....                          | 62 |
| Şekil 5.9.  | Döküm ile üretilmiş alaşımın yapay tükürük çözelti ortamında Co, Cr ve Mo salınımının farklı günlerdeki dağılımı .....   | 64 |
| Şekil 5.10. | Döküm ile üretilmiş alaşımın NaF ile modifiye edilmiş çözelti ortamında Co, Cr ve Mo salınımının farklı günlerdeki dağılımı .....  | 64 |
| Şekil 5.11. | Döküm ile üretilmiş alaşımın H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile modifiye edilmiş çözelti ortamında Co, Cr ve Mo salınımının farklı günlerdeki dağılımı .....                           | 65 |
| Şekil 5.12. | SLM ile üretilmiş alaşımın yapay tükürük çözelti ortamında Co, Cr ve Mo salınımının farklı günlerdeki dağılımı .....   | 66 |
| Şekil 5.13. | SLM ile üretilmiş alaşımın NaF ile modifiye edilmiş çözelti ortamında Co, Cr ve Mo salınımının farklı günlerdeki dağılımı.....   | 66 |
| Şekil 5.14. | SLM ile üretilmiş alaşımın H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile modifiye edilmiş çözelti ortamında Co, Cr ve Mo salınımının farklı günlerdeki dağılımı .....                             | 67 |
| Şekil 5.15. | Döküm ile üretilmiş alaşımın 30. günde farklı çözeltilerde Co, Cr ve Mo salınımı.....  | 67 |

|  |    |
|--|----|
| Şekil 5.16. SLM ile üretilmiş alaşımın 30. günde farklı çözeltilerde Co, Cr ve Mo salınımı .....   | 68 |
| Şekil 5.17. Döküm alaşımının yapay tükürük çözeltisi ile farklı zamanlarda etkileşimi sonrası yüzey bozunumlarını gösteren IM görüntüleri; a) 1 günlük, b) 15 günlük ve c) 30 günlük .....                             | 69 |
| Şekil 5.18. Döküm alaşımının NaF ile modifiye edilmiş çözelti ile farklı zamanlarda etkileşimi sonrası yüzey bozunumlarını gösteren IM görüntüleri; (a) 1 günlük, (b) 15 günlük ve (c) 30 günlük .....                 | 70 |
| Şekil 5.19. Döküm alaşımının $H_3PO_4$ ile modifiye edilmiş çözelti ile farklı zamanlarda etkileşimi sonrası yüzey bozunumlarını gösteren IM görüntüleri; (a) 1 günlük, (b) 15 günlük ve (c) 30 günlük .....           | 70 |
| Şekil 5.20. SLM ile üretilmiş alaşımın yapay tükürük çözeltisi ile farklı zamanlarda etkileşimi sonrası yüzey bozunumlarını gösteren IM görüntüleri; (a) 1 günlük, (b) 15 günlük ve (c) 30 günlük .....                | 70 |
| Şekil 5.21. SLM ile üretilmiş alaşımın NaF ile modifiye edilmiş çözelti ile farklı zamanlarda etkileşimi sonrası yüzey bozunumlarını gösteren IM görüntüleri; (a) 1 günlük, (b) 15 günlük ve (c) 30 günlük .....       | 70 |
| Şekil 5.22. SLM ile üretilmiş alaşımın $H_3PO_4$ ile modifiye edilmiş çözelti ile farklı zamanlarda etkileşimi sonrası yüzey bozunumlarını gösteren IM görüntüleri; (a) 1 günlük, (b) 15 günlük ve (c) 30 günlük ..... | 71 |
| Şekil 5.23. Çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak üretilen alaşımların kuru sürtünme koşullarında sürtünme katsayısı değişim grafiği.....   | 71 |
| Şekil 5.24. Kuru sürtünme testleri sonrası alaşımların yüzeylerine ait 3D topografik profilleri; (a) döküm ve (b) SLM.....   | 72 |
| Şekil 5.25. Döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımın kuru sürtünme testleri sonrası aşınma yüzey profilleri.....  | 73 |
| Şekil 5.26. Döküm ile üretilmiş alaşımın kuru sürtünme testleri sonrası aşınma yüzey görüntüleri (a) IM ve (b) SEM .....   | 74 |
| Şekil 5.27. SLM ile üretilmiş alaşımın kuru sürtünme testleri sonrası aşınma yüzey görüntüleri; (a) IM ve (b) SEM .....  | 74 |
| Şekil 5.28. Yapay tükürük çözeltisi içerisinde test edilen alaşımlar için zamana bağlı olarak ölçülen OCP değerleri.....   | 75 |
| Şekil 5.29. Çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak üretilen alaşımların yapay tükürük çözeltisi ortamında sürtünme katsayısı değişim grafiği.....  | 76 |
| Şekil 5.30. Yapay tükürük çözeltisi içerisinde yapılan aşınma testleri sonrası alaşımların yüzeylerine ait 3D topografik profilleri; (a) döküm ve (b) SLM .....  | 76 |
| Şekil 5.31. Döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımların yapay tükürük sıvısı içerisindeki aşınma yüzey profilleri.....  | 77 |
| Şekil 5.32. Döküm ile üretilmiş alaşımın yapay tükürük çözeltisi içerisindeki aşınma yüzey görüntüleri; a) IM ve b) SEM.....   | 78 |
| Şekil 5.33. SLM ile üretilmiş alaşımın yapay tükürük çözeltisi içerisindeki aşınma yüzey görüntüleri; a) IM ve b) SEM.....   | 78 |



|   |    |
|---|----|
| Şekil 5.34. NaF ile modifiye edilmiş çözelti içerisinde test edilen alaşımlar için zamana bağlı olarak ölçülen OCP değerleri.....   | 79 |
| Şekil 5.35. Çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak üretilen alaşımların NaF ile modifiye edilmiş çözelti ortamındaki sürtünme katsayısı değişim grafiği .....                 | 79 |
| Şekil 5.36. NaF ile modifiye edilmiş çözelti içerisinde yapılan aşınma testleri sonrası alaşımların yüzeylerine ait 3D topografik profilleri; (a) döküm ve (b) SLM.....       | 80 |
| Şekil 5.37. Döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımın NaF ile modifiye edilmiş çözelti ortamındaki aşınma yüzey profilleri .....  | 80 |
| Şekil 5.38. Döküm ile üretilmiş alaşımın NaF ile modifiye edilmiş çözelti ortamındaki aşınma yüzey görüntüleri; a) IM ve b) SEM .....   | 81 |
| Şekil 5.39. SLM ile üretilmiş alaşımın NaF ile modifiye edilmiş çözelti ortamındaki aşınma yüzey görüntüleri; a) IM ve b) SEM .....   | 81 |
| Şekil 5.40. Asit ile ( $H_3PO_4$ ) modifiye edilmiş çözeltisi içerisinde test edilen alaşımlar için zamana bağlı olarak ölçülen OCP değerleri .....                           | 82 |
| Şekil 5.41. Çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak üretilen alaşımların $H_3PO_4$ ile modifiye edilmiş ortamdaki sürtünme katsayısı değişim grafiği.....                      | 83 |
| Şekil 5.42. $H_3PO_4$ ile modifiye edilmiş çözelti içerisinde yapılan aşınma testleri sonrası alaşımların yüzeylerine ait 3D topografik profilleri; (a) döküm ve (b) SLM..... | 83 |
| Şekil 5.43. Döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımın $H_3PO_4$ ile modifiye edilmiş ortamdaki aşınma yüzey profilleri.....   | 84 |
| Şekil 5.44. Döküm ile üretilmiş alaşımın $H_3PO_4$ ile modifiye edilmiş ortamdaki aşınma yüzey görüntüleri; a) IM ve b) SEM .....   | 84 |
| Şekil 5.45. Seçici lazer ergitme ile üretilmiş alaşımın $H_3PO_4$ ile modifiye edilmiş ortamdaki aşınma yüzey görüntüleri; a) IM ve b) SEM .....                              | 85 |

## TABLULAR DİZİNİ

|   |    |
|---|----|
| Tablo 1.1. Paslanmaz çeliklerde kullanılan alaşım elementlerinin miktarı (ağ.%).....                                  | 16 |
| Tablo 4.1. Tez çalışması kapsamında kullanılan CoCrMo alaşımlarının kimyasal kompozisyonları (ağ.-%).....             | 54 |
| Tablo 4.2. Seçici lazer ergitme ile üretimde kullanılan parametreler .....  | 54 |
| Tablo 4.3. Yapay tükürük çözeltisi olarak da bilinen Fusuyama-Mayer çözeltisinin bileşimi .....                       | 56 |
| Tablo 5.1. Farklı ortamlarda elektrokimyasal olarak test edilmiş alaşımlara ait $i_{kor}$ değerleri .....             | 62 |
| Tablo 5.2. Daldırma testleri sonrası hesaplanan korozyon hızı ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{gün}$ ) değerleri..... | 69 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                                |                           |
|--------------------------------|---------------------------|
| $\mu$                          | : Sürtünme katsayısı      |
| $\sigma$                       | : Sigma fazı              |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | : Fosforik asit           |
| $\dot{I}_{kor}$                | : Korozyon akım yoğunluğu |
| NaF                            | : Sodyum florür           |
| PA                             | : Poliasetal              |
| PE                             | : Polietilen              |
| PET                            | : Polietilenteraftalat    |
| PMMA                           | : Polimetilmetakrilat     |
| PU                             | : Poliüretan              |
| PTFE                           | : Politetrafloroetilen    |
| SR                             | : Silikon kauçuk          |
| V                              | : Hacim kaybı             |
| Wr                             | : Spesifik aşınma hızı    |

### Kısaltmalar

|      |   |
|------|---|
| ASTM | : American Society for Testing Materials (Amerikan Test ve Malzeme Topluluğu) |
| CAD  | : Computer Aided Design (Bilgisayar Destekli Çizim)                           |
| CAM  | : Computer Aided Manufacturing (Bilgisayar Destekli Üretim)                   |
| DIN  | : Deutsches Institut für Normung (Alman Genel Norm Komitesi)                  |
| Eİ   | : Eklemeli İmalat   |
| HSP  | : Hegzagonal Sıkı Paket   |
| ICP  | : Inductively Coupled Plasma (İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma)                |
| İM   | : Işık Mikroskobu   |
| OCP  | : Open Circuit Potential (Açık Devre Potansiyeli)                             |
| SEM  | : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)                 |
| SLM  | : Selective Laser Melting (Seçici Lazer Ergitme)                              |
| SLS  | : Selective Laser Sintering (Seçici Lazer Sinterleme)                         |
| TSE  | : Türk Standartları Enstitüsü   |
| YMK  | : Yüzey Merkezli Kübik  |

## CoCrMo ESASLI DIŞÇILIK ALAŞIMLARININ TRIBOKOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

### ÖZET

Bu çalışmada, hassas döküm ve seçici lazer ergitme (SLM) teknikleri ile üretilen CoCrMo alaşımlarının mikroyapıları, elektrokimyasal ve tribokorozyon davranışları araştırılmıştır. Döküm alaşımı kobaltça zengin dendritik bir matrikse sahip olup sınırlarda kromca zengin kaba karbürler de içermektedir. Seçici lazer ergitme ile üretilmiş olan ise oldukça ince bir katılaşma yapısına sahiptir. Daha sonrasında, elektrokimyasal ve daldırma testleri üç farklı çözelti kullanılarak gerçekleştirilmiş olup bu çözeltiler; (i) yapay tükürük çözeltisi, (ii) NaF ve (iii) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> katkısı ile modifiye edilmiş tükürük çözeltilerdir. Elektrokimyasal testler, SLM ile üretilmiş alaşımın asidik karakteristiğe sahip çözeltilerde döküm ile üretilmiş olana kıyasla daha yüksek korozyon akım değerlerine sahip olmasından dolayı korozyona uğradığını göstermiştir. Ancak, NaF ile modifiye edilmiş çözelti içerisinde, döküm alaşımı daha yüksek korozyon akım değerine sahiptir ve SLM ile üretilmiş olan alaşım ise korozyona uğramada daha düşük bir eğilim göstermektedir. Elde edilen veriler, SLM ile üretilmiş alaşımın oldukça yüksek korozyon direncine sahip olduğunu göstermiştir. Kuru sürtünme koşullarında, çalışılan alaşımlardan ve alümina bilyadan tribolojik bir çift kullanılmıştır ve testler SLM ile üretilmiş alaşımın döküm alaşımına kıyasla daha düşük sürtünme katsayısına ve aşınma hızına sahip olduğunu göstermiştir. Tribokorozyon testlerine göre, SLM ile üretilmiş alaşım hem sürtünme kuvvetlerinden hem de korozyondan oluşan sinerjiye karşı dayanım göstermemiş ve çatlak oluşumuna neden olan havuz sınırları aşınma ve korozyon dirençlerinin azalmasına katkı vermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** CoCrMo Alaşımı, Döküm, Mikroyapı, Seçici Lazer Ergitme, Tribokorozyon.

## **EXAMINATION OF THE TRIBOCORROSION BEHAVIOR OF CoCrMo DENTAL ALLOYS**

### **ABSTRACT**

In this study, microstructures, electrochemical and tribocorrosion behaviors of CoCrMo alloys produced by investment casting and selective laser melting (SLM) techniques were investigated. Cast alloy had a cobalt rich dendritic matrix and coarse chromium rich carbides at the boundaries. Selective laser melted one had very fine solidified structure. Both electrochemical tests and immersion tests were performed by using three different solutions; (i) artificial saliva solution and the modified saliva solutions with addition of NaF (ii) and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (iii). The electrochemical tests showed that the alloy produced by SLM suffers from corrosion in acidic solutions, since their corrosion current values were higher than those of cast alloy. However, in NaF modified solution, cast alloy had a higher corrosion current value and SLM alloy had a lower tendency to be corroded. The obtained rates showed that SLM alloy had superior corrosion resistance. In dry friction conditions, a tribological pair consisting of the studied alloys and alumina ball was used and the tests showed that SLM alloy had a lower friction coefficient and also wear rate compared to cast alloy. According to tribocorrosion tests, SLM alloy suffered from the synergy of both frictional forces and corrosion and the pool boundaries revealing the cracks were responsible to decrease both wear and corrosion resistances.

**Keywords:** CoCrMo Alloy, Casting, Microstructure, Selective Laser Melting, Tribocorrosion.

## GİRİŞ

Dişçilik malzemeleri arasında metal ve alaşımları çoğunlukla kullanılır. Metal alaşımları, mekanik ve elektrokimyasal yönden daha avantajlı olduğundan dolayı daha çok alaşım olarak tercih sebebidir. Biyomedikal alanında kullanılan implantlar genellikle karmaşık geometrik yapılara sahiptir. Biyoimplant malzemenin üretim yönteminin seçimindeki hassasiyet kadar malzemenin seçimi de oldukça önemlidir. İmplantlarda kullanılan metal malzemeler biyouyumları yüksek, korozyona dirençli ve kullanıldığı bölgeye göre çok yüksek sertliğe sahip olmalarıyla üstün mekanik özellikler sergileyerek tercih sebebi olmaktadır [1-3].

CoCr alaşımlarına element katkısıyla mekanik özelliklerde iyileşme olduğu görülmüştür. CoCr alaşımlarının korozyon direncinin büyük oranı (% 65) Kobalt tarafından sağlanmaktadır. Molibden ilavesi ile yapıdaki tanelerin küçülmesi sağlanmakta ve malzemenin mekanik özellikleri iyileştirilmektedir. Yapı içerisindeki Krom miktarının artması, alaşımın çözeltilere karşı olan korozyon direncini daha da arttırmaktadır. Bu alaşımların mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde üretim yöntemi etkisi de bulunmaktadır [4].

Bu karmaşık geometrili implantları tek tip bir malzeme olarak, ekleme işlemine gerek kalmadan üretebilmek için kullanılacak üretim yöntemlerinden biri döküm yöntemidir. Döküm yöntemi gerek karmaşık geometrik yapıya sahip, en ufak parçaların dahi üretilmesinde, gerekse fazla sayıda üretim için seri üretim kolaylığı sağlamasında bu alandaki üretim ihtiyacını karşılamaktadır. Ancak döküm ile üretilmiş alaşımlarda daha kaba yapılar olduğundan mekanik olarak zayıflıklar meydana gelmektedir [5].

Gelişen teknolojiyle beraber farklı gereksinimlere bağlı olarak çeşitlilik kazanan metalik dişçilik alaşımlarının sahip olması gereken en önemli özelliklerden biri de, içinde buldukları ve temas edecekleri biyolojik çevre ile uyumlu olmalarıdır. Diş hekimliğinde ağız içi restorasyon uygulamaları için kullanıma sunulan metalik

alaşımların kullanım kılavuzlarında fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri ile ilgili bilgiler bulunurken, klinik açıdan önemli olan biyolojik uyumluluk ve alerji oluşturma potansiyeli gibi kriterleri bildirilmemektedir. Kron ve köprü protezler kişiye özel tasarlanan protezler olmakla birlikte bu protezlerin üretimi, standart üretim sürecine bağlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Diş hekimliğinde ağız içi restorasyon çalışmaları için üretilen protezlerin kalitesi; üretim koşulları, üretim sürecinde kullanılan alet ve ekipmanlar, üretimi yapan işçinin tecrübesi vs. gibi bir çok parametreye bağlı olarak değiştiği için üretim sürecindeki tüm aşamaların biyolojik açıdan değerlendirilmesi ve standardizasyonun sağlanması gerekmektedir [6].

Bu eksikleri gidermek için farklı üretim metodları geliştirilmektedir. Son yıllarda dişilik uygulamalarında bilgisayar destekli tasarım ve sonrasında bilgisayar destekli üretimde önemli bir artış sağlanmaktadır. Metal alaşımların lazer sinterleme metodu CAD-CAM teknolojisini kullanan diğer bir hızlı üretim sistemidir. Son yıllarda araştırmacılar lazer enerjisi kullanılarak alaşım tozlarının lazer enerjisi kullanılarak eritilerek birleştirilmesi esasına dayanan bu yöntemin diş hekimliği uygulamaları üzerinde çalışmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, hassa döküm ve seçici lazer eritme yöntemleri kullanılarak ASTM75 standardına uygun CoCrMo esaslı alaşımlar üretilmiştir. Üretilen alaşımların metalurjik yapıları incelenmiş ve fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine mikroyapısal bileşenlerin etkileri irdelenmiştir. Ağız içi ortamı oluşturabilmek için Fusuyama-Mayer çözeltisi olarak da bilinen yapay bir tükürük çözeltisinin yanı sıra özellikle NaF ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> katkısı ile modifiye çözeltiler de oluşturulmuştur. Üretilen alaşımların bu çözeltilere karşı korozyon davranışı elektrokimyasal testler ve zamana bağlı daldırma testleri ile incelenmiştir. Aynı zamanda, oluşturulan çözelti ortamlarında ve sürtünme kuvvetleri altında alaşımlara tribokorozyon testleri yapılmış olup korozyon ve aşınmanın kombine etkisine karşılık her iki alaşımın performansı değerlendirilmiştir.

## 1. DIŞÇİLİK MALZEMELERİ VE ÖZELLİKLERİ

Diş hekimliği alanında sabit ve hareketli olan protezlerin yapımı için çeşitli özellikte metal ve alaşımlar kullanılmaktadır. Metaller elektriği ve ısıyı iyi ileten, opak malzeme olarak bilinmektedir. Saf metaller yumuşak yapıda olduklarından dolayı dayanıklı değildir. Bu yüzden dişçilik malzemeleri için saf metallerin kullanımı yeterli mekanik özelliklerin sağlanması için uygun değildir. Dişçilik malzemeleri için genel olarak ağız ortamında üstün fiziksel ve mekanik özelliklere sahip alaşımlar tercih edilmektedir. Alaşımlar iki veya daha fazla metalin ergimiő halde birbiri içerisinde çözünmesinden oluşmaktadır. Buna bağlı olarak dişçilik alaşımları ikiden fazla element içermektedir. Bu elementler içerdikleri miktara göre alaşımın mekanik özelliklerinin iyileőmesine katkı sağlamaktadır. Dişçilikte kullanılan alaşımlar ve elementler uzun yıllardan beri kullanılıp günümüze kadar taőınmıştır. Bunlar; altın, paladyum, gümüş, nikel, kobalt ve titanyum içermektedir [1, 2].

Metal ve alaşımların biyomalzeme alanındaki kullanım payının oldukça büyük olduğu görülmektedir. Metalik biyomalzemelerin üretiminde çeşitli malzemeler ve soy metaller kullanılmaktadır. Gelişen teknoloji ile insan ihtiyacına göre farklı gereksinimler ortaya çıkmıştır ve buna bağlı olarak metalik esaslı dişçilik alaşımları çeşitlilik kazanmaktadır [2, 3]. İnsan vücuduna temas ederek kullanılan dişçilik malzemelerinin en önemli özellikleri; biyouyumluluk, hafiflik, süngerimsi doku, korozyona ve aşınmaya karşı direnç, yorulma direnci, aşınma direnci ve tokluktur. Gerek mekanik gerek elektrokimyasal özellikler göz önüne alınarak DIN, ASTM ve TSE gibi standartlar takip edilerek belirlenmelidir [4]. Kron ve köprü protezleri kişiye özel tasarlanan protezler olmakla beraber bu protezlerin üretimi standart üretim yöntemlerine bağlı olarak geliştirilmektedir [5].

Dişçilikte kullanılan alaşımların en önemli özelliklerinden birisi de içinde buldukları ortamda temas ettikleri ya da edecekleri biyolojik çevre ile uyumlu olmalarıdır. Diş hekimliği uygulamalarında ağız içi restorasyon uygulamaları için kullanılan metalik alaşımlarda fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler başlıca dikkat



edilmesi gereken özelliklerdir. Bunun yanı sıra klinik açıdan biyouyumluluk ve alerji oluşturma potansiyellerinin olup olmadığı dikkate alınması gerekmektedir [3-6].

Dişçilik malzemeleri gerek mekanik gerekse elektrokimyasal özelliklerine bağlı olarak son 60 yıldır yoğun bir şekilde implant malzemesi olarak kullanılmaktadır [6]. İmplant; genel olarak canlı bir dokuya veya bir organa yerleştirilen cansız malzeme olarak adlandırılmaktadır. En önemli kullanım alanı, eksik olan dişlerin fonksiyonlarını kaybetmesi ve estetiğini geri kazandırmak amacıyla çene kemiğine yerleştirilen yapay diş kökleri olarak kullanımındır [5, 6].

Genel olarak implant, dokulara tamamen uyumlu ve biyolojik olarak inert olmalı, kolay bulunabilmeli, dayanımı kemik ile yakın derecede olmalı, insan dokusu tarafından kabul edilip alerjik ya da enfeksiyon durumu oluşturulmamalıdır. Yük taşıyıcı olarak kullanılan en yaygın metalik implant malzemeler ise paslanmaz çelikler, CoCrMo alaşımları ve titanyum alaşımlarıdır [2, 3].

Metalik implantların bu olumlu özelliklerine rağmen vücutta kullanımı sırasında mikro hareketler oluşmaktadır. Bu mikro hareketler beraberinde aşınmayı getirmektedir. Bu sebeple mikro ve makro seviyede vücut içerisinde çözünebilen aşınma ürünleri oluşmaktadır. Oluşan bu aşınma ürünleri implant malzemelerin fonksiyonlarını yitirmelerine ve aynı zamanda vücudu olumsuz etkileyecek reaksiyonların oluşmasına yol açtığı gözlemlenmiştir. Metalik implant malzemelerde meydana gelen aşınma sadece aşınma ürünlerini ortaya çıkarmadığı görülmüştür. Bu tür biyomalzemelerde genellikle yüzeyde oluşan ince ve koruyucu oksit tabakasının yapısını bozarak vücut içerisindeki sıvılarla etkileşimini artırmaktadır. Bunun sonucunda implant malzemenin hızlı bir şekilde korozyona uğramasına neden olmaktadır [7, 8].

İmplant malzeme üzerinde birçok çalışma yapılmış ve bu çalışmalarda, aşınma olayı sonrasında makro ve mikro çözünebilen ya da çözünemeyen karakterde oluşan aşınma ürünleri biyolojik olarak aktif olduğu tespit edilmiştir. Aşınma esnasında makro düzeyde oluşan ve çözünemeyen ürünler kemik/implant arasında birikerek implant çevresindeki kemik hücrelerinin kendilerini yenileyememesine neden olmaktadır. Bu durum kemik hücre kayıplarına ve buna bağlı olarak implant çevresinde korozyona neden olduğu görülmüştür.

Kemik hücrelerinin kaybı, kemik/implant ara yüzeyinin genişlemesine neden olmaktadır. Bu bölgede biriken aşınma ürünlerinin ise vücut sıvısının kolay hareketi sonucunda ağız ortamında yayılmasına neden olmaktadır [8, 9]. İmplant malzeme yüzeyinde oluşan aşınma sonucu meydana gelen ve vücut içerisinde çözünebilir karakterli (iyon halinde vücut sıvısına geçme veya iyon salınımı) aşınma ürünleri vücut sıvılarında çözünen malzeme tipine bağlı olarak iyon konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır [6].

CoCr alaşımları, paslanmaz çelikler ve titanyum esaslı alaşımlar en çok tercih edilmiş ve edilmeye devam eden dişçilik malzemeleri grubundadır. CoCr ve paslanmaz çelikler, statik ve dinamik yüklenmeye uygunlukları ve korozyon dirençleri ile ön planda bulunmaktadır. Titanyum alaşımları ise düşük elastik modül, biyouyumluluk özellikleriyle tercih sebebi olmaktadır. Yüksek statik ve dinamik mukavemetleri ile beraber aşınma ve korozyon yönünden metalik biyomalzemeleri özellikle yük taşıyan implant uygulamalarında yüksek öneme sahiptir [4, 6, 8]. Dişçilik alaşımları seramik esaslı, polimer esaslı, kompozit esaslı ve metalik esaslı olmak üzere 4 çeşittir. Bundan sonraki bölümlerde bu malzemeler genel özellikleri ile tanıtılacaktır.

### **1.1. Seramik Esaslı Dişçilik Malzemeleri**

Seramik esaslı dişçilik malzemeleri doğal iskelet sistemini oluşturan kemik dokusuna en yakın malzeme grubudur. Seramik malzemeler, kendilerini çevreleyen dokuda hücre ölümüne neden olmamaları açısından önemli bir özelliğe sahiptir. Tıp alanında özellikle Mısırlılar döneminden bu yana en eski doğal kaynaklara dayalı sentetik malzemeler seramiklerdir. Seramikler günümüze kadar biyouyumlu ve biyolojik olarak aktif malzemeler olarak tanınmış malzeme grubundadır ve toksik değildirler [10].

Seramik esaslı dişçilik malzemelerinin en önemli karakteristik özellikleri; sert, kırılğan, gözenekli, korozyona ve vücut sıvılarına dirençli, yüksek basma mukavemetli ve biyouyumlu olmalarıdır. Seramik malzemeler yapılarında iyonik ve kovalent bağlar ve az sayıda kayma sistemi bulundurmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı sert ve kırılğan bir yapı oluşturmaktadır. Bu sebeple biyomalzeme tarihinde çok geniş bir alana yayılmış olsa da çelik daha yaygın kullanım haline gelmiştir.

Seramik biyomalzemelerin kullanımı son yüzyıla kadar pek yaygınlaşmamıştır. Fakat seramik ve biyomalzeme olarak kullanımı yeni geliştirilen üretim teknikleri ile birlikte mümkün hale getirilmeye çalışılmaktadır. Bu özelliklerin geliştirilmeye çalışılması sayesinde ortopedik ve dişçilik uygulamalarında çalışmalarına yoğunluk verildiği görülmektedir [11, 12].

Seramik biyomalzemeler, polikristalin yapıya sahip seramik (alümina ve hidroksiapatit), biyoaktif cam, biyoaktif cam seramikler veya biyoaktif kompozitler şeklinde hazırlanabilmektedir. Biyomedikal uygulamalarda sert doku implantı, dişçilikte dolgu ve kaplama malzemesi, kalça implantı ve kalp kapakçığı olarak kullanılmaktadırlar. Seramik biyomalzemeler biyoinert ve biyoaktif olmak üzere iki grupta incelenebilirler [12, 13].

Biyoaktif seramikler, doku ve implant arasında kimyasal bağ oluşumuna izin veren seramiklerdir. Biyoinert seramikler ise hiçbir bağ oluşumuna izin vermezler. Yapısal işlevlerine göre seramiklerin, oksit seramikleri, kalsiyum-fosfat seramikleri ve cam seramikleri olmak üzere üç grubundan söz edilmektedir. Oksit seramikler inert yapıda olup en önemlileri Alümina ( $Al_2O_3$ ) ve Zirkonya ( $ZrO_2$ )'dır. Kalsiyum fosfat esaslı seramikler; ortopedik kaplamalar ve diş implantlarında, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde kemik tozu olarak kullanılmaktadır. En önemli kalsiyum fosfat seramikleri; Hidroksiapatit ( $Ca_5(PO_4)_3OH$ ) ve Trikalsiyum Fosfat ( $Ca_3(PO_4)_2$ )'tır [12-15].

Biyoaktif seramikler kemikle ya da canlı organizmanın yumuşak dokusu ile kimyasal bağ yapma özelliğine sahip olarak bilinmektedir. Uygun bir biyoaktif malzemedен üretilen implant ile implant/kemik doku arasında kuvvetli bir bağ oluşmaktadır. Bir kalsiyum fosfat bileşimi olan hidroksiapatit de biyoaktif seramiklere örnek gösterilebilir. Kemiğin kimyasal yapısına oldukça yakın ve kemikten daha tok bir yapısı vardır. Kemiğe oranla daha düşük kırılma tokluğuna sahip olmasına rağmen sert doku implantı olarak yaygın kullanıma sahip bir malzemedir [10].

Biyobozunur seramikler implant olarak kullanılırken doku ile yer değiştirerek normal dokunun yerine geçmektedirler. Örneğin; kırık bir kemik tedavisi için biyobozunur seramikler tercih edilmektedir. Kemikte kırığın oluşturduğu boşluk, kan pıhtısı ile dolar ve bu boşluğa implant yerleştirilmesiyle doku ile implant ara yüzeyi biyoaktif

hale gelir. Biyoaktif ara yüzeyin karakteristiği doğal doku gibi zamanla değişmesidir. Değişimin yeterince hızlı olması implantın çözünerek ya da bozularak, doku ile yer değiştirmesine neden olur [10, 12, 16]. Biyoseramikler, yüksek korozyon ve sürtünme direncine sahip, alerjik ve kanserojen olmayan inorganik maddeler olmalarının yanı sıra vücut ile biyouyumluluğu yüksek ve yoğunluğu düşük malzemelerdir [13]. Biyomedikal uygulamalarda diz, kalça ve kas gibi yük taşıyan bölgelerde ve dişçilik endüstrisinde çenenin yeniden yapılandırılması ve çene kemiğinin sabitleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [2, 10, 17, 18].

Kaplama malzemesi, implantın çevre dokuların içerisine büyüyerek, dokuya mekanik olarak bağlanmasını poröz yüzeyi sayesinde gerçekleştirir [11]. İmplant kaplama malzemesi olarak doku ile kimyasal bağ yapabilen bir seramikle beraber mekanik bağ gücü yüksek olan bir seramiğin birlikte kullanılmasıyla hem mekanik özellikleri geliştirilmiş hem de dokuyla uyumu sağlanmış olur [15, 2].

Paital ve arkadaşları biyoseramikler içerisinde içerisinde hidroksiapatit (HA) kemik yapısıyla benzer kimyasal ve fiziksel özellikler gösterdiğinden diğer seramik biyomalzemelerden bir adım öne çıktığına dair bulgular öne sürmüştür. Hidroksiapatit özellikle ağır yüklere maruz kalan ve yüzeyleri biyoaktivite yönünde zayıf olan metalik implantların kaplanmasında kullanılmaktadır. Hidroksiapatit ile kaplanan implantların mekanik özelliklerini koruduğu gibi yüzeylerinin biyoaktivite yönünde geliştiğini desteklemişlerdir. [17].

Seramik malzemenin biyomalzeme olarak kullanılması için, toksik olmaması, kanserojen olmaması, alerjik olmaması, biyouyumlu olması, uygulandığı bölgede etkin bir fonksiyona sahip olması gerekmektedir. Seramiklerin özellikleri Şekil 1.1'de gösterilmiştir.

Hin ve Patiel seramiklerin biyomalzeme olarak kullanılmalarındaki en büyük sorun kırılganlıkları ve çekme dayanımlarının düşük olduğunu raporlamışlardır. Seramikler, basma dayanımlarının çok iyi olmasına karşın eğme ve torsiyona maruz kaldıklarında düşük yüklemelerde dahi kırılabilmektedirler. Seramik biyomalzemeler arasında en iyi mekanik özelliklere sahip olan alüminanın çekme dayanımı metalik biyomalzemelerden daha düşük olduğunu belirtmişlerdir [14, 18].



Şekil 1.1. Seramik esaslı dişçilik malzemeleri özellikleri [15]

## 1.2. Polimerik Esaslı Dişçilik Malzemeleri

Polimerik biyomalzemeler; değişik kimyasal kompozisyonları, farklı üretim biçimleri ve çeşitli kaynaklardan elde edilebilmelerinin yanı sıra gelişmiş üretim teknolojileri sayesinde çok sayıda ve çok karmaşık tasarımların kolaylıkla gerçekleştirilebilmeleri açısından yapay doku, organ veya cihazların yapımında avantaj sağlamaktadır [19].

Kemik dolgu ve onarımı, ilaç salım sistemleri, yara örtü malzemesi, diyaliz membranı, kornea koruyucusu, bel kemiği cerrahisi, üç boyutlu hücre kültürü, sinir hücre rejenerasyonu, hemostatik ajan, hücre kültürü için taşıyıcı gibi pek çok uygulamada kullanılmaktadırlar. Polietilen (PE), Poliüretan (PU), Politetrafloroetilen (PTFE), Poliasetal (PA), Polimetilmetakrilat (PMMA), Polietilenteraftalat (PET), Silikon kauçuk (SR), biyomedikal alanda en çok kullanılan polimer malzemelerdir [17, 20].

Ortopedik implant uygulamalarında yüksek dayanım ve düşük esneme özelliklerinden dolayı, polietilenin yüksek molekül ağırlığına sahip formları görülmektedir. Malzemenin üretimine bağlı olarak, polietilen elastik ve esnek veya sert olabilir. Ultra yüksek moleküler ağırlıktaki polietilenin yumuşak yüzeyi diğer malzemelerle oldukça düşük sürtünme sağlayarak, yapay eklemlerde uzun ömürlülüğü sağlamaktadır [11]. Ticari adıyla Teflon olan Politetrafloroetilen, düşük yoğunluk, elastik modülü, yüzey gerilimi ve sürtünme katsayısına ve yüksek kristaliniteye sahip olmasından dolayı yapay damarlar şeklinde kullanılmaktadır. İşlenebilme

özelliklerinden dolayı poliamidler ameliyat ipliği ya da yara örtü malzemeyi olarak kullanılırlar. Kalp kapakçıklarının dikilmesinde ise Polietilenteraftalat tercih edilen bir polimerdir [17, 20].

Mekanik dayanımlarının zayıf olması, sıvıları yapılarına alarak şişebiliyor ya da zehirli ürünler salgılayabiliyor olmaları ve sterilizasyon işlemleri esnasında özelliklerini kaybedebilmeleri biyomedikal uygulamalarında dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır [21].

Polimerler, birbirini tekrarlayan ve uzun zincirler halinde birbirlerine bağlı küçük birimlerden, veya izomerlerden oluşmaktadır. Polimerlerde mekanik özelliklerin gelişmesinin nedeni çapraz bağlanma olarak açıklanabilir. Çapraz bağlanma, polimer zincirlerinin birbirleriyle zincirin boyu sırasınca birleşmesi şeklinde olur. Bu bağlanma şekli de malzemelerin yoğunluğunu arttırarak mukavemetlerini ve sertliklerini geliştirebilir. Fakat çapraz bağlı malzemeler genelde esnekliklerini kaybederek gevrekleşirler [19].

Polimerlerin vücut ortamından özellikle sıcaklık ve pH gibi faktörlerden etkilenmemesi için imalat aşamasında bazı kimyasallar ve üretimin kolaylaşması amacıyla birtakım maddeler kullanılır. Kullanılan bu kimyasallar ve yabancı maddelerin zamanla insan vücuduna sızma potansiyeli polimerler için dezavantaj oluşturmaktadır. Biyomalzeme olarak kullanılacak polimerlerin seçimi konusunda biyolojik ortamdaki davranışları rol oynamaktadır. Kalça protezi olarak kullanılacak bir polimerik biyomalzeme için yüksek yoğunluğa sahip polietilen seçilirken, kırık tedavisinde kullanılacak bir vidanın işlevini yerine getirip görevini tamamlamasının ardından yerleştirildiği noktada kendinden parçalanabilen (bozunma ürünleri toksik yapıda olmayan) polimer yapısında olması tercih edilir [19].

Polimerik biyomalzemeler prostetik, optik, dişçilik ve ilaç salınımı gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. En büyük avantajları metal ve seramiklere göre hafif olmaları ve karmaşık şekillerde üretilebilmeleridir. Polimerik biyomalzemelerden beklenen özellikler, diğer biyomalzemeler gibi biyoyumluluk, uygun mekanik ve kimyasal özellikler, steril edilebilme ve işlenebilmedir. Biyomalzemelerin önemli bir sınıfını teşkil eden polimerler yapı ve özellik olarak geniş bir dağılıma sahiptirler. Temel olarak kovalent bağlı moleküllerden oluşan bu

yapılar ikincil bağları da bünyelerinde bulundururlar. Bu uzun zincir yapılar kolayca bükülebilirler [17].

Metalik ve seramik biyomalzemelere karşı en önemli avantajları kolay ve ucuz üretimleri, şekil alabilme kabiliyetleri, geri dönüşümlerinin kolay olması, çok geniş farklılıkta kimyasal ve fiziksel yapılarda üretilebilmeleri, yüzey işlemlerinin kolaylıklarıdır. Tüm bu olumlu özelliklerine rağmen polimerik biyomalzemelerin kısıtlayıcı yönleri ise; mekanik dayanımlarının zayıf olması, sterilizasyonlarının zor olması ve vücut içinde kullanımları sırasında bazı zararlı kimyasalları açığa çıkarmalarıdır [18, 20].

Polimerlerin fiziksel özellikleri, kimyasal bileşimleri ve zincirlerin dizilimlerine oldukça bağlıdır. Bu da istenilen özellikte kolayca üretilebilmeleri demektir. Doğal polimerler biyolojik olarak üretilirler. Proteinler, polisakkaritler ve polinükleotidler başlıca doğal polimerlerdir. Çözelti/jel, sünger, küre/mikroküre, tüp, membran ve toz formunda üretilebilen doğal polimerler ilaç salınım sistemleri, ortopedik protezlerin kaplanması, kemik dolgu ve onarımı gibi alanlarda biyomalzeme olarak kullanılırlar. Sentetik polimerler ise kimyasal stabilite, korozyon direnci, yüksek mukavemet, düşük alerjik reaksiyonlara neden olma ve uygun ilaç salınımı profili ile dolgu malzemesi, damar protezleri, kalp kapakçıkları, eklem, çene, burun ve dış kulak protezleri ve kalp pili gibi birçok uygulamada kullanılmaktadırlar [19, 20].

### **1.3. Kompozit Esaslı Dişçilik Malzemeleri**

Kompozitler birbirinden farklı iki veya daha fazla malzeme kullanılarak üretilen malzemelerdir. Kompozitlerin matriksleri fiberlerle güçlendirilerek üretilirler. Kompozitler üretilirken karışım malzemeleri, oranlarını ve özelliklerini muhafaza etmektedirler. Mekanik yapıyı iyileştirmek amacıyla mühendislik çalışmalarında da yaygın olarak kullanılırlar. Bunlardan cam fiber ve karbon fiber takviyeli olanlar en yaygın olarak kullanılan kompozitlerdir [10].

