



**Makale / Research Paper**

**Mekanik Alaşım Süresinin Ti10Nb10Sn Alaşımının Mikroyapı, Sertlik ve Elastik Modül Değerlerine Etkisinin İncelenmesi**

Ahmet Burçin BATIBAY<sup>1a\*</sup>, Hasan KOTAN<sup>1b</sup> Atilla EVCİN<sup>2c</sup>

<sup>1</sup>Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 42080, Konya/TÜRKİYE

<sup>2</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar/TÜRKİYE  
[abbatibay@erbakan.edu.tr](mailto:abbatibay@erbakan.edu.tr)

Received/Geliş: 29.07.2020

Accepted/Kabul: 13.10.2020

**Öz:** Bu çalışmada titanyuma ağırlıkça % 10Nb ve 10Sn ilaveleri yapılarak 30 saate kadar farklı sürelerde mekanik alaşımlama ile üretimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen tozlar preslendikten sonra 1000 °C de 2 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. X-ışını kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), sertlik, yoğunluk ve tahribatsız muayene yöntemlerinden ultrasonik yöntemle analizleri yapılarak elde edilen numuneler mikroyapısal ve mekanik olarak incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar, artan mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak toz boyutunun azaldığını göstermektedir. Mekanik alaşımlama esnasındaki katı hal reaksiyonundan dolayı niyobyum ve kalay elementlerinin titanyum kafesinde katı çözültü oluşturduğu görülmüştür. Sinterleme sonrası elde edilen sertlik değerlerinin sinterleme öncesi sertlik değerlerinden yüksek olduğu ve bunun sebebinin ise sinterleme esnasında mikroyapıda oluşan TiC ikinci fazlarının varlığından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bağlı yoğunluk değeri hesaplanmış ve elde edilen numunelerin % 5 – 20 arasında gözenek barındırdığı görülmüştür. Son olarak mekanik alaşımlama süresinin artmasıyla elastik modül değerleri azalırken 30 saatlik mekanik alaşımlama süresinden sonra kemiğe en yakın elastik modül değerleri tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar Ti10Nb10Sn alaşımının yeni nesil biyomalzeme olarak kullanım potansiyeli olduğunu göstermektedir. Üretimi ilk kez gerçekleştirilen Ti10Nb10Sn alaşımının ülke ekonomisine önemli bir kazanç getirmesi hedeflenmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Toz Metalurjisi; mekanik alaşımlama; titanyum alaşımı; elastik modül.

**Investigation of The Effect of Mechanical Alloying Duration on The Microstructure, Hardness and Elastic Modulus Properties of Ti10Nb10Sn Alloy**

**Abstract:** In this study, 10% Nb and Sn additions of titanium were produced by mechanical alloying method at different times up to 30 hours and sintered for 2 hours at 1000 °C after the powders were pressed. Obtained samples were examined by X-ray diffraction experiments (XRD), scanning electron microscopy (SEM), hardness, density and non-destructive methods such as ultrasonic tests to investigate the microstructural and mechanical properties. Results obtained that the particle size decreases due to the increase mechanical alloying time. Due to the solid state reaction during mechanical alloying, niobium and tin elements have been found solid solution form in the titanium lattice. It was determined that the hardness values obtained after sintering were higher than the hardness values before sintering and the reason for this was due to the presence of TiC second phases formed in the microstructure during sintering. The relative density value has been calculated and it has been seen that the details obtained between 5 and 20% pores. Finally, with the increase of the mechanical alloying time, the elastic modulus was decreased while the closest elastic modulus to bone was determined after the 30-hour mechanical alloying time. These results show that Ti10Nb10Sn alloy has the potential to be used as a new generation biomaterial. Ti10Nb10Sn alloy which is produced first time is aimed to bring a significant profit to the country's economy.

**Keywords:** Powder metallurgy; mechanical alloying; titanium alloy; elastic modulus.

*Bu makaleye atf yapmak için*

Batibay, A.B., Kotana, H., Evcin A., "Mekanik Alaşımlama Süresinin Ti10Nb10Sn Alaşımının Mikroyapı, Sertlik ve Elastik Modül Değerlerine Etkisinin İncelenmesi" El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi 2021, 8(1); 60-73.