İmplant olarak kullanılacak malzemeler hem vücudun fizyolojik ve mekanik yükünü taşıyabilmeli hem de herhangi bir toksik etki yaratmamalıdır. Malzemelerin bu özellikleri aynı anda taşıyabilmeleri için geliştirilen kompozitler, fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler açısından farklılık gösteren polimerlerin, seramiklerin ve

metallerin birleşiminden oluşmaktadır. Kompozit malzemelerin geliştirilmesinin amacı, elementel olarak zayıf özelliklerdeki malzemelerin bir arada kullanılıp, gelişmiş özelliklerde malzemeler üretmektir [22].

Ortopedik cerrahide karşılaşılan en önemli problemlerden biri, kemikle metal ya da seramik implantın sertlik derecesinin birbirini tutmamasıdır. Kemik ve implanta binen yükün paylaşılması doğrudan bu malzemelerin sertliğiyle ilgilidir. İmplantın sertlik derecesinin, temasta olduğu dokularla aynı olacak şekilde ayarlanması kemikte oluşacak deformasyonları engeller. Kullanımdaki bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak amacıyla, liflerle güçlendirilmiş polimerik malzemeler, yani polimer kompozitler alternatif olarak sunulmaktadır. Kompozit biyomalzemelerde matriks olarak çeşitli polimerler, takviye olarak ise çoğunlukla cam, karbon ya da polimer lifler, bazen de mika ve çeşitli toz seramikler kullanılmaktadır [17].

#### **1.4. Metalik Esaslı Dişçilik Malzemeleri**

Metaller, kas-iskelet sisteminin biyomekanik koşullarına en iyi uyum gösteren malzeme yer almaktadır. Metaller mukavemetli bir yapıya sahip olmaları ve plastik deformasyon sergiledikleri için biyomalzeme olarak çok kullanılmaktadır [10]. Çekme dayanımı, kırılma tokluğu, yorulma dayanımı gibi mekanik özellikleri seramik ve polimer malzemelerden üstündür. Bu yüzden özellikle iskelet sisteminde kullanılan biyomalzeme grubunda en başta yer almaktadır [23, 24].

Biyomalzeme grubunda en çok kullanım alanı bulunan türü metalik biyomalzemelerdir. Metalik biyomalzemelerin tercih edilme sebebi uzun süreli, değişken, ani yüklemelere karşı özelliklerini yitirmeden dayanabilme nedenine dayanmaktadır [7, 10]. Kristal yapısı ve sahip olduğu güçlü mekanik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan metal ve metal alaşımlarının biyomalzeme alanında payı büyüktür [25]. Metallerin biyomalzeme pazarındaki en büyük payının ise teşhis ve tedavi amaçlı aygıtların metalik parçaları oluşturmaktadır [23, 25].

Ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak, parçalı ya da tek parça halinde kalça kemiği, çene cerrahisinde diş implantı olarak, diş kapağı protezleri, kalp - damar cerrahisinde yapay kalp parçaları, kalp kapakçığı



ve dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır [4, 10, 23-26]. Tıp alanında oldukça geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Metallerin şekillendirilmesi ve üretilmelerindeki zorluklara rağmen yüksek dayanım göstermeleri ve sert dokuları nedeniyle kemik yerine kullanımları uygunluk kazanmıştır. İnsan vücudunda kullanılan korozyon direnci düşük olan karbon çeliğinin yerini daha sonrasında nikel ve vanadyum çelikleri almıştır [10].

İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilmiş ilk metal Sherman vanadyum çeliğidir ve vücut içi implantasyonlarda kullanılan kırılan kemikleri sabitlemekte kullanılmıştır [6, 23]. Bu çeliğin kompozisyonunda iyi bilinen demir, karbon, kobalt, nikel, titanyum, tantalyum, niyobyum, molibden ve tungsten gibi elementler yer almaktadır. Geliştirilen mekanik özelliklere göre ise yeni implant malzemeleri olarak kullanılmaya başlanmıştır [6, 10]. Metallerin saf halde kullanımı çoğu alaşımlar ile kıyaslandığında tercih sebebi olmamıştır [10, 23]. Çünkü metaller doğada saf halde bulunmazlar, işlenerek saf metal elde edildiğinden saf metaller kararlı yapıda olmazlar. Hem mekanik hem de elektrokimyasal bakımından tercih edilmemektedir. Ancak alaşım olarak oluşturulduğunda bir metalin tek başına sağlayamayacağı özellikleri elde etmek mümkün olmaktadır [4, 23].

Günümüzde başlıca üç metal grubu ve bunların değişik türevleri ortopedi ameliyatlarında protez malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bunlar paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları ve titanyum alaşımlarıdır. Bunlar arasında en yaygın olarak kullanılan saf ya da alaşım halindeki protezler ise, CoCrMo, CoNiCrMo, NiTi, TiAlV, saf titanyum ve paslanmaz çelik esaslıdır [10, 23].

Vücut içerisine yerleştirilen bir biyomalzemenin fonksiyonuna ve dayanımına dışarıdan müdahale etmek pek mümkün olmadığından ürünün kullanılacağı doku ve istenilen fonksiyona sahip olması beklenmektedir. Bütün biyomalzemelerin tercih sebebi olması için taşınması gereken özellikler bulunmaktadır. Metalik biyomalzemeler, mekanik özellikler akma, çekme, yorulma dayanımı, korozyon dayanımı, biyouyumluluk bakımından diğerlerine göre daha üstün niteliktedirler. Genellikle malzemenin karakteristik özellikleri onun uygulama şeklini belirtmektedir. Örneğin, amalgamlar (civa-metal karışımı) düşük biyouyumluluğu ve korozyon dayanımı özelliklerinden rağmen oda sıcaklığında şekillendirilebilmeleri

ve buna karşın yüksek sertlik göstermeleri nedeniyle uzun süre kullanılmıştır [25, 27].

Biyomalzemelerin kullanım yerlerine göre uygun özellikleri taşıması gerekmektedir. Ortopedik uygulamalarda biyomalzemelerin, mekanik dayanımlarının olması, vücut sıvılarını bünyelerine alıp şişmemeleri, deforme olmamaları, korozyona uğramamaları, aşınmamaları, alerjik reaksiyona neden olmamaları ve zehirli ürünler salgılamamaları, kolay şekillendirilebilir olmaları ve sterilizasyon işlemlerinde özelliklerini bozmamaları da büyük önem arz etmektedir [27].

Kemik kırılmalarının vida ile onarılması daha önce kullanılan telle onarım yönteminden daha da fazla bir iyileşme sağlanmıştır. Fakat yeni mühendislik malzemeleri de korozyona karşı tümüyle dayanıklı değildir. Bu durum insan vücudunda toksik özellik gösterdikten sonra netleştirilmiştir. Bu durumla beraber paslanmaz çelik, CoCrMo alaşımı, titanyum ve alaşımları ortopedik ve dişçilik alanında kullanılan temel biyomedikal malzemeler haline gelmiştir [23].

Mekanik özellikler bakımından metalik biyomalzemeler, diğer biyomalzemelere göre daha üstün niteliktedirler. Metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri, üretim yöntemlerine göre farklılık göstermektedir. Soğuk şekillendirilmiş metalik malzemeler akma, çekme, yorulma mukavemetleri ve % uzama bakımından mükemmel mekanik özellikler göstermektedir. Ti6Al4V alaşımının mekanik özellikleri, diğer implant metal alaşımlarının mekanik özellikleriyle rahatlıkla karşılaştırılabilmektedir. Elde edilen mukavemet, yaklaşık olarak 316L paslanmaz çelik ile aynı ve CoCrMo alaşımının mukavemetinin ise hemen hemen iki katıdır [28-30].

Elastik modülü ise, cerrahide kullanılan diğer alaşımların yarısı kadardır. Elastik modülünün küçük olması, malzemedeki daha düşük sertliğe ve yük uygulandığında, elastik olarak deforme olmasına neden olmaktadır. Söz konusu bu özellikler bir kemiğin elastik özellikleriyle, cerrahi implant malzemelerinin uyumluluğunun gerektiği ortopedik ürünlerin geliştirilmesinde, önemli roller oynamaktadır. Ortopedik implant malzemelerdeki kırılmaların en önemli nedeni, yorulmadır. Paslanmaz çeliklerde, tane boyutunun küçültülmesi ile malzemenin yorulma dayanımı arttırılmaktadır. İmplantlar üzerinde yapılan araştırmalar; yorulmanın

öncelikle malzeme hataları, tasarım, kararlı olamayan iç düzensizlikler gibi faktörlerden kaynaklandığını göstermektedir.

Diz eklemleri veya vida sistemlerinde önemli sorunlar ortaya çıkmıştır. Bu sorunların ana kaynağı ise korozyondur [25]. Korozyon, metallerin çevresiyle istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek bozunma olayıdır. İnsan vücudundaki kan, su, çözülmüş oksijen, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içermektedir. Bu nedenle de insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortam hazırlamaktadır. Böylelikle metallerin biyolojik ortama uygunluğu vücut içerisinde korozyona uğrayıp uğramamasıyla alakalıdır [23].

Uygun seçilmeyen bir metalik malzeme vücutta korozyon sonucu çözünmekte ve doku içerisine giderek zarar vermektedir [25-27]. Metallerin korozyon özelliklerinin kötü olduğu bilinmesine rağmen canlı organizmalarda biyoimplant olarak kullanılan metalik malzemelerin yüzeylerinde pasif oksit tabakası oluşmaktadır. Yüzeydeki oksit tabakası korozif reaksiyonları yavaşlatmakla beraber ve vücut sıvısı içinde metalin, minimum düzeyde çözünmesini sağlamaktadır. Vücut içinde bu malzemelerin ömrünü uzatmaya yardımcı olmaktadır.

Metalik biyomalzemelerin vücut içerisinde kullanılırken korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yoğunluklarının yüksek olması, alerjik reaksiyonlara sebep olabilecek metal iyonu salabilmeleri, biyouyumluluklarının düşük olması gibi özelliklerinden dolayı dezavantajları da mevcuttur [23-28]. Metal ve alaşımları mekanik ve elektrokimyasal yönden daha avantajlı olduğundan daha çok tercih edilen bir alaşım grubu olmaktadır. Metal ve alaşımlarının en önemlilerini günümüzden bugüne sıralamak gerekirse altın ve amalgam, paslanmaz çelik, titanyum alaşımları, NiCr alaşımları, CoCr alaşımlarıdır [28-31].

#### **1.4.1. Altın ve amalgam**

Altın alaşımları saf altına göre daha iyi mekanik özelliklere sahip olduklarından alaşım halinde tercih edilmektedir. Bu alaşımlar % 75 altın geri kalan kısmı ise soy metallerden oluşmaktadır. Alaşımlamada platin ve bakır dayanımı artırır. Ancak ağırlıkça % 4'ten fazla eklenirse alaşımların ergime sıcaklıkları artarak işlenmesi zorlaşır. Az miktarda çinko ilavesiyle, ergime sıcaklığı düşürülmektedir. Ağırlıkça %

83'ten fazla altın içeren alaşımlar fazla yük altında kalmayacak şekilde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Daha az altın içeren alaşımlar ise daha serttir ve yük taşıma kapasiteleri yüksektir. Bu nedenle kaplama malzemesi olarakta kullanılmaktadır. Altın ve altın alaşımları kaplama malzemesi olarak kullanıldığı için uzun ömürlü olması istenmektedir. Bu alaşım grubunun da korozyon direnci yüksek ve uzun ömürlü olmalarından dolayı avantaj sağlamaktadır. Ancak maliyeti çok yüksek olmasından dolayı tercih sebebi değildir [32].

Amalgam; diş dolguları içinde en çok kullanılan malzemelerden biridir. Gümüş, bakır, çinko ve kalayın cıva ile birleşmeleri sonucunda meydana gelmektedir. 1895 yılında G. V. Black kliniklerde kullanılabilecek amalgam formülünü önermiş ve yıllarca hiç değiştirilmeden kullanılmıştır. Standart formül, Inner ve Youledes tarafından tekrar değiştirilmiş ve yüksek oranda bakır içeren amalgamlar kullanılmaya başlanmıştır. Amalgam alaşımlarının sınıflandırılması içeriklerine göre, çinko içerip içermemesine göre, bakır içeriklerine göre, alaşım içindeki metallerin sayısına göre yapılmaktadır [10, 33].

#### **1.4.2. Paslanmaz çelikler**

Paslanmaz çelikler genel olarak karbon çeliği ve alaşım çeliği olarak iki ana gruptan ayrılmaktadır. Demir, karbon, eser miktarda fosfor, silisyum, ve mangandan oluşan karbon çeliği olarak adlandırılmaktadır. Alaşım çeliği ise % 1'den daha düşük karbon içeriğine sahip, diğer metal ve ametalleri de içeren çeliklerdir. Alaşımli çelikler ile karbon çelikleri ile karşılaştırılırsa, maliyeti yüksek ve işlenmesi daha zordur. Buna rağmen korozyon ve ısıl dirençleri daha yüksektir.

Alaşımli çelikler içerisinde Al, Cr, Ni, Mn, Mo, Si, Ti, W, V gibi elementlerin yanı sıra Cu, S ve P gibi elementler de içerebilmektedir [34, 35]. Alüminyum, aşınmaya karşı direnci artırırken, yüksek miktardaki Cr ilavesi, korozyon ve ısıl direnci arttırmaktadır ve bu tür çelikler paslanmaz çelik olarak adlandırılmaktadır [23]. Tablo 1.1'de paslanmaz çeliklerin alaşım element içerikleri verilmiştir. Paslanmaz çelikler genel olarak yapılarında ağırlıkça % 10.5'den fazla krom içerirler. Kullanılan paslanmaz çelikler arasında ağırlıkça ağırlıkça % 30 oranından fazla krom içerenler olduğu gibi % 50 oranından az demir içerenlerde bulunmaktadır [35].

Tablo 1.1. Paslanmaz çeliklerde kullanılan alaşım elementlerinin miktarı (ağ.%) [23]

| Element       | Alaşım miktarı |
|---------------|----------------|
| Karbon (C)    | max. 0.03      |
| Mangan (Mn)   | max. 2.00      |
| Fosfor (P)    | max. 0.03      |
| Kükürt (S)    | max. 0.03      |
| Silisyum (Si) | max. 0.75      |
| Krom (Cr)     | 17.00-19.00    |
| Nikel (Ni)    | 12.00-14.00    |
| Molibden (Mo) | 2.00-4.00      |

Paslanmaz çelikler kristal yapısına ve sertleştirme mekanizmasına bağlı olarak ferritik, martenzitik, östenit, dubleks (ferritik-östenitik) ve çökelme ile sertleşen paslanmaz çelikler olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Bunlar arasında östenitik paslanmaz çelikler statik ve dinamik mukavemetleri, korozyon dirençleri ve yüksek işlenebilirlikleri sayesinde vücut içerisinde kırık tedavisinde ve bazı yük taşıyan bölgelerde kullanılmaktadır [10].

Biyomalzeme olarak implant yapımında kullanılan en yaygın östenitik paslanmaz çelikler 316 ve 316L'dir. Aralarındaki farklardan biri ise 316L'de karbon miktarının daha düşük olmasıdır. Bu çeliklerin sertleştirilebilirliği ısı ile değil ancak soğuk işlem ile mümkündür. Alaşıma yapılan nikel ilavesi östenit fazını stabilize ederken, korozyon direncini de artırmaktadır. Paslanmaz çeliklerin bir dezavantajı ise uzun süre vücut içerisinde kaldığında metal iyonu salınımı katkı vermesidir. Özellikle, kemik plakaları ve vidalarında, bağlantı tellerinde ve kalça protezlerinde bu tür çelikler kullanılmaktadır [36].

Paslanmaz çelik vücutta kemiğe yakın bir yere yerleştirildiğinde kemik ile metal arasında ince bir lifsi doku oluşmaktadır. Bu durumda implantın başarısının doku ile bütünleşmesine bağlı olduğu uygulamalarda paslanmaz çeliğin kullanımı kısıtlanmıştır [14, 23]. Cerrahi ve dişçilik uygulamalarında implant işlemleri dışında kullanılan malzemelerde vücutla teması çok kısa sürelidir. Bu gibi vücutla çok kısa süreli temas altında olacağı yerlerde standart kalitede paslanmaz çelikler kullanmaya özen gösterilmektedir. İmplant işlemlerinde kullanılan paslanmaz çelikler vücut içerisinde korozif ortama daha mukavemetli olması istenmektedir [14, 37].

Paslanmaz çelik kullanılarak imal edilmiş ilk biyomalzeme 18/8 Cr/Ni implantıdır. Bu tip biyomalzemeler sağlamlığı ve yüksek korozyon dayanımından dolayı vanadyum çeliğinden yapılmıştır. Vanadyum çeliği ise implant olarak uzun süre in vivo şartlarda kullanılmasıyla korozyon dayanımının düşük olmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı da uygun görülmemektedir. Daha sonra ise 18/8 Cr/Ni çeliğinin % Mo oranı bir miktar daha artırılınca solüsyonlara karşı korozyon dayanımı biraz daha artmıştır. Bu alaşım ASTM 316 paslanmaz çeliği olarak bilinen alaşımdır [36, 38].

316L paslanmaz çelikler 316 paslanmaz çeliklerinin geliştirilmesinde karbon miktarlarının da etkisi bulunmaktadır. Karbon miktarının % 0,08'den % 0,03'e indirgenmesi ile korozyon direncinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Karbon miktarının düşürülmesindeki amaç tane sınırlarında krom karbür oluşumunu engellemektir. Bu karbürlerin tane sınırlarında çökeldiği durumlarda çevresindeki yapının krom miktarını absorbe ederek yüzeyin pasifliğinin ortadan kalkmasına sebep olduğu görülmüştür. Bu bölgelerde pasif filmin ortadan kalkması sonucu başlayan korozyon yapının dayanımını düşürmektedir [14, 37].

Paslanmaz çeliklerde korozyon dayanımını etkileyen ana alaşım elementinin krom olduğu bilinmektedir. Krom miktarının minimum ağırlıkça % 11 olması gerekmektedir. Yapılarında bulunan kromun içeriği oksit tabakası oluşumuna yardımcı olmaktadır. Krom oksit tabakası malzemeyi korozyona karşı korumaktadır. Bu tabaka yaklaşık olarak 2 nm'dir ve tabaka ortamda oksijen bulunduğu sürece kendini yenileme eğilimindedir. Yapıya kazandırılmış olan paslanmazlık bu tabaka sayesinde olmaktadır [35, 36]. Çeliklerde, yapıya katılan farklı elementler değişik korozyon mekanizmalarına karşı direnç sağlarken mekanik özellikleri de geliştirmektedir [10].

Krom aktif olmayan bir element olsa da krom ve alaşımlarının % 30 nitrik asitli solüsyonlara karşı korozyon dayanımı çok yüksektir. Paslanmaz çeliklerin biyoyumluluğu zayıf olduğundan kemik ve yumuşak bir doku ile tamamen birleşmesi mümkün değildir [37]. Östenit yapıcı olarak bilinen nikelin varlığı ile de oda sıcaklığında paslanmaz çelik malzemenin korozyon dayanımı daha da artar.

Östenitik fazda yaklaşık olarak ağırlıkça % 10 civarında nikel çözünmüş halde bulunmaktadır [23].

Biyomedikal alanda kullanılan östenitik paslanmaz çeliklerin en büyük avantajlarından biride maliyetleridir. Kobalt-krom alaşımları ve titanyuma göre çok daha ucuz olan östenitik paslanmaz çelikler işlenebilirlik konusunda makul seviyededir. Yüksek yük taşıma kabiliyeti ve korozyon direncine rağmen östenitik paslanmaz çelikler yüzey mukavemeti konusunda zayıftırlar [39].

### **1.4.3. Titanyum alaşımları**

Titanyum; toksit olmayan, hafif, antimanyetik, inert, biyouyumlu özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Bu özelliklerin yanında mekanik özelliklerinin iyi olması, rahatlıkla küçük boyutlu numunelerin üretilebilmesi, korozyona karşı dirençli olması ve elastisite modülünün kemiğe yakın olma özelliklerinden dolayı bir avantaj sağlamaktadır [40-44]. Titanyum ve alaşımları eklem protezi, stentler ve bağlayıcıları, kalp valfi, kalça ve diş implantları, kron köprü ve kısmi protez gibi medikal malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır [41, 42]. Farklı alaşım elementleri kullanılarak mekanik özellikleri geliştirilmektedir. Bu amaçla en fazla kullanılan element alüminyum, vanadyum ve demirdir [1].

Uluslararası ASTM standartlarında tanımlanan saf titanyumun yanı sıra, üç farklı titanyum alaşımı bulunmaktadır. Bu alaşımlar Ti6Al4V ve TiAlNb'dur. Ticari kalitedeki titanyum (ASTM F67) ve Ti6Al4V (ASTM F136) titanyum alaşımı implant malzeme üretiminde en çok tercih edilen titanyum esaslı malzemelerdir. Ticari kalitedeki titanyum (ASTM F67) ağırlıkça % 98,9-99,6 oranında titanyum içermektedir. Ticari kalitedeki titanyum içerdiği oksijen miktarı ve minimal seviyede diğer alaşım elementleri miktarına göre kalite 1 ile 4 arasında tanımlanmaktadır. Yapıda bulunan oksijen miktarı ticari kalitedeki titanyumun akma ve yorulma mukavemetini etkilemektedir [43].

Titanyum, çok reaktif bir metal olup korozyona karşı direnci yüksektir. Bunu yüzeyde oluşan pasif oksit tabakasıyla sağlamaktadır. Yüksek reaksiyona elverişli olma özelliği titanyumun birçok özelliğin oluşumuna elverişli olmasına neden olmaktadır. Oksit olarak, metal yüzeyinde 10 nm kalınlığında dirençli ve stabil oksit

katmanı oluşmaktadır. Bu oksit tabakası korozyon direncini artırmanın yanında yüzeye biyoaktif bir karakter kazandırır. Yüzeyin biyoaktif bir yapıda olması implantasyon işleminde implant malzeme ile doku arasındaki biyolojik uyumu artırmaktadır [42-46].

Titanyum uzun süreden beri kemik içi implantlarda kullanılmaktadır. İmplant yüzeyindeki oksit tabakanın inert etkisi, protein, sert ve yumuşak dokunun metal yüzeyini kavramasını sağlamaktadır. Canlı doku ve implantların statik ve fonksiyonel olarak birleşmesi işlemine osseointegrasyon denilmektedir. Titanyumun bu özelliği oluşan oksit tabakasıyla ilgilidir. Genellikle  $TiO_2$  formundaki oksit tabaka suya tutunarak yüzeyde Ti-OH (titanyum hidroksit) grubu oluşumuna neden olmaktadır [45-48].

Titanyum alaşımlarından en bilindik olanları ise  $Ti6Al4V$  ve  $TiNi$  alaşımlarıdır.  $Ti6Al4V$  alaşımı; ağırlıkça %5.5 - 6.5 alüminyum, %3.5 - 4.5 vanadyum ve geri kalan miktarda titanyumdan oluşur [49-51]. Titanyum yüksek sıcaklıklarda çok reaktif bir malzemedir ve oksijenle hızlı bir şekilde reaksiyona girer. Bu yüzden titanyum implantların üretimi için ya inert atmosfer şartları ya da vakum ortamı gereklidir. Aksi halde, oksijen hızlı bir şekilde yapı içerisine difüze olur ve yapıyı gevrekleştirir. Sonuç olarak hiçbir şekilde 925 °C'nin üzerinde sıcak işlem yapılamaz [1, 46, 52].

$TiNi$  alaşımları; ısıtıldıklarında ilk şekillerine dönebilme yeteneğine sahiptirler. Biyomalzeme uygulamalarında; diş köprülerinde, kafatası içerisindeki damar bağlantılarında, yapay kalp için kaslar ve ortopedik protezlerde faydalanılır [14, 52].

Titanyumun biyomalzeme olarak kullanılmasındaki başlıca avantajlar; mekanik özelliklerinin iyi olması, korozyon direncinin yüksek olması uzun süreli implantasyonda (deri içine yerleştirme) iyi biyouyumluluğa sahip olması, enjekte edilen maddelerle birlikte, kimyasal reaksiyona girme olasılığının en az olması, manyetik olmaması, yoğunluğunun düşük olması, hipoalerjik (alerjik özelliği az) olmasıdır [43].



#### **1.4.4. NiCr alaşımları**

Sabit protez yapımında en fazla kullanılan alaşımlardır. Tam-döküm, metal-akrilik veya metal-seramik restorasyonlarda kullanılabilirler. Bu alaşımlarında baskın element nikel dir ve alaşımdaki oranı en az ağırlıkça % 60'tır. Nikel, alaşımın mekanik özelliklerine olumlu etkide bulunur ve sertliğini artırır. Bu alaşımlar ağırlıkça en az % 20, ideal olarak ta % 20-30 krom içermelidir. Krom ilavesi korozyona direnci arttırmak için gereklidir. Kromun metalin üzerinde hızla okside olarak ince bir tabaka halinde krom oksit oluşturduğu ve böylece metali korozyondan koruduğu düşünülür. Alaşımda krom oranı % 30'u geçince döküm zorlaşır ve sigma fazı ( $\sigma$ ) olarak bilinen kırılğan bir faz oluşur. Kromun uzama özelliğine olan olumsuz etkisi ise nikel ile giderilir [51-56].

#### **1.4.5. CoCr alaşımları**

CoCrMo alaşımı ve CoCrNiMo alaşımları biyomalzeme olarak kullanılmakta olan iki önemli kobalt esaslı alaşım grubundadır. CoCrMo ve CoCrNiMo alaşımları üretim yöntemlerinden dolayı farklılık göstermektedir. CoCrMo genellikle döküm yöntemi ile CoCrNiMo alaşımı ise sıcak haddeleme yöntemi ile üretilmektedir. Kobalt alaşımlarının ilk uygulanabilirliği medikal alanda döküm yöntemiyle diş implantı üretimi olmuştur. CoCrMo alaşımları, uzun yıllardan beri dişçilik alanında, son zamanlarda ise yapay eklem yapımında kullanılmaktadır. CoCrNiMo alaşımı ise, yükün fazla olduğu kol ve bacak eklem bölgelerinde kullanılmaktadır [3, 5].

Biyomedikal alanda kullanılan farklı CoCr alaşımları bulunmaktadır. Bunlar; CoCrMo alaşımı, CoNiCrWFe alaşımı ve CoNiCrMo alaşımıdır. CoCrMo alaşımı uzun yıllardan beri dişçilikte ve son zamanlarda yapay eklemlerin üretiminde kullanılmaktadır. CoNiMo alaşımı ise daha yeni bir malzeme olup fazla yük altındaki eklemlerde diz, kalça, kol ve bacak protezlerindedeki kullanılmaktadır [3, 14].

Kobalt esaslı alaşımlar genellikle nikel esaslı alaşımlara göre daha yüksek miktarlarda krom içerirler. Bunun sonucu olarak, bu alaşımlar nikel esaslı alaşımlardan daha iyi korozyon direncine sahip olduğu görülmüştür. Diğer alaşım elementleri karbon, tungsten, niyobyum, silisyum, mangan, rutenyum, alüminyum ve molibdendir [18].

CoCr alaşımlarına element katkısıyla mekanik özelliklerde iyileşme olduğu görülmüştür. CoCr alaşımlarının korozyon direncinin büyük oranı kobalt tarafından sağlanmaktadır. Molibden ilavesi ile yapıdaki tanelerin küçülmesi sağlanmakta ve malzemenin mekanik özellikleri iyileştirilmektedir. Yapı içerisindeki krom miktarının artması, alaşımın zeltilere karşı olan korozyon direncini daha da arttırmaktadır [18].

Karbon miktarındaki ağırlıkça yaklaşık % 0,2'lik bir değişim alaşımın diş hekimliğinde kullanılabilir olma özelliğini yitirmesine yol açar. Alaşımı oluşturan bütün elementler (Cr, Si, Mo, Co ve Ni) karbon ile etkileşerek çoğunlukla karbürleri oluşturur ve bu yeni oluşum, alaşımın özelliğini değiştirmektedir [52].

Bu alaşımların içeriğinde esas olarak ağırlıkça % 53-68 kobalt, % 25-34 krom bulunur. Nikel ve berilyum içermedikleri için nikel-krom alaşımlarına göre biyolojik üstünlükleri görülmektedir [7, 26, 27]. Kobalt içeriği nedeniyle NiCr alaşımlarına göre daha fazla mekanik dirence sahiptirler ve daha düşük toksik etki gösterirler. Hareketli bölümlü protezlerde kullanılan CoCr alaşımında ise kobalt oranı en az ağırlıkça % 60, krom oranı ise en az % 30'dur. CoCr alaşımları uzun köprülerde elastik modülünün düşük olması nedeniyle uygun değildir [3, 55].

Biyomedikal alanda kullanılan CoCr alaşımları bileşim ve üretim teknikleri göz önünde bulundurulurken dört ana başlık altında incelenir. ASTM F75 (Co28Cr6Mo döküm alaşımı), ASTM F90 (Co20Cr15W10Ni dövme alaşımı), ASTM F799 (Co28Cr6Mo F75) ile benzer bileşime sahip olan termomekanik yöntem ile üretilen döküm alaşımı ve ASTM F562 (Co-35Ni-20Cr-10Mo dövme alaşımı)'dir [6].

ASTM F75 döküm CoCrMo alaşımı genel olarak Vitallium ve Haynes 21 olarak bilinmektedir ve biyomedikal alanda uzun süredir kullanılmaktadır. Bu alaşımın en temel özelliği yapısındaki yüksek krom miktarı sayesinde sahip olduğu klor ortamındaki yüksek korozyon direncidir. Yüzeyde genel olarak oluşan yapı krom oksit ( $Cr_2O_3$ ) tabakasıdır. Oluşan bu oksit tabakası korozyon direncini sağlamaktadır. Yapı olarak kobaltça zengin matriks içerisinde dentritlerarası ve tane sınırlarında  $M_{23}C_6$  yapısında metal karbürler bulundurmaktadır [20, 56].

ASTM F90 dövme CoCrWNi alaşımı genel olarak Haynes 25 ve L-605 olarak bilinmektedir. Yapıya tungsten ve nikel katılarak imalat sürecinde daha iyi işlenebilirlik kazandırılmıştır. ASTM F90'ın mekanik özellikleri tavlama sonrası ASTM F75 ile benzerlik göstermektedir. Buna rağmen % 44 oranında soğuk işlem gördükten sonra mekanik özellikleri ASTM F75'in iki katına çıkmaktadır. Tavlama ve soğuk işlem görmüş ASTM F90 alaşımı arasındaki mekanik özellikler açısından farklılık oluşmaktadır ve deformasyon işleminin yapılması sırasında büyük bir hassasiyet gerektirmektedir. Aksi durumda mekanik özelliklerdeki kontrol dışı değişim olumsuz etkilere yol açmaktadır.

ASTM F799 döküm CoCrMo alaşımı ASTM F75 ile benzer bileşime sahiptir. Ancak döküm işlemi ardından yaklaşık 800 °C'de sıcak dövme uygulanması ASTM F75'den farklı olmasına neden olmaktadır. Bu alaşım genel olarak termomekanik işlem görmüş CoCrMo olarak bilinmektedir. Yorulma dayanımı, akma ve çekme mukavemeti ASTM F75'in iki katı kadardır [22, 56].

ASTM F562 dövme CoNiCrMo alaşımı MP35N olarak bilinmekle beraber ilk olarak havacılık sektöründe kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Yüksek mukavemet, yüksek süneklik ve yüksek korozyon direnci göstermektedir. Mukavemetlendirme mekanizması soğuk işlem ile yüksek miktarda kobalt içeren matriksin kristal yapısının bazı bölgelerde değiştirilmesiyle olmaktadır. Sistemin iki farklı kristal yapı içermesi dislokasyon hareketini engellemekte ve mukavemet artışını getirmektedir. Bu dört CoCr esaslı alaşımdan döküm CoCrMo alaşımı ve dövme CoNiCrMo alaşımı günümüzde implant malzemesi olarak en yaygın kullanılanlarıdır [56].

## **2. CoCrMo DİŞÇİLİK ALAŞIMLARININ ÜRETİMİ VE FİZİKSEL METALURJİSİ**

Bu bölümde, tez çalışmasına konu olan CoCrMo alaşımlarının üretimleri üzerine genel yaklaşımlar sunulacak olup özellikle hassas döküm ve eklemeli imalat yöntemlerinden biri olan seçici lazer ergitme teknolojisi üzerinde durulacaktır. Her iki yöntemde de katılma söz konusu iken bu bölüm içerisinde aynı zamanda katılma süreçleri ve bu alaşımların katılma yapıları işlenecektir. Yapılacak olan örneklemler ile alaşımların fiziksel metalürjisi üzerinden bu alaşımlar için yapı-özellik ilişkisi tanıtılacaktır.

### **2.1. Üretim Yöntemi**

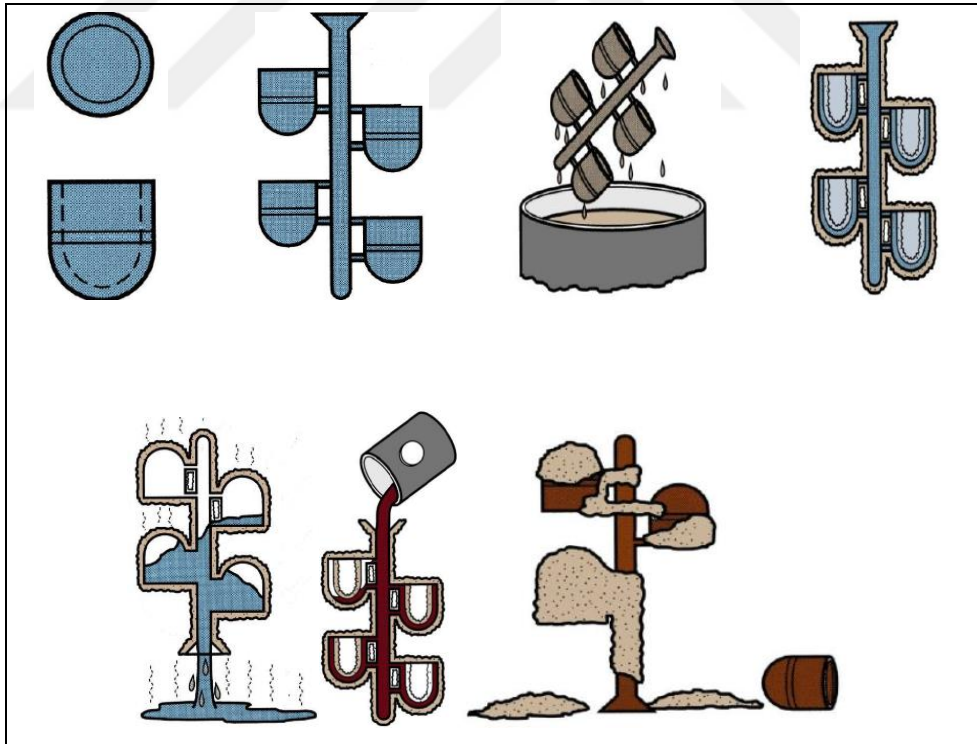
Doğada saf olmayan ya da kullanıma elverişsiz durumda bulunan maddeleri kullanıma hazır hale getirmek ve ihtiyaçlara cevap verebilecek duruma gelmek amacıyla yapılan dönüştürme işlemi üretim olarak bilinmektedir. Bu bölümde, başlangıçta temel üretim yöntemleri üzerine genel yaklaşımlar sunulacak olup daha sonrasında tez çalışmasında seçilen iki önemli üretim yöntemi (hassas döküm ve seçici lazer ergitme) üzerinde detay verilecektir.

Genel olarak üretim yöntemi iç ve dış dönüşümler olarak ikiye ayrılmaktadır. İç dönüşümler genellikle cevherlerin indirgenmesi, kimyasal arıtma, ısı işlemler gibi maddelerin kimyasal dönüşüme uğramalarıdır. Dış dönüşümler ise malzemenin istenilen biçim ve boyutlara getirilmesidir. Döküm, kaynak, plastik şekil verme ve talaş kaldırma yöntemleridir [53]. Döküm yöntemi kum kalıba döküm, kayıp model ile döküm, kabuk kalıp ile döküm, hassas döküm, alçı kalıba döküm, santrifüj döküm gibi çeşitleri bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında hassas döküm sunmuş olduğu birçok avantaj ile ilgi çekicidir ve bu bölümde üzerinde durulmuştur.

Hassas döküm ile farklı metal alaşımlarının dökümleri gerçekleştirilebilirken daha önce seramik kabuk yöntemi, dereceli hassas döküm yöntemiyle üretilemeyen çok büyük parçalar üretilmektedir. Uçak ve silah sanayisinin geliştirilmesiyle metal

alaşımlardan üretilen karmaşık geometrili parçalara duyulan ihtiyaç artmıştır. Bu durum hassas döküme duyulan ilginin büyümesine ve bu tekniğin geliştirilmesine yol açmıştır. Hassas döküm tekniği temelde hassas kabuk döküm ve dereceli hassas döküm olarak ikiye ayrılmaktadır. Hassas kabuk döküm yönteminde seramik kalıp ince cidarlı bir kabuk şeklinde modelin etrafını örterken, dereceli hassas döküm yöntemi ise bir kabın içindeki kalıp boşluğu haricindeki tüm hacim alçı malzeme ile doldurulur.

Uygulama prensibi ise, mum ve benzer modeller kullanılarak hazırlanan kalıpların ısıtılması ile eriyen model malzemesinin kalıptan dışarı akıtılarak veya buharlaştırılarak kalıp boşluğunun oluşturulmasıdır. Bu teknik sayesinde elde uygun malzemedan yapılmış bir model olduğu sürece çok karmaşık metal dökümler yüksek hassasiyet ve yüzey kalitesi ile yapılabilmektedir. Bu özelliği ile hassas döküm, birçok talaşlı imalat işleminin gereğini ortadan kaldırır. Uygulama aşamaları Şekil 2.1’de verilmiştir [57].



Şekil 2.1. Hassas döküm uygulama aşamaları [57]

Bu yöntemin en büyük avantajı, konvansiyonel yolla dökümü zor olan karmaşık şekilli parçaların dökümüne olanak sağlamasıdır. Diğer döküm yöntemlerinden farklı olarak kullanılan kalıp malzemesi ve tekniği, üretilen parçada daha iyi boyutsal

doğruluk ve daha düzgün yüzey oluşturulmasına izin vermektedir. Malzeme seçiminde ve parça tasarımında büyük serbestlik vardır. Ayrıca iki veya daha fazla parçadan oluşan ürünlerin estetik görünüşe sahip, daha hafif ve daha dayanıklı tek parça halinde dökülebilmeye olanak sağlar. Yöntem ergitilebilen ve dökülebilen bütün metallere uygulanabilir. Döküm parçasının birden fazla metal içerdiği durumlarda uygulanabilir. Gerçekte hassas dökümde yekpare kalıp kullanıldığından bölme yüzeyi yoktur. Talaşlı işleme yerine hassas döküm kullanıldığında üretim kapasitesi % 90 oranında artmaktadır.

Bu yöntemin en belirgin dezavantajı ise, model ve kalıp bu yöntemde harcanan tiptendir ve dolayısıyla her bir parça için ayrı bir model üretilmesi gerekmektedir. Yöntem mekanizasyona uygun olmayıp üretim hızı ve kapasitesi düşüktür. Model ve kalıp malzemelerinin pahalı olması ve üretimin çok sayıda işlem içermesi nedeniyle parça maliyeti yüksektir. Ancak 5 kg'dan daha küçük parçaların dökümü için elverişlidir. Temel donatım maliyetleri (5-25) kg arası dökümler için oldukça yüksek olmaktadır. Dolayısıyla belli bir parça sayısından sonra yöntem ekonomik olmaktadır [57].

Döküm yöntemindeki eksiklikleri gidermek için eklemeli imalat yöntemi de gün geçtikçe yaygınlaşmaya başlamıştır. Teknolojik gelişimin temelindeki önemli unsurlar arasında imalat ve imal edilebilirlik yer almaktadır. Bu alandaki en önemli gelişme imal edilebilirlik kısıtını ortadan kaldırmak olmuştur. İmal edilebilirlik kısıtını ortadan kaldırma konusunda yapılan çalışmalarda da Eklemeli İmalat (Eİ) yöntemleri ise önde gelen çalışmalardan olmuştur. Eklemeli imalat; katmanlar halinde birbiri üzerine malzeme eklenerek parça imal etmenin modern yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde Bilgisayar Destekli Tasarım (BDT) yazılımı ile oluşturulan sayısallaştırılmış üç boyutlu modele göre yapılmaktadır [58].