*How to cite this article*

Batibay, A.B., Kotana, H., Evcin A., "Investigation of The Effect of Mechanical Alloying Duration on The Microstructure, Hardness and Elastic Modulus Properties Of Ti10Nb10Sn Alloy " El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi 2021, 8(1); 60-73.

ORCID ID :<sup>a</sup> 0000-0003-1755-1290; <sup>b</sup>0000-0002-3803-8229

## 1. Giriş

Titanyum ve alaşımları yüksek korozyon dirençleri, yüksek sıcaklık dayanımları, iyi mekanik özellikleri, yüksek mukavemet ve vücutta kullanımında biyouyumlu olmaları gibi nedenlerden dolayı son 60 yıldır birçok sektörde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1-3]. Keşfedildikten sonra saf halde kullanılan titanyumun yetersiz olan bazı özellikleri alaşım elementi ilaveleriyle geliştirilmiş ve böylece Ti alaşımları başta havacılık ve biyomalzeme endüstrilerinde olmak üzere pek çok alanda kullanılan yüksek katma değerli malzeme grubuna girmiştir [4]. Bu doğrultuda geliştirilen alaşımların başında ise üçlü Ti6Al4V alaşımı gelmektedir [5]. Ti6Al4V alaşımı havacılık sektöründe türbin ve fan kanatlarında, biyomalzeme endüstrisinde ise kalça eklem implant malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [6].

Ti6Al4V'nin içeriğindeki alüminyumun (Al) zamanla biyolojik sistemlerle etkileşime girerek toksik etkilere neden olduğu, vanadyumun ise (V) nörolojik sistemleri etkileyerek Alzheimer hastalığının oluşumunu hızlandırdığı ve alerjik tepkilere neden olduğunu göstermiştir [7,8]. Bu doğrultuda yapılan çalışmalar incelendiğinde özellikle vücutta toksik ve alerjenik komplikasyon oluşturmayan Ta, Sn, Hf, Zr ve Nb gibi elementlerin katkılarıyla yeni nesil biyomalzeme geliştirme çalışmalarının hız kazandığını göstermektedir [5,9].

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde titanyuma eklenen alaşım elementlerinin  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  ve  $\beta$  fazlarını kararlaştırıcı etkilerinden dolayı üç grupta toplandığını göstermektedir. Örneğin, titanyuma ilave edilen alüminyum, karbon, oksijen ve azot gibi ikincil elementler  $\alpha$  fazını kararlı kılarken; niyobyum, vanadyum, demir, krom, mangan ve molibden gibi ikincil elementler  $\beta$  fazını kararlı kılmaktadır [10,11].  $\alpha$ -Ti alaşımlarında  $\beta$ -Ti alaşımlarına göre yoğun paketlenme, yüksek plastik deformasyona karşı direnç, yüksek sürünme, anizotropik mekanik ve fiziksel özellikler ve düşük süneklik özellikleri görülmektedir.  $\alpha$ -Ti alaşımları yüksek korozyon dirençleri, kaynak kabiliyeti ve işlenebilirliği nedeniyle kimya ve petrokimya endüstrilerinde yaygın kullanıma sahiptirler.  $\beta$ -Ti alaşımları yüksek mukavemet, soğuk şekil verme kabiliyeti, yüksek yorulma dayanımı ve düşük elastik modülü gibi özellikler nedeniyle havacılık ve biyomalzeme alanlarında yaygın kullanıma sahiptirler [12]. Titanyuma alaşım elementi olarak eklenen kalay ve zirkonyum ise nötr element olarak bilinirler [10,11].