Eklemeli imalat teknolojileri ise; tasarım ve üretim döngüsüne hız katıp prototiplerin kısa zamanlarda imal edilmesi ihtiyacına dayanmaktadır. Başlangıçta prototip imal etmek için ortaya çıkan bir teknoloji olsa da daha sonraları son kullanım parçaları imal etmek için kullanılmıştır. Bütün eklemeli imalat teknolojilerinde parça, BDT yazılımı ile oluşturulan 3B modelden inşa edilir. 3B model çok sayıda ince

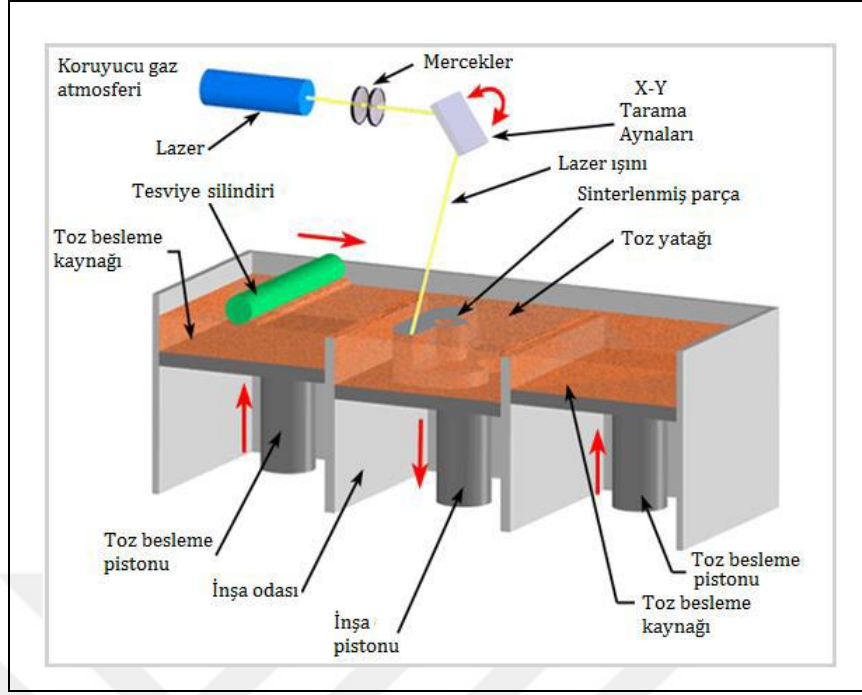
katmanlara dönüştürülür ve imalat sistemleri, parça tamamlanıncaya dek her bir katmanı ardışık biçimde inşa etmek için bu geometrik veriyi kullanırlar [58-60].

Eklemeli imalat teknolojileri; fotografi, fotomaskleme, steryolitografi, katı zemin kütleme, lamine nesne imalatı, ergiyik yığarak modelleme, balistik parçacık imalatı, çok jetli modelleme, elektron ışınli serbest şekil imalatı, seçmeli alan lazer yığma, seçici lazer sinterleme ve seçici lazer ergitme yöntemi olarak gruplandırılır. Bu bölümde en çok seçici lazer ergitme üzerinde durulacaktır.

Seçici lazer ergitme (SLM) tekniğinde, ısıldığında kaynaşabilen toz halindeki bir inşa hammaddesi ince ve düzgün bir tabaka halinde yayılır. Ardından yüzeydeki seçilen bölgeler lazer ışınıyla taranır. Işının yüzeye çarptığı noktalarda oluşan sıcaklıkla toz malzeme kısmen ergiyerek veya sinterlenerek temas halinde olduğu diğer toz taneleri ile kaynaşır. Bu işlemden sonra inşa tabanının bulunduğu platform, bir katman kalınlığı kadar aşağı çekilir.

Her katmanın inşası için bu işlemler tekrarlanmaktadır. Lazer kaynağı sayesinde bu toz katmanının üzerinde tarama yapılarak katman katı hale getirilir ve yeni bir toz katmanı serilmesi ile yeni katmanın oluşturulur. Tüm bu işlemler tekrarlı bir çevrim olarak devam ettirilir (Şekil 2.2). Katı oluştukça bir sonraki katman için havuz aşağı yönde hareket etmektedir. Destek elemanı olarak bu sistemlerde malzemenin toz hali kullanılmaktadır [61-64].

Seçici lazer ergitmede kullanılan yüksek enerji alalım tozunun tamamen ergimesi seçici lazer sinterlemeden ayıran bir yöntem olduğunu göstermektedir. Bu sebeple, seçici lazer ergitmede yoğunluğu daha yüksek parçalar üretilebilmektedir. SLM yöntemi ile tam yoğunlukta parçalar üretilebilmekte olup işlem esnasındaki yüksek sıcaklık değişiminden dolayı yüksek iç gerilmelere ve düşük yüzey kalitesine sebep olabilmektedir. Doğru işlem kontrolünü sağlamak bu aşamada önemlidir [65, 66].

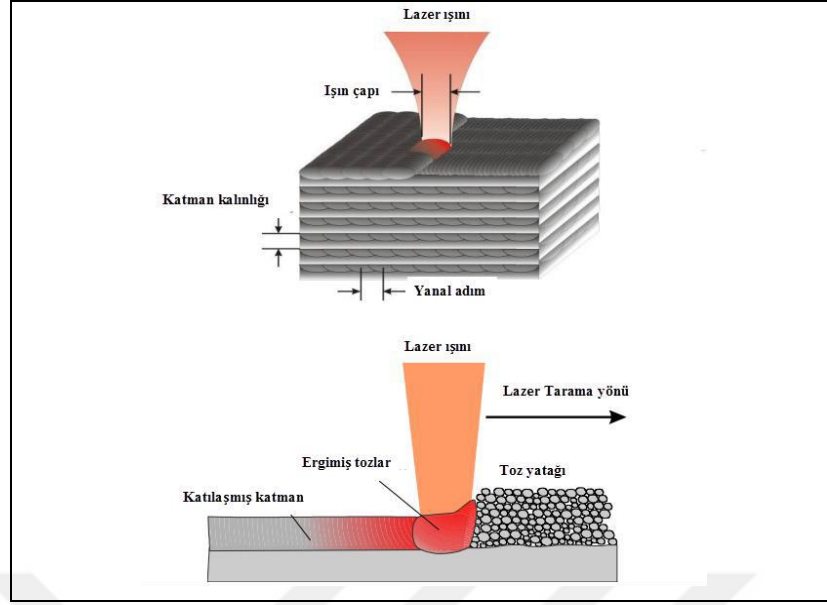


Şekil 2.2. Seçici lazer ergitme prosesi [64]

SLM imalat yönteminde toz serme ve tozlar arası tam ergitme sağlanmaktadır. 3D lazer giydirme prosesinde de tozlar bir nozul vasıtası ile lazerin odağına püskürtülmekte ve tam ergitilme sağlanmaktadır. Toz olarak tek bileşenli tozlar, alaşımlı tozlar ya da düşük ergimeli toz karışımları ve yüksek ergimeli tozlar ihtiyaçlar doğrultusunda kullanılmaktadır. SLM yöntemi üretilen parçalar teoriye yakın olarak yüksek yoğunluktadır. Ayrıca üretilen parçalardaki ve ısıl kalıntı gerilmeler ısıl tavlama azalmaktadır. Bu da bazı parçalara yüksek yüzey kalitesi sağlayabilmektedir [62-65].

İstenilen katman kalınlığına göre serilen toz lazer ışınları ile STL formatındaki 3 boyutlu CAD modelde seçilen yerler ergitilir. Bu işlem tamamlandıktan sonra toz tablası katman kalınlığı oluşana dek aşağı iner. Süpürücü veya merdane vasıtasıyla metal tozlar tekrar serilir. Toz serme işleminden sonra da toz yatağının seçilen bölgeleri ergitilir (Şekil 2.3). Bu işlemler tüm model oluşturuluncaya kadar devam eder. Böylece birçok katmandan oluşan katı gerçek parça elde edilmiş olur [65].





Şekil 2.3. Seçici lazer ergitme prosesinde toz serme işlemi [65]

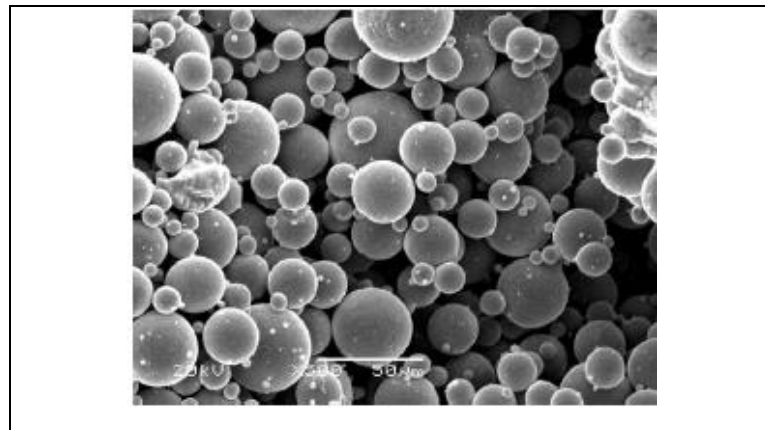
SLM prosesinin gerçekleşmesi için; herhangi bir CAD programı ile 3 boyutlu katı model oluşturulması, 3 boyutlu katı modelin STL formatına dönüştürülmesi, katı modelin bilgisayar ortamında dilimlere ayrılması, eğer ihtiyaç varsa parçaya destek yapıların oluşturulması, parçanın lazer ışını ile katman katman ergitilerek inşa edilmesi, üretilen parçanın temizleme ve bitirme işlemleri, eğer gerekli ise ince bir talaş kaldırma operasyonu yapılması basamakları uygulanmaktadır. Bu yöntemlerde herhangi bir bağlama elemanına ve imalattan sonra herhangi bir montaja ihtiyaç duyulmadığından farklı sektörlerde birçok uygulama alanlarına sahiptir. Ayrıca bu teknolojilerde farklı tip malzemeler birlikte kullanılarak özel ihtiyaçları karşılayacak yüksek özellikli parçalar üretmek mümkündür [67-69].

Bu yöntemin avantajlarını sıralayacak olursak; (i) SLS/SLE teknolojisi ile tam yoğun ve son kullanım metal parçaları imal etmek mümkündür, (ii) imalat süreci hassas ve doğrudur, (iii) yüksek mekanik özelliklere sahip parçalar oluşturulabilir, (iv) geleneksel imalat yöntemleri ile karşılaştırıldığında parçalar, herhangi bir takım olmadan inşa edilebilir, (v) geleneksel yöntemlerle gerçekleştirilmesi çok zor karmaşık geometrili parçalar ve iç yapılar inşa edilebilir ve (vi) SLS/SLE sürecinde parçalar tek aşamada imal edildiği için üretim zinciri kısadır.

Yöntemin dezavantajlarını sıralayacak olursak; (i) SLS/SLE işlemleri için üretilen makineler pahalıdır, (ii) parça yüzeyinin gözenekli ve bitiş yüzeyi kötü olabilmektedir, (iii) işlemin yavaş olması ve inşaa hacminin düşük olması sebebiyle seri imalat için çok uygun değildir ve (iv) imal edilen parçalara son işleme (ısıl işlem, parlatma vb.) yapılma ihtiyacı olabilmektedir [61, 68]

SLM tekniğinde krom, kobalt, nikel, titanyum, alüminyum, demir gibi malzemeler ve bunların alaşımları işlenebilmektedir. Paslanmaz çelik, titanyum ve kobalt krom alaşımları en sık kullanılanlarıdır. İşlenecek malzeme toz formunda olmalıdır [70].

SLM yönteminde üretim parametresi olarak birçok kavram göz önüne alınmalıdır. Bu parametreler; toz boyutu ve dağılımı, toz akışkanlığı, lazer gücü, lazer odak genişliği, lazer modu, tarama hızı, tarama stratejisi, katman kalınlığı, üretim ortam şartları, tavlama sıcaklığı, soğutma yöntemidir. Hedeflenen implant katman kalınlığından daha büyük ortalama toz boyutu kullanılmamaktadır. Toz boyutu çok küçültülürse tozlararası boşluklar artmış olacaktır. Bu durum son ürünün yoğunluğunu olumsuz etkileyerek implantta gözeneklerin oluşumuna yol açmaktadır. Bu sorunu azaltmak için en uygun yöntem iki veya üç farklı boyutta tozların karıştırılmasıdır. Şekil olarak küresel tozların kullanılması tozun akışkanlığını artıracaktır. Şekil 2.4'de küresel tozlar ve aralarında kalan boşluklar görülmektedir [71].



Şekil 2.4. SLM yönteminde kullanılabilecek farklı boyutlarda küresel tozlar [71]

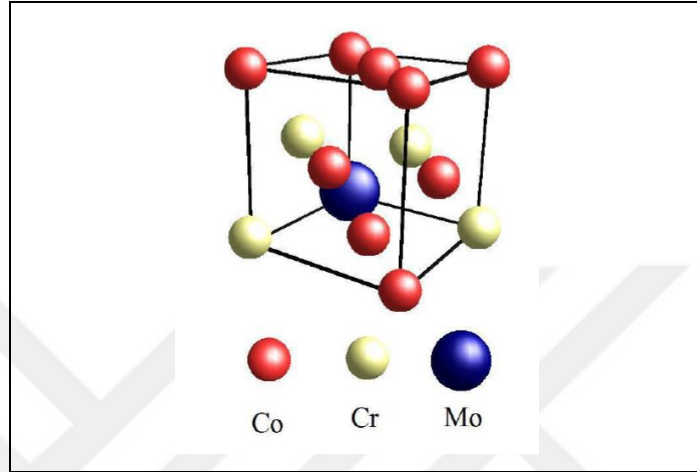
SLM yönteminde bir diğer önemli parametre kullanılan lazerin gücüdür. Lazerin gücü ergitilmek istenen malzemeye göre seçilmektedir. Lazerin dalga boyu tozları eritecek ancak buharlaştırmayacak şekilde seçilmelidir. Malzemeye aktarılacak gücü sadece lazerin dalga boyu değil odak genişliği de etkilemektedir. Daha küçük bir alana odaklanan lazerle daha fazla güç aktarımı mümkün olmaktadır [71, 72]. Üretim öncesinde kullanılan lazer sistemi ve toz malzemenin özelliklerine göre; iki önemli parametre olan lazer demetinin tarama hızı ve gücüne de karar verilmelidir. Metal tozlarının ergitilmesi için gerekli olan lazer gücü, polimer tozlarına gereken lazer gücüne oranla daha fazladır. Bu nedenle, SLS işleminde sinterlemede yüksek lazer gücü ve düşük tarama hızları tercih edilmektedir. Yüksek güce sahip bir lazer demeti ile kullanılan yavaş tarama sonucu üretilen parçaların yoğunlukları da yüksek olur. Genellikle sinterlenen katmanın yüzey pürüzlülüğü artmış tarama hızı ve yüksek lazer gücü ile birlikte artış gösterir [72-74].

Seçimli lazer sinterleme ve ergitmede tarama yolu; imalat esnasında lazer ışığının bir katmandaki toz üzerinde vektörel ilerleme hareketlerine karşılık gelmektedir. Lazer ışığı toz üzerinde, imal edilecek 3B parçanın her bir diliminin sınır çizgileri arasında belirli yönlerde ve şekillerde gelmektedir. SLM ve SLS yöntemlerinde, ısı transferi üretilen parçaların özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. SLM yönteminde temel amaç tam yoğunlukta parça imal etmek olduğundan toz malzemeler tamamen ergitilmektedir. Bu yüzden çok yüksek lazer gücü kullanılması gerekmektedir. Sonuç olarak da parça üzerinde olumsuz ısıl etkiler yaratan ısıl gerilmeler meydana gelmektedir [75-78].

## **2.2. CoCrMo Alaşımlarının Fiziksel Metalurjisi**

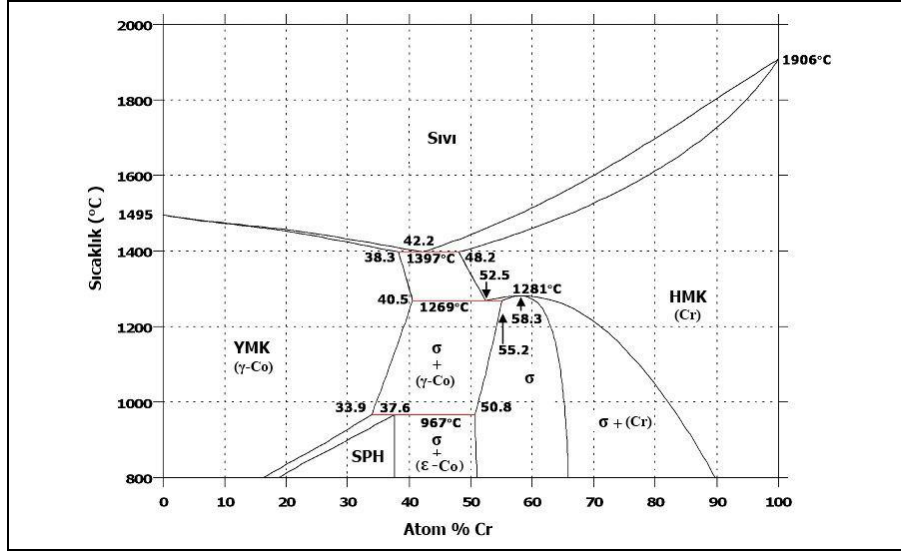
CoCrMo esaslı alaşımlarda başlıca element kobalt olup kobaltın ergime sıcaklığı 1495 °C'dir. Allotropik bir özelliğe sahip olan kobalt iki farklı kafes yapısına sahiptir. Kristal kafesi 417 °C'nin altında hegzagonal sıkı paket (HSP) ve bu sıcaklığın üstünde kübik yüzey merkezli (YMK) yapıya sahiptir. Şekil 2.5'de CoCrMo için tipik bir kafes yapısı verilmiş olup kristal yapı YMK formundadır. Atom numarası 27 olan kobalt, periyodik tabloda demir ve nikel arasında yer almaktadır. Kobaltın yoğunluğu 8,8 g/cm<sup>3</sup>'tür [8]. Nikelin ergime sıcaklığı 1455 °C olup YMK kristal yapısına sahiptir. Tüm bunlardan dolayı kobaltın yüksek sıcaklık

özelliklerinin nikel ile karşılaştırılabileceğini anlamına gelmektedir. Kobalt esaslı alaşımlar, nikel esaslı alaşımlara göre mukayese edildiğinde daha karardır. Yüksek sıcaklıklarda çözünebilen karbür oluşumu ile yüksek mukavemet değerleri kazanabilirler. Böylece yüksek sıcaklık aralığında kobalt esaslı alaşımların, nikel esaslı alaşımlara tercih edilebilirliği ortaya çıkmaktadır [79, 80].



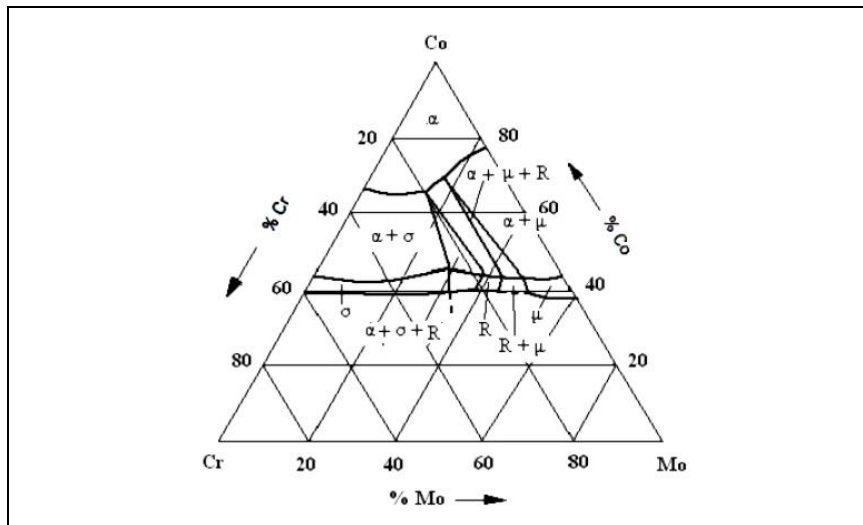
Şekil 2.5. CoCrMo alaşımlarının kristal yapısı [8]

CoCrMo alaşımlarının kimyasal kompozisyonunda kobaltın dışında ağırlıkça % 27-30 miktarında krom ve ağırlıkça % 5-7 miktarında molibden yer alır. Kromun molibdene göre kompozisyonda nispeten daha yüksek miktarda olmasından dolayı Co-Cr ikili denge diyagramını kullanarak alaşımı tanımlamak daha kolay olacaktır [81]. Şekil 2.6'da Co-Cr ikili denge diyagramı verilmiştir. Co-Cr ikili faz diyagramında da görüldüğü üzere, bu alaşımlarda özellikle krom miktarının bir fonksiyonu olarak farklı kristal yapılar sahip  $\sigma$ ,  $\alpha$  ( $\gamma$ ) ve  $\epsilon$  fazları var olabilir. Bunlarla birlikte, diğer alaşım elementlerinin katkısı ile farklı fazlar da bulunabilir. Bu alaşımların mekanik özelliklerin kötüleşmesinde sıkı paket yapıları fazların varlığı ve sahip oldukları morfolojilerin (iğnemsiz veya plakavari) önemli bir katkısı olup çoğunlukla kopma mukavemet değerleri azalabilmektedir [9, 82].



Şekil 2.6. Co-Cr ikili denge diyagramı [82]

Şekil 2.7’de CoCrMo alaşımının üçlü faz denge diyagramı incelenerek olunursa;  $\alpha$  katı ergiyik yapısı sünek ve plastik deformasyon kabiliyeti yüksek olan bir fazdır. Molibden miktarı sabit tutularak alaşım içerisindeki krom miktarı artırılırsa, homojen  $\alpha$  fazından  $\alpha + \sigma$  fazına geçilir. Gevrek olan  $\sigma$  fazının yapıda artması, malzemenin sertlik ve mukavemetini kısmen de olsa artıracak, sünekliğini azaltarak malzemeyi gevrekleştirecektir. Kompozisyonda ağırlıkça % 30 Cr üzerinde krom içeren CoCrMo alaşımlarında  $\alpha$  fazının yanı sıra yapıda artan oranlarda  $\sigma$  fazı da görülmekte ve bu fazın yapıda artma seviyesine bağlı olarak süneklik azalmaktadır [1].



Şekil 2.7. CoCrMo alaşımının üçlü denge diyagramı [82]

Metalurjik olarak kobalt herhangi bir karbürü oluşturmaz. Kobalt esaslı alaşımlarda özellikle kromun varlığı ile birlikte kromca zengin karbürler matriks içerisinde oluşabilmektedir. Bu karbürler çoğunlukla  $M_{23}C_6$  türündedir ve bu karbürün kimyasal bileşimi alaşım kompozisyonuna bağlı olarak değişebilmektedir. Diğer taraftan, paslanmaz çelikte olduğu gibi korozyona dayanım açısından pasivasyon tabakası oluşturmak için krom gereklidir [81].

CoCrMo alaşımının biyouyumluluğu büyük oranda ağırlıkça yaklaşık % 30 olan Cr içeriğine bağlıdır. Yüzeyde oluşan pasif filmin içeriğinin büyük bir kısmı  $Cr_2O_3$  bileşiminden oluşur. Hem kobaltın hem de molibdenin oksit formları pasivasyon açısından düşük katkılar sağlar. Bu açıdan bakıldığında, kompozisyonda ağırlıkça % 20-30 seviyesinde kromun yer alması korozyon direncinin geliştirilmesi açısından önemlidir. Kobaltın allotroplarında krom çözünürlüğü önemli ölçüde yüksektir. Aynı zamanda bu alaşımların mukavemetlerinin artırılmasında katı ergiyik sertleşmesi ve çökelti sertleşmesinin büyük bir katkısı vardır. Kromun varlığı hem katı ergiyik sertleşmesine hem de oluşturacağı çökeltiler ile matriksin sertleşmesine neden olmaktadır [82].

Kompozisyonda yer alan molibden de iyi bir katı ergiyik sertleştirici olmasının yanı sıra özellikle oluşturduğu karbür yapısı ile de mukavemete katkı vermektedir. Hem molibden hem de tungsten  $M_6C$  karbürleri oluşturabilmektedir. Krom gibi molibden de HSP fazını kararlı kılabilir. Kompozisyonda yer alan bir diğer element ise düşük olmakla birlikte yüksek katkı sunabilen karbondur. Karbonun kompozisyonda yer alması ile kobaltta arayer katı ergiyik sertleşmesi sağlanabilmekte ve karbür oluşum ile mukavemet artabilmektedir. Yüksek mukavemetin alaşıma kazandırılmasında bahsi geçen karbürlerin önemli bir payı olup bu karbürlerin kobaltça zengin matriks içerisinde ince ve homojen dağılımlı olması istenir [82-84].

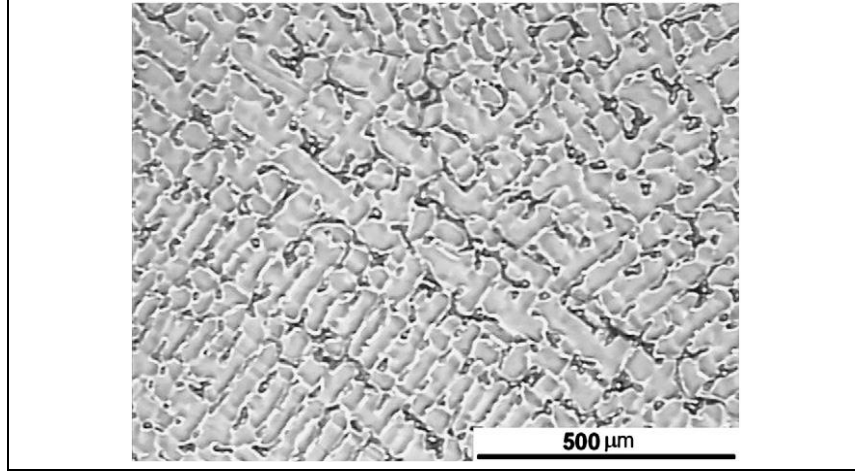
### **2.3. CoCrMo Alaşımlarında Mikroyapısal Bileşenler**

Bu bölümde, farklı yöntemler ile üretilmiş CoCrMo alaşımlarının metalurjik yapıları üzerinde durulmuş olup özellikle döküm ve eklemeli imalat yöntemleri ile üretilmiş alaşımların mikroyapısal bileşenleri tanıtılmıştır.

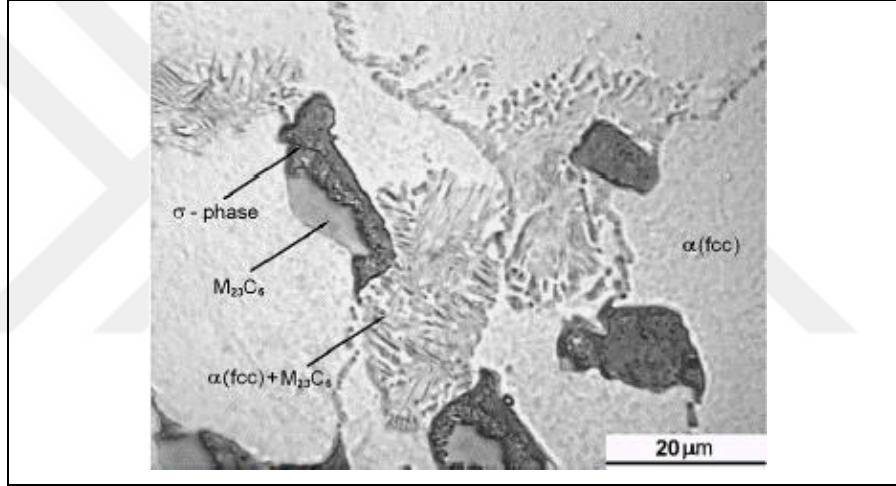
CoCrMo alaşımları ASTM F75 standardına uygun olarak hassas döküm ile üretilebilen dökülebilir malzemeler olup bu yöntem ile nihai şekline en yakın konumunda ve özellikle talaşlı imalatın vermiş olduğu maliyetleri azaltacak şekilde üretilebilirler. Ancak bu yöntem ile üretim sonrası elde edilen malzemelerin mekanik özellikleri toz metalurjisi veya dövme gibi diğer tekniklerle üretilmiş olanlara kıyasla daha düşüktür. Bilindiği üzere, döküm ile üretimde porozite, kimyasal heterojenlik, kaba tane yapısı ve interdendritik bölgelerde sert çökeltileri içeren bir mikroyapı elde edilmektedir. Matriks içerisinde yer alan karbürlerin türü ve morfolojileri daha önceden de belirtildiği üzere sünekliliği ve yorulma mukavemetini azaltmaktadır. Ancak dökümü takiben ısıl işlem süreçleri ile kaba karbürlerin çözünmesi ve matriks içerisinde yeniden dağıtımı sağlanabilmekte ve özellikle kimyasal heterojenlik önemli ölçüde azaltılmaktadır [85].

Giacchi ve diğerleri, ASTM F75'e göre uygunluk sağlayan ancak farklı Co, Cr ve Mo içeriklerinde CoCrMo alaşımlarının hassas dökümleri sonrası mikroyapılarını incelemişlerdir. Bu bölümde özellikle döküm yapısında bulunan fazları tanıtmak üzere tek bir kompozisyonun katılaşma yapısı üzerinden örnekleme yapılmıştır. Şekil 2.8-2.11'de kompozisyonu 60,75Co-30,60Cr-6,14Mo-0,13C-0,36W-1,29Si (ağ.-%) kompozisyonunda olan alaşıma ait mikroyapı örnekleri verilmiştir. Alaşımların üretiminde hassas döküm tekniği kullanılmış olup döküm kalıbı olarak silindirik geometride seramik esaslı bir kalıp kullanılmıştır [86].

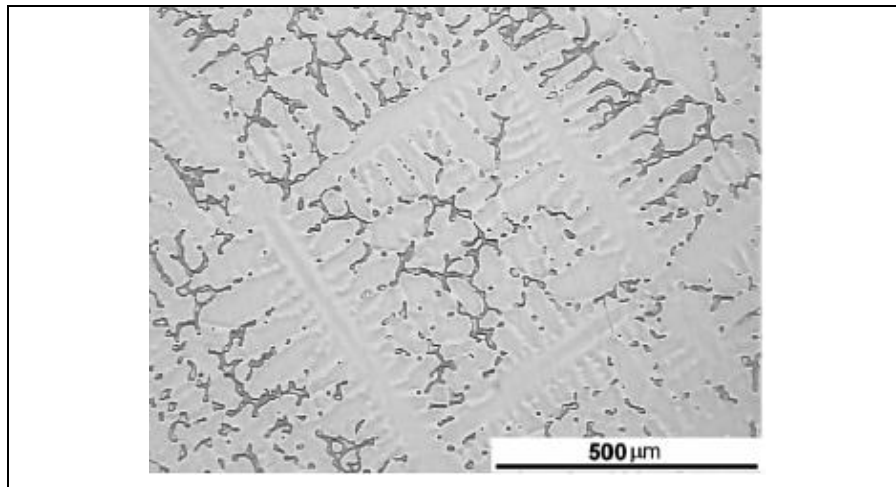
Şekil 2.8'de katılaşmış hacmin en üst kesitinden alınan numuneye ait bir mikroyapı verilmiş olup yapı tipik dendritik katılaşma yapısını göstermektedir. Katılaşmanın bu hacminde çok belirgin bir şekilde interdendritik bölgelerde var olan çökeltiler de gözlenmektedir. Şekil 2.9'da bahsi geçen katılaşma hacmine ait daha yüksek büyütme bir mikrograf verilmiş olup matriks içerisindeki diğer bileşenler ( $\alpha$ -fazı,  $\sigma$ -fazı,  $M_{23}C_6$  karbürleri,  $\alpha+M_{23}C_6$  ötektik yapısı) de gösterilmiştir. Katılaşan hacmin alt kesiti de incelenmiş olup Şekil 2.10'da verilen mikrograf sadece soğutma farklılığından dolayı üst kesite karşın nispeten daha kalın dendritler içermektedir. Renkli metalografik uygulamalar bu matriks bileşenleri Şekil 2.11'de gösterildiği üzere daha belirgin olarak açığa çıkarılabilir [86].



Şekil 2.8. ASTM F75'e uygun bir CoCrMo alaşımında katılaşma hacminin üst kesit yapısı [86]

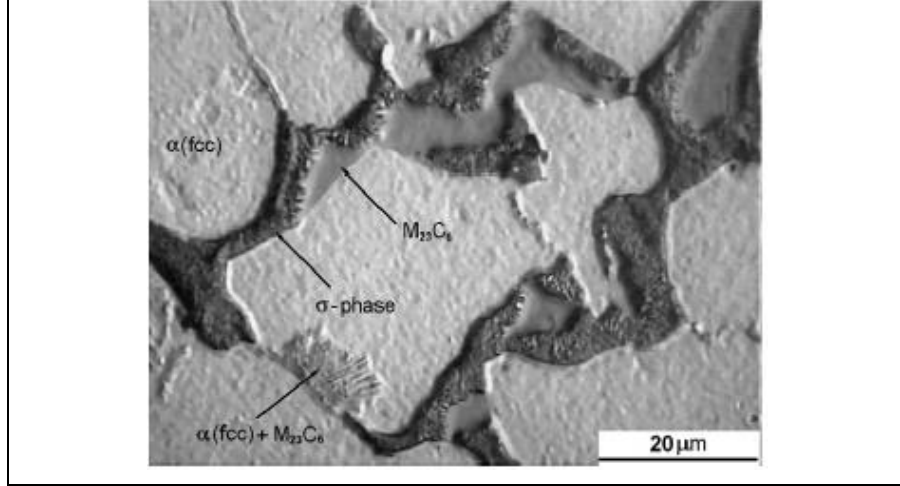


Şekil 2.9. ASTM F75'e uygun bir CoCrMo alaşımında katılaşma hacminin üst kesit yapısına ait detay bir mikrograf [86]



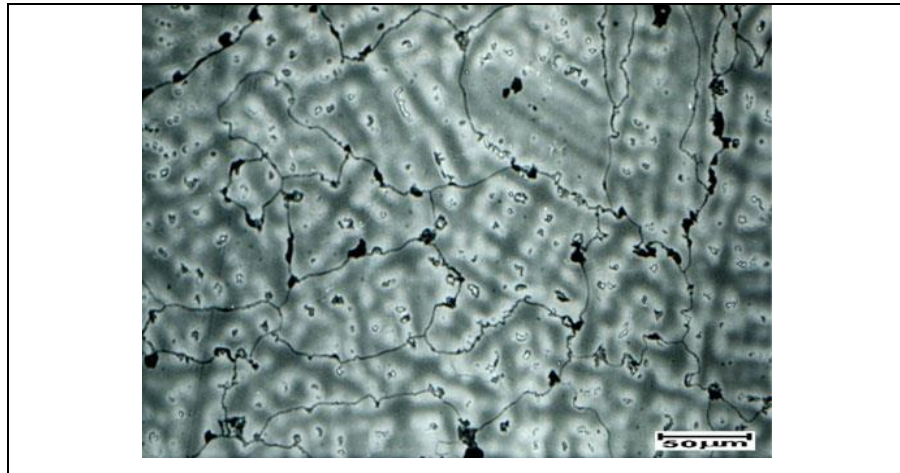
Şekil 2.10. ASTM F75'e uygun bir CoCrMo alaşımında katılaşma hacminin alt kesit yapısı [86]



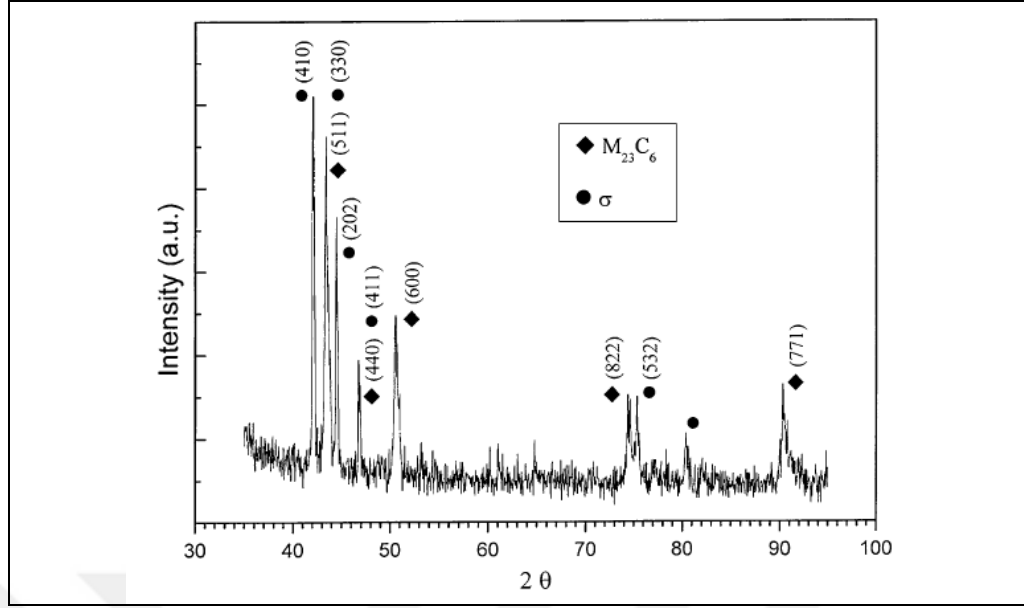


Şekil 2.11. ASTM F75'e uygun bir CoCrMo alaşımında katılaşma hacminin renkli metalografik uygulamalar sonrası görünümü [86]

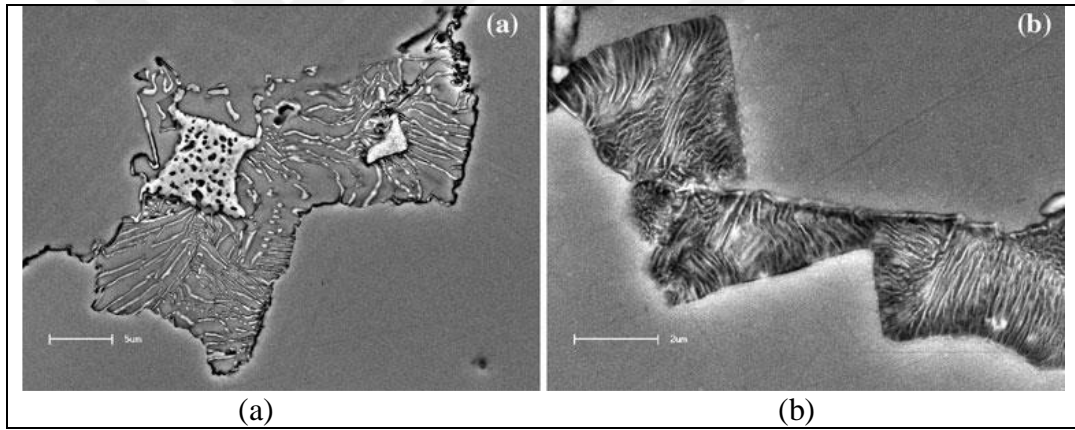
ASTM F75 standardına uygun kompozisyonda bir Co-28Cr-6Mo-0.25C alaşımının döküm sonrası yapısı Rosenthal ve diğerleri tarafından da incelenmiş olup döküm sonrası katılaşma yapısı Şekil 2.12'de verilmiştir. Şekil 2.12'de verilen mikroyapıda dendritik katılaşmış yapıda sınırlar boyunca var olan karbür dağılımını göstermektedir. Bu katılaşma yapısı üzerine yapılan x-ışını difraksiyon çalışmaları  $\sigma$ -fazının ve  $M_{23}C_6$  karbürlerin matriks içerisinde var olduğunu göstermiştir (Şekil 2.13). Yapıda bulunan karbür esas itibari ile  $(CrCoMo)_{23}C_6$  karbürüdür. Matriks üzerine yapılan daha yüksek çözünürlüklü incelemelerde ise özellikle tane sınırlarda lamellar görünümlü koloni yapıları da belirlenmiş olup bu yapılar süreksiz fazları işaret etmektedir (Şekil 2.14). Bu süreksiz fazlar tipik kobaltça zengin  $\alpha$ -fazı ile  $M_{23}C_6$  karbürlerin eşzamanlı büyümesi ile oluşmaktadır [87].



Şekil 2.12. CoCrMo alaşımına ait tipik bir katılaşma yapısı [87]



Şekil 2.13. Döküm CoCrMo alaşımına ait X-ışını difraksiyon analiz datası [87]

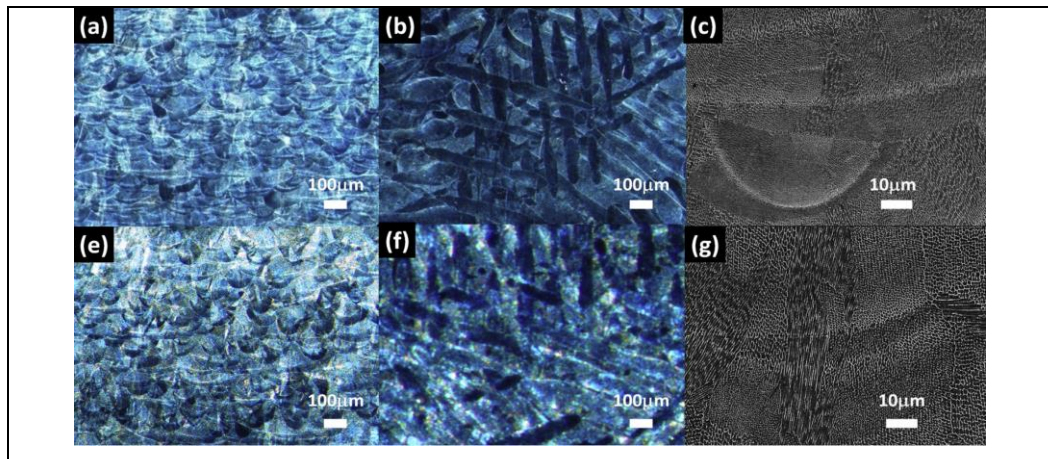


Şekil 2.14. Döküm CoCrMo alaşımında tane sınırlarında yer alan lamellar yapılar; (a) kalın lameller ve (b) ince lameller [87]

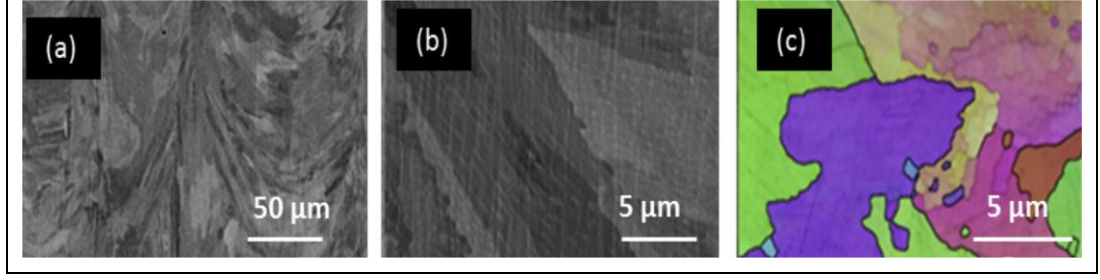
Hassas dökümün yanı sıra eklemeli imalat yöntemleri ile de CoCrMo alaşımlarını üretmek mümkündür. Bu bölümde aynı zamanda eklemeli imalat yöntemlerinden seçici lazer ertirme ve seçici lazer sinterleme ile üretilmiş CoCrMo alaşımlarının mikroyapısı da işlenmiştir. Qian ve diğerleri, yaklaşık 40µm'lık çapa sahip Co, Cr ve Mo tozlarını ve seçici lazer ertirme yöntemini seçerek bir CoCrMo alaşımını eklemeli imalat teknolojisi ile üreterek mikroyapısını ve mekanik özelliklerini karakterize etmişlerdir. Çalışmalarında kullandıkları toz karışımı esas itibari ile ağırlıkça % 60-65 Co, 26-20 Cr, 5-7 Mo içermekte olup kompozisyonda Fe, Si ve Mn içeriği ağırlıkça %1 seviyesindedir. Kompozisyonda eser element olarak nikel ve karbon da yer almakta olup nikel içeriği ağırlıkça % 0,1'den daha az iken karbon

içeriği ağırlıkça % 0.15 seviyesindedir. Nd:YAG lazer kullanılarak ergitme yapılmış olup lazerin odak çapı yaklaşık 70  $\mu\text{m}$ 'dur. İmalat sürecinde 190 W'luk bir lazer gücü kullanılmış olup alaşımlar farklı hızlarda (535 ve 800 mm/s) taranarak farklı tabaka kalınlıklarında (20 ve 40  $\mu\text{m}$ ) üretilmiştir. Üretilen alaşımlara ait mikroyapı örnekleri Şekil 2.15'de verilmiştir. Şekil 2.15a-c'de 800 mm/s'de taranmış malzemeye ait Mikroyapılar verilmiştir. Nispeten daha düşük tarama hızı (535 mm/s) kullanılarak üretilmiş alaşım mikroyapısı ise Şekil 2.15d-f'de verilmiştir. Mikroyapılardan da görüleceği üzere tabakalar halinde ve oldukça ince katılaşma yapılarının oluşumu söz konusudur [88].

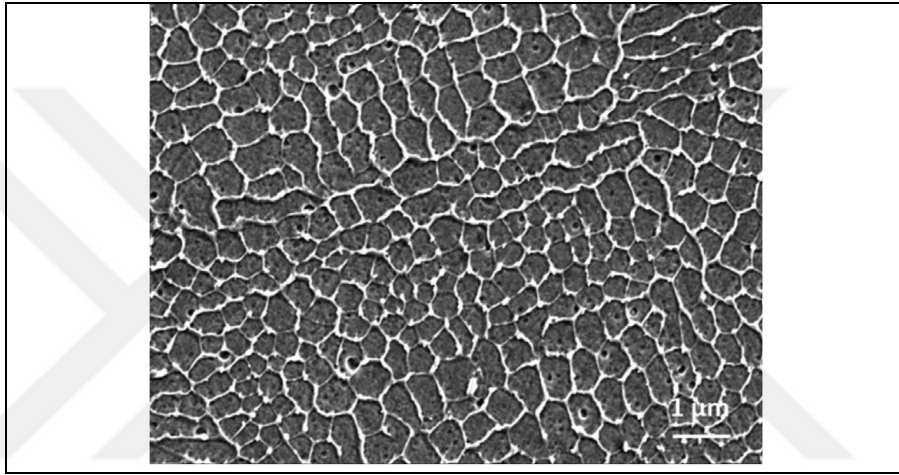
Katılaşma yapısında havuz benzeri ince katılaşma bölgeleri yer almaktadır. Bu tür bir mikroyapıda döküm konumundan farklı olarak interdendritik sınırlar yerine çoğunlukla havuz sınırları gözlenmektedir. Ancak bu havuzlar daha da yüksek büyütmelerde incelenecek olursa farklı orientasyonlara sahip dendrit benzeri tekstür yapısındadır (Şekil 2.16a). Şekil 2.16b'den görüleceği üzere, birbirine paralel hücrel alt tanelerin kristalografik orientasyon çoğu kez benzerdir. Seçici geri saçılmış elektron difraksiyonlama ile yapılan görüntüleme söz konusu kristalografik büyüme doğrultusu daha da belirgindir (Şekil 2.16c). Şekil 2.17'de verilen mikrograf ise katılaşma yapısında mevcut hücrel alt taneleri belirgin bir şekilde göstermektedir. Yapılan bu çalışmada aynı zamanda farklı tarama hızlarının mekanik özelliklere etkisi de irdelenmiş olup yüksek tarama hızında (800 mm/s) sertlik  $411 \pm 14$  HV10 olarak belirlenmiştir. Düşük tarama hızında (535 mm/s) üretilmiş alaşım için bu sertlik değeri ise  $423 \pm 10$  HV10 olarak belirlenmiştir [88].



Şekil 2.15. Seçici lazer ergitme yöntemi ile üretilmiş CoCrMo alaşımına ait mikroyapılar; (a-c) 800 mm/s ve (d-f) 535 mm/s'lik tarama hızı ile üretim [88]



Şekil 2.16. Seçici lazer ergitme yöntemi ile üretilmiş CoCrMo alaşımına ait mikroyapılarda dendrit benzeri tekstür yapısı (a), birbirine paralel hücrel alt tanelerin yönlenmesi (b) ve seçici geri saçılmış elektron difraksiyonlama ile kristalografik oryantasyonun gösterimi [88]

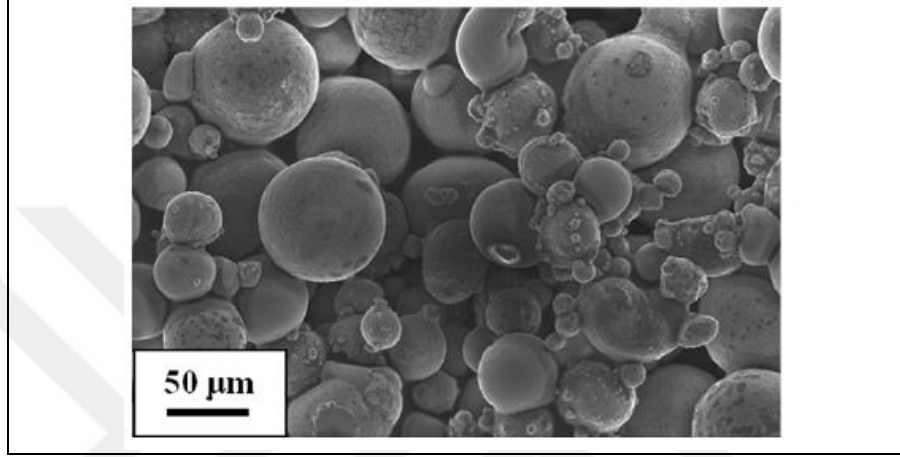


Şekil 2.17. Seçici lazer ergitme yöntemi ile üretilmiş CoCrMo alaşımının katılaşma yapısında hücrel alt taneler [88]

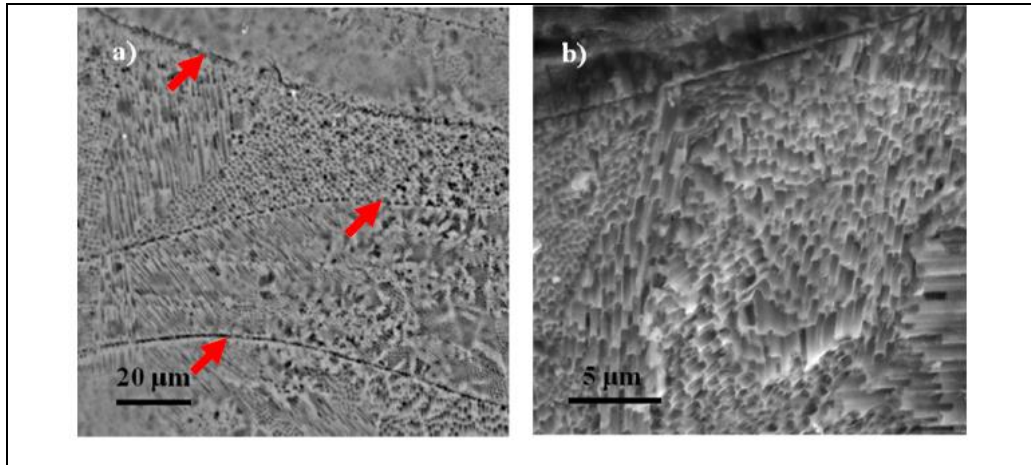
CoCrMo alaşımları bir diğer eklemeli imalat yöntemi olan seçici lazer sinterleme yöntemi ile de üretilebilmektedir. Bu yöntemde, ergitme yerine sinterleme yapılarak tozların daha yoğun bir malzemeye dönüştürülmesi sağlanmaktadır. Barucca ve diğerleri, Şekil 2.18’de görüntüsü verilen nominal kompozisyonu 63,80Co-24,70Cr-5,10Mo-5,40W-1,0Si olan tozları kullanarak seçici lazer sinterleme ile EN ISO 22674 standardına uygun bir dişçilik malzemesi üreterek yapısal karakterizasyonu yapmıştır [89].

Bu çalışmada, 200W’luk bir lazer gücü kullanılmış olup lazerin odak çapı 0,200 mm, tarama hızı 7,0 mm/s, tabaka kalınlığı 0,020 mm olarak belirlenmiştir. Üretim sonrası elde edilen matriks yapısı ise Şekil 2.19’da verilmiştir. Verilen mikroyapılardan da görüleceği üzere alaşım matriksi üst üste yığılmış tabakalı bir yapıya sahiptir (Şekil 2.19a ve b). Matriks çoklu havuzlardan oluşmaktadır ve bu havuzlar oldukça ince katılaşma yapısına sahiptir. Belirgin bir şekilde havuzları

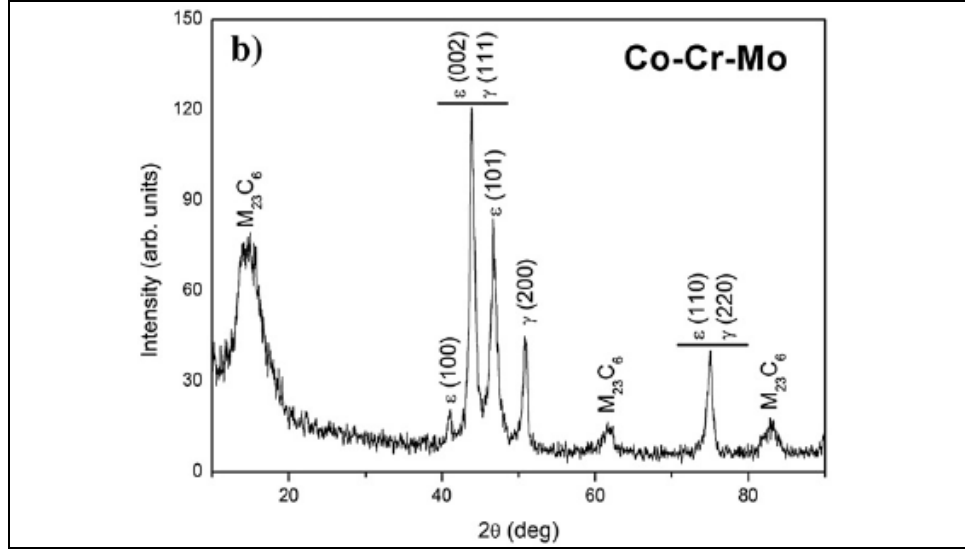
birbirinden ayıran sınırlar da gözlenmektedir. Matriks bileşenlerini gösteren bir x-ışın difraksiyon datası da Şekil 2.20’de verilmiş olup matriks içerisinde kobaltın allotropik fazlarına ( $\epsilon$  ve  $\gamma$ ) ek olarak kromca zengin  $M_{23}C_6$  karbürleri de yer almaktadır. Sinterlenerek üretilmiş bu alaşım sertliği 47 HRC olarak ölçülmüş olup bu sertlik konvansiyonel yöntemlerle üretilmiş CoCrMo sertlik değerinden (25-35 HRC) oldukça yüksektir [89].



Şekil 2.18. CoCrMo alaşımının seçici lazer sinterleme ile üretiminde kullanılan tozlara ait bir mikrograf [89]



Şekil 2.19. Farklı büyütmelerde sinterleme sonrası CoCrMo alaşımının mikroyapıları; (a) düşük büyütme ve (b) yüksek büyütme [89]



Şekil 2.20. Seçici lazer sinterleme ile üretimi yapılmış CoCrMo alaşımının matriks bileşenlerini gösteren X-ışın difraksiyon datası [89]

### **3. DIŞÇİLİK ALAŞIMLARININ KOROZYON VE TRİBOKOROZYON DAVRANIŞI**

Bu bölümde, başlangıçta özellikle metalik malzemelerde korozyonun oluşumu ve oluşuma katkı veren faktörler, korozyon türlerinin yanı sıra tribolojik unsurlar üzerinde durulacaktır. Daha sonrasında ise tez çalışmasına konu olan CoCrMo alaşımlarının korozyon ve tribokorozyon davranışı örnekleyen literatür çalışmalarına yer verilecektir.

#### **3.1. Malzemelerin Korozyon ve Triboloji Davranışı**

Korozyonun meydana geliş mekanizması oldukça karmaşıktır ve tamamen çevresel şartlara ve malzemenin doğasına özgü olarak gelişmektedir. Yüksek sıcaklık korozyonu dışında, diğer korozyon olaylarında daima bir miktar suya (nem) ve gerekli elektrolit ortamı sağlayacak iyonlara ihtiyaç vardır. Ortam koşulları ve malzemenin tasarımı ile birlikte yapısal heterojenlikler korozyon sürecini daha karmaşık hale getirmektedir. Metalin mikroyapısal bileşenleri, soyluk derecesi, yüzey özellikleri ve ortam koşulları (pH, sıcaklık, elektrolitin kimyasal içeriği, gerilme ve nem) korozyon mekanizmasını ve hızını belirlemektedir [53].

Genellikle korozyon hızı zamanla artış gösterecektir, özellikle malzeme yüzeyinde gerilme oluşturacak yüzey pürüzlülüğü veya yüzeyi tam olarak kaplamayan korozyon ürünleri bu durumu hızlandıracaktır. Bununla birlikte, korozif etkileşim lokal aşınmalara ya da mikro ölçekli çukurcukların oluşumuna yol açabileceğinden heterojen hacim değişikliklerine neden olacaktır, bunun sonucu olarak mekanik zayıflıklar da artacaktır. Ortam koşullarındaki nem artışı, asidik ortam yani düşük pH genellikle korozyon hızını arttıracaktır. Örneğın; tükürük içerisindeki su, oksijen ve klor iyonları da bu korozyon ataklarının artmasına neden olacaktır [90, 91].

Değişik metaller, içinde buldukları ortamın özelliklerine göre çeşitli şekillerde korozyona uğrarlar. Başlıca korozyon türleri pratik olarak on beş grup altında toplanabilir. Bunlar; genel korozyon, galvanik korozyon, farklı havalandırma

korozyonu, çatlak korozyonu, filiform korozyon, çukurcuk korozyonu, taneler arası korozyon, seçimli korozyon, erozyonlu korozyon, aşınmalı korozyon, gerilmeli korozyonu, yorulmalı korozyon, hidrojen kırılabilirliği, mikrobiyolojik korozyon, yüksek sıcaklık korozyonudur. Tüm bu korozyon türleri arasında galvanik korozyon, tanelerarası korozyon, çukurcuk korozyonu, aralık korozyonu, erozyonlu korozyon yaygın olarak bilinmektedir. Dişçilik alaşımlarında çoğunlukla çukurcuk korozyonu ve tanelerarası korozyon gözlemlendiğinden bu bölümde bu iki korozyon üzerinde durulacaktır [91].

Çukurcuk korozyonu, malzemede korozyonun çok dar bölgeler üzerinde yoğunlaşması sonucu derin ve dar oyuklar şeklinde meydana gelmektedir. Bu çukurların derinliği, yaklaşık olarak çukurun sahip olduğu kendi çapı büyüklüğündedir. Çukurların ağız bölgeleri genellikle korozyon ürünleri ile doludur. Bu çukurlar, metal yüzeyinde dar/geniş alanlara dağılmış olabilmektedir ve hasarlanma sürecinde aktif rol oynayabilmektedir. Çukurcuk korozyonunun sebep olduğu malzeme kaybı diğer homojen korozyonlara göre çok az olmasına rağmen parçalar kısa zamanda delinerek kullanılmaz hale gelirler. Bu bakımdan en tehlikeli korozyon çeşididir. Çukurcukların sıklığı yüzeyde oyuklanma oluşturabilir. Oyuklanma esasta çekirdeklenme ve ilerleme gibi iki aşamada meydana gelir. Oyuğun çekirdeklenmesi için pasif filmin hasara uğraması gerekir. Oyuk çekirdeklendiği zaman ilerlemesi oyuğun tabanında artan asitlik sebebiyle oyuk içindeki metal çözünmesinin artması ile olur [91, 92].

Metaller katı kristal halde olup metal atomları yapı içinde düzgün olarak dağılım göstermektedir. Metaller ergitilerek soğumaya terk edildiğinde birbirine bitişik kristaller halinde katılaşırlar bu yüzden çok sayıda kristalden oluşan taneler, sınır çizgileri ile birbirinden ayrılırlar. Taneler arasındaki dar bölgelerde kristal yapı düzensizdir. Bu bölgeler metalin korozyona en dayanıksız olduğu yerlerdir. Tanelerarası korozyon, taneler arasında bulunan herhangi bir safsızlıktan, örneğin bir alaşım elementinin daha fazla bulunması veya bulunmaması nedeniyle oluşur. Tane sınırları korozyonunun en belirgin özelliği çok küçük ağırlık kaybına karşı, korozyon hızının tane sınırları yakınında çok yüksek değerlere ulaşabilmesidir. Genellikle kaynak, gerilim giderme tavı gibi ısı işlemlerden sonra meydana gelir. İkinci bir ısı



işlemin uygulanması veya uygun alaşım elementlerinin kullanılmasıyla önlenebilir [91, 93].

Korozyon hızı ise bir metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Korozyon hızının en kısa sürede ölçülmesi elektrokimyasal yöntemlerle mümkündür. Bu yöntemlerde hız, akım yoğunluğu olarak verilmektedir. Bir metalin korozyona uğraması, korozif bir ortamda anodik çözünmesidir. Çözünmenin ya da çok olması, ortamın özelliklerine ve metalin yapısına bağlı olup, metalin korozyona olan yatkınlığının bir ifadesidir. Anodik reaksiyonun hızı korozyon hızını verir. Korozyon hızı farklı yöntemlerle belirlenebilir. Korozyon hızı belirlemede olayların kimyasal veya elektrokimyasal oluşuna göre hız belirleme yöntemleri farklılık gösterir. Kimyasal olaylarda korozyon hızı; kütle kaybı yöntemiyle belirlenmektedir. Elektrokimyasal olaylarda ise; tafel ekstrapolasyon yöntemi, lineer polarizasyon yöntemi, alternatif akım empedans ölçme yöntemi ile ölçülür [90].

Korozyon hızı belirlemede kütle azalması yöntemi kullanılabilir. Bir malzemenin korozyona karşı direncini belirlemek için, korozyon ortamına bırakılmış bir maddenin kütle azalması gram ya da miligram ve yüzde kütle değişimi olarak takip edilebilir. Ama bu oldukça az uygulanan bir yoldur, bu her iki yolda kütle azalması, malzemenin korozyon ortamında kalmasına bağlıdır. Ayrıca korozyona uğrayan malzemenin biçimi de korozyon hızını etkiler [91].

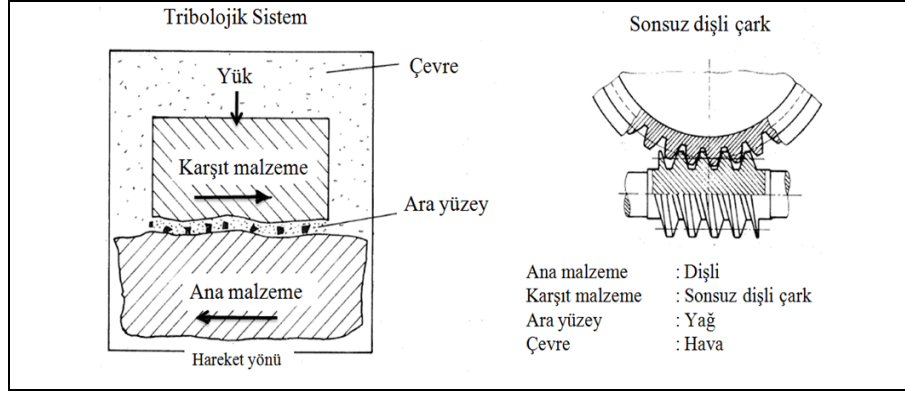
Korozyon hızının belirlenmesine yönelik çoğunlukla kullanılan bir yöntem ise Tafel ekstrapolasyonu yöntemidir. Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon akımı yani korozyon hızı belirlenir. Anodik ve katodik tafel bölgeleri bir arada elde edilmediği zaman ise sadece birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile de korozyon hızı bulunabilir. Korozyon olayları bir tek çözünme tepkimesinden oluşmaz. Elektrot yüzeyinde birçok indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi birlikte yürür. Özellikle alaşımlar için bu tepkimeler daha çok karmaşıktır. Bu yüzden elektrokimyasal yöntemlerle korozyon olayı incelenirken tüm sistemin davranışını topluca gösteren karma potansiyel kuramından yararlanılır [91, 93].

Tek bir elektrokimyasal olayda, yükseltgenme akımının indirgenme akımına eşit olduğu potansiyele denge potansiyeli ( $E_d$ ), iki veya daha fazla indirgenme ve

yükseltgenme tepkimesinin birlikte yürüdüğü bir ortamda toplam indirgenme akımın toplam yükseltgenme akımına eşit olduğu potansiyelle ise korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ) denir. Korozyon potansiyelinde net bir akım vardır. Ama toplam anodik akım, toplam katodik akıma eşit olduğundan bu akım okunmaz. Doğrudan ölçülmeyen bu akıma korozyon akımı ( $I_{kor}$ ) denir. Korozyon akımın elektrodun yüzey alanına bölünmesiyle de elde edilen akım yoğunluğu ( $I_{kor}$ ), metalin korozyon hızını verir.

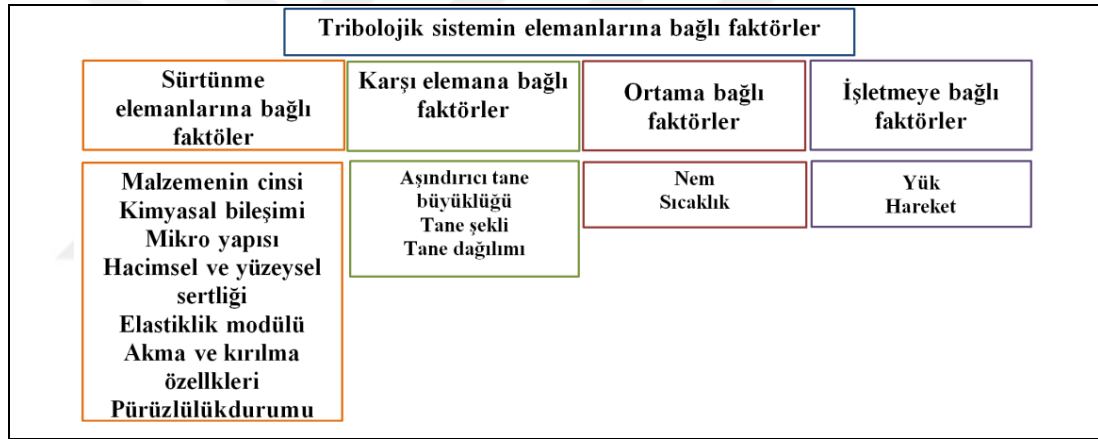
Polarizasyon direnci yöntemi ise metal yüzeyinin doğasını en az değiştiren yöntemdir. Akım potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyeli dolayında, anodik ve katodik dala ait katkılar birbirine yakındır. İki üstel fonksiyonun yaklaşık eşit katkılı olduğu bu bölgedeki toplam eğri, çok küçük bir potansiyel aralığında doğrusaldır. Doğrusal bölgede deneysel olarak belirlenecek birkaç akım ve potansiyel değeri yardımıyla korozyon hızı belirlenmesi yöntemidir. Ölçülecek akım ve potansiyel değerleri ile korozyon hızı arasındaki matematiksel ilişkiyi Butler-Volmer bağlantısı yardımıyla veya Tafel doğrularının yaklaşık olarak elde edilebildiği sistemlerde Tafel sabitlerinin değerlendirilmesi yolu ile belirlenir. Metal yüzeyinde birikmiş olan iyonların oluşturduğu elektriksel alan bile yüzeyin elektriksel davranışlarını değiştirdiği için daha güvenli bir yöntemin arayışı sürmektedir [93].

Malzemenin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi gereken süreçlerde göz önüne alınması gereken bir başka kavram ise tribolojidir. Triboloji ise; genel olarak bir izafi hareket içinde bulunularak birbirlerine etki eden yüzeyleri konu aldığı bilinmektedir ve sürtünme, aşınma ve yağlanmanın bilimsel incelenmesini ve tribolojik bilgilerin teknik olarak uygulamasını içermektedir. Tribolojik sistemi oluşturan unsurlar ise ana malzeme (aşınan), karşı malzeme (aşındıran), ara malzeme, yük, hareket ve çevreden oluşmaktadır. Bir tribolojik sistem bu unsurların birçoğunu içinde bulundurmaktadır. Şekil 3.1'de tribolojik sistemi oluşturan unsurlar şematik olarak verilmiştir [94].



Şekil 3.1. Tribolojik sistemi oluşturan unsurlar [94]

Aşınma faktörlerinin sınıflandırılmasını tribolojik sistem göz önünde bulundurularak yapmakta mümkündür. Şekil 3.2’de aşınma faktörleri verilmiştir. Tüm bu faktörler malzemenin aşınma davranışını doğrudan belirleyebilecek niteliktedir.



Şekil 3.2. Aşınma faktörlerinin sınıflandırılması [94]

Sürtünme ise birbiri ile temasta olan ve birbirine göre bağıl hareket yapan elemanlar arasındaki harekete karşı ortaya çıkan dirençtir. İzafi hareket yapan yüzeyler arasında bir yağlayıcı madde konulması veya konulmaması durumuna göre sürtünme kuru, sınır ve sıvı sürtünme olarak üç halde incelenmektedir [95].

Kuru sürtünme; yabancı maddelerden arındırılmış ve yağlayıcı bir ortamın olmadığı yüzeylerin atmosfer şartlarındaki sürtünme halidir. Kuru sürtünme sonucu olarak malzemelerde aşınmaya bağlı hasar, enerji kaybı ve sıcaklık yükselmesi gibi olaylar meydana gelmektedir. Sürtünme fren, kavrama, sürtümlü dişli çarklar gibi makine elemanlarında istenen bir olaydır. Ancak izafi hareket yapan yüzeylerde istenmeyen bir olay olarak karşımıza çıkmaktadır.

Sıvı sürtünmesi; fonksiyon haldeki yüzeylerin bir yağ tabakası tarafından tamamen ayrılmış olduğu sürtünme halidir. Yüzeyler ile doğrudan doğruya temasta bulunan yağ tabakaları, adsorpsiyon yolu ile malzemelere tamamen yapışmış olduğu görülmektedir [94].

Daha önceden de bahsedildiği üzere sürtünme, iki yüzeyin birbiri ile mekanik etkileşimidir. Aşınma ise genellikle önceden bilinen bir hasar tipidir. Birbirleri ile temasta olan malzeme yüzeyleri oksit filmleri veya yağlayıcılar ile korunsalar bile, mekanik yüklemeler altında oksit tabakasının veya yağlamanın bozulması, iki yüzeyin birbiriyle doğrudan temasına sebep olabilir. Bu temas sonucu oluşan sürtünme, malzemenin çalışma koşullarındaki ömrünü ve performansını sınırlayan bir aşınmaya olmaktadır. Bu hasar uygun yağlama, filtreleme, malzeme seçimi ve tasarım gibi faktörlerle en aza indirilebilir fakat kesinlikle önlenemez [95, 96].

Aşınma malzemelerin mekanik teması nedeniyle yüzeylerinde hasarlar meydana getirmektedir. Aşınan numunede malzeme kaybı veya yüzeyde hasara sebep olur. Bunlar mekanik ve kimyasal aşınma olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Aşınma sisteminde bulunan ve aşınma olayına neden olan unsurlar bulunmaktadır. Aşındıran malzeme, karşı malzeme (aşındıran malzeme katı, sıvı, gaz veya bunların karışımı), aşınan malzeme, ana malzeme, ara malzeme, çevresel durum (yük, hareket) etki etmektedir.

Aşınma mekanizması tribolojik sistem içerisinde fiziksel ve kimyasal etkilerin iletilmesine göre belirli çeşitleri bulunmaktadır. Bunlar: adhezif aşınma, abrasif aşınma, erozif aşınma, yorulma aşınması, kazımalı aşınma, korozif aşınmadır. Birçok tribolojik sistemde adhezif ve abrazif aşınma baskın bir şekilde olduğundan bu bölümde çoğunlukla bu iki aşınma türü üzerinde durulacaktır [94, 96].

Adhezif aşınma basınç ve yükselen sıcaklık ile birlikte temas halindeki yüzeylerin soğuk kaynaklanması ya da birbirine göre izafi hareket yapan iki cisim arasına çevre etkisiyle yabancı sert parçacıkların girmesiyle meydana gelmektedir. Bu parçacıkların yumuşak yüzeye gömülerek sert yüzeyi zımparalarcasına malzeme kaldırması ile yüzeylerden ufak parçacıklar kopmaktadır. Bu olayların tekrarlanması ile adhezif aşınma oluşmaktadır. Adhezif aşınma daha çok benzer kristal yapılı

malzemelerde meydana gelmektedir. Bunun nedeni, benzer kristal yapılarda soğuk kaynaklanmanın daha kolay olmasıdır.

Eğer adhezif bağ kuvveti pürüzün gücünden küçükse, pürüz kaynak noktasından kopar. Böylece hiçbir malzeme kaybına neden olmamaktadır. Adhezif aşınma sırasında iki sürtünme yüzeyi arasında üçüncü bir cisim meydana gelmektedir. Özellikle adhezif aşınmada kırılan parçalar ara yüzey de serbest kalabileceği gibi metallere birine bağlı kalarak da taşınabilirler. Bu metalik parçacıklar, ara yüzeyde serbest parçacıklar halinde kalabilecekleri gibi metallere birine bağlı şekilde de bulunabilirler. Her iki durumda da malzeme kaybı (aşınma) meydana gelmekle beraber, ikinci durumda malzemelerin birinden diğerine malzeme transferi söz konusudur [94, 96].

Sert parçacıkların yumuşak metale batması abrazyon aşınmaya sebep olmaktadır. Abrazyon aşınma genel olarak uygulanan yük ve hareketin etkisiyle, sürtünen iki cisimden daha sert olanının, pürüzleri veya taneleri vasıtasıyla diğerini çizerek üzerinden mikro talaş kaldırması olayıdır. Bu tanım, katı/katı, katı/mineral, katı/sıvı gibi birçok sürtünme elemanlarında meydana gelen abrazyon aşınmayı kapsar. Aşınmayı meydana getiren sert parçacıklar sisteme dışardan girebilmekte veya abrazyon aşınma ürünleri olarak sistem içerisinde oluşabilmektedir.

Abrazyon aşınma, kesilme, kazınma ve tekrarlanan deformasyon gibi yüzeyi tahrip eden çeşitli mekanizmalar ile meydana gelir. Abrazyon aşınma için en önemli şart, sürtünme sırasında, abrazyon sertliğinin aşınma malzemesi sertliğinden daha fazla olmasıdır. Malzeme, sertliği aynı veya saha sert bir malzemenin parçacıkları tarafından yüke maruz kalıyorsa abrazyon aşınma meydana gelir [91, 94].

### **3.2. Dişçilik Alaşımlarında Korozyonun ve Tribokorozyonun Gelişim Süreçleri**

Bu bölümde, CoCrMo alaşımları başta olmak üzere birçok dişçilik alaşımı için söz konusu olan korozyon ve tribokorozyon süreçleri üzerinde durulacak olup seçili literatürden örneklemeler verilecektir.

Ortodontik uygulamalarda kullanılan paslanmaz çelik, kobalt-krom ve titanyum alaşımlarında korozyona dayanım açısından bahsi geçen metallere yüzeylerinde

oluşan pasif oksit esaslı film yapısı önemli bir rol oynamaktadır. Ancak yüzeyde oluşabilen bu film tabakası her zaman mekanik ve kimyasal etkilere karşı da bir korunum sağlayamamaktadır. Bu film yapısı her ne kadar hasar görmeden varlığını sürdürmüş olsa da, çevresel faktörlere de bağlı olarak zamanla çözünebilir ve yüzeydeki kararlılığını kaybedebilir. Ağız içerisinde birçok gıda ve içecek esasta korozif bir madde olarak rol oynayabilir. Korozyon, klorür iyonlarının var olması halinde veya ortamın asidik karakteristikte olması halinde hızlanma eğilimindedir. Bunun dışında, diş macunu veya ağız temizliğinde kullanılan solüsyonlarda var olabilen flor iyonları da dişçilik malzemelerinde aşındırıcı bir etki sunabilmektedir. Bundan dolayıdır ki, dişçilik alaşımlarının korozyon ve tribokorozyon davranışının irdelendiği laboratuvar ortamlarında yapılan çoğu araştırma çoğunlukla klor, flor veya herhangi bir asidik karakteristiğin kazandırıldığı çözeltilerin kullanımı ile gerçekleştirilmektedir [5-9].

Fusuyama-Mayer çözeltisi kimyasal içeriği açısından yapay bir tükürük çözeltisidir ve bu çözeltinin korozyon oluşumuna katkısı vardır. Bilindiği üzere, çözeltilerin içeriğinde klor iyonları varsa ve herhangi bir metalle bu çözelti temas halinde ise metal yüzeyinde çukurcuk korozyonunun oluşumu kaçınılmazdır. Çukurcuklar metal yüzeyi üzerinde belirli bir simetride ve sıklıkla oluşabilmektedir. Metalin yüzeyinde ince oksit filmi olsa dahi klor iyonları üzerinden ilerleyen korozyon reaksiyonu ile bu film yapısı hasara uğramaktadır ve alttaki metalin hızla çözünmesi ile birlikte çukurcuklar oluşabilmektedir. Birçok deneysel gözlem, tükürük çözeltilerinde var olan klor iyonları nedeni ile metal ve alaşımların yüzeyinde çukurcuk korozyonunun oluştuğunu ortaya koymuştur [90]. Diğer taraftan, flor iyonları da metal yüzeyinin bozunumuna katkı vermektedir. Daha önceden de bahsedildiği üzere, ağız içi temizliğinde kullanılan birçok madde bünyesinde florür barındırmaktadır. Flor iyonları ile metal yüzeylerinde korozyon ve aşınma başta olmak üzere tahribatın olabileceğini gösteren çalışmalar çıktıkları da mevcuttur. Tükürük içerisinde bir taraftan florun diğer taraftan da belirli bir seviye asidik karakterin oluşması halinde yüzeydeki koruyucu film yapısı çözünmekte ve böylece metal yüzeyi yeniden aktif hale gelebilmektedir [97].

Dişçilik alaşımları kullanımları boyunca vücuda zararlı herhangi bir korozyon ürünü üretmemelidir. Aynı zamanda implante edilen metalde önemli bir aşınma direnci de

istenir. Çoğu metal ve alaşımlar, asidik ortam nedeniyle daha düşük pH seviyesinde korozyona uğrarlar. Dişçilik alaşımları için de bu durum geçerlidir. Deneysel çalışmalar CoCrMo dışında özellikle kullanım alanı bulan saf titanyum ve TiNiCr esaslı alaşımlarda korozyon hızının ve korozyon potansiyelinin düşük pH seviyelerinde arttığını ve aynı zamanda bu alaşımlar için korozyon direncinin azaldığını ortaya koymuştur. Ancak bilinmemektedir ki; alaşımın mikroyapısı, tükürük içeriği, test koşulları nihai korozyon ve aşınma davranışını önemli ölçüde etkilemektedir [92, 97].