Biyomalzeme olarak kullanılan malzemeler incelendiğinde biyouyumluluk, biyoaktivite, osseointegrasyon gibi özellikler yanında geliştirilecek malzemenin elastik modülünün de kemiğin elastik modülüne yakın olması istenmektedir [11]. Önemli bir parametre olan elastik modülün değişimi, mekanik alaşımlama süresinin artmasıyla düşüş gösterdiği gözlemlenmektedir [13]. Ayrıca çalışmalarda mekanik alaşımlama süresinin artmasıyla sertlik değerlerinin de artış eğilimi gösterdiği görülmektedir [13-15]. Yapılan çalışmalar incelendiğinde niyobyum ilavesiyle  $\beta$  fazının kararlı hale geldiği, bunun yanında alaşımın elastik modülünün düştüğü ve ısı işlem performansının arttığı görülmektedir [10,11]. Diğer bir çalışmada ise kalay ilavesi ile titanyumun sinterlemeye karşı kabiliyetinin arttığı ve alaşımın ergime noktasının düştüğü görülmektedir. Buna ek olarak bu ilavelerle oluşan katı çözeltili yapısının da mukavemeti arttırdığı görülmektedir [6]. Sonuç olarak niyobyum ve kalay ilavelerinin literatürde bulunmayan katkı oranları kullanılarak yeni nesil titanyum esaslı biyomalzeme üretiminde etkin rol oynayacağı görülmektedir.

Bu çalışmada titanyuma kalay ve niyobyum ilaveleriyle yeni nesil titanyum alaşımlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda ağırlık % 10Nb ve 10Sn ilaveleri yapılarak farklı mekanik alaşım sürelerinde alaşımlama gerçekleştirilmiştir. Elde edilen alaşımlandırılmış tozlar oda sıcaklığında preslenmiş ve yüksek sıcaklıkta sinterlenmiştir. Üretilen numunelere mekanik alaşımlama süresi ve sinterleme sıcaklığına göre mikroyapısal karakterizasyon ve mekanik testler uygulanmıştır.

## 2. Materyal ve Metod

Bu çalışmada elementel tozlar kullanılarak Ti10Nb10Sn (ağ.%) alaşımı yüksek enerjili mekanik alaşım tekniği ile üretilmiştir. Yüksek enerjili bilyalı öğütmede SPEX™ 8001 cihazı yardımıyla farklı sürelerde mekanik alaşım gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta %99,9 saflıkta 150 mesh titanyum tozu, %99,8 saflıkta 325 mesh niyobyum tozu ve %99,8 saflıkta 45µm kalay tozu Ti10Nb10Sn (ağ.%) kompozisyonunu oluşturmak için uygun oranlarda karıştırılmıştır. Tozlar eldivenli kutu (glove box) sisteminde argon gazı altında oksijen ve nem seviyesinin 0,5 ppm olduğu değerlerde sertleştirilmiş çelik kaplarda hazırlanmıştır. Mekanik alaşım prosesi başlatılmadan önce çelik tutuculardaki toz karışımının homojen olması için öncelikle olarak karıştırma işlemi yapılmıştır. Karıştırma işlemi SPEX™ 8001 cihazında 2 bilya kullanılarak bilya/toz oranı 1/10 olacak şekilde 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Karıştırma sonrası glove box içinde argon gazı atmosferinde sertleştirilmiş çelik kaplardan alınan tozlar her biri 5,1 gr toz bulunan bilya/toz oranı 1/4 olan kaplarda yüksek enerjili mekanik alaşım işlemine tabi tutulmuştur. Mekanik alaşım işlemi sırasında soğuk yapışma olayını engellemek için %1 oranında stearik asit katkısı yapılmıştır. Mekanik alaşım süresi 2, 4, 6, 8, 10, 12, 18, 24 ve 30 saat olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve her bir mekanik alaşım süresi için yeni toz karışımı hazırlanmıştır. Mekanik alaşım olmuş tozlar tek eksenli preste 450 MPa basınçta oda sıcaklığında preslenmiştir. Mekanik ve fiziksel özelliklerini kazandırmak için numunelere atmosfer kontrollü tüp fırında 1000 °C sıcaklıkta 2 saat bekleme gerçekleştirilerek sinterleme işlemi yapılmıştır.