Banu ve diğerleri, NiCrMo ve CoCrMo gibi dişçilikte oldukça yaygın bir şekilde kullanılan alaşımların yapay biyolojik ortamlardaki korozyon davranışı incelemiştir. Yapılan bu çalışmada, ticari olarak tedarik ettikleri Ni-19,20Cr-5,20Mo (ağ.-%) alaşımı ile Co-28,10Cr-4,20Mo (ağ.-%) alaşımı kullanmışlardır. Bu alaşımlar tipik döküm yapısında olup dendritik bir matrikse sahiptir. Alaşımların korozyon davranışın modellenmesinde hem daldırma testinden hem de elektrokimyasal test yöntemlerinden biri olan lineer polarizasyon yöntemini kullanmışlardır. Daldırma testlerinde kullanılan biyolojik ortam çözeltisinde, ISO 3696 standartına uygun olarak 0,1 M laktik asit ( $C_3H_6O_3$ ), 0,1 M sodyum klorür (NaCl) ve bir miktar su ( $H_2O$ ) bulunmaktadır. Zamana bağlı iyon salınımları atomik kütle spektrometresi ile takip edilmiştir. Elektrokimyasal testlerde kullanılan çözelti ise yapay tükürük çözeltisi olup bileşimde NaCl, KCl,  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ ,  $Na_2S \cdot 9H_2O$ , üre ve bir miktar su ( $H_2O$ ) vardır. Yapılan bu çalışmada, 168 saatlik daldırma testleri sonrası bu alaşımlardan CoCrMo esaslı alaşımın iyon salınımlarında sadece kobalttan kaynaklı bir salınım olduğu ve diğer kontrol alaşımı olan NiCrMo alaşımına göre nispeten sıfır değerinde Cr ve Mo salınımlarının gerçekleştiğini göstermiştir. Bu testler sonrası korozyon hızları hesaplanmış olup NiCrMo alaşımının bu biyolojik ortamda sergilediği korozyon eğilimi CoCrMo alaşımına göre oldukça yüksek olup NiCrMo için hesaplanan korozyon hız değeri CoCrMo için hesaplanana göre 4,5 kat daha fazladır. Elektrokimyasal testler sonrasında da alaşımların korozyon davranışları karşılaştırılmış olup bünyesinde nispeten daha yüksek krom içeren CoCrMo alaşımında oluşturduğu kromca zengin oksit film yapısı koruyuculuk sağlayıp bu alaşım için daha düşük bir akım yoğunluğunun olduğunu göstermiştir [98].

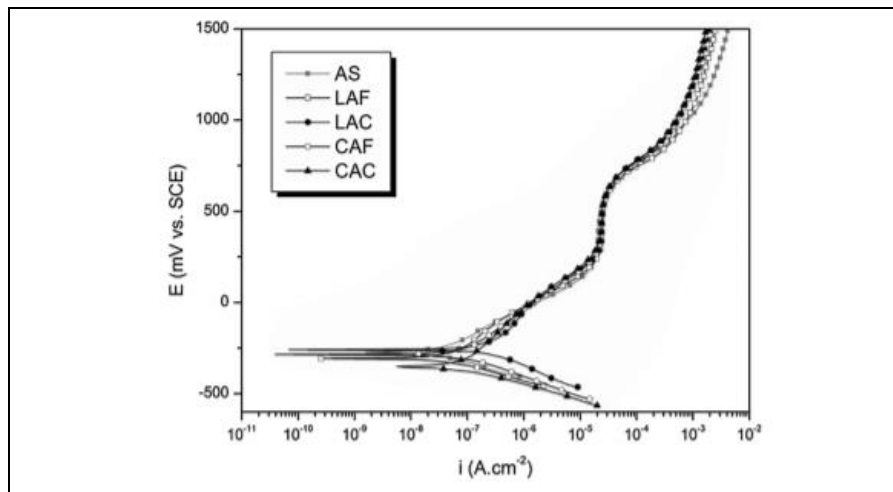
Xin ve diğeri, bileşiminde 63,90Co-24,70Cr-5,40W-5,0Mo olan tipik bir CoCrMo alaşımının döküm ve SLM ile üretimi sonrası korozyon davranışını incelemiştir. Yapılan bu çalışmada, başlangıçta alaşımların mikroyapıları karakterize edilmiş olup döküm alaşımında dendritik bir katılaşma yapısı var ilen SLM ile üretilmiş olan da tipik üst üste yığılmış tabak formunda ve oldukça ince bir katılaşma yapısı gözlenmiştir. Farklı yöntemler ile üretilmiş alaşımların korozyon davranışını incelemek için daldırma testinden yararlanmıştır. Yapılan bu testlerde, çözelti ortamı yapay tükürük çözeltisi bileşiminde olup zamana bağlı iyon salınımları ICP analizleri ile belirlenmiştir. Yapay tükürük çözeltisi içerisinde yapılan yedi günlük testler sonrası SLM ile üretilmiş alaşımda özellikle kobaltın salınım hızının ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) döküm ile üretilmiş olana kıyasla yaklaşık 4 kat daha düşük olduğu ortaya konulmuştur [99].

Yang ve diğeri, hassas döküm ve SLM ile üretilmiş CoCrMo esaslı dişçilik alaşımlarının farklı miktarda NaF katkısı ile Fusuyama çözeltisinde modifiye edilmesi sonrası zamana bağlı olarak çözeltiye geçen iyon salınımlarını takip etmişlerdir. Yapılan bu çalışmada, çözeltiye olan NaF katkıları 0,05 g/l, 0,1 g/l ve 0,2 g/l'dir. İyon salınımlarının takibinde ICP analizleri gerçekleştirilmiş olup SLM ile üretilen alaşımların tüm çözelti ortamlarında döküm ile üretilmiş olana kıyasla daha düşük salınım hızlarına sahip olduğu ortaya konulmuştur. Bilindiği üzere, flor iyonları metalik yüzeyde oluşan pasif ve koruyucu özellikteki film yapısını tahribata uğratarak daha altta kalan metali aşındırıcı bir etki göstermektedir. Bu açıdan bakıldığında, SLM ile üretilmiş ve bünyesinde hızlı katılaşmadan dolayı katı ergiğinde yüksek krom barındıran ve döküme göre daha sert olan bu alaşım daha kararlı film yapısı oluşturarak çözelti ortamına karşı metali koruyabilmektedir [100].

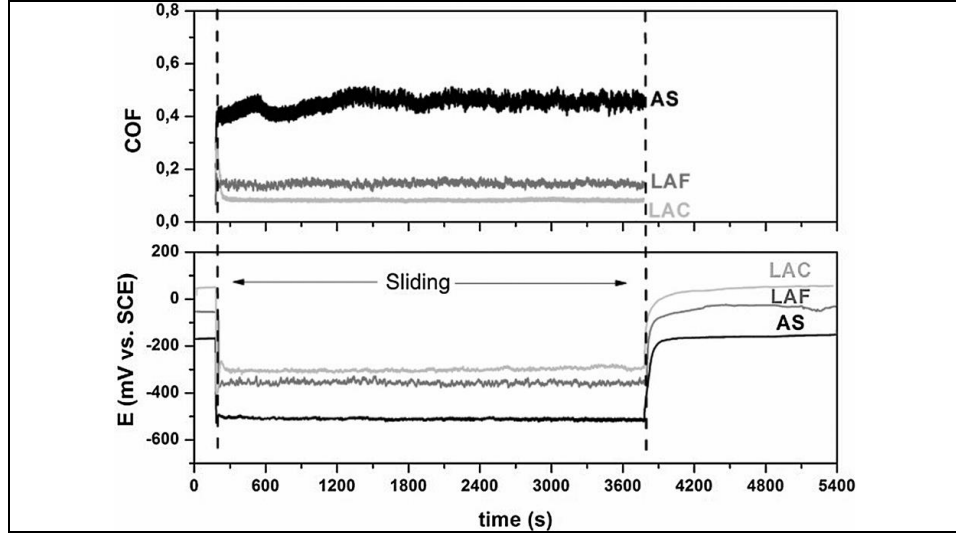
Pontes ve diğeri, döküm ile üretilmiş ve 61Co-24Cr-2.50Mo-8W (ağ.-%) bileşiminde CoCr alaşımının hem yapay tükürük çözeltisinde (AS) hem de ağız içi temizlikte kullanılan farklı sıvı ortamlarında (LAF, LAC, CAF, CAC) korozyon ve tribokorozyon davranışını incelemiştir. Yapılan elektrokimyasal testler sonrası Şekil 3.2'de verilen tipik potansiyodinamik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Şekil 3.2'den de görüleceği üzere, test edilen her koşul benzer polarizasyon davranışı sergilemekle birlikte katodik bölge yaklaşık -300 mV değerinin altında kalmaktadır. Burada akım değeri, bir taraftan ortamda bulunan suyun azaltılması diğer taraftanda



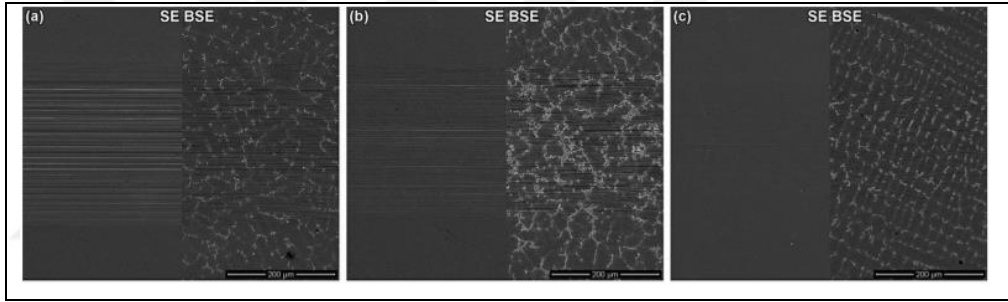
kısmen oksijen çözünmesi ile belirlenir. Oldukça küçük bir pasivasyon platosu yaklaşık 280 mV ile 550 mV arasında bulunmaktadır ve burada akım yoğunluğu sabittir. Nihai olarak bir pasif tabakaya bir geçiş bölgesi de su oksidasyonu ve metalik oksitin oksidasyonu nedeni ile yaklaşık 550 mV değerinin üzerinde kalmaktadır. Bu çalışmada, her bir çözelti ortamı için akım yoğunluğu hesaplanmış olup ağız içi temizlikte kullanılan sıvılar yapay tükürük çözeltisine göre daha yüksek akım yoğunluk değerleri sergilemiştir. Bu çalışmada, alaşımın bu çözelti ortamlarında aynı zamanda tribokorozyon davranışı da incelenmiştir. Tribokorozyon çalışmaları, 30 ml hacimde sıvı iliş etkileşim olanağı sunan “ball-on-plate” tipi bir tribometre ile gerçekleştirilmiştir. Testler, 1 Hz’lik frekansta, 10 N yüklenmede, 5 mm kayma genliğinde ve 1 saatlik kayma süresinde çoklu kez tekrarlanmıştır. Karşıt yüzey olarak inert karakterde olan alümina bilya kullanılmıştır. Şekil 3.4’de, hem kayma zamanına bağlı sürtünme katsayısı değişim grafiği hem de sürtünmeye başlamadan önce, sürtünme boyunca ve sürtünmenin sonlandırılması halinde elde edilen OCP değerleri verilmiştir. Bu testler, (i) seçili sıvılara kıyasla yapay tükürük çözelti ortamında CoCrMo alaşımının daha yüksek sürtünme katsayısında olduğunu, (ii) sıvı ortamlarında döküm alaşıma kıyasla daha yüksek OCP değerlerine ulaşıldığını, (iii) yapay tükürük çözelti ortamına kıyasla sıvı ortamlarda daha düşük aşınma hacimlerinin olduğunu göstermiştir. Testler sonrası aşınma yüzeyleri de incelenmiş olup Şekil 3.5’de bu yüzeylere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Yüzey incelemeleri, birbirine paralel çizilme hatlarının olduğunu, abrazif aşınmanın gerçekleştiğini ve kısmen adhesif aşınmaların da var olduğunu göstermiştir [101].



Şekil 3.3. CoCr alaşımının farklı ortamlarda potansiyodinamik polarizasyon eğrileri [101]



Şekil 3.4. CoCrMo alaşımında yapılan tribokorozyon testleri sonrası kayma zamanına bağlı sürtünme katsayısı değişim grafiği (a) ve tüm testler boyunca OCP değerlerinin değişim grafiği (b) [101]



Şekil 3.5. Farklı ortamlarda yapılan tribokorozyon testleri sonrası CoCrMo alaşımının yüzey aşınma SEM görüntüleri; (a) AS, (b) LAF ve (c) LAC [101]

## 4. MALZEME VE YÖNTEM

### 4.1. Malzeme Tedariği ve Üretim Koşulları

Deneysel çalışma kapsamında, Varna Medikal Üniversitesi, dişçilik fakültesi öğretim üyesi Dr. Tsanka Dikova tarafından tedarik edilen alaşımlar kullanılmıştır. Bu alaşımlar, hem döküm hem de seçici lazer ergitme tekniği kullanılarak üretilmiştir. Alaşımların döküm ile üretiminde hassas döküm yöntemi kullanılmıştır. Ergitilen alaşım silikon esaslı bir kalıp içerisine dökülmüştür. Döküm ile üretilen bu alaşımın kimyasal kompozisyonu, Biosil-Degudent standartı ile uyumlu olup alaşımın kompozisyonu Tablo 4.1’de verilmiştir. Diğer alaşım, SolidWorks yazılımı kullanılarak 3D model olarak SLM tekniğiyle üretilmiştir.

Üretilen alaşım 2 x 10 x 40 mm boyutunda olup üretim aşamasında SLM 125 donanımı kullanılmıştır. Donanımda, 100W gücünde ve 0.2 mm odak çapında Nd:YAG lazer yer almaktadır. SLM ile üretimde kullanılan tozlar, Co212-f ASTM F75 kompozisyonunda (Tablo 4.1) olup bu tozlar istenilen numune boyutlarına getirilinceye kadar 0.03mm kalınlığında tabakalar oluşturacak şekilde ergitilmiştir. Üretim parametreleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Tez çalışması kapsamında kullanılan CoCrMo alaşımlarının kimyasal kompozisyonları (ağ.-%)

| Alaşım | Co    | Cr    | Mo   | Si   | Mn   | C    | Fe   | V    |
|--------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Döküm  | 64,80 | 28,50 | 5,30 | 0,50 | 0,50 | 0,40 | -    | -    |
| SLM    | 65,20 | 28,30 | 5,48 | 0,75 | -    | -    | 0,16 | 0,03 |

Tablo 4.2. Seçici lazer ergitme ile üretimde kullanılan parametreler

| Toz boyutu | Lazer gücü | Lazer çapı | Katman kalınlığı | Lazer tipi | Tarama genişliği | Tarama Stratejisi |
|------------|------------|------------|------------------|------------|------------------|-------------------|
| 0,2 mm     | 100 W      | 0,2 mm     | 0,03 mm          | Nd:YAG     | 0,13 mm          | 45° açı ile       |

## 4.2. Metalografik İşlemler ve Metalurjik Analizler

Bu bölümde, gerek metalurjik analizler gerekse de elektrokimyasal ve tribokorozyon çalışmaları öncesi temsili numunelerin metalografik işlemleri tanıtılmıştır. Mikrotest hassas kesme cihazı ile temsili numuneler tedarik edilen alaşımlardan alınmıştır. Alaşımların yeteri et kalınlıkları olmadığından zımparalama aşaması öncesinde numuneler soğuk kalıplanmıştır. Mikrotest zımparalama ve parlatma ekipmanı kullanılarak numune yüzeyleri hazırlanmıştır. Zımparalama işlemleri sırası ile 120, 320, 600, 1000, 4000 mesh'lik SiC esaslı zımpara kağıtları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nihai parlatma ise 3 µm'luk elmas solüsyonu kullanılarak yapılmıştır.

Yüzeyleri parlatılmış numuneler metalurjik analizleri öncesi % 5 HCl, % 95 H<sub>2</sub>O dağlayıcısı hazırlanarak 5 V'luk voltaj kullanılarak 1 saniyelik zaman zarfında elektrolitik dağlanmışır. Dağlanmış konumunda alaşımlar başlangıçta Olympus BXM41-LED model ışık mikroskobu (IM) kullanılarak incelenmiştir. Alaşımların mikroyapıları aynı zamanda daha yüksek çözünürlüğü olan Jeol JSM 6060 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Mikroyapıda bulunan fazların belirlenmesinde ise Rigaku Ultima+ model x-ışın difraktometresi (XRD) kullanılmıştır. XRD çalışmaları, her bir numune için 1 ° / dk'lık bir tarama hızında ve Cu-K<sub>α</sub> radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## 4.3. Mekanik, Elektrokimyasal ve Tribokorozyon Testleri

Yüzeyleri hazırlanmış numunelerde sertlik ölçümleri FutureTech model Vickers sertlik ölçeri kullanılarak yapılmıştır. Ölçümlerde 10 kgf yük kullanılmış olup çoklu ölçümler sonrası aritmetik ortalama ve standart sapmalar hesaplanmıştır. Elektrokimyasal ve tribokorozyon testlerinde, üç farklı ortam kullanılmıştır. Bu ortamların birincisi Fusayama-Mayer çözeltisi olup yapay tükürük çözeltisi (YTÇ) olarak bilinmektedir. Bu çözeltinin kimyasal içeriği Tablo 4.3'de verilmiştir. Bilindiği üzere, ağız içi gün içerisinde tükettiğimiz farklı yiyecek ve içeceklerden dolayı daha asidik bir ortama geçebilmektedir. Bunun dışında ağız içi bakıma yönelik kullanılan birçok çözelti ve özellikle diş macunları florca zengin olabilmektedir. Bundan dolayıdır ki tez çalışmasında, yapay tükürük çözeltisine asidik karakteri arttırabilen veya florca zenginlik getirecek katkıları yapılmıştır.

Yapay tükürük çözeltisi, bir taraftan sülfürik asit ( $H_3PO_4$ ) diğer taraftan da sodyum florür (NaF) katkısıyla modifiye edilmiştir. Fusayama-Mayer çözeltisine %1.7  $H_3PO_4$  katkısı yapılmış iken 1 g/l NaF katkısı yapılmıştır. Böylece yapay tükürük çözeltisinden farklı olarak iki test ortamı daha oluşturulmuştur. Bu çözeltilerin pH değerleri, pH metre yardımıyla hassas bir şekilde belirlenmiştir. Fusayama-Mayer çözeltisinin pH değeri 5.5 olup  $H_3PO_4$  katkısı ile bu değer 2.5 seviyesine gerileyip daha da asidik bir karakter kazanmıştır. Çözeltiye NaF katkısı ile pH değeri 5.8 değerine ulaşmıştır.

Tablo 4.3. Yapay tükürük çözeltisi olarak da bilinen Fusuyama-Mayer çözeltisinin bileşimi

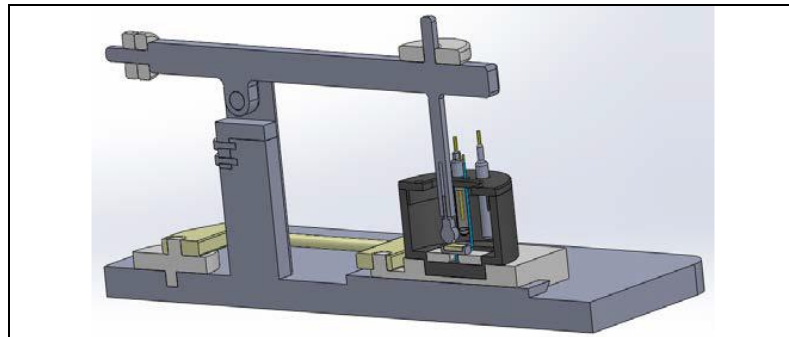
| Bileşen                 | Miktar (g/l) |
|-------------------------|--------------|
| KCl                     | 0.400        |
| NaCl                    | 0.400        |
| $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ | 0,690        |
| $CaCl_2 \cdot 2H_2O$    | 0,906        |
| $Na_2S \cdot 9H_2O$     | 0,005        |

Elektrokimyasal testlerde çalışma elektrotu olarak CoCrMo esaslı ve  $0.3 \text{ cm}^2$ 'lik yüzey alanına sahip numuneler kullanılmıştır. Tüm testler daha önceden tanımlanmış çözelti ortamlarında (Fusuyam-Mayer, NaF ve  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş çözeltilerde) gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde bilgisayar kontrollü bir potansiyostat/galvonostat cihazı kullanılmıştır. Korozyon deney hücresinde karşı elektrot olarak % 99,99 saflığa sahip platin tel kullanılmış olup referans elektrot olarak da doygun Ag/AgCl elektrotu seçilmiştir. Elektrokimyasal deneylerin tümünde başlangıçta denge potansiyeline 2700 sn süresince ulaşılması beklenmiş, denge potansiyeline ulaşıldıktan sonra potansiyodinamik polarizasyon eğrileri  $-0,4 \text{ V}$ 'dan  $0,2 \text{ V}$ 'a kadar  $1 \text{ mV/s}$  tarama aralığında katodikten anodik yöne doğru potansiyeli tarayarak çizilmiştir. Tafel eğrilerinden korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ) ve korozyon akım yoğunluğu ( $i_{kor}$ ) hesaplanmıştır.

Alaşımın bu çözeltilere karşı korozyon dayanımları zamana bağlı daldırma testleri yapılarak irdelenmiştir. Hem döküm hem de SLM ile üretilmiş alaşımlardan  $0,5 \times 0,5 \times 0,5 \text{ mm}$  boyutlarında numuneler alınarak bu numuneler 1-30 gün boyunca oluşturulan çözelti ortamlarında bekletilmiştir. Belirli aralıklarla çözelti ortamından alınan numune yüzeylerinde IM ile incelemeler yapılmıştır. Böylece alaşımlarda

zamana bağılı yüzeylerdeki bozunumlar incelenmiştir. Aynı zamanda belirli aralıklarla çözelti ortamından örnekler alınarak alaşımdan çözeltiye olan iyon salınımları takip edilmiştir. Bu takip aşamasında, Inductively Coupled Plasma (ICP) analizleri yapılmıştır. Bu analizler, Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölüm laboratuvarlarında bulunan Perkin Elmer Elan DRC-e ICP-MS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerde Cetax ADX-500 oto örnek yükleyiciden ve seyreltici bir cihazdan da faydalanılmıştır.

Tribolojik çalışmalar, Şekil 4.1’de şematik çizimi verilen “ball-on-disc” test düzeneği kullanılarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, alaşımların kuru sürtünme koşullarında aşınma performansları değerlendirilmiştir. Bu testlerde karşıt malzeme olarak 10 mm çapa sahip alümina esaslı bilyalar kullanılmış olup seçilen alaşım ile karşıt malzeme 5 N yük altında 1,7 cm/s hız ile 50 m mesafede etkileşim sağlanmıştır. Bu testlerde, karşıt malzeme olarak 10 mm çapa sahip alümina esaslı bilyalar kullanılmış olup seçilen alaşım ile karşıt malzemenin 5 N yük altında 1,7 cm/s hız ile 50 m mesafede etkileşimi sağlanmıştır. İkinci aşamada ise, tribokorozyon testleri oluşturulan çözelti ortamları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde seçilen karşıt yüzey ve deney parametreleri kuru sürtünme test koşullarına benzerdir. Tüm tribolojik testler sonrası aşınma yüzeyleri mikroskopik olarak incelenmiş olup aynı zamanda Bruker ContourGT 3D optik profilometre yardımıyla yüzeydeki aşınma nedenli topografik değişimler irdelenmiştir. Optik profilemetrik karakterizasyon çalışmaları, aşınma hacminin belirlenmesine ve aşınma hızının hesaplanmasına katkı sağlamıştır.

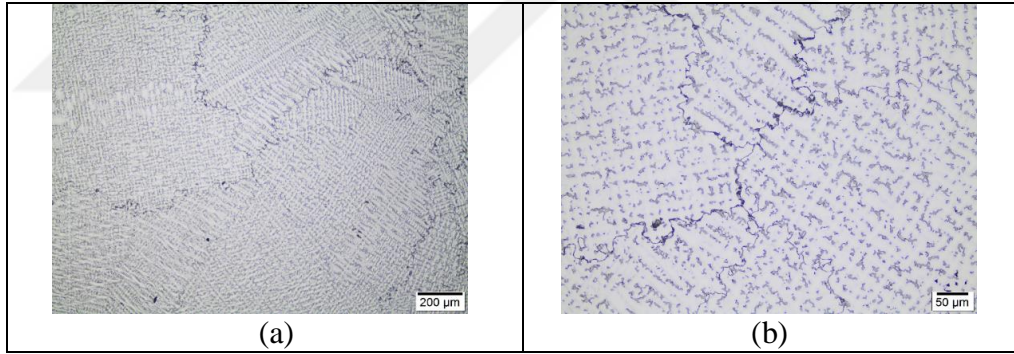


Şekil 4.1. Deneyel çalışmalarda kullanılan sürtünme test düzeneği

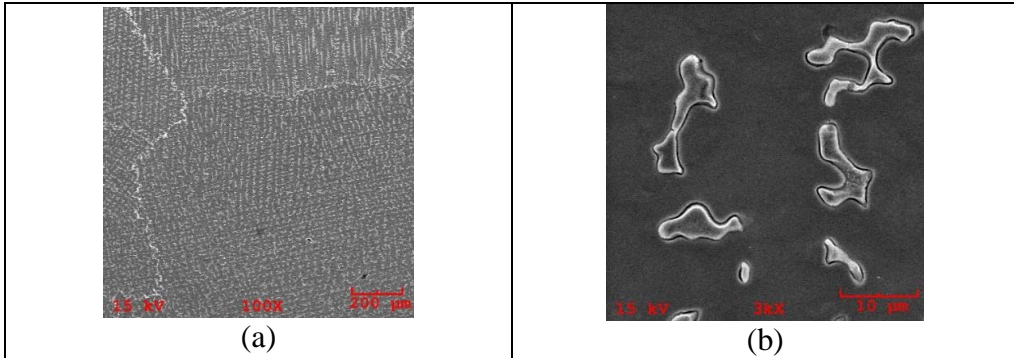
## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Alaşımın Mikroyapısal Karakterizasyonu

Şekil 5.1 ve 5.2’de döküm ile üretilmiş olan CoCrMo alaşımının mikroyapıları verilmiştir. Alaşım döküm konumunda Co-ca zengin tipik dendritik katılaşma yapısı sergilemektedir (Şekil 5.1a ve 5.2a). Döküm alaşımının ikincil dentrit kolları aramasafesi 20-30 µm seviyesinde olup interdendritik uzaylarda matriksine göre daha koyu kontrastta kaba ikincil bir faz içermektedir (Şekil 5.2a). Bu faz, tipik Cr-ca zengin  $M_{23}C_6$  tipi krom karbürdür (Şekil 5.2b). Matriks içerisinde bulunabilen bu tür karbürler oldukça sert bileşenler olup kobalt esaslı bir malzemenin sertlik artışına önemli bir katkı sunabilmektedir. Döküm konumunda bu alaşımın sertliği 404 HV<sub>10</sub> olarak belirlenmiştir.

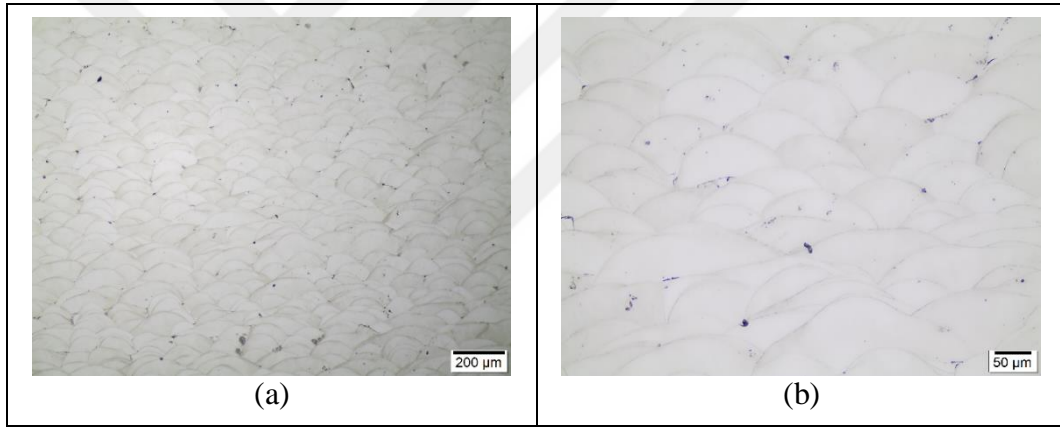


Şekil 5.1. Döküm yöntemi ile üretilmiş CoCrMo alaşımının farklı büyütmelelerde IM görüntüleri; (a) genel katılaşma yapısı ve (b) interdendritik bölgelerde ikincil fazlar

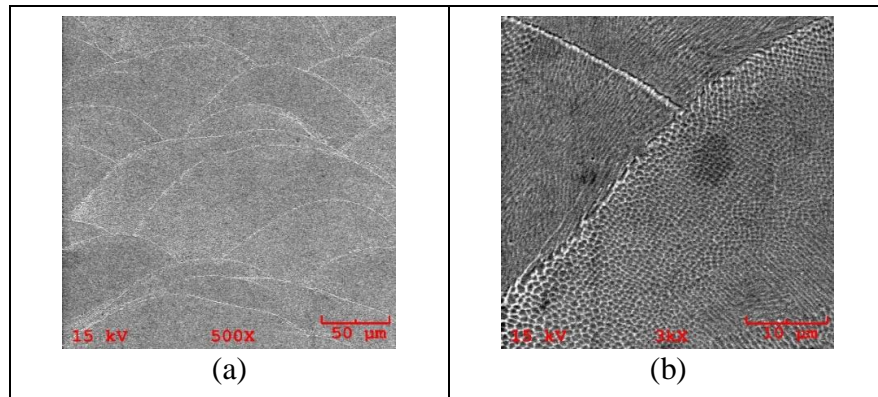


Şekil 5.2. Döküm yöntemi ile üretilmiş CoCrMo alaşımının farklı büyütmelelerde SEM görüntüleri; (a) genel katılaşma yapısı ve (b) ikincil fazlar

Şekil 5.3 ve 5.4’de SLM ile üretilmiş olan CoCrMo alaşımının mikroyapıları verilmiştir. Alaşım bu konumda döküm yapısından oldukça farklı bir matriks morfolojisine sahiptir. SLM ile üretimin bir sonucu olarak tabaka tabaka ergitilmiş ve hızlı katılaşmış havuz görünümlü yöreler alaşımın iç yapısında gözlenmiştir (Şekil 5.3a ve 5.4a). Havuz görünümlü bu yöreler 110-195 µm yarı genişliğindedir. Döküm konumundan farklı olarak SLM ile üretilmiş alaşımında oldukça ince bir katılaşma yapısı da söz konusudur (Şekil 5.3b ve Şekil 5.4b). Alaşım mikroyapısında döküm konumundaki gibi kaba karbür yapıları gözlenmemiştir. Şekil 5.5’de verilen XRD datası, üretilen alaşımların iç yapısında hem kobaltın farklı kristal yapılarının ( $\epsilon$  ve  $\gamma$  fazları) olabileceğini hem de  $M_{23}C_6$  fazının varlığını ortaya koymaktadır. Döküm konumuna göre nispeten daha ince bir yapıya sahip olan SLM ile üretilmiş alaşımın sertliği ise 408 HV<sub>10</sub> olarak belirlenmiştir.

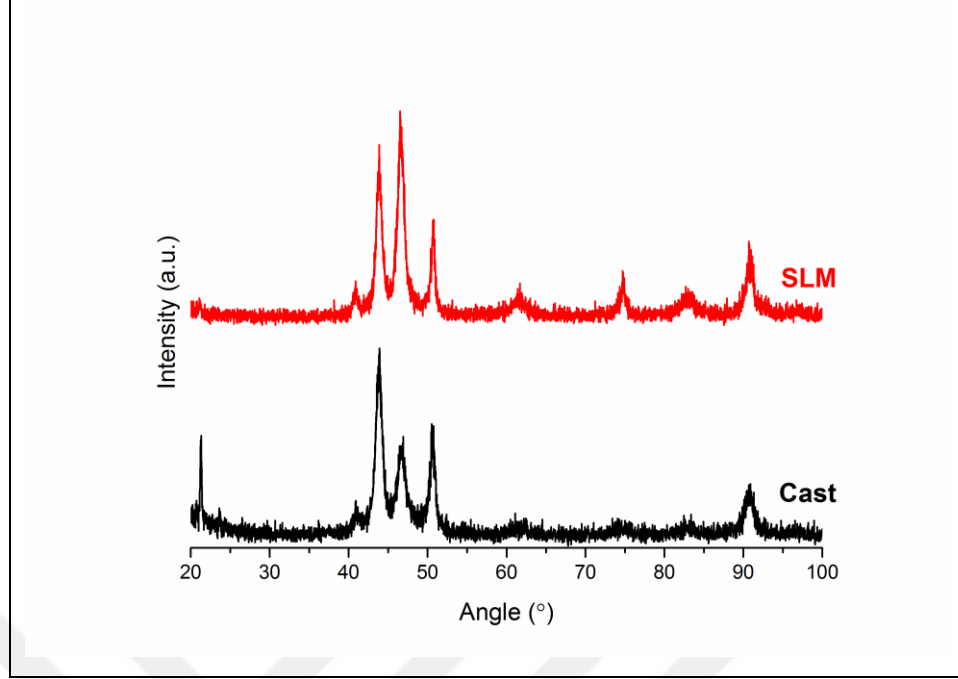


Şekil 5.3. SLM ile üretilmiş CoCrMo alaşımının farklı büyütmelerde IM görüntüleri; (a) genel matriks yapısı ve (b) tabaka tabaka ergitilmiş ve hızlı katılaşmış bölgeler



Şekil 5.4. SLM ile üretilmiş CoCrMo alaşımının farklı büyütmelerde SEM görüntüleri; (a) havuzcuk benzeri yapılar ve (b) oldukça ince katılaşma yapısı





Şekil 5.5. Farklı yöntemler ile üretilmiş CoCrMo alaşımlarına ait XRD datası

## 5.2. Alaşımların Korozyon Davranışı

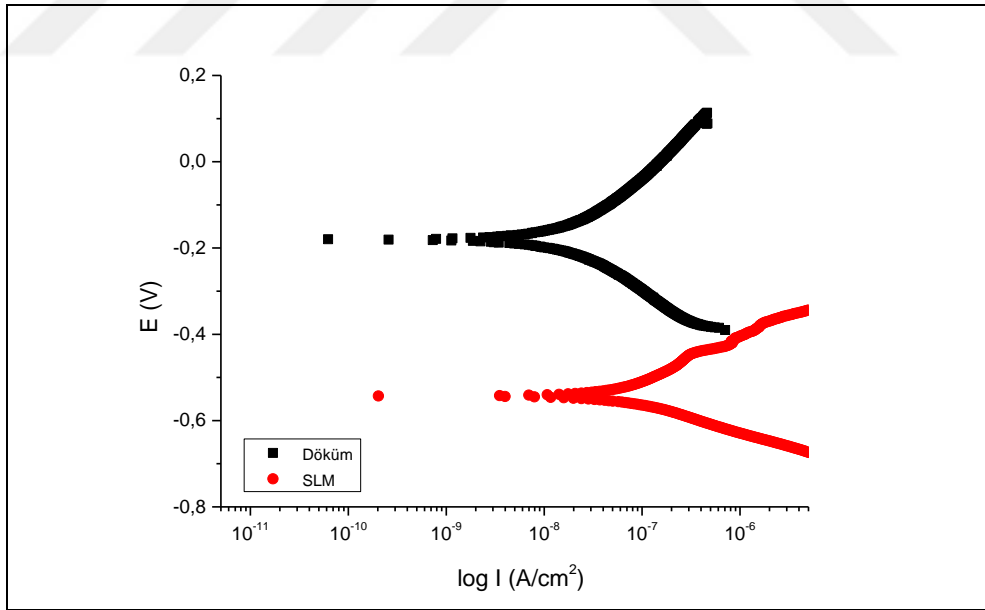
### 5.2.1. Elektrokimyasal verilerin değerlendirilmesi

Üretilen alaşımların, farklı ortamlarda korozyon davranışlarının anlaşılabilmesi için elektrokimyasal testler yapılmış olup testlerden elde edilen Tafel eğrileri Şekil 5.6 – 5.8’de verilmiştir. Tipik bir Tafel eğrisinde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik davranış belirlenebilmektedir. Oluşturulan eğrilerde pozitif eğimli olan anodik tafel eğrisini, negatif eğimli olan ise katodik tafel eğrisini işaret etmektedir. Üretilen alaşımların farklı ortamlar için  $i_{kor}$  değerleri elde edilebilir ve hesaplanan bu değerler Tablo 5.1’de listelenmiştir.

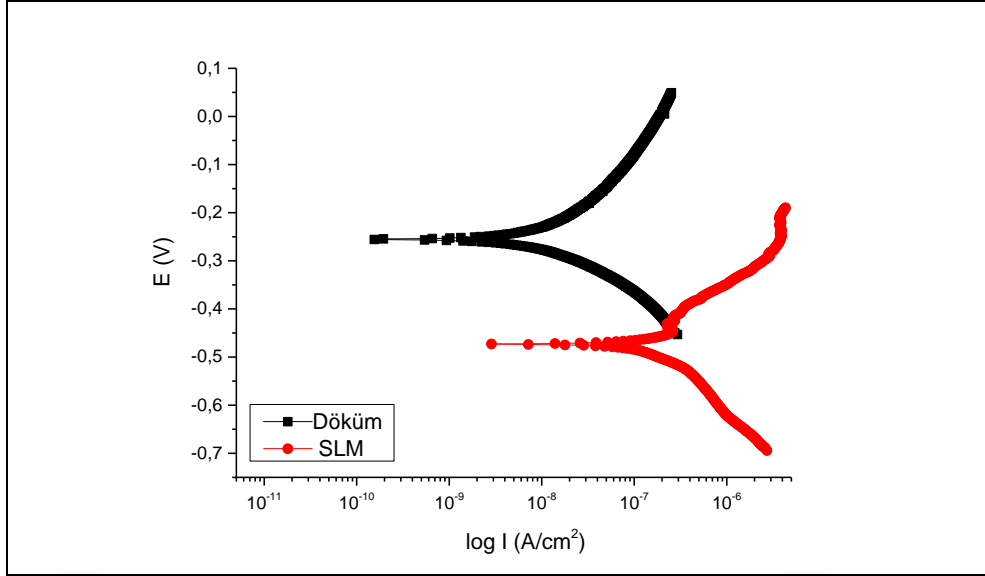
Çözelti ortamının Fusuyama-Mayer olması halinde SLM ile üretilmiş alaşımın  $i_{kor}$  değeri (112,70  $\mu A$ ) döküm ile üretilmiş (15,70  $\mu A$ ) olana kıyasla oldukça yüksek seviyededir. SLM ile üretilmiş olan alaşım bu çözelti ortamında döküm ile üretilmiş olana kıyasla daha çok korozyona uğrama eğilimindedir. Çözelti ortamının  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmesi halinde SLM ile üretilmiş olan alaşımın korozyona uğrama eğilimi daha da artmıştır. Nitekim daha da asidik bir ortamda döküm ile üretilmiş olan alaşımın  $i_{kor}$  değeri 22,36  $\mu A$  değerinde iken SLM ile üretilmiş alaşım için bu değer

310  $\mu\text{A}$  olarak belirlenmiştir. Bilindiği üzere, CoCrMo esaslı alaşımlarda yüzeyde oluşabilen kararlı bir kromca zengin oksit tabaka korozif ortamlarda koruyuculuk sağlamaktadır. Bu tabakanın kalınlığı, sürekliliği ve homojenliği gibi yapısal kavramlar bu koruyuculuğu doğrudan belirlemektedir.

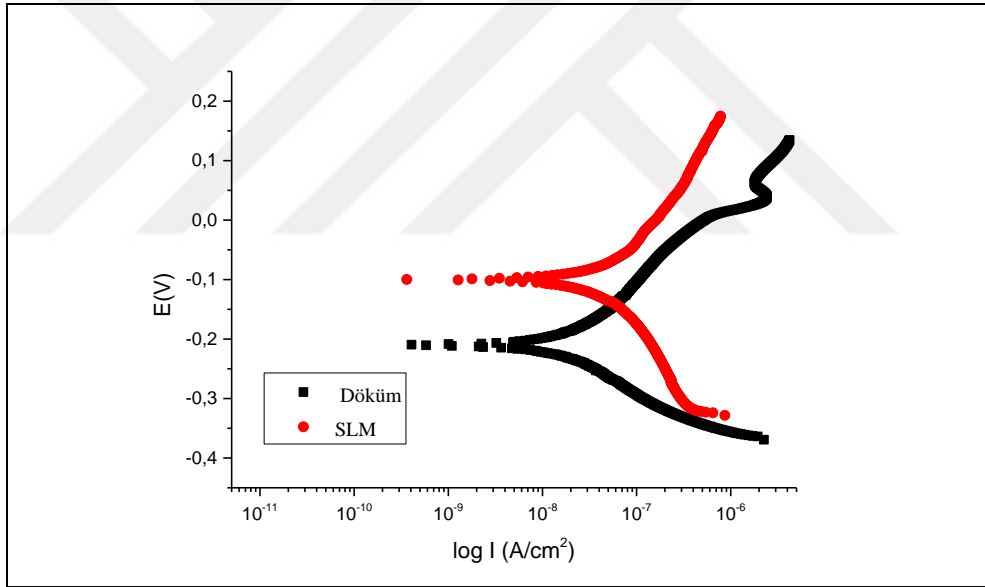
Tüm bunların yanı sıra özellikle matriks içerisinde var olabilen herhangi bir mikro galvanik hücre, alaşımın korozyon davranışını da belirlemektedir [102]. Oldukça ince katılaşma yapısına sahip SLM ile üretilmiş alaşımda, oldukça fazla sayıda havuzcuk sınırlarının bulunması ve bu sınırların çoğu kez bir tane sınırı gibi anodik davranış sergileyebilecek kapasitede olması alaşımın test koşullarında daha yüksek korozyona uğramasına neden olabilmektedir [103]. Tüm bunların dışında, ince katılaşma yapısı mekanik olarak SLM ile üretilmiş alaşımı mukavim kılabilmektedir. Elektrokimyasal test ortamında NaF gibi çoğunlukla aşındırıcı etki sunabilen bir bileşenin olması yüksek sertliğe sahip olan SLM ile üretilmiş alaşımda ( $2,57 \mu\text{A}$ ) döküm ile üretilmiş olana ( $12,80 \mu\text{A}$ ) kıyasla daha düşük bir  $i_{\text{kor}}$  değerinin eldesine neden olabilmektedir [97, 99].



Şekil 5.6. Döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımların yapay tükürük çözelti ortamında elektrokimyasal davranışını gösteren tafel eğrileri



Şekil 5.7. Döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımların NaF ile modifiye edilmiş çözelti ortamında elektrokimyasal davranışını gösteren tafel eğrileri



Şekil 5.8. Döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımların H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile modifiye edilmiş ortamında elektrokimyasal davranışını gösteren tafel eğrileri

Tablo 5.1. Farklı ortamlarda elektrokimyasal olarak test edilmiş alaşımlara ait  $i_{kor}$  değerleri

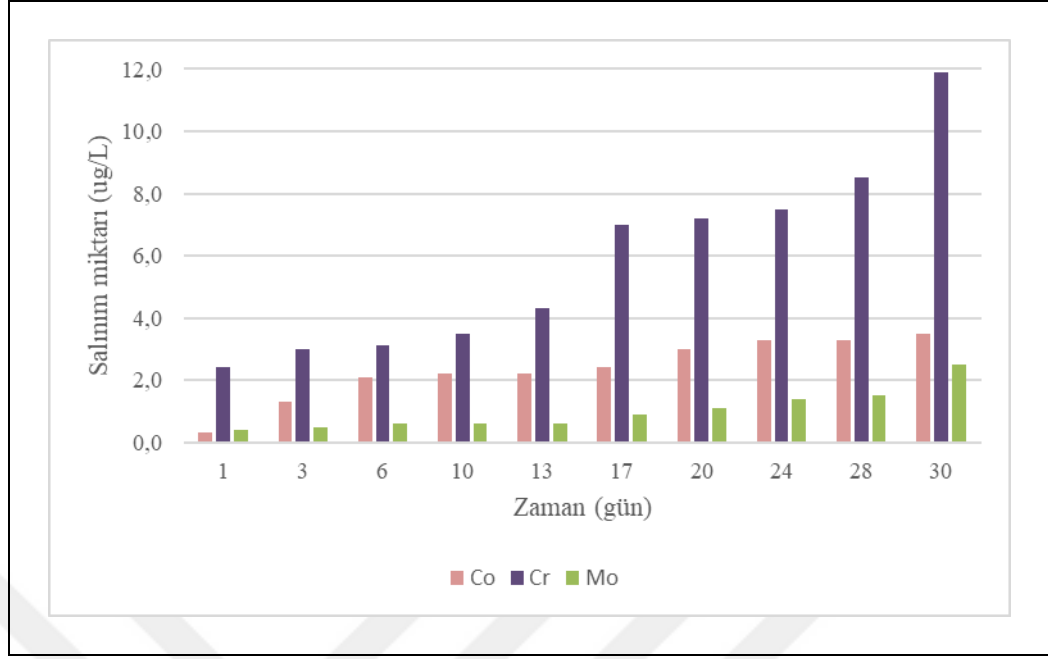
| Alaşım | Çözelti   | $i_{kor}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ |
|--------|---|---------------------------------------|
| Döküm  | Fusuyama-Mayer                                      | 15,70                                 |
| SLM    |   | 112,70                                |
| Döküm  | NaF ile modifiye edilmiş                            | 12,80                                 |
| SLM    |   | 2,57                                  |
| Döküm  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile modifiye edilmiş | 22,36                                 |
| SLM    |   | 310,00                                |

### 5.2.2. Daldırma testleri sonrası iyon salınımlarının ve yüzey bozunumlarının değerlendirilmesi

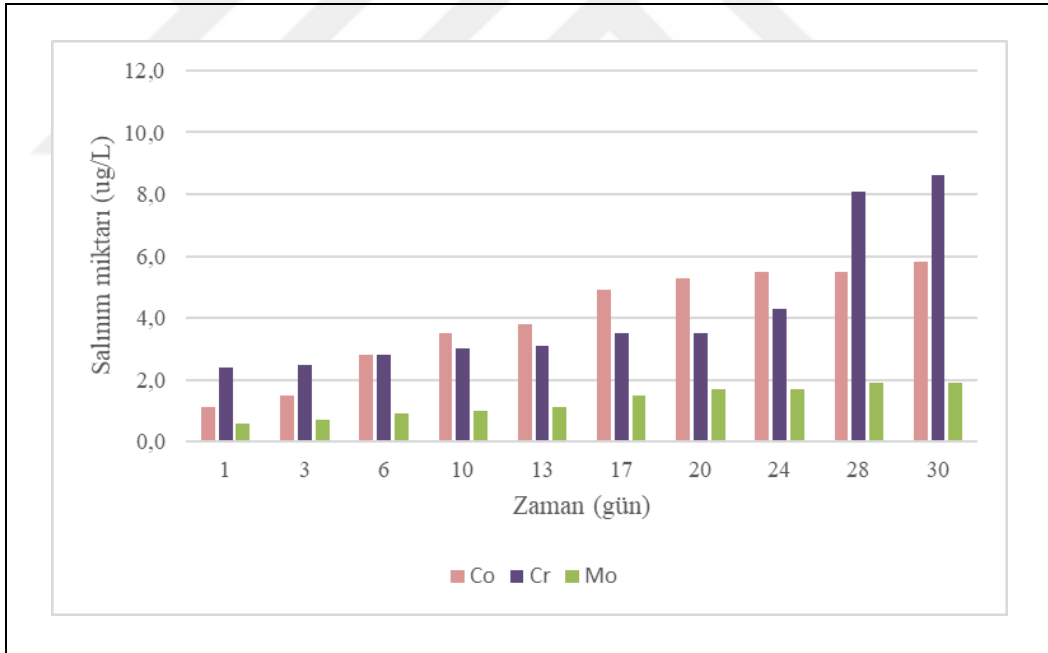
Üretilen alaşımların, farklı ortamlarda zamana bağlı testlerini takiben korozyon davranışlarının anlaşılabilmesi için çözeltilerden örnekler alınıp ICP analizleri yapılmış olup yüzeylerinde meydana gelen değişimler de mikroskopik incelemeler ile karakterize edilmiştir. ICP analizleri ile alaşımdan çözeltiye geçen Co, Cr ve Mo iyon salınımı belirlenmiş olup her iki alaşım için salınım miktarları zamana bağlı diyagramlar ile takip edilmiştir. Döküm alaşımının yapay tükürük çözeltisi ile farklı zamanlarda etkileşimi sonrası çözeltiye olan iyon salınım grafiği Şekil 5.9'da verilmiştir. Bu grafiğe göre, bahsi geçen elementlerin salınımı artan zamanla birlikte artmakta ve özellikle Cr salınımı Co ve Mo elementlerine göre oldukça yüksek orandadır.

Şekil 5.10'da NaF katkısı ile modifiye edilmiş tükürük çözeltisi içerisinde döküm ile üretilmiş alaşımda zamana bağlı olarak iyon salınım grafiği verilmiştir. Bu grafik, yapay tükürük çözeltisi ile alaşımın etkileşimine benzer olarak takip edilen elementlerin zamanla çözünerek çözeltiye geçtiğini göstermektedir. Yapay tükürük çözeltisi ile olan etkileşimden farklı olarak Cr salınımı başlangıçta düşük bir hızda iken özellikle 28 ve 30 günlük etkileşim aralığında artmıştır. NaF aşındırıcı etkisinden dolayı ilk günlerdeki salınım Co ana matriksinden olmaktadır.

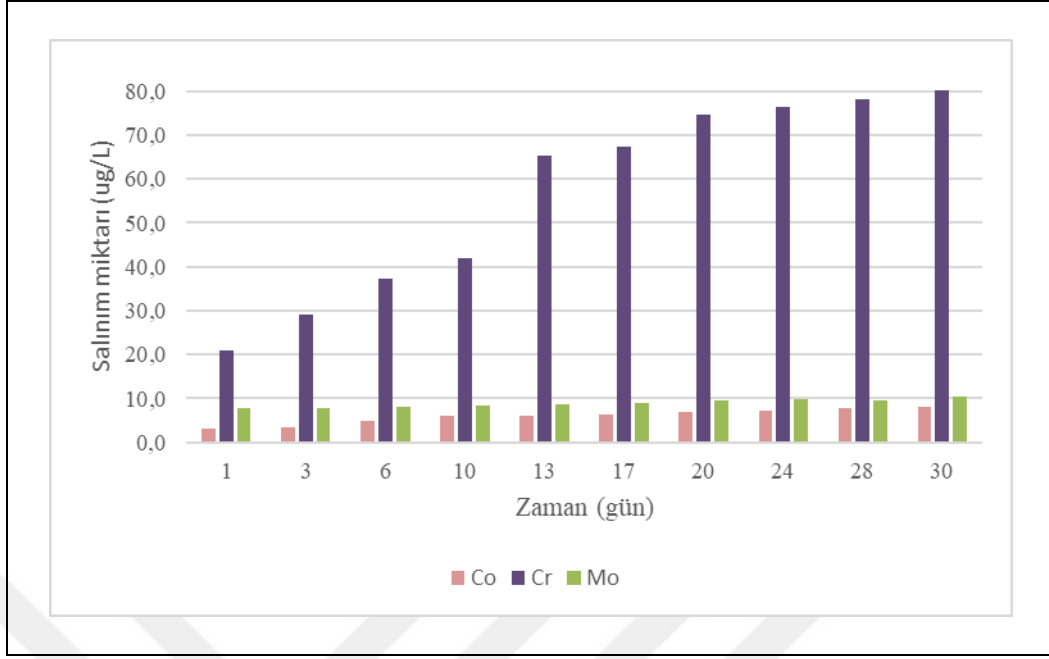
Yüzeyde kromun tutunması florürden dolayı mümkün olmamaktadır. Ancak ilerleyen zamanlarda (28. ve 30. gün) kobalttan ziyade kromun daha yüksek seviyede salınım gösterdiği tespit edilmiştir. Söz konusu ortamın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> modifiye edilmesi durumunda ise gerek Co gerekse de Mo salınımı kontrol çözeltisi olan yapay tükürük çözeltisindeki salınımına benzerdir. Ancak Cr salınımı oldukça yüksek miktarda olup bu salınım daldırma zamanının bir fonksiyonu olarak sürekli artmıştır (Şekil 5.11)



Şekil 5.9. Döküm ile üretilmiş alaşımın yapay tükürük çözelti ortamında Co, Cr ve Mo salınımının farklı günlerdeki dağılımı



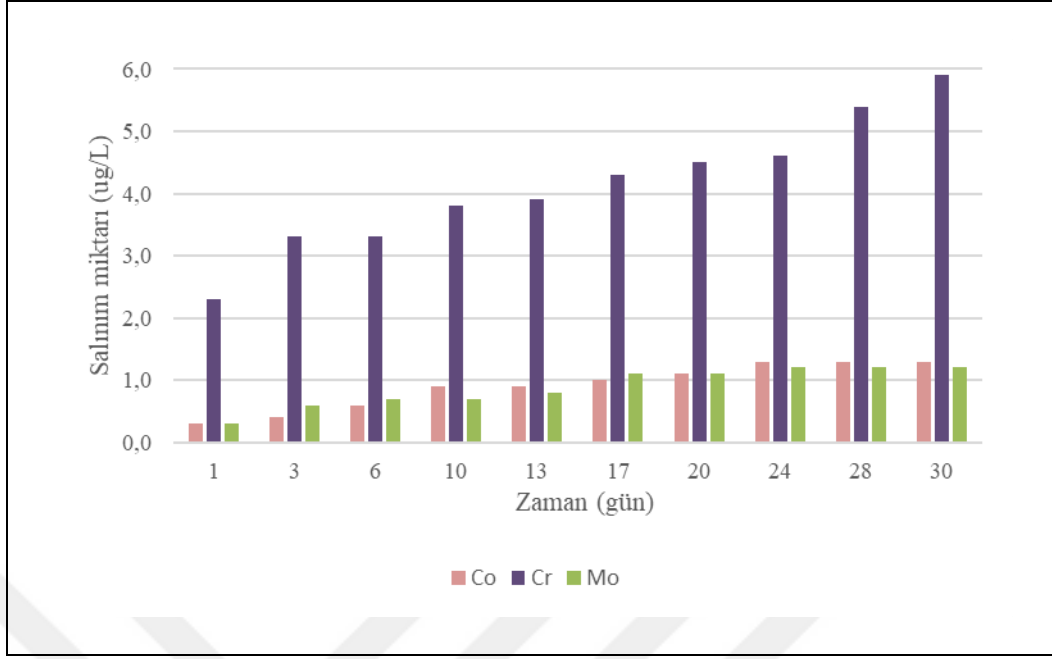
Şekil 5.10. Döküm ile üretilmiş alaşımın NaF ile modifiye edilmiş çözelti ortamında Co, Cr ve Mo salınımının farklı günlerdeki dağılımı



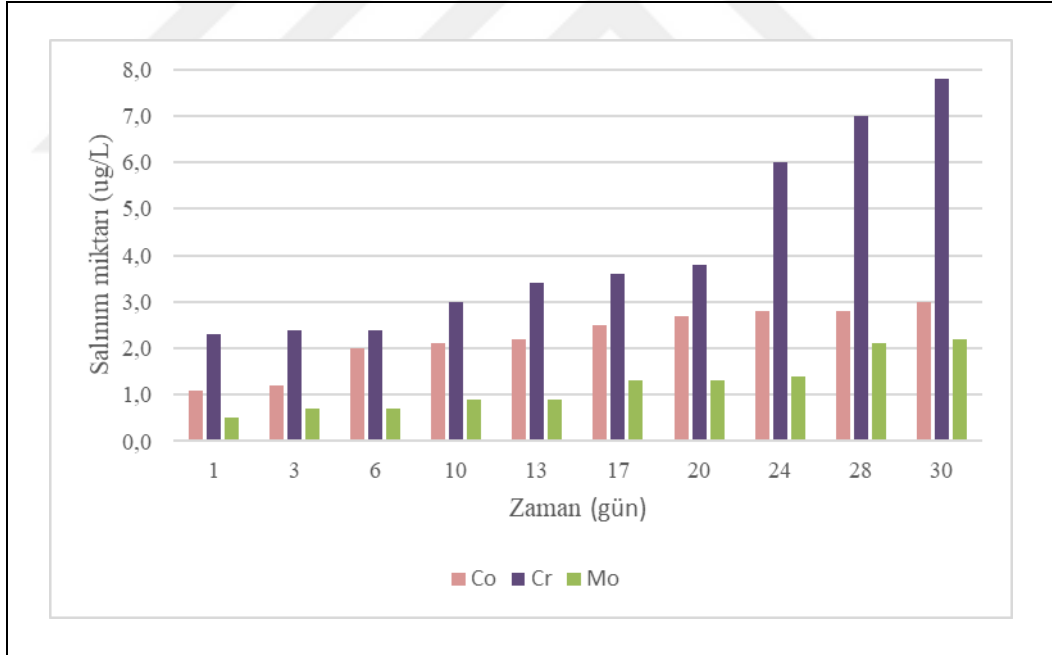
Şekil 5.11. Döküm ile üretilmiş alaşımın  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş çözelti ortamında Co, Cr ve Mo salınımının farklı günlerdeki dağılımı

SLM ile üretilmiş alaşımın farklı çözelti ortamlarında daldırma zamanının bir fonksiyonu olarak iyon salınımını gösteren grafikler Şekil 5.12-Şekil 5.14'de gösterilmiştir. Şekil 5.12'den de görüleceği üzere, yapay tükürük çözeltisi ortamında SLM ile üretilmiş alaşımda iyon salınımı trendi döküm alaşımının bu çözelti ortamındaki davranışına benzerdir. Ancak SLM ile üretilmiş alaşımların yapay tükürük çözeltisi içerisinde zamanın bir fonksiyonu olarak iyon salınım oranları döküm ile üretilmiş alaşıma göre daha düşüktür. SLM ile üretilmiş alaşımın NaF katkılı tükürük çözeltisi içerisinde zamana bağlı olarak Co, Cr ve Mo salınım miktarları Şekil 5.13'de verilmiştir. SLM ile üretilmiş alaşımın bu çözelti içerisinde salınım trendi döküm ile üretilmiş olana benzerdir. Ancak Cr salınımı bu alaşım için döküm konumuna göre daha düşüktür.

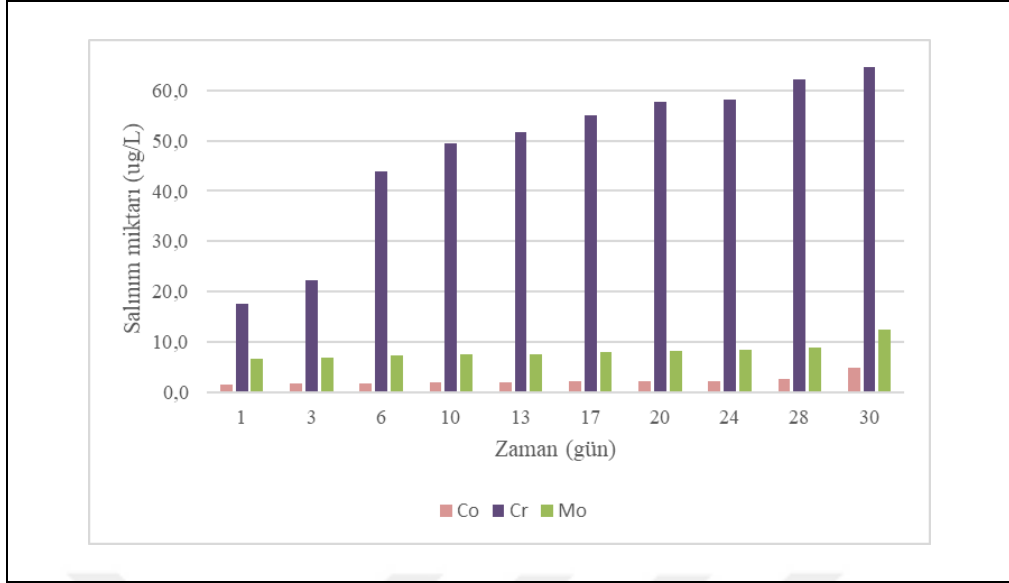
Asit ile modifiye edilmiş tükürük çözeltisinde SLM ile üretilmiş alaşımın iyon salınımı zamanın bir fonksiyonu olarak Şekil 5.14'de verilmiştir. Gerek Co gerekse de Mo salınımı zamanla artmakta olup bu salınım trendi döküm ile üretilmiş alaşımın benzer ortamdaki salınım trendine yakındır. Asit ile modifiye edilen tükürük çözeltisinde SLM alaşımı için en yüksek salınım artan zamana bağlı olarak Cr'da tespit edilmiştir. Bu salınım, döküm ile üretilmiş alaşıma kıyasla pH değeri yaklaşık 2,5 seviyesinde olan tükürük çözeltisinde daha düşüktür.



Şekil 5.12. SLM ile üretilmiş alaşımın yapay tükürük çözelti ortamında Co, Cr ve Mo salınımının farklı günlerdeki dağılımı

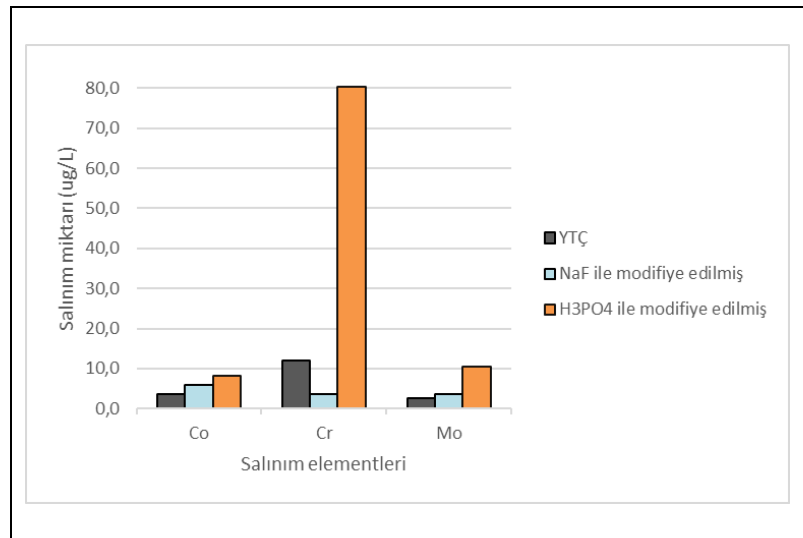


Şekil 5.13. SLM ile üretilmiş alaşımın NaF ile modifiye edilmiş çözelti ortamında Co, Cr ve Mo salınımının farklı günlerdeki dağılımı



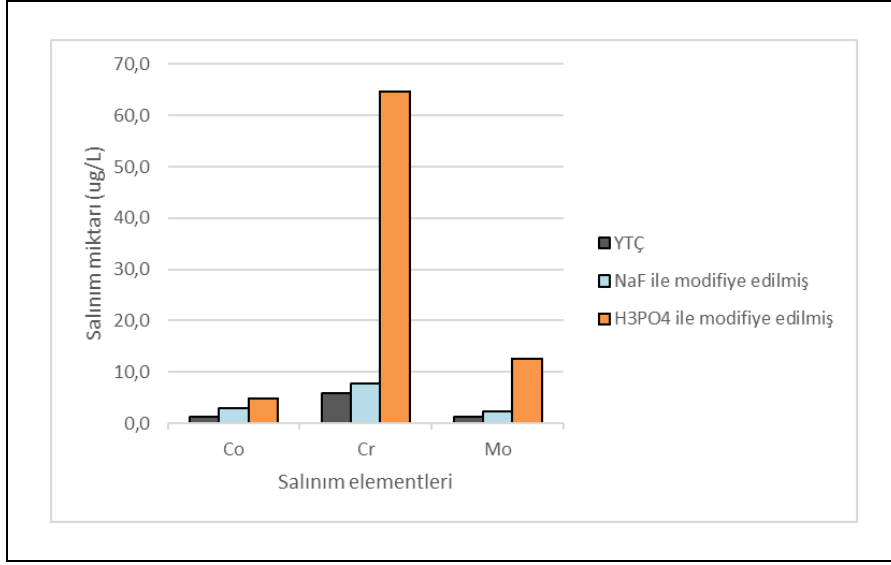
Şekil 5.14. SLM ile üretilmiş alaşımın H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile modifiye edilmiş çözelti ortamında Co, Cr ve Mo salınımının farklı günlerdeki dağılımı

Genel bir kıyaslama olması açısından alaşımların farklı çözeltilerde 30 gün süre ile daldırılması sonrası Co, Cr ve Mo için ölçülen salınım değerleri Şekil 5.15’de verilmiştir. Şekil 5.15’den de görüleceği üzere, yapay tükürük çözeltisi içerisinde en fazla salınım Cr’da iken bu çözeltinin NaF ile modifiye edilmesi halinde Cr salınımı en düşük konumdadır. Ancak asidik bir ortamın oluşturulması ile Cr salınımı tüm çözeltilere kıyasla en yüksek seviyededir. Benzer bir yaklaşım SLM ile üretilmiş alaşım için de geçerli olup sadece NaF ile modifiye edilmiş çözelti ortamında Cr salınımı döküm konumuna kıyasla artış eğilimindedir (Şekil 5.16).



Şekil 5.15. Döküm ile üretilmiş alaşımın 30. günde farklı çözeltilerde Co, Cr ve Mo salınımı





Şekil 5.16. SLM ile üretilmiş alaşımın 30. günde farklı çözeltilerde Co, Cr ve Mo salınımı

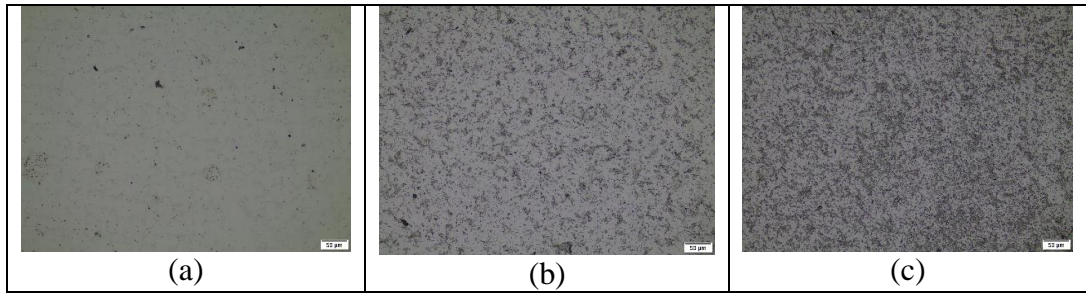
ICP analizleri, üretilen alaşım matrislerinin hazırlanan çözeltiler ile zamana bağlı etkileşimlerinde en çok Cr salınımının olduğunu göstermiştir. Zamana bağlı Cr iyonlarının salınımları üretilen alaşımların test ortamlarında korozyon hızlarının belirlenmesine de olanak vermektedir [104]. Tablo 5.2’de iyon salınımları dikkate alınarak hesaplanmış korozyon hız verileri listelenmiştir. Döküm ile üretilen alaşımın Fusuyama-Mayer çözeltisi ile olan zamana bağlı etkileşiminde SLM ile üretilmiş alaşıma kıyasla korozyon hızı daha yüksek bir değerdedir. Döküm alaşımı için bu çözelti ortamında korozyon hızı  $1,29 \mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{gün}$  olarak belirlenmişken SLM ile üretilmiş alaşım için aynı çözelti ortamında bu değer neredeyse üçte bir değerine gerilemiş ve  $0,45 \mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{gün}$  olarak hesaplanmıştır.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  katkısı ile çözelti ortamının daha da asidik olması halinde ise bu korozyon hız değerlerinde önemli bir artış tespit edilmiştir. Döküm ile üretilen alaşım için  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile modifiye edilmiş çözelti ortamında korozyon hız değeri  $9,49 \mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{gün}$  iken bu değer SLM ile üretilmiş alaşım için  $6,47 \mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{gün}$ ’dür. SLM ile üretim sonrası matris döküm yapısına kıyasla nispeten daha ince bir katılaşma yapısına sahiptir ve hızlı katılaşma nedeni ile kromu çoğunlukla matrisinde tutarak sınırlara olan krom segregasyonun azaltılabilmektedir. Bu tür bir yapı zamana bağlı testlerde yüzeyde koruma sağlayabilen daha kararlı bir krom oksit tabakasının oluşumuna da katkı verebilmektedir. Çözelti ortamının NaF ile modifiye edilmesi halinde ise her iki alaşımın korozyon hız değerleri birbirine yakın değerde olsa da döküm ile üretilmiş

(0,84  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{gün}$ ) olana kıyasla SLM ile üretilmiş alaşım (0,82  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{gün}$ ) daha düşük bir korozyon hız değerine sahiptir.

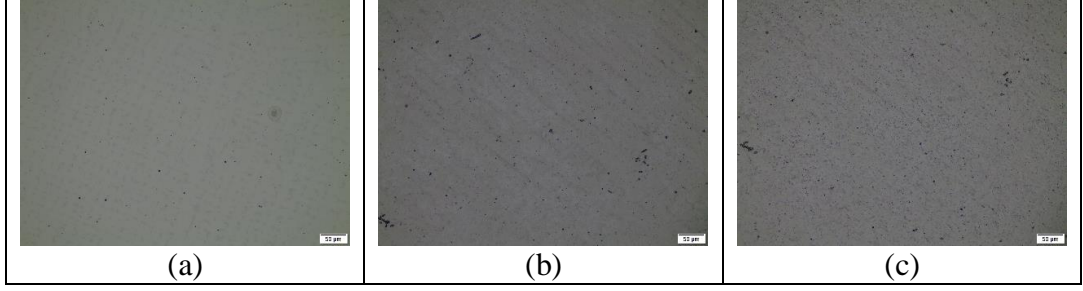
Tablo 5.2. Daldırma testleri sonrası hesaplanan korozyon hız ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{gün}$ ) değerleri

| Üretilen alaşım | Çözelti        |                          |   |
|-----------------|----------------|--------------------------|---|
|                 | Fusuyama-Mayer | NaF ile modifiye edilmiş | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile modifiye edilmiş |
| Döküm           | 1,29           | 0,84                     | 9,49  |
| SLM             | 0,45           | 0,82                     | 6,47  |

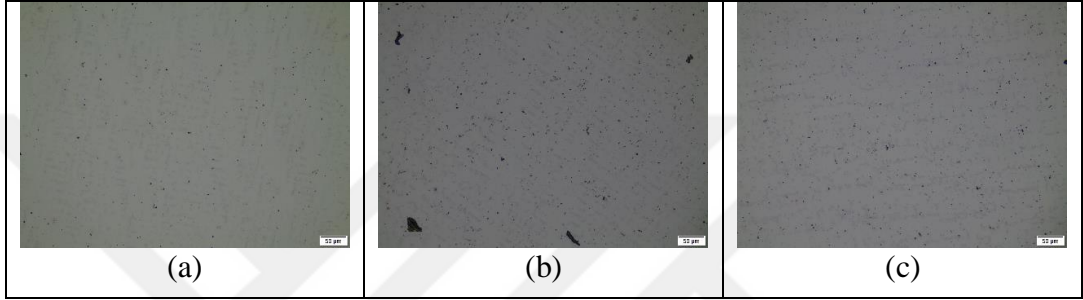
Zamanın bir fonksiyonu olarak alaşımların yüzey bozunumları da mikroskopik olarak takip edilmiştir. Gerek döküm ile üretilmiş alaşım gerekse de SLM ile üretilmiş alaşım artan daldırma zamanının bir fonksiyonu olarak yüzeylerinde belirgin bozunumlar gözlenmiştir. Alaşımların farklı çözeltiler ile farklı zamanlarda etkileşimi sonrası yüzey bozunumlarını gösteren IM görüntüleri Şekil 5.17-Şekil 5.22'de verilmiştir. Yüzey incelemeleri için etkileşim süreleri olarak 1 günlük, 15 günlük ve 30 günlük daldırma zamanları seçilmiştir. Parlatılmış konumlarında daldırma testine maruz bırakılan tüm yüzeyler zamanla bozunumuna uğramış olup bozunum özellikle düşük pH değerlerine sahip ortamlarda daha yoğun bir şekilde gerçekleşmiştir.



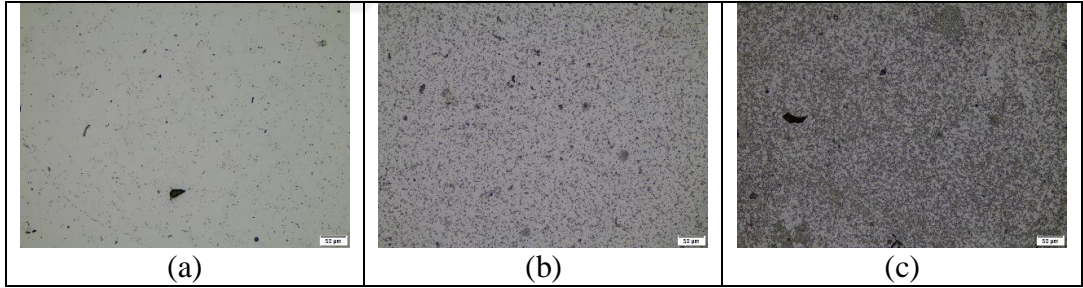
Şekil 5.17. Döküm alaşımının yapay tükürük çözeltisi ile farklı zamanlarda etkileşimi sonrası yüzey bozunumlarını gösteren IM görüntüleri; a) 1 günlük, b) 15 günlük ve c) 30 günlük



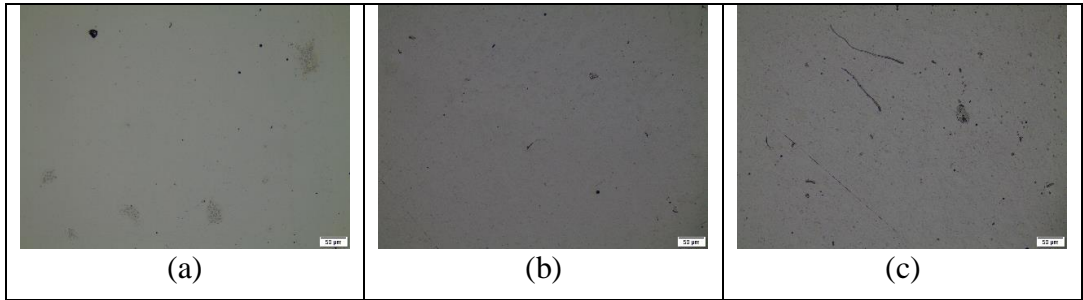
Şekil 5.18. Döküm alaşımının NaF ile modifiye edilmiş çözelti ile farklı zamanlarda etkileşimi sonrası yüzey bozunumlarını gösteren IM görüntüleri; (a) 1 günlük, (b) 15 günlük ve (c) 30 günlük



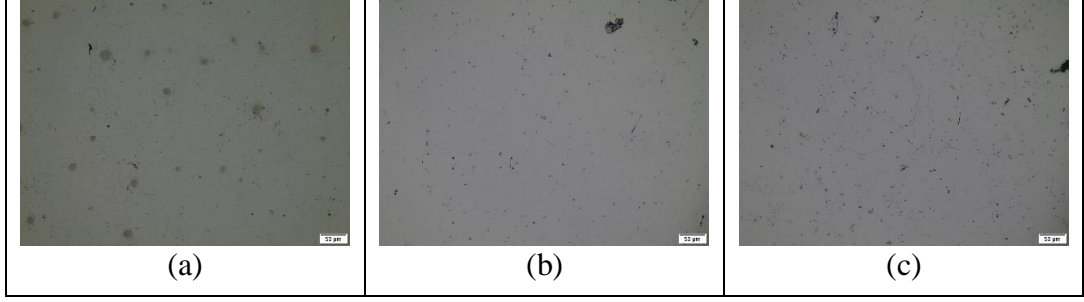
Şekil 5.19. Döküm alaşımının H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile modifiye edilmiş çözelti ile farklı zamanlarda etkileşimi sonrası yüzey bozunumlarını gösteren IM görüntüleri; (a) 1 günlük, (b) 15 günlük ve (c) 30 günlük



Şekil 5.20. SLM ile üretilmiş alaşımın yapay tükürük çözeltisi ile farklı zamanlarda etkileşimi sonrası yüzey bozunumlarını gösteren IM görüntüleri; (a) 1 günlük, (b) 15 günlük ve (c) 30 günlük



Şekil 5.21. SLM ile üretilmiş alaşımın NaF ile modifiye edilmiş çözelti ile farklı zamanlarda etkileşimi sonrası yüzey bozunumlarını gösteren IM görüntüleri; (a) 1 günlük, (b) 15 günlük ve (c) 30 günlük

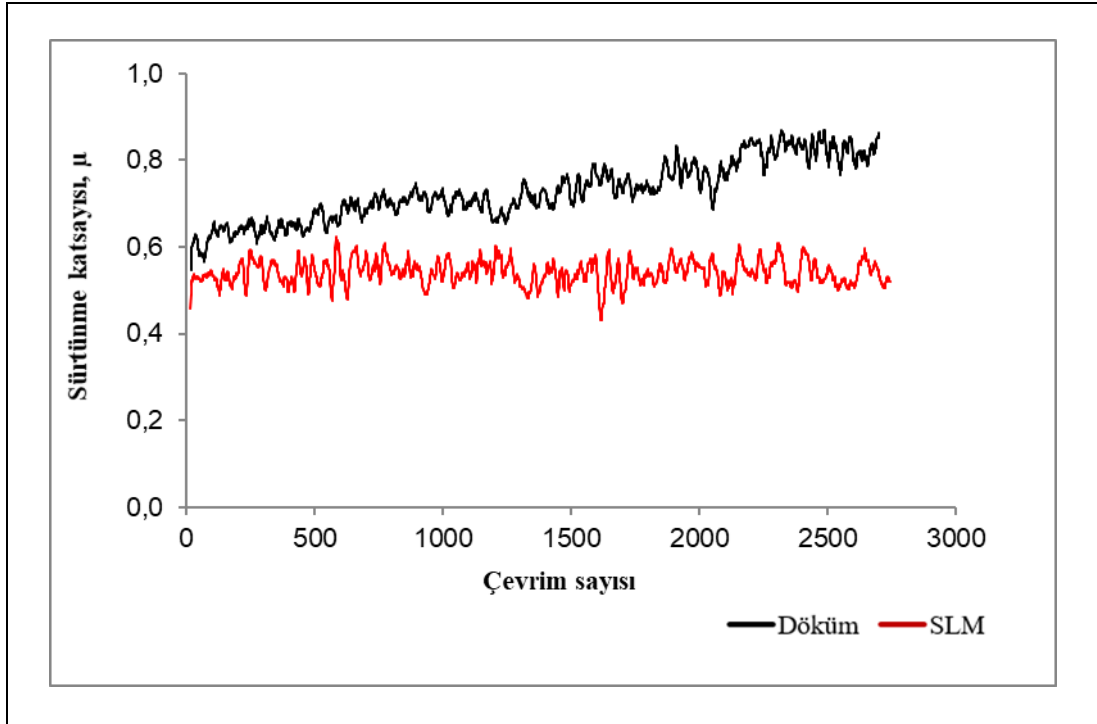


Şekil 5.22. SLM ile üretilmiş alaşımın  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş çözelti ile farklı zamanlarda etkileşimi sonrası yüzey bozunumlarını gösteren IM görüntüleri; (a) 1 günlük, (b) 15 günlük ve (c) 30 günlük

### 5.3. Alaşımların Tribolojik Karakterizasyonu

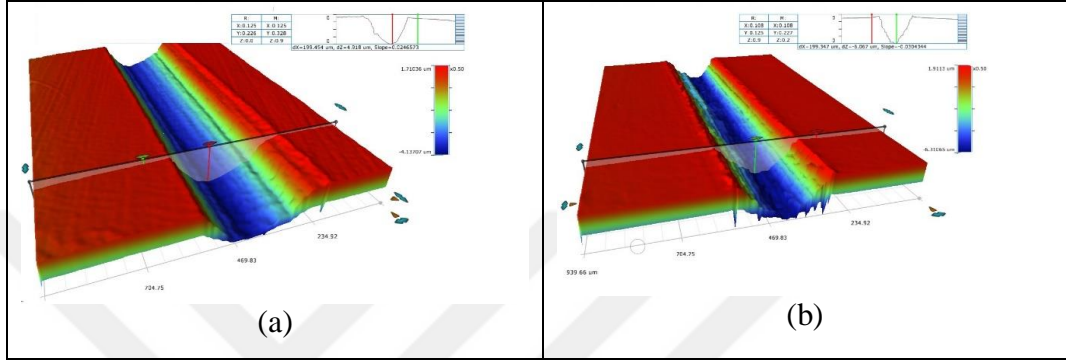
#### 5.3.1. Kuru sürtünme testleri sonrası tribolojik karakterizasyon

Şekil 5.23'de alaşımların kuru sürtünme koşullarında gerçekleştirilen testler sonrasında çevrim sayısına bağlı olarak sürtünme katsayısı değişim diyagramı verilmiştir. Alaşım döküm konumunda iken sürtünme katsayısı yaklaşık 0,6 seviyesinde olup artan çevrim sayısı ile birlikte bu değer yaklaşık 0,8 değerine ulaşmıştır. SLM ile üretilmiş alaşımda ise sürtünme katsayısı değeri tüm çevrim zamanları için yaklaşık 0,5 seviyesindedir.