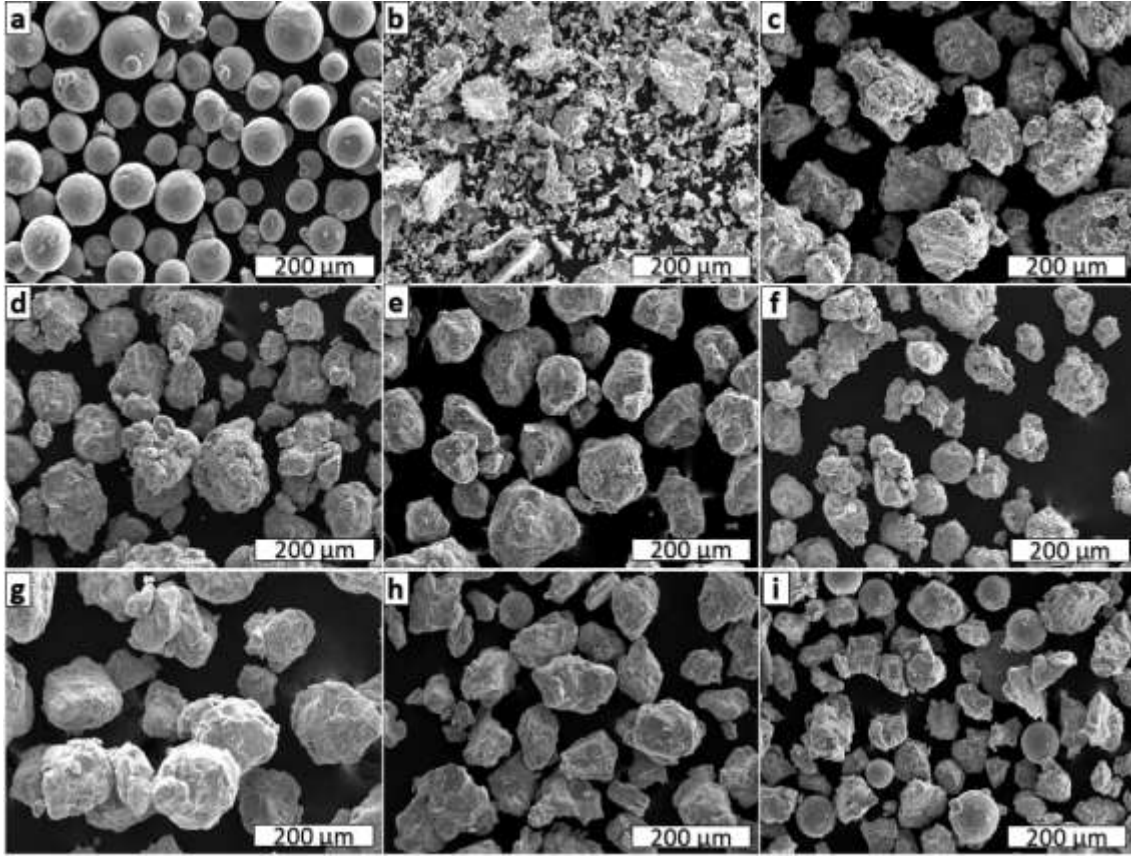
Mekanik alaşım süresine göre üretilen tozların morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Faz analizlerinin belirlenmesinde hem toz hem de yığın numuneler için X-ışını kırınımı (XRD) tekniği kullanılmıştır. Mekanik alaşım ve sinterleme sonrası elde edilen numuneler metalografik olarak hazırlanmıştır. Mikro-Vickers sertlik ölçümleri 25 g yük ve 10 saniye süreyle gerçekleştirilmiş ve her numuneden 10 ölçüm alınarak sağlanmıştır. Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Arşimed yöntemi ile 5 ölçüm yapılarak tespit edilmiştir. Bağlı yoğunlukları Arşimed yöntemi ile yoğunlukları tespit edilen numunelerin teorik yoğunlukla oranının hesaplanmasıyla bulunmuştur. Tahribatsız muayene yöntemlerinden ultrasonik yöntem kullanılarak enine ve boyuna hız hesaplanması sonrası mekanik alaşım süresine göre alaşımın elastik modülü değerleri hesaplanmıştır.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

### 3.1. Mekanik Alaşım Süresine Bağlı Olarak Toz Boyutu ve Morfolojisinin Değişimi

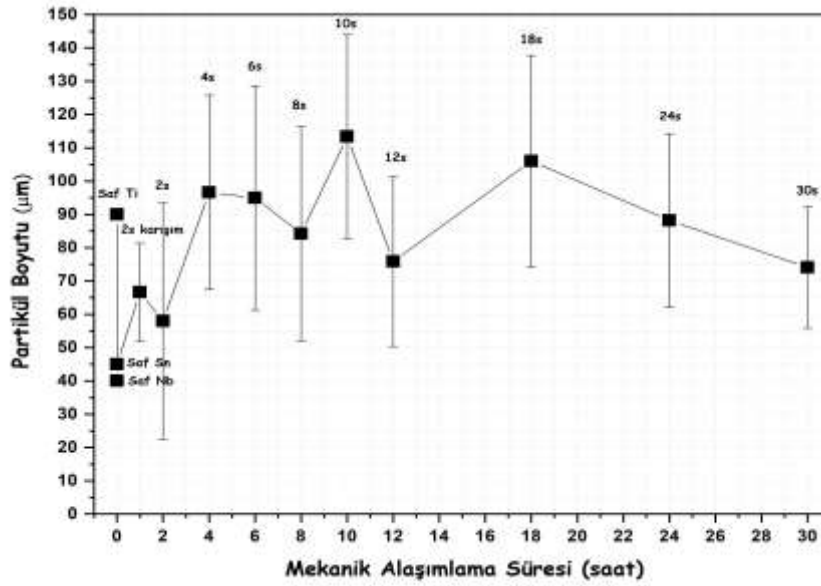
Şekil 1'de Ti10Nb10Sn alaşımının mekanik alaşım süresine göre toz boyutu değişiminin SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 1a ile verilen görüntü incelendiğinde mekanik alaşım öncesi tozların homojen karıştırılması için uygulanan 2 saatlik karıştırma süresince toz boyutu ve morfolojisinde önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte mekanik alaşımın başlamasıyla (Şekil 1b) tozlar kırılmaya başlamış ve bunun sonucu olarak da toz morfolojisi plaka ya da pul şeklini almıştır. Nouri vd. [16,17] yaptıkları çalışmalarda mekanik alaşım sırasında tozların kırılması sonrası elde edilen toz morfolojisinin de pul ya da plaka şeklinde olduğunu rapor etmiştir. Mekanik alaşım süresinin artmasıyla gerinin ve katı çözelti sertleşmenin etkisiyle küresel tozlar oluşmaya başlamıştır. Şekil 1c'den de görüleceği üzere toz boyut dağılımı daha homojen bir duruma geçmiştir. Artan mekanik alaşım süresi toz boyut ve morfolojisini değiştirmeye devam etmiş ve 8 saat mekanik alaşım sonrası (Şekil 1d) tozlar küresele yakın morfolojiye ve ortalama 80 µm toz boyutuna ulaşmıştır. Nouri vd. [16,17] yaptıkları çalışmalarda mekanik alaşım süresinin artmasıyla eş eksenli küresel yapıların oluştuğunu gözlemlemiştir. Mekanik alaşım süresinin artmasıyla soğuk kaynaklanma ve kırılma olayları süreci denge haline getirmiştir. Devamında, 18 saate kadar gerçekleşen mekanik alaşım sürelerinde tozlardaki kırılma ve kaynaklanma olayları devam ederken (Şekil 1e ve Şekil 1f) 18 saat

sonrası gerçekleştirilen mekanik alaşımlamalarda ise kırılma olayının daha yoğun olduğu görülmektedir (Şekil 1g, Şekil 1h ve Şekil 1i). Literatürde bahsedildiği gibi artan mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak toz boyutunda meydana gelen azalmanın sebebi ise katı çözelti sertleşmesi ve mekanik alaşımlama esnasında meydana gelen deformasyon sonucu tozların gevrekleşmesi ve daha kırılğan hale gelmesidir [18].