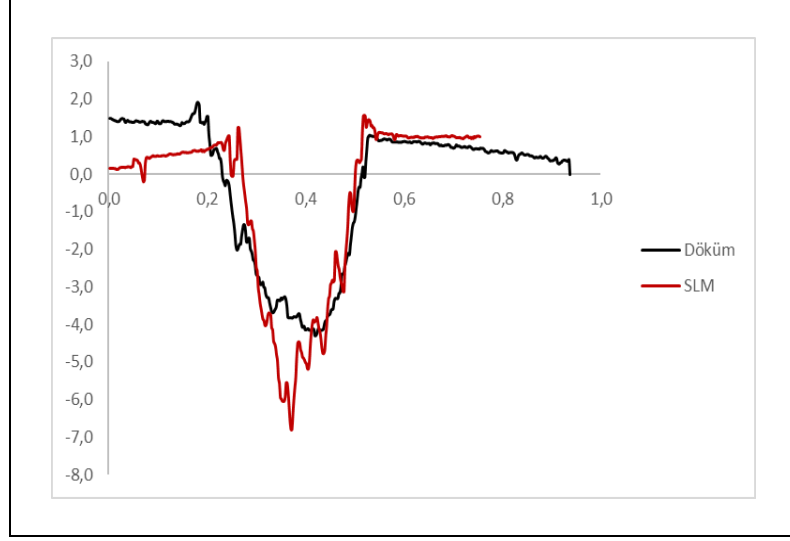
Şekil 5.23. Çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak üretilen alaşımların kuru sürtünme koşullarında sürtünme katsayısı değişim grafiği

Kuru sürtünme koşullarında test edilen alaşımların aşınma yüzeyleri 3D optik profilometre ile analiz edilmiş olup döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımlara ait aşınma nedenli yüzey topografileri Şekil 5.24a ve Şekil 5.24b’de verilmiştir. Bu yüzey topografilerinden de anlaşılacağı üzere aşınma yüzeylerinde belirgin bir genişlik ve derinlikte aşınma izleri vardır. Bu aşınma izleri aşınma hızının derecesini de yansıtmaktadır.



Şekil 5.24. Kuru sürtünme testleri sonrası alaşımların yüzeylerine ait 3D topografik profilleri; (a) döküm ve (b) SLM

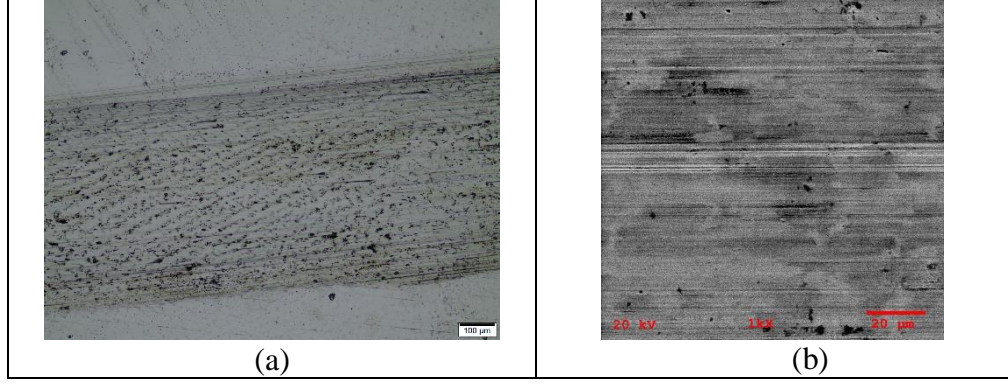
Şekil 5.25’de kuru sürtünme testleri sonrası alaşımların aşınma yüzeylerine ait optik profilometre verisi verilmiştir. İlgili grafikte aşınma hacmi profilin genişlik ve derinliği dikkate alınarak belirlenebilir. Şekil 5.25’den de görüleceği üzere döküm alaşımının profili SLM ile üretilmiş alaşıma kıyasla daha fazla aşınmanın gerçekleştiğine işaret etmektedir. İlgili profil kullanılarak kayıp hacim ve aşınma hızları hesaplanmıştır. Döküm ile üretilmiş alaşımda kuru sürtünme testleri sonrası belirlenen kayıp hacim  $33,66 \text{ mm}^3$  iken bu değer SLM ile üretilmiş alaşım için  $23,65 \text{ mm}^3$ ’dür. Bu belirlenen hacim kayıplarının seçilen yüke ve toplam kayma mesafesine olan oranı ile alaşımlar için test koşullarındaki aşınma hızları hesaplanabilir. Aşınma hızları döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımları için sırası ile  $67,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  ve  $47,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ’dir. Bu durum döküm alaşımının matrisinde bulunan kaba karbürlerin aşındırıcı kuvvetler altında kırılarak yüzeyde bir serbest cisim gibi davranıp yüzeyi daha da çizmesine ve böylece daha yüksek oranda aşınmaya neden olma eğilimiyle açıklanabilir [105].



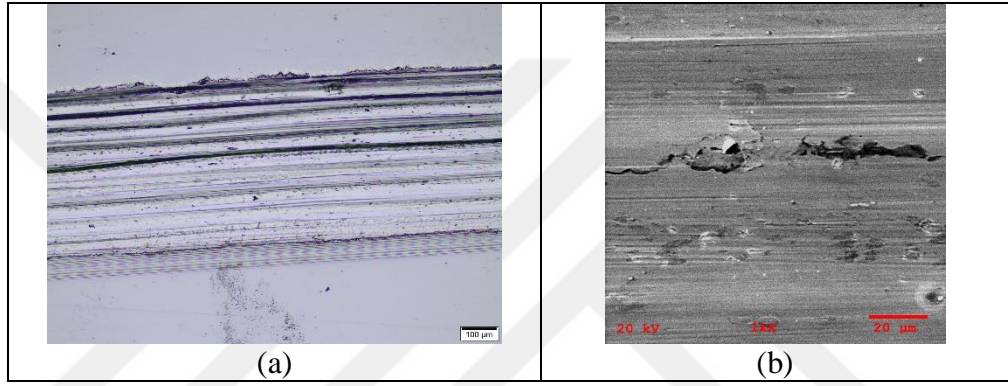
Şekil 5.25. Döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımın kuru sürtünme testleri sonrası aşınma yüzey profilleri

Şekil 5.26 ve Şekil 5.27’de üretilen alaşımların kuru sürtünme testleri sonrası aşınma yüzeylerine ait IM ve SEM görüntüleri verilmiştir. Döküm ile üretilen alaşımın aşınma yüzeyinde abrazif aşınmayı gösteren tipik çizilmelere ek olarak adhesif aşınmayı işaret eden yüzeye tutunmuş yapışma tabakaları da yer almaktadır (Şekil5.26a). Bu alaşımın aşınma yüzeyi üzerine yapılan SEM incelemeleri ise abrazif aşınma nedenli çizilmelere daha da belirgin göstermektedir (Şekil 5.26b).

Şekil 5.27a’da verilen IM görüntüsü SLM ile üretilmiş alaşımın kuru sürtünme koşullarında baskın bir şekilde abrazif aşınmaya maruz kaldığını göstermektedir. Döküm alaşımına göre bu alaşım daha yüksek sertlikte olduğundan karşıt yüzey olan alümina ile olan etkileşiminde plastik akış yerine azalan rijitlik farkına bağlı olarak çizilme eğilimine uğramıştır. Bu alaşımın aşınma yüzeyi üzerine yapılan SEM incelemeleri ise abrazif aşınma nedenli çizilmelere daha da belirgin göstermekle birlikte çizme doğrultusunda matris içerisinde önemli oranda çatlakların var olduğunu göstermiştir (Şekil 5.27b).



Şekil 5.26. Döküm ile üretilmiş alaşımın kuru sürtünme testleri sonrası aşınma yüzey görüntüleri (a) IM ve (b) SEM

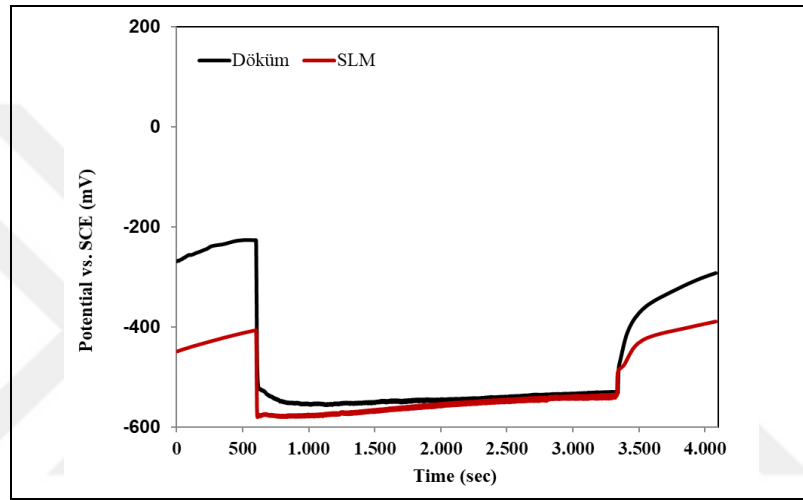


Şekil 5.27. SLM ile üretilmiş alaşımın kuru sürtünme testleri sonrası aşınma yüzey görüntüleri; (a) IM ve (b) SEM

### 5.3.2. Alaşımların tribokorozyon davranışının incelenmesi

Tribokorozyon testleri açık potansiyel çevrim (OCP) koşullarında gerçekleştirilmiş olup test koşullarında üretilen alaşımların potansiyelleri ve çevrim sayısına bağlı sürtünme katsayısı değişimleri değerlendirilmiştir. Şekil 5.28’de yapay tükürük çözeltisi içerisinde test edilen alaşımlar için zamana bağlı olarak ölçülen OCP değerleri verilmiştir. Verilen bu grafikte test başlamadan önce, test boyunca ve testin durdurulması halinde ölçülen OCP değerleri görülmektedir. Döküm ile üretilen alaşımın başlangıç OCP değeri -226 mV iken bu değer SLM ile üretilmiş alaşım için -409 mV olarak ölçülmüştür. Ancak testin başlamasıyla birlikte OCP değerleri daha katodik değerlere ötelenmiş olup döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımlar için sırasıyla -511 mV ve -570 mV değerlerine ulaşmıştır. Potansiyellerdeki farklar dikkate alınacak olursa SLM ile üretilmiş olan alaşım için bu fark oldukça düşüktür. Bu durum SLM ile üretilmiş olan alaşımın yüzeyinde daha kararlı bir pasivasyon tabakasının varlığıyla açıklanabilir. Ancak sürtünmenin başlamasıyla birlikte

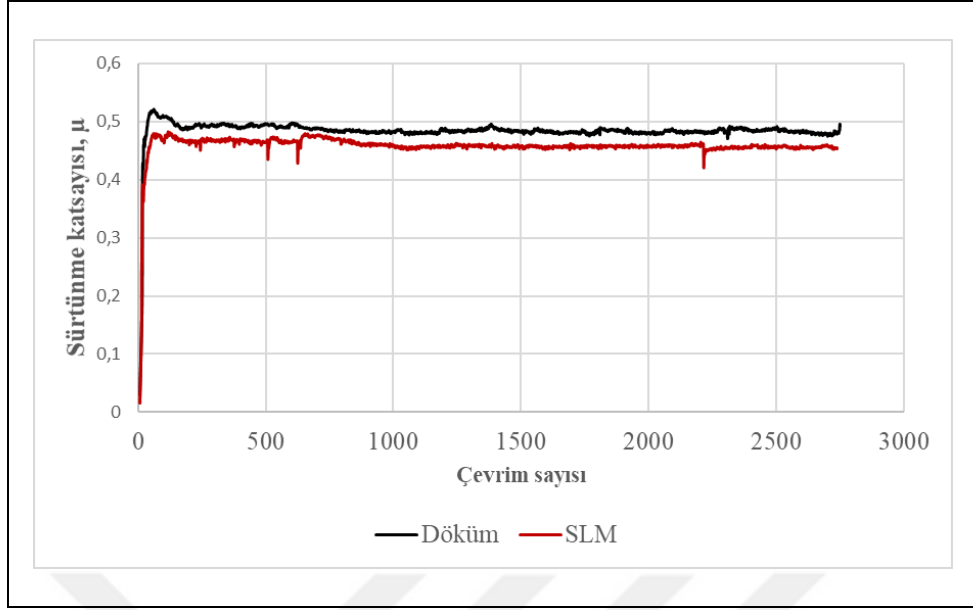
alaşımın OCP değerlerinde değişimler gözlenmiştir. Matriksinde daha fazla galvanik hücreye sahip olan SLM ile üretilmiş alaşıma kıyasla döküm ile üretilmiş olan alaşım daha soy davranmıştır. Döküm ile üretilen alaşımın OCP değeri test sonuna kadar yaklaşık -555 mV olarak sabit bir değerde seyretmiştir. Ancak SLM ile üretilen alaşımda benzer bir soy davranış gözlenmemiş olup test sonunca alaşımın OCP değeri yaklaşık -535 mV olarak ölçülmüştür. Sürtünme etkisinin kaldırılması ile depasivasyon ortadan kalkar ve OCP değerleri başlangıç değerlerine ulaşma eğilimine girer.



Şekil 5.28. Yapay tükürük çözeltisi içerisinde test edilen alaşımlar için zamana bağlı olarak ölçülen OCP değerleri

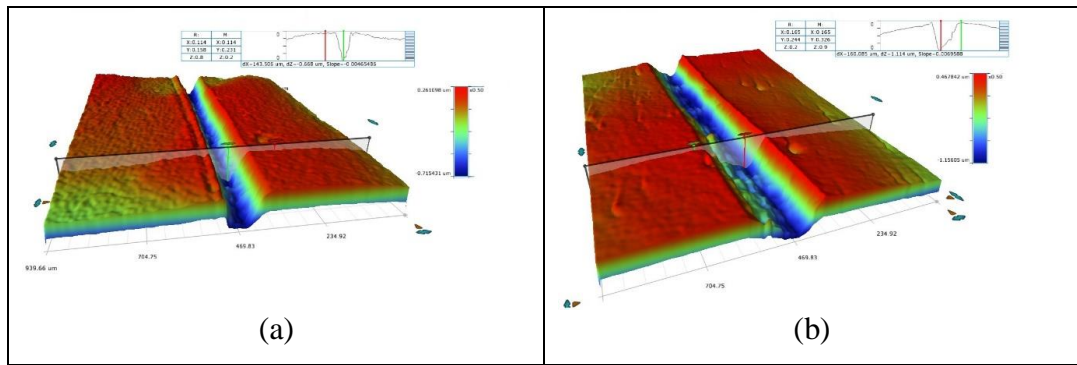
Şekil 5.29'da yapay tükürük çözeltisi içerisinde sürtünme kuvvetleri altında test edilen alaşımlara ait çevrim sayısına bağlı sürtünme katsayısı değişim grafiği verilmiştir. Alaşımların her ikisi de karşıt yüzey ile olan etkileşimin ilk zamanlarında sürtünme katsayılarında sürekli bir artış göstermiştir. Döküm ile üretilen alaşım yapay tükürük çözeltisini içeren test ortamında maksimum 0,53 gibi bir sürtünme katsayısı değerine ulaşsa da bu değer tüm test boyunca yaklaşık 0,5 seviyesine ulaşmıştır. SLM ile üretilen alaşımda ise sürtünme katsayısı değeri tüm test boyunca 0,5 değerinin altında seyretmiştir. Kuru sürtünme koşullarına göre her iki alaşımın sahip olduğu sürtünme katsayısı değerleri bu çözelti ortamında daha düşük olup bu durum çözeltinin yağlayıcı gibi davrandığını göstermektedir.



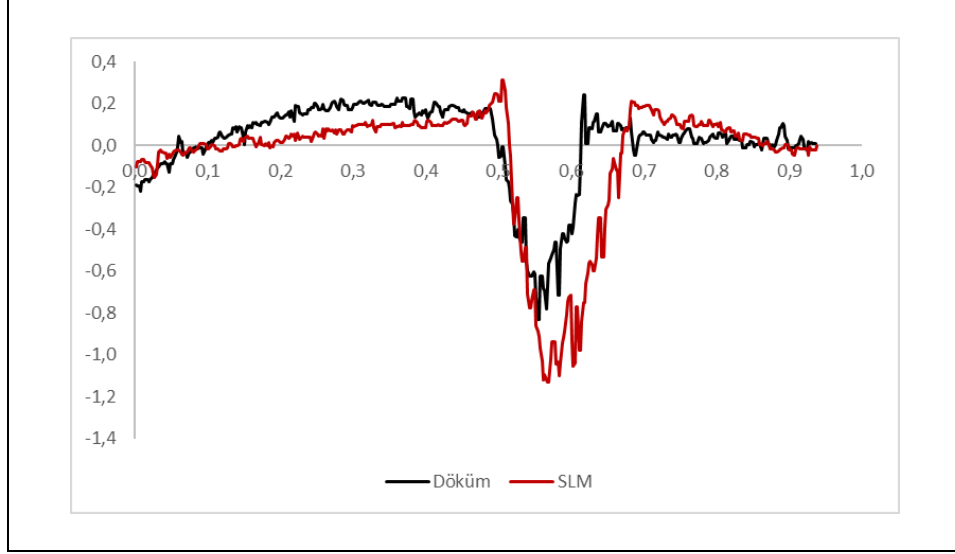


Şekil 5.29. Çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak üretilen alaşımların yapay tükürük çözeltisi ortamında sürtünme katsayısı değişim grafiği

Yapay tükürük çözeltisi içerisinde ve sürtünme kuvvetleri altında test edilen alaşımların aşınma yüzeyleri 3D optik profilometre ile analiz edilmiş olup döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımlara ait aşınma nedenli yüzey topografileri Şekil 5.30a ve Şekil 5.30b'de verilmiştir. Şekil 5.31'de yapay tükürük çözeltisi ortamında gerçekleştirilen testler sonrası aşınma yüzeylerine ait optik profilometre verileri yer almaktadır. Bu grafiğe göre, döküm ile üretilmiş alaşımın test koşullarında aşınma nedenli kayıp hacmi  $18,59 \text{ mm}^3$  iken bu değer SLM ile üretilmiş alaşım için  $24,53 \text{ mm}^3$ 'dür. Aşınma hızları ise döküm ile üretilmiş alaşım için  $37,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  olarak hesaplanmıştır. SLM ile üretilen alaşımının aşınma hızı daha yüksek olup  $49,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 'dir.



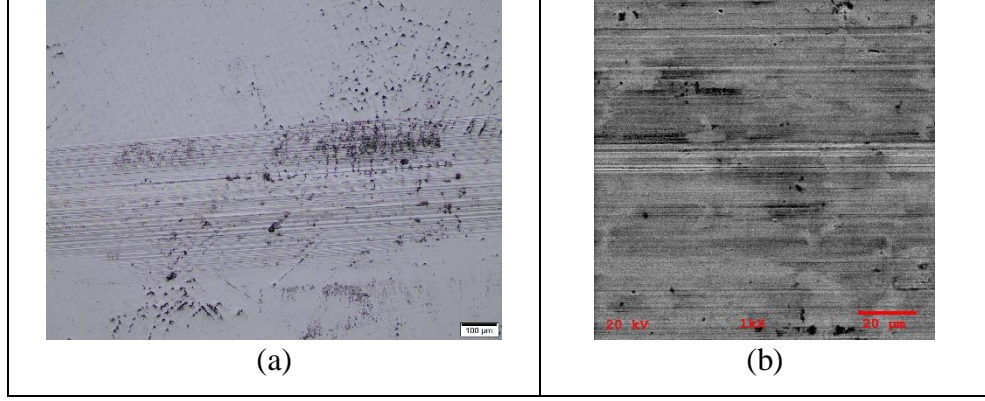
Şekil 5.30. Yapay tükürük çözeltisi içerisinde yapılan aşınma testleri sonrası alaşımların yüzeylerine ait 3D topografik profilleri; (a) döküm ve (b) SLM



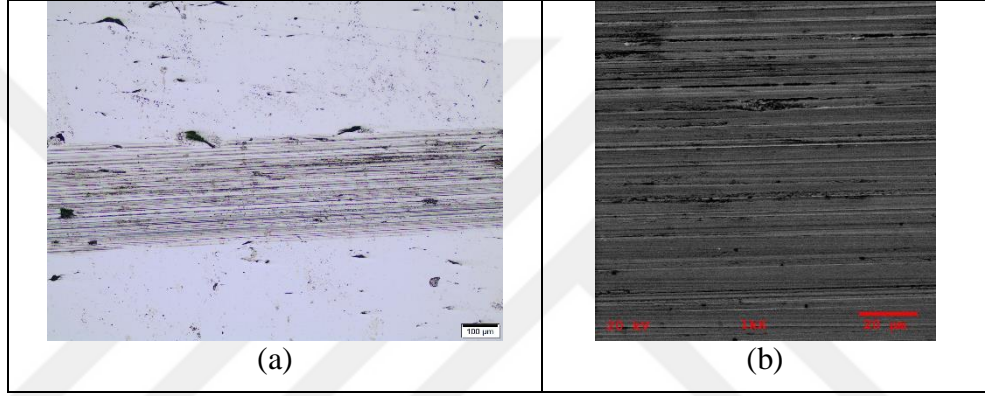
Şekil 5.31. Döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımların yapay tükürük sıvısı içerisindeki aşınma yüzey profilleri

Şekil 5.32 ve Şekil 5.33’de üretilen alaşımların yapay tükürük çözeltisi içerisindeki testleri sonrası aşınma yüzeylerine ait IM ve SEM görüntüleri verilmiştir. Döküm ile üretilen alaşımın aşınma yüzeyinde çoğunlukla abrazif aşınma izleri gözlenmiştir. Yüzeyde aynı zamanda yer yer yapışma tabakaları da mevcuttur (Şekil 5.32a). Şekil 5.32b’de verilen SEM kayma yönünde abrazif çizilmeleri ve yüzeydeki bu yapışma tabakalarını daha belirgin bir şekilde göstermektedir.

Şekil 5.33a’da verilen IM görüntüsü SLM ile üretilmiş alaşımın yapay tükürük çözeltisi ortamındaki testinde baskın bir şekilde abrazif aşınmaya maruz kaldığını göstermektedir. Aşınma yüzeyi üzerine yapılan SEM incelemeleri abrazif aşınma izlerini belirgin bir şekilde göstermektedir (Şekil 5.33b). SLM ile üretilmiş alaşımın aşınma yüzeyinde bantsı görünümlü çizilme hattı boyunca ilerlemiş çatlaklar gözlenmektedir. Matriksinde oldukça yoğun bir sayıda bulunan ve yüksek enerjili olabilen havuzcuk sınırlarının (ara yüzeylerinin) çatlak oluşturma ve iletme potansiyeli söz konusudur [88].

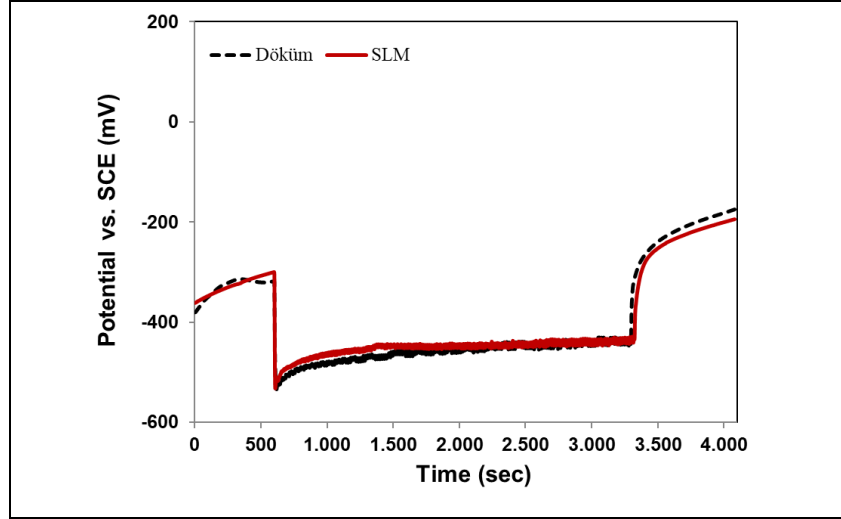


Şekil 5.32. Döküm ile üretilmiş alaşımın yapay tükürük çözeltisi içerisindeki aşınma yüzey görüntüleri; a) IM ve b) SEM



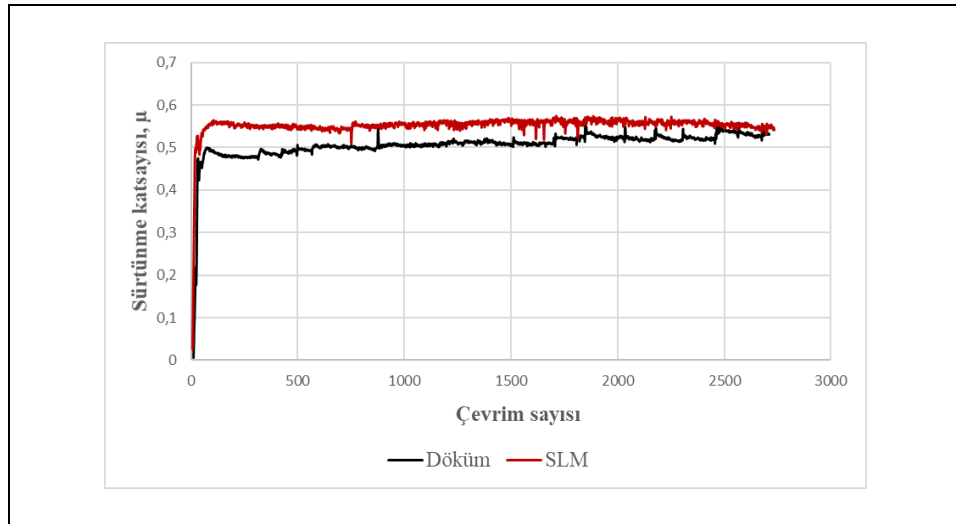
Şekil 5.33. SLM ile üretilmiş alaşımın yapay tükürük çözeltisi içerisindeki aşınma yüzey görüntüleri; a) IM ve b) SEM

Şekil 5.34’de NaF ile modifiye edilmiş çözelti içerisinde test edilen alaşımlar için zamana bağlı olarak ölçülen OCP değerleri verilmiştir. Döküm ile üretilen alaşımın başlangıç OCP değeri -312 mV iken bu değer SLM ile üretilmiş alaşım için -300 mV olarak ölçülmüştür. Testin başlamasıyla birlikte OCP değerlerinde değişimler (katodik öteleme) gözlenmiş olup döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımlar için OCP değerleri sırasıyla -531 mV ve -531 mV olarak belirlenmiştir. Ancak sürtünmenin başlamasıyla birlikte alaşımların OCP değerlerinde değişimler gözlenmiştir. Matriksinde daha fazla galvanik hücreye sahip olan SLM ile üretilmiş alaşıma kıyasla döküm ile üretilmiş olan alaşım daha soy davranmıştır. Döküm ile üretilen alaşımın OCP değeri test sonuna kadar yaklaşık -533 mV olarak sabit bir değerde seyretmiştir. Ancak SLM ile üretilen alaşımda test sonunca alaşımın OCP değeri yaklaşık -535 mV olarak ölçülmüştür.



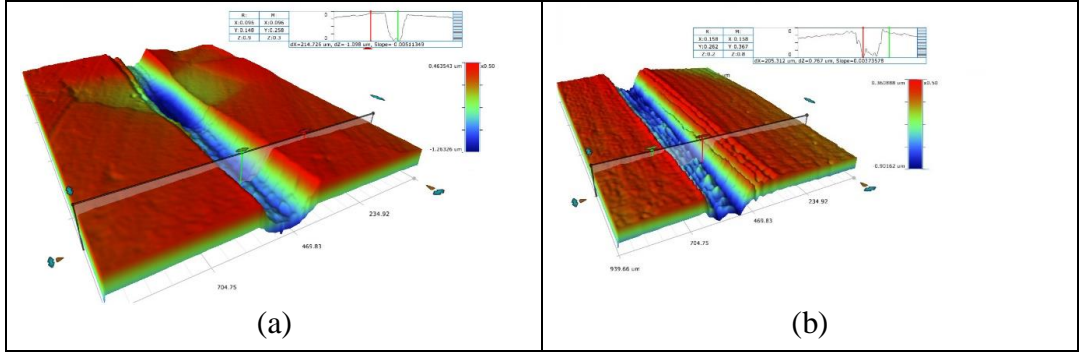
Şekil 5.34. NaF ile modifiye edilmiş çözelti içerisinde test edilen alaşımlar için zamana bağlı olarak ölçülen OCP değerleri

Şekil 5.35’de NaF ile modifiye edilmiş çözelti ortamında test edilen alaşımlara ait çevrim sayısına bağlı sürtünme katsayısı değişim grafiği verilmiştir. Döküm ile üretilen alaşım NaF ile modifiye edilmiş çözeltisini içeren test ortamında sürtünme katsayısı değeri tüm test boyunca artarak devam etmiş ve 0,52 gibi bir sürtünme katsayısı seviyesine ulaşmıştır. SLM ile üretilen alaşımda ise sürtünme katsayısı değeri tüm test boyunca 0,58 değerindedir.



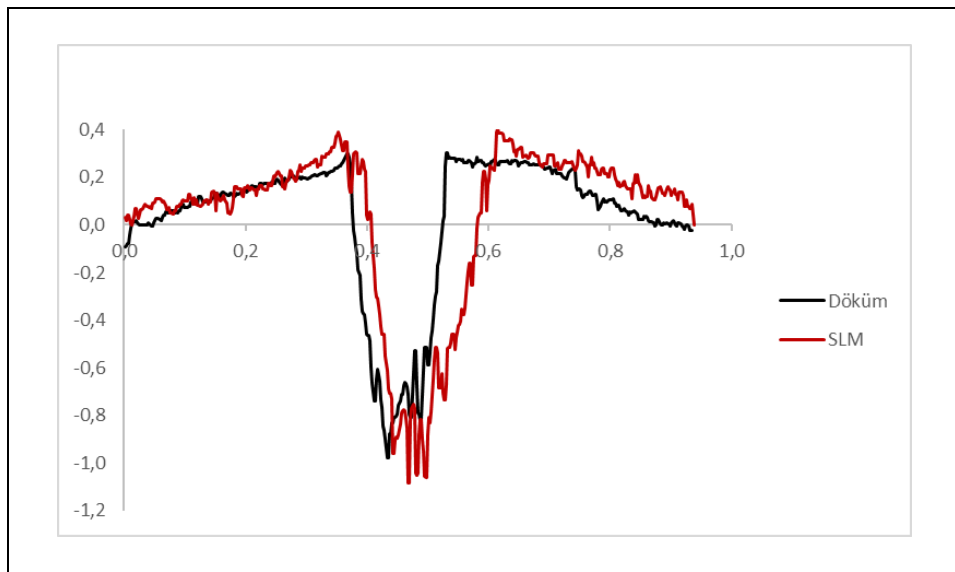
Şekil 5.35. Çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak üretilen alaşımların NaF ile modifiye edilmiş çözelti ortamındaki sürtünme katsayısı değişim grafiği

Test edilen alaşımların aşınma yüzeyleri 3D optik profilometre ile analiz edilmiş olup döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımlara ait aşınma nedenli yüzey topografileri Şekil 5.36a ve Şekil 5.36b’de verilmiştir.



Şekil 5.36. NaF ile modifiye edilmiş çözelti içerisinde yapılan aşınma testleri sonrası alaşımların yüzeylerine ait 3D topografik profilleri; (a) döküm ve (b) SLM

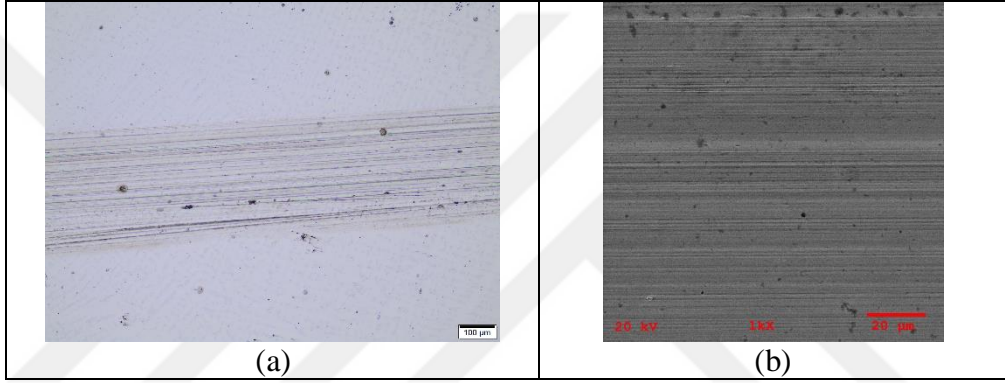
Şekil 5.37’de NaF ile modifiye edilmiş çözeltisi ortamında gerçekleşen test sonrası aşınma yüzeyine ait optik profilometre verisi verilmiştir. Kayıp hacim sırasıyla 12,98 mm<sup>3</sup> ve 18,93 mm<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır. Döküm ile üretilen alaşım için test koşulları sonrası belirlenen hayıp hacim değeri 12,98 mm<sup>3</sup> iken bu değeri SLM ile üretilmiş alaşım için 18,93 mm<sup>3</sup>’dür. Aşınma hızları ise döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımlar için sırası ile 26,0 x10<sup>-3</sup> mm<sup>3</sup>/Nm ve 37,0 x10<sup>-3</sup> mm<sup>3</sup>/Nm olarak hesaplanmıştır. SLM ile üretilmiş alaşım bu test koşullarında daha yüksek oranda aşınmış olup düşük aşınma direnci göstermiştir.



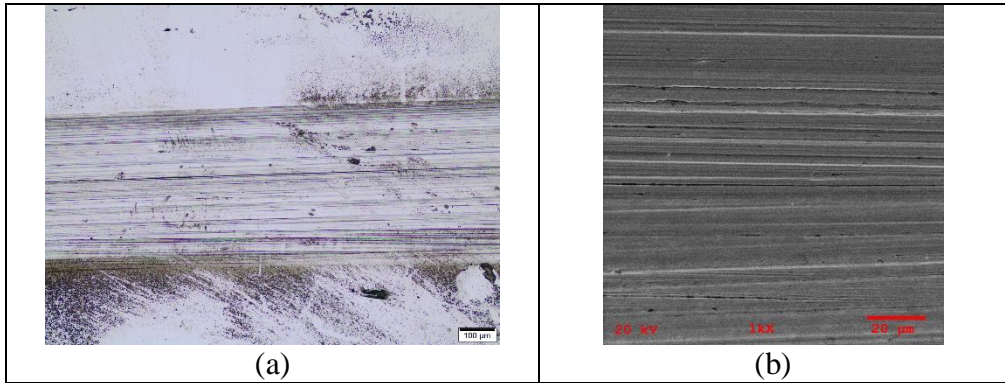
Şekil 5.37. Döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımın NaF ile modifiye edilmiş çözelti ortamındaki aşınma yüzey profilleri

Şekil 5.38 ve Şekil 5.39'da üretilen alaşımların NaF modifiye edilmiş çözelti içerisindeki testleri sonrası aşınma yüzeylerine ait IM ve SEM görüntüleri verilmiştir. Döküm ile üretilen alaşımın aşınma yüzeyinde abrazif aşınmayı işaret eden yüzeyde çizik benzeri yapılar görünmektedir (Şekil 5.38a). SEM incelemeleri ise abrazif aşınma etkisini göstermektedir.

Şekil 5.39'da verilen verilen IM ve SEM görüntüleri SLM ile üretilmiş alaşımın NaF modifiye edilmiş çözelti ortamındaki testinde baskın bir şekilde abrazif aşınmaya maruz kaldığını göstermektedir. Aşınma yüzeylerinde özellikle SLM ile üretilmiş alaşımda yoğun çizilme hattı boyunca çatlaklar gözlenmiştir.



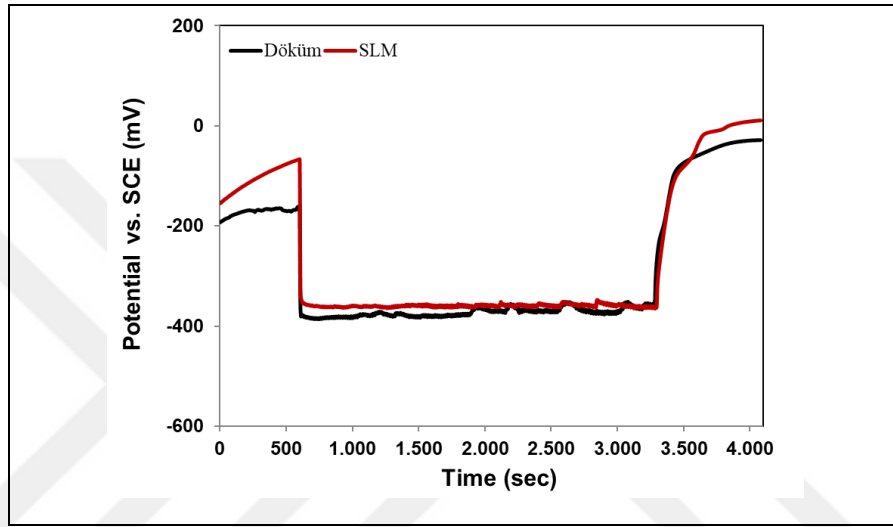
Şekil 5.38. Döküm ile üretilmiş alaşımın NaF ile modifiye edilmiş çözelti ortamındaki aşınma yüzey görüntüleri; a) IM ve b) SEM



Şekil 5.39. SLM ile üretilmiş alaşımın NaF ile modifiye edilmiş çözelti ortamındaki aşınma yüzey görüntüleri; a) IM ve b) SEM

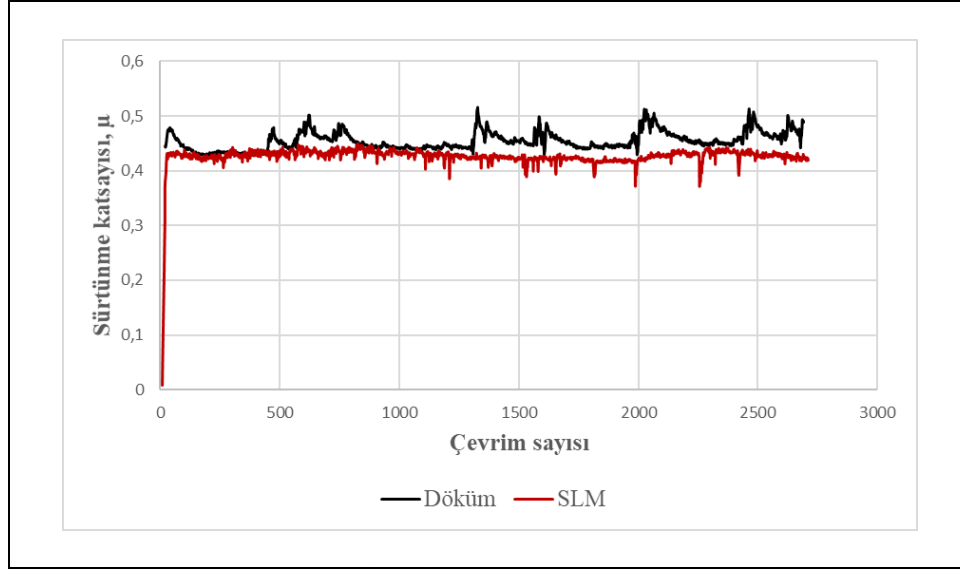
Şekil 5.40'da  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş çözeltisi içerisinde test edilen alaşımlar için zamana bağlı olarak ölçülen OCP değerleri verilmiştir. Döküm ile üretilen alaşımın başlangıç OCP değeri -202 mV iken bu değer SLM ile üretilmiş alaşım için -67 mV olarak ölçülmüştür. Ancak testin başlamasıyla birlikte OCP değerleri daha

katodik değerlere ötelenmiş olup döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımlar için sırasıyla -384 mV ve -355 mV değerlerine ulaşmıştır. Potansiyellerdeki farklar dikkate alınacak olursa SLM ile üretilmiş olan alaşım için bu fark oldukça fazladır. Sürtünmenin başlamasıyla birlikte alaşımların OCP değerlerinde değişimler gözlenmiştir. Döküm ile üretilen alaşımının OCP değeri test sonuna kadar yaklaşık -364 mV olarak sabit bir değerde seyretmiştir. SLM ile üretilen alaşımda test sonunca alaşımın OCP değeri yaklaşık -362 mV olarak ölçülmüştür.



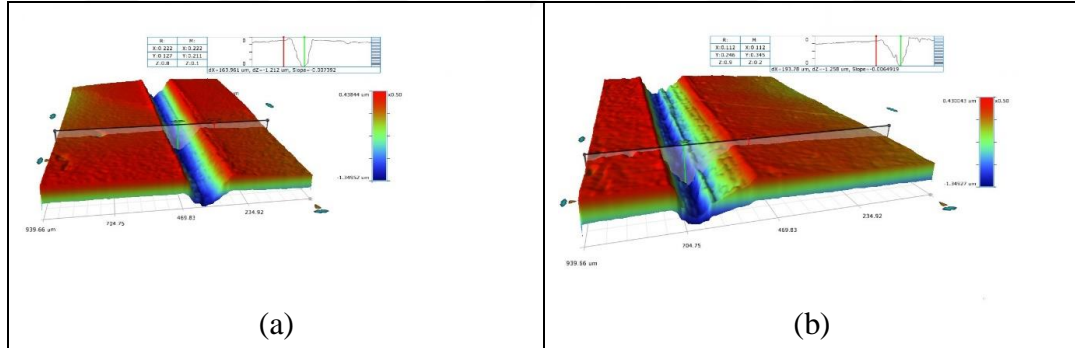
Şekil 5.40. Asit ile ( $H_3PO_4$ ) modifiye edilmiş çözeltisi içerisinde test edilen alaşımlar için zamana bağlı olarak ölçülen OCP değerleri

Şekil 5.41’de  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş çözeltisi içerisinde test edilen alaşımlara ait çevrim sayısına bağlı sürtünme katsayısı değişim grafiği verilmiştir. Döküm ile üretilen alaşım yapay tükürük çözeltisini içeren test ortamında maksimum 0,51 gibi bir sürtünme katsayısı değerine ulaşsa da bu değer tüm test boyunca yaklaşık 0,48 seviyesine ulaşmıştır. SLM ile üretilen alaşımda ise sürtünme katsayısı değeri tüm test boyunca 0,42 değerinde seyretmiştir.



Şekil 5.41. Çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak üretilen alaşımların  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş ortamdaki sürtünme katsayısı değişim grafiği

Test edilen alaşımların aşınma yüzeyleri 3D optik profilometre ile analiz edilmiş olup döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımlara ait aşınma nedenli yüzey topografileri Şekil 5.42a ve Şekil 5.42b’de verilmiştir.

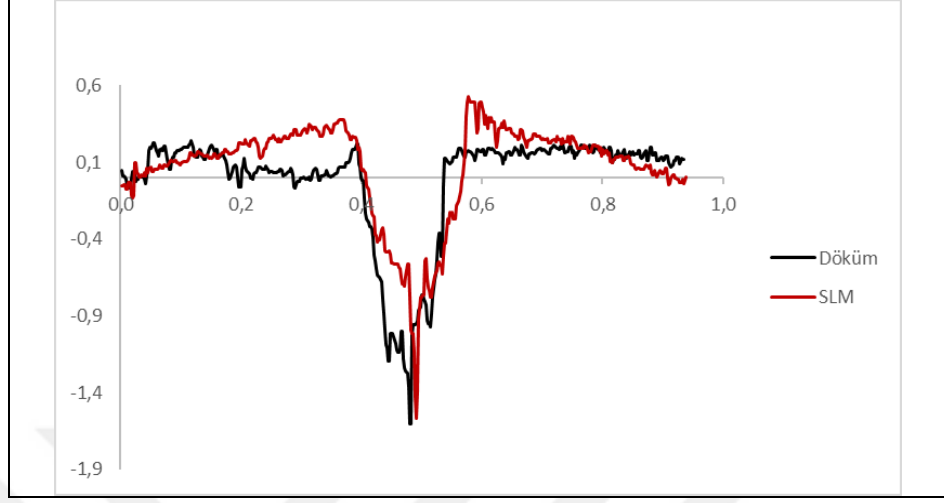


Şekil 5.42.  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş çözelti içerisinde yapılan aşınma testleri sonrası alaşımların yüzeylerine ait 3D topografik profilleri; (a) döküm ve (b) SLM

Şekil 5.43’de  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş çözelti ortamında gerçekleşen test sonrası aşınma yüzeyine ait optik profilometre verisi verilmiştir. Kayıp hacim sırasıyla  $15,1 \text{ mm}^3$  ve  $14,85 \text{ mm}^3$  olarak hesaplanmıştır. İlgili profiller kullanılarak kayıp hacimler döküm ile üretilmiş alaşım için  $15,1 \text{ mm}^3$  ve SLM ile üretilmiş alaşım için  $14,85 \text{ mm}^3$  olarak hesaplanmıştır. Kayıp hacimler ile birlikte aşınma hızları da belirlenmiş olup döküm ile üretilmiş alaşımın test koşullarında sahip olduğu aşınma hız değeri  $30,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  olarak belirlenmiştir. SLM ile üretilmiş alaşım için aşınma hız

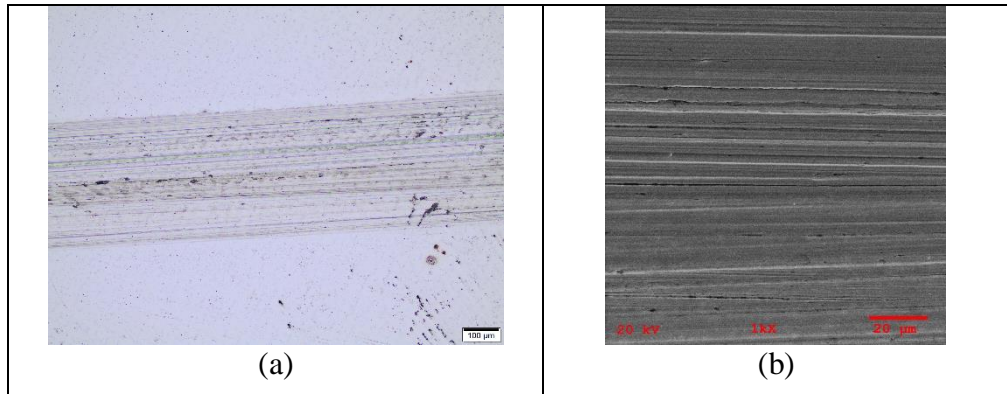


değeri ise  $29,0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 'dir. Bu test koşullarında her iki alışımda birbirine benzer bir aşınma direnci sergilemiştir.

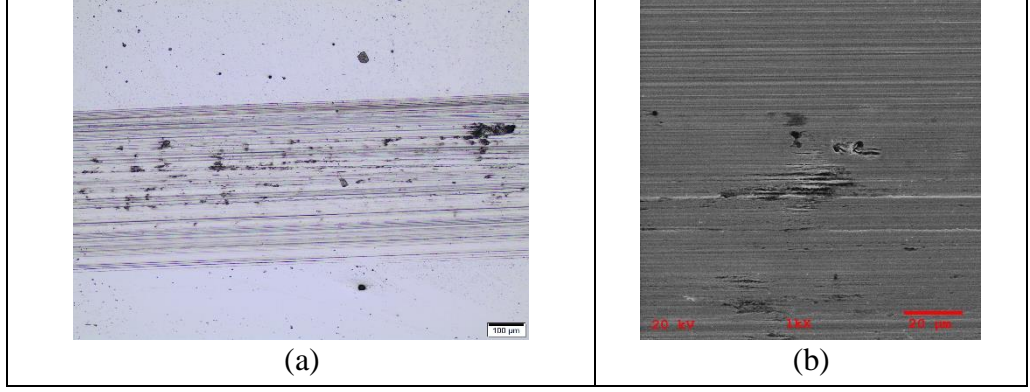


Şekil 5.43. Döküm ve SLM ile üretilmiş alaşımların  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile modifiye edilmiş ortamdaki aşınma yüzey profilleri

Şekil 5.44 ve Şekil 5.45'de üretilen alaşımların  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile modifiye edilmiş çözelti içerisindeki testleri sonrası aşınma yüzeylerine ait IM ve SEM görüntüleri verilmiştir. Daha önceden yapılan incelemelere benzer olarak yüzeylerde belirgin abrazyon izleri yer almakla birlikte SLM ile üretilmiş olan alaşımlarda özellikle çizilme hattı boyunca çatlaklar gözlenmiştir (Şekil 5.46 ve 5.47). Bu çatlakların test ortamında çözelti içeriği açısından zenginleşmesi ve oluşan yeni yüzeyleri daha hızlı korozyona uğratabilecek şekilde davranması bu alaşımların neden test koşullarında daha yüksek seviyede aşındığı sorusuna da bir yanıttır.



Şekil 5.44. Döküm ile üretilmiş alaşımların  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile modifiye edilmiş ortamdaki aşınma yüzey görüntüleri; a) IM ve b) SEM



Şekil 5.45. Seçici lazer ergitme ile üretilmiş alaşımın  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş ortamdaki aşınma yüzey görüntüleri; a) IM ve b) SEM

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, hassas döküm ve SLM yöntemleri kullanılarak Biosil-Degudent ve Co212-f ASTM F75 kalitelerinde CoCrMo alaşımları üretilmiş olup mikroyapısal, mekanik, elektrokimyasal ve tribokorozyon özellikleri irdelenmiştir. Alaşımlar üzerine başlangıçta metalurjik analizler yapılmış olup bu analizler ile mikroyapısal bileşenler açığa çıkarılmıştır. Alaşımların mekanik karakterizasyon çalışmalarında önemli bir özellik olan sertlik belirlenmiştir. Döküm konumunda alaşım tipik dendritik bir katılaşma yapısına sahip olup özellikle interdendritik bölgelerde (sınırlarda) kromca zengin kaba karbür yapıları gözlenmiştir. Alaşımın ana matriks yapısı kobaltça zengin bir bileşimde olup alaşım bu konumunda 404 HV<sub>10</sub> sertlik değerindedir. SLM ile üretim sonrası alaşım matriksi oldukça ince bir katılaşma yapısı sergilemiş olup mikroskopik incelemeler matriks içerisinde kaba karbür yapısının oluşumunu işaret etmemektedir. SLM ile üretimin bir sonucu olarak alaşımın kesit matriksinde üst üste yığılmış tabaka yapıları da gözlenmiş olup matriks içerisinde sıklıkla tekrarlanan havuz benzeri oluşumlar ve bu havuzların oluşturduğu sınırlar tespit edilmiştir. Alaşımın SLM ile üretim sonrası matriks sertliği 408 HV<sub>10</sub> olarak ölçülmüştür. XRD ile yapılan faz belirleme çalışmalarında hem döküm hem de SLM üretilmiş alaşım yapısında  $\epsilon$  ve  $\gamma$  gibi kobaltça zengin matriks fazlarının yanı sıra özellikle kromca zengin olduğu bilinen M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> tip karbürler belirlenmiştir.

Alaşımların korozyon davranışı iki farklı ölçüm tekniği ile değerlendirilmiştir. Birinci aşamada, elektrokimyasal testler yapılarak alaşımların Fusuyama-Mayer, NaF ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> katkısı ile modifiye edilmiş çözeltilerde  $i_{kor}$  değerleri belirlenmiştir. Asidik karakterde olan çözeltilerde (Fusuyama-Mayer ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile modifiye edilmiş) döküm alaşımı SLM le üretilmiş olana kıyasla daha düşük  $i_{kor}$  değerleri göstermiştir. NaF ile modifiye edilmiş ortamda ise SLM ile üretilmiş alaşım daha düşük bir  $i_{kor}$  değerine sahip olup korozyona karşı direnç göstermiştir. İkinci aşamada, eşdeğer yüzey alanına sahip numuneler hazırlanarak alaşımların bahsi geçen çözeltiler içerisinde zamana bağlı Co, Cr ve Mo salınımları ICP analizleri ile takip edilmiştir.

Üç element içerisinde oluşturacağı oksit yapısı ile yüzeyde etkin bir koruma sağlayabilen kromu esas alarak çözeltiliye geçen iyon miktarı üzerinden korozyon hızları da belirlenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonrasında özellikle zaman bağı olarak SLM ile üretilmiş alaşımlardan çözeltilere nispeten daha düşük hızlarda iyon salınımı gerçekleşmekte olup döküm alaşımına kıyasla daha fazla korozyona dayanım belirlenmiştir. Elektrokimyasal testlerin aksine daldırma testleri ile özellikle gün aşırı zamanlar söz konusu iken daha kararlı krom oksit tabakasının oluşabilmesi SLM ile üretilmiş alaşımı döküm alaşıma kıyasla değişken ortamlarda daha kararlı kılmaktadır. Yüzeyler üzerine yapılan sınırlı mikroskobik incelemeler de bu görüşü desteklemektedir.

Çalışmanın bir diğer odak noktası da üretilen alaşımların değişik çözeltili ortamlarında sürtünme ve korozyonun kombine bir sinerjisine karşı dayanımlarını da tespit etmektedir. Bu amaçla tribokorozyon çalışmaları da yapılmıştır. Başlangıçta, üretilen alaşımların alümina esaslı seramik bir karşıt malzeme ile kuru sürtünme testleri gerçekleştirilmiş olup alaşımların ortalama sürtünme katsayıları, aşınma hızları ve yüzey bozunumları belirlenmiştir. Kuru sürtünme testleri, SLM ile üretilmiş alaşımda ince katılaşma yapısının ve sahip olduğu nispeten yüksek sertliğin bir sonucu olarak döküm alaşımına kıyasla daha düşük sürtünme katsayısına ve aşınma hızına sahip olduğunu göstermiştir. Yüzeylerde yapılan profilometrik analizler özellikle aşınma hızlarının belirlenmesine katkı sağlamıştır. Aşınma yüzeylerinde tipik abrazif ve adhesif izler gözlenmiştir. Ancak özellikle SLM ile üretilmiş alaşımın aşınma yüzeyinde havuz sınırları boyunca ilerlemiş çatlaklar tespit edilmiştir. Korozyon testlerinde kullanılan çözeltili ortamlarında tribolojik testler de gerçekleştirilmiş olup özellikle sürtünme boyunca OCP değerleri takip edilmiştir. Yapılan tribokorozyon çalışmaları, SLM ile üretilmiş alaşımın çözeltili ortamlarında döküm alaşıma kıyasla daha düşük dayanımda olabildiğini göstermiştir. Bilindiği üzere, tribokorozyon testlerinde sürtünme ve korozyon gibi aktif etken kombine bir sinerji oluşturabilmekte ve yüzeye eşzamanlı tahribat verebilmektedir. Alaşımların kuru sürtünme test koşulları dikkate alındığında SLM ile üretilmiş alaşım aşınma dayanımı açısından bir avantaj sunabilmektedir. Her ne kadar elektrokimyasal testler SLM ile üretilmiş alaşımın korozyon direncinin düşük olduğunu gösterse de zamana bağı daldırma testleri SLM ile üretilmiş alaşımın yüzeyinde oluşturduğu kararlı

krom oksit film tabakası söz konusu ile korozyona karlı bir dayanım gösterebildiğini ortaya koymuştur. Ancak sürtünme koşullarında yük altında SLM ile üretilmiş alaşımda havuz sınırları boyunca çatlakların oluşması, bu çatlaklar içerisine doğru çözeltinin sızarak çatlaklar nedeni ile oluşan yeni yüzeylerin sürekli korozyona uğraması ile bu alaşımı tribokorozyon sürecinde başarısız kılmaktadır.

Tüm bu elde edilen mikroyapısal, mekanik, elektrokimyasal ve tribokorozyon verileri, CoCrMo esaslı alaşımların SLM ile üretimde üretim parametrelerin yeniden gözden geçirilerek daha yoğun malzeme halinde üretilmesi halinde döküm ile üretilmiş olanlara iyi bir alternatif olabileceğini ortaya koymuştur.



## KAYNAKLAR

- [1] Davis, J. R., *Handbook of Materials for Medical Devices*, 1st ed., ASM International Materials Park, United States of America, 2003.
- [2] O'Brien W. J, Alloys for Porcelain Fused to Metal Restorations, Editors: Dickson A., *Dental Materials and Their Selection*, 3rd ed, Quintessence Publishing Co, USA, 200-239, 2002.
- [3] Wataha J.C., Biocompatibility of Dental Casting Alloys: a Review, *Journal Prosthetic Dental*, 2000, **83**(2), 223-234.
- [4] Dobrzański L. A., Reimann L., Influence of Cr and Co on Hardness and Corrosion Resistance CoCrMo Alloys Used on Dentures, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2011, **49**(2), 193-199.
- [5] Locci P., Becchetti E., Pugliese M., Rossi L., Lilli C., Calvitti M., Staffolani N., Metal Substrates Influence the Release of Glycosaminoglycan and Transforming Growth Factor Beta by Human Bone Cells, *Journal of Periodontology*, 1996, **67**(12), 1260-1266.
- [6] Çetiner D., Biyomedikal Uygulamalar İçin ASTM F75 Kobalt-Krom Alaşımlarının Yüzey Modifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2015, 389459.
- [7] Coelho, P. G., Granjeiro, J. M., Romanos, G. E., Suzuki, M., Silva, N. R., Cardaropoli, G. ve Lemons, J. E., Basic Research Methods and Current Trends of Dental Implant Surfaces, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2009, **88**(2), 579-596.
- [8] Balamurugan A., Rajeswari S., Balossier G., Rebelo A. H. S., Ferreira J. M. F., Corrosion Aspects of Metallic Implants - An Overview, *Materials and Corrosion*, DOI: 10.1002/maco.200804173.
- [9] Hsang H., Shuang L., Wear Properties of Co–Cr–Mo–N Plasma-Melted Surgical Implant Alloys, *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, **138**(3), 223-231.
- [10] Liu D. M., Troczynski T., Tseng W. J., Water-based Sol-Gel Synthesis of Hydroxyapatite: Process Development, *Biomaterials*, 2001, **22**(3), 1721-1730.

- [11] Sarkar D., Adak S., Mitra N. K., Preparation and Characterization of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite, Part I: Powder Synthesis and Transformation Behavior During Fracture, *Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007, **38**(1), 124-131.
- [12] Dee, K. C., Puleo, D. A. Bizios R., *An Introduction to: Tissue- Biomaterial Interactions*, 2nd ed, John Wiley & Sons, New Jersey, 2003.
- [13] Henriques G., Eckert J., Dai Q. L., Sui M. L., Löser W., Hagiwara M., Nanostructured Ti-based Multi-Component Alloys with Potential for Biomedical Applications, *Biomaterials*, 2003, **24**(28), 5115-5120.
- [14] Hin, T. S., *Engineering Materials for Biomedical Applications*, 1st ed, World Scientific, Singapore, 2004.
- [15] Bose, S., Darsell, J., Yang, L., Sarkar D. K., Bandyopadhyay A., Processing and Characterization of Porous Alumina Scaffolds, *Journal of Material Science*, 2000, **13**(1), 23-28.
- [16] Dubok, V. A., Bioceramics-Yesterday, Today, Tomorrow, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2000, **39**(7-8), 381-394.
- [17] Paital, S., Dahotre N., Calcium Phosphate Coatings for Bio-implant Applications: Materials, Performance Factors and Methodologies, *Materials Science and Engineering*, 2009, **66**(1), 1-70.
- [18] Anil S., Alghamdi H., Jansen J. A., Anand P. S., Dental Implant Surface Enhancement and Osseointegration, *Implant Dentistry-A Rapidly Evolving Practice*, DOI: 10.5772/16475.
- [19] Roeder R. K., Converse G. L., Kane J., Yue W., Hydroxyapatite-Reinforced Polymer Biocomposites for Synthetic Bone Substitutes, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 2008, **60**(3), 38-45.
- [20] Park J. B., Bronzino J.D., *Biomaterials Principles and Applications*, 2nd ed, CRC Press, Florida, 2003.
- [21] Bonfield W., Taner E., Hydroxyapatite Composite Biomaterials - Evolution and Applications, *Materials World*, 1997, **5**(1), 18-20.
- [22] Rogier R., Pernot F., Phosphate Glass-Ceramic-Cobalt-Chromium Composite Materials, *Journal of Material Science*, 1992, **27**(11), 2914-2921.
- [23] Zhu X., Chen J., Scheideler L., Reichl R., Gerstorfer, J., Effects of Topography and Composition of Titanium Surface Oxides on Osteoblast Responses, *Biomaterials*, 2004, **25**(18), 4087-4103.
- [24] Jabbari A. S. Y., Physico-Mechanical Properties and Prosthodontic Applications of Co-Cr Dental Alloys: A Review of The Literature, *The Journal Advanced Prosthodontics*, 2014, **6**(2), 138-145.

- [25] Hiromoto S., Onodera E., Chiba A., Asami K., Hanawa T., Microstructure and Corrosion Behaviour in Biological Environments of the New Forged Low-Ni Co-Cr-Mo Alloys, *Biomaterials*, 2005, **26**(24), 4912-4923.
- [26] Lin H. Y., Bumgardner J. D., In Vitro Biocorrosion of Co–Cr–Mo Implant Alloy by Macrophage Cells, *Journal of Orthopedic Research*, 2004, **22**(6), 1231–1236.
- [27] Klein M.O., B. A. Nawas., For Which Clinical Indications in Dental Implantology is the Use of Bone Substitute Materials Scientifically Substantiated?, *European Journal of Oral Implantology*, 2011, **4**(5), 11-29.
- [28] Manivasagam G., Dhinasekara D., Rajamanckam A., Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - a Review, *Recent Patents on Corrosion Science*, 2010, **2**(1), 40-54.
- [29] Zhou Z., Zhao M., Ding Q., Tan J., The Investigation of Y Doping Content Effect on the Microstructure and Microhardness of Tungsten Materials, *Materials Science and Engineering: A*, 214, **618**(17), 572-577.
- [30] Taddei E. B., Henriques V. A. R., Silva C. R. M., Cairo C. A. A., Production of New Titanium Alloy for Orthopedic Implants, *Materials Science and Engineering: C*, 2004, **24**(5), 683- 687.
- [31] Şahin O., Uzun O., Kölemen U., Uçar N., Vickers Microindentation Hardness Studies of  $\beta$ -Sn Single Crystals, *Materials Characterization*, 2008, **58**(2), 197-204.
- [32] Hisatsune K., Nakagawa M., Udoh K., Sosrosoedirdjo B. I., Hasaka M., Age-Hardening Reactions and Microstructures of A Dental Gold Alloy With Palladium and Platinum, *Journal of Materials Science*, 1990, **1**(1), 49-54.
- [33] J. F. Freitas, A Survey of the Elemental Composition of Alloy for Dental Amalgam, *Australian Dental Journal*, 1979, **24**(1), 17-25.
- [34] Kuzucu V., Ceylan M., Çelik H., Aksoy I., Phase Investigation of a Cobalt Base Alloy Containing Cr, Ni, W and C, *Journal of Materials Processing Technology*, 1998, **74**(1-3), 137-141.
- [35] Júnior M., Severino J. R., Nogueira R. A., Araújo R. O. D., Donato T. A. G., Grandini C. R., Preparation and Characterization of Ti-15Mo Alloy Used as Biomaterial, *Materials Research*, 2011, **14**(1), 107-112.
- [36] Sutha S., Karunakaran G., Rajendran V., Enhancement of Antimicrobial and Long-Term Biostability of the Zinc-Incorporated Hydroxyapatite Coated 316L Stainless Steel Implant for Biomedical Application, *Ceramics International*, 2013, **39**(5), 5205–5212.



- [37] Pauine A. S., Mudali K., Rejendran N., Fabrication of Nanoporous Sr Incorporated TiO<sub>2</sub> Coating on 316L SS: Evaluation of Bioactivity and Corrosion protection, *Materials Chemistry and Physics*, 2013, **142**(1), 27-36.
- [38] Black, J., *Biological Performance of Materials*, 16th ed, Marcel Dekker, New York, 1999.
- [39] Dahm K. L., Dearnley P. A., On the Nature, Properties and Wear Response of S-Phase (Nitrogen-Alloyed Stainless Steel) Coatings on AISI 316L, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 2000, **214**(4), 181-198.
- [40] Jonn B. P., Young K. K., *Biomedical Engineering Handbook*, 3rd ed, Taylor & Francis Group, New York, 2000.
- [41] Ratner B.D., Hoffman A.S., Lemons J.E., Schoen F.J., *Biomaterials Science*, 2nd ed, Academic Press, New York, 1996.
- [42] Lütjering G., Williams J. C., *Titanium*, 2nd ed, Springer, Berlin, 2007.
- [43] Gil F.J., Padros A., Manero J.M., Aparicio C., Nilsson M., Planell J.A., Growth of Bioactive Surfaces on Titanium and its Alloys for Orthopaedic and Dental Implants, *Materials Science and Engineering*, **22**(4), 53-60.
- [44] Oliveira, N. T., Guastaldi A. C., Electrochemical Stability and Corrosion Resistance of Ti–Mo Alloys For Biomedical Applications, *Acta Biomaterialia*, 2009, **5**(1): 399-405.
- [45] Davidson J. A., Mishra A. K., Kovacs P., Poggie R. A., New Surface-Hardened, Low-Modulus, Corrosion-Resistant Ti-13Nb-13Zr Alloy for Total Hip Arthroplasty, *Bio-medical Materials and Engineering*, 1994, **4**(3), 231-243.
- [46] Ribeiro A. L. R., Junior R. C., Cardoso F. F., Fernandes F., Vaz L. G., Mechanical Physical and Chemical Characterization of Ti-35Nb-5Zr and Ti-35Nb-10Zr Casting Alloys, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2009, **20**(8), 1629-1636.
- [47] Wanga X. X., Wei Y., Hayakawab S., Tsurub K., Osaka A., Apatite Deposition on Thermally and Anodically Oxidized Titanium Surfaces in a Simulated Body Fluid, *Biomaterials*, 2003, **24**(25), 4631-4637.
- [48] Kasuga T., Kondo H., Nogami M., Apatite Formation on TiO<sub>2</sub> in Simulated Body Fluid, *Journal of Crystal Growth*, 2002, **235**(1), 235-240.
- [49] Zhao X., Liu X., Ding C., Chu P. K., In Vitro Bioactivity of Plasma Sprayed TiO<sub>2</sub> Coating After Sodium Hydroxide Treatment, *Surface & Coatings Technology*, 2006, **200**(18-19), 5487-5492.
- [50] Leyens C., Peters M., *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

- [51] Niimomi M., Recent Metallic Materials for Biomedical Applications, 2002, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **33**(447), 1543-1940.
- [52] Rosenstiel S., Fujimoto J., Land M., *Contemporary Fixed Prosthodontics*, 4th ed, Elsevier, Japan, 2006.
- [53] Anusavice K. J, *Phillips' Science of Dental Materials*, 11th ed., San Antonio, 2003.
- [54] Bauer J. R., Loguercio A. D, Reis A., Rodrigues L. E., Microhardness of Ni-Cr Alloys Under Different Casting Conditions, *Brazillian Oral Research*, 2006; **20**(1), 40-46.
- [55] ASTM F 90, Standard Specification for Wrought Cobalt-20Chromium-15Tungsten-10Nickel Alloy for Surgical Implant Applications, *ASTM International*, West Conshohocken, 2007.
- [56] Weinstein, A. M., Clemow A. J. T., Cobalt-Based Alloys, Editors: Williams D., Pergamon P., *Concise Encyclopedia of Medical & Dental Materials*, 1st ed, Elsevier, Oxford, 106-112, 1990.
- [57] Sinan D., Hassas Döküm İçin Seramik Kalıpların Hazırlanmasında Otomatik Sistemlerin İncelenmesi ve Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2010, 271558.
- [58] Yarkınoğlu, O., Computer Aided Manufacturing (CAM) Data Generation for Solid Freeform Fabrication, Master Thesis, Middle East Technical University, The Graduate School Of Natural And Applied Sciences, Ankara, 2007.
- [59] Mahamood R. M., Akinlabi E.T., Shukla M., Pityana S., Revolutionary Additive Manufacturing: an Overview, *Lasers in Engineering*, 2014, **27**(3-4), 161- 178.
- [60] Giannatsis J., Dedoussis V., Additive Fabrication Technologies Applied to Medicine and Health Care: a Review, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2009, **40**(1-2), 116- 127.
- [61] King D., Tansey T., Alternative Materials for Rapid Tooling, *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, **121**(2-3), 313–317.
- [62] Santos E. C., Shiomi M., Osakada K., Abe F., Microstructure and Mechanical Properties Of Pure Titanium Models Fabricated By Selective Laser Melting, *Journal of Mechanical Engineering Science*, 2004, **218**(7), 711-719.
- [63] Partee B., Hollister S. J., Das S., Selective Laser Sintering Process Optimization for Layered Manufacturing of CAPA® 6501 Polycaprolactone Bone Tissue Engineering Scaffolds, *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 2006, **128**(2), 531-540.

- [64] Tolosa I., Garciandia F., Zubiri F., Zapirain F., Esnaola A., Study of Mechanical Properties of AISI 316L Stainless Steel Processed by “Selective Laser Melting”, Following Different Manufacturing Strategies, 2010, *Advanced Manufacturing Technology*, **51**(5), 639–647.
- [65] King, D., Tansey, T., Rapid Tooling: Selective Laser Sintering Injection Tooling, *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, **132**(1-3), 42–48.
- [66] Kumar S., Selective Laser Sintering: A Qualitative and Objective Approach, *The Minerals, Metals & Materials Society*, 2003, **55**(10), 43-47.
- [67] Wang X. C, Laoui T., Bonse J., Kruth J. P., Lauwers B., Froyen B., Direct Selective Laser Sintering of Hard Metal Powders: Experimental Study and Simulation, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2002, **19**(5), 351-357.
- [68] Santos E. C., Osadaka K., Shiomi M., Microstructure and Mechanical Properties of Pure Titanium Models Fabricated by Selective Laser Melting, *Journal of Mechanical Engineering Science*, 2004, DOI: doi.org/10.1243/0954406041319545.
- [69] Wataha J. C., Lockwood P.E., Release of Elements from Dental Casting Alloys Into Cell-Culture medium Over 10 Mounts, 1998, *Dental Materials*, **14**(2), 158-63.
- [70] Kruth J. P., Mercelis P., Froyen L., Vaerenberg V. J., Binding Mechanism in Selective Laser Sintering and Selective Laser Melting, 2004, **11**(1), 26-36.
- [71] Laoui T., Froyen L., Kruth J. P., Influence of Powder Parameters on the Selective Laser Sintering of Tungsten Carbide-Cobalt, *Proceedings of the 7th European Conference on Rapid Prototyping & Manufacturing*, Germany, 7-9 July 1998.
- [72] Gibson I., Dongping S., Material Properties and Fabrication Parameters in Selective Laser Sintering Process, *Rapid Prototyping Journal*, 1997, **3**(4), 129-136.
- [73] Yadroitsev I., Gusarov A., Smurov I., Single Track Formation in Selective Laser Melting of Metal Powders, *Journal of Materials Processing Technology*, 2010, **210**(12), 1624–1631.
- [74] Fernandes A. J., Panzeri H., Neves F. D., Prado R.A., Mendonça G., Bond Strength of Three Dental Porcelains to Ni-Cr And Co-Cr-Ti Alloys, *Brazilian Dental Journal*, 2006, **17**(1), 24-28.
- [75] Beal V. E., Erasenthiran P., Hopkinson N., Dickens P., Ahrens C.H., The Effect of Scanning Strategy on Laser Fusion of Functionally Graded H13/Cu Materials, *The International Journal Advanced Manufacturing Technology*, 2006, **30**(9-10), 844-852.

- [76] Xie J. W., Fox P., O'Neill W., Sutcliffe C. J., Effect of Direct Laser Re-Melting Processing Parameters and Scanning Strategies on the Densification of Tool Steels, *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, **170**(3), 516–523.
- [77] Yasa E., Kruth J. P., Microstructural Investigation of Selective Laser Melting 316L Stainless Steel Parts Exposed To Laser Re-Melting, *Procedia Engineering*, DOI: 10.1016/j.proeng.2011.11.130.
- [78] Mumtaz, K. A., Erasenthiran, P., Hopkinson. N., High Density Selective Laser Melting of Waspaloy, *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, **195**(1-3), 77-87.
- [79] Nasab M.B., Hassan M.R., Sahari B.B., Metallic Biomaterials of Knee and Hip - a Review, *Trends Biomater. Artificial. Organs*, 2010, **24**(2), 69-82.
- [80] Malayoglu U., Neville A., Mo and W as Alloying Elements in Co-Based Alloy - Their Effects on Erosion-Corrosion Resistance, *Wear*, 2005, **259**(1-6), 219–229.
- [81] Ramirez L. E., Castro M., Mendez M., Lacaze J., Herrerra M., Lesoult G., Precipitation Path of Secondary Phases During Solidification of the CoCrMo Alloy, *Scripta Materialia*, DOI: 10.1016/S1359-6462(02)00305-6.
- [82] Kinbrum A., Unsworth A., The Wear of High-Carbon Metal-On-Metal Bearings After Different Heat Treatments, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part H-Journal of Engineering in Medicine*, DOI: 10.1243/09544119JEIM387.
- [83] Campbell J., Castings: The New Metallurgy of Cast Metals, 2<sup>nd</sup> Edition, *Elsevier Science & Technology*, Oxford/GB, 2003.
- [84] S. Youssef, A. Jabbari, Physico-Mechanical Properties and Prosthodontic Applications of Co-Cr Dental Alloys: a Review of the Literature, *The Journal of Advanced Prosthodontics*, 2014, **6**(2), 138-45.
- [85] Meacock C. G., Structure and Properties of Biomedical Co–Cr–Mo Alloy Produced by Laser Powder Microdeposition, *Journal of Laser Applications*, 2009, **21**(2), 88–95.
- [86] Giacchi J.V., Morando C.N., Fornaro O., Palacio H.A., Microstructural Characterization of as-Cast Biocompatible Co–Cr–Mo Alloys, *Materials Characterizations*, 2011, **62**(1), 53 – 61.
- [87] Rosenthal R., Cardoso B. R., Bott I. S., Paranhos R. P., Carvalho E. A., Phase Characterization in as-Cast F-75 Co–Cr–Mo–C Alloy, *Journal of Material Science*, DOI 10.1007/s10853-010-4480-x.
- [88] Qian B., Saeidi K., Kvetkova L., Lofaj F., Xiao C., Shen Z., Defects-Tolerant Co-Cr-Mo Dental Alloys Prepared by Selective Laser Melting, *Dental Materials*, DOI: 10.1016/j.dental.2015.09.003

- [89] Barucca G., Santecchia E., Majni G., Girardin E., Bassoli E., Denti L., Gatto A., Iuliano L., Moskalewicz T., Mengucci P., Structural Characterization of Biomedical Co–Cr–Mo Components Produced by Direct Metal Laser Sintering, *Materials Science and Engineering*, DOI: 10.1016/j.msec.2014.12.009.
- [90] Jones D. A., *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd. ed, New Jersey, Prentice Hall, 1996.
- [91] Perez N., *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers, Boston, USA, 2004.
- [92] González J. E. G., Mirza J. C., Study of the Corrosion Behaviour of Titanium and Some of its Alloys for Biomedical and Dental Implant Applications, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, DOI:1.0.1155/2009/574359.
- [93] Uhlig H. H., Revie R. W., *Corrosion and Corrosion Control*, A John Wiley and Sons, USA, 2008.
- [94] Heinz K., Gahr Z., *Microstructure and Wear of Materials*, 1st ed, Elsevier Science Tribology, North Holland, 1987.
- [95] Leonard B. D., Sadeghi F., Shinde S., Mittelbach M., Rough Surface and Damage Mechanics Wear Modeling Using the Combined Finite-Discrete Element Method, *Wear*, 2013, **305**(1-2), 312–321.
- [96] Kato K., Adachi K., *Wear Mechanisms*, 1st ed, CRC Press, Florida, 2001.
- [97] Renita D., Rajendran S., Chattree A., Influence of Artificial Saliva on the Corrosion Behavior of Dental Alloys: a Review, *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, 2016, **4**(4), 478-483.
- [98] Banu A., Juganura C., Marcu M., Electrochemical and Corrosion Behavior of Two Chromium Dental Alloys in Artificial Bioenvironments, *MATEC Web of Conferences*, DOI: 10.1051/mateconf/20171120300.
- [99] Xin X. Z., Xiang N., Chen J., Wei B., In Vitro Biocompatibility of Co–Cr Alloy Fabricated by Selective Laser Melting or Traditional Casting Techniques, *Materials Letters*, 2012, **88**(1), 101-103.
- [100] Yang X., Xiang N., Wei B., Effect of Fluoride Content on Ion Release from Cast and Selective Laser Melting-Processed Co-Cr-Mo Alloys, *Journal of Prosthetic Dentistry*, 2014, **112**(5), 1212-1216.
- [101] Pontes J. R., Alves A. C., Toptan F., Ariza E., Effect of Commercial Mouthwashes on the Corrosion and Tribocorrosion Behaviour of a Co–Cr Dental Casting Alloy, *Materials and Corrosion*, 2016, **67**(3), 305-311.

- [102] Gil R. A., Munoz A. I., Influence of the Sliding Velocity and the Applied Potential on the Corrosion and Wear Behavior of HC CoCrMo Biomedical Alloy in Simulated Body Fluids, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2011, **4**(8), 2090-2102.
- [103] Dai N., Zhang L., Zhang X., N. Qingzhao, Chen Y., Maoliang W., Yang C., Distinction in Corrosion Resistance of Selective Laser Melted Ti-6Al-4V Alloy on Different Planes, *Corrosion Science*, 2016, **111**, 703-710.
- [104] Mocnic P., Kosec T., Kovac J., Bizjak M., The Effect of pH, Fluoride and Tribocorrosion on the Surface Properties of Dental Archwires, *Material Science and Engineering: C*, 2017, **78**, 682-689.
- [105] Schwindling F., Seubert M., Koke U., Schmitter M., Stober T., Two-Body Wear of CoCr Fabricated by Selective Laser Melting Compared with Different Dental Alloys, 2015, DOI 10.1007/s11249-015-0601-7.

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Duran K.**, Mindivan H., Atapek H., Dikova T., Tribological Characterization of Cast and Selective Laser Melted Co-Cr-Mo Alloys Under Dry and Wet Conditions, *19th International Metallurgy and Materials Congress*, İstanbul, Türkiye, 25-27 Ekim 2018.



## ÖZGEÇMİŞ

Kezban Duran 1994 Manavgat / Antalya doğumlu olup ilköğretimini ve ortaöğretimini Çağlayan İlköğretim Okulunda tamamlamış, lise hayatına Şelale Anadolu Lisesi'nde devam etmiştir. 2012 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2016 yılında tamamlamıştır. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans Eğitimine başlamıştır. Mart 2018'den beri Akwel Gebze Türkiye Otomotiv firmasında Laboratuvar Mühendisi olarak çalışma hayatına devam etmektedir.