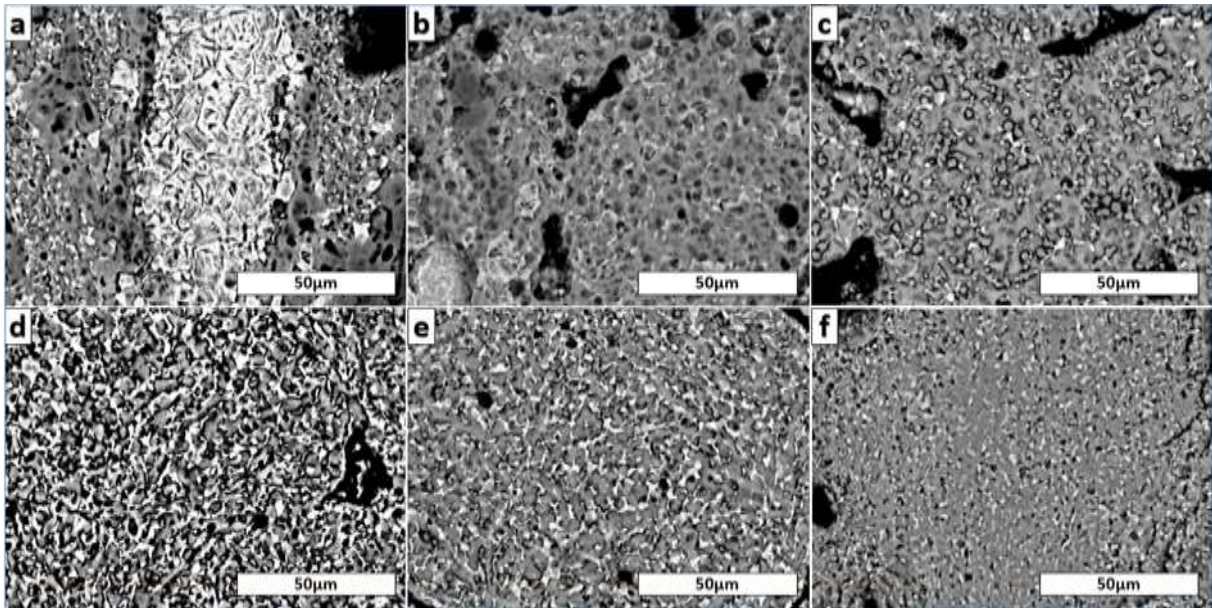
**Şekil 1.** Toz partiküllerinin Taramalı Elektron Mikroskopunda a) 2 saat karıştırma b) 2 saat alaşımlama c) 4 saat alaşımlama d) 8 saat alaşımlama e) 10 saat alaşımlama f) 12 saat alaşımlama g) 18 saat alaşımlama h) 24 saat alaşımlama i) 30 saat alaşımlama sonrası morfoloji değişimleri

Mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak meydana gelen toz boyutundaki değişim Şekil 2’de verilmiştir. Ticari olarak temin edilen saf Ti, Nb ve Sn tozlarının boyutları da karşılaştırma amaçlı aynı grafikte verilmektedir. Başlangıçta karıştırma işlemi sonrası tozların ortalama 66 µm toz boyutuna sahip olduğu görülmüştür. Mekanik alaşımlamanın 2 saat uygulanması sonucu tozların kırılmasıyla boyutlarının küçüldüğü görülmüştür. Devam eden mekanik alaşımlama ile birlikte tozlar arasında meydana gelen soğuk kaynaklama ile toz boyutu büyümeye başlamıştır. 4 saatlik mekanik alaşımlama sonrasında ise tozlardaki kırılma olayı tekrar görülmüştür ve bu durum 8 saatlik mekanik alaşımlama süresine kadar devam ederek toz boyutunun azalmasına sebep olmuştur. Bu olay 8 saat mekanik alaşımlamadan sonra da devam etmiş, önce toz boyutu artmış sonra azalmıştır. Literatürde bahsedildiği gibi mekanik alaşımlama ile gerçekleştirilen katı hal reaksiyonları süreye bağlı olarak soğuk kaynaklanma, kırılma ve tekrar soğuk kaynaklanma adımlarını takip etmektedir [18]. Artan mekanik alaşımlama süresiyle beraber kırılma olayı daha baskın hale gelmiş ve 18 saatten sonra toz boyutunun azaldığı tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç literatürde rapor edilen mekanik alaşımlama süresine göre toz boyutundaki azalma ile uyumludur [10,14,15].



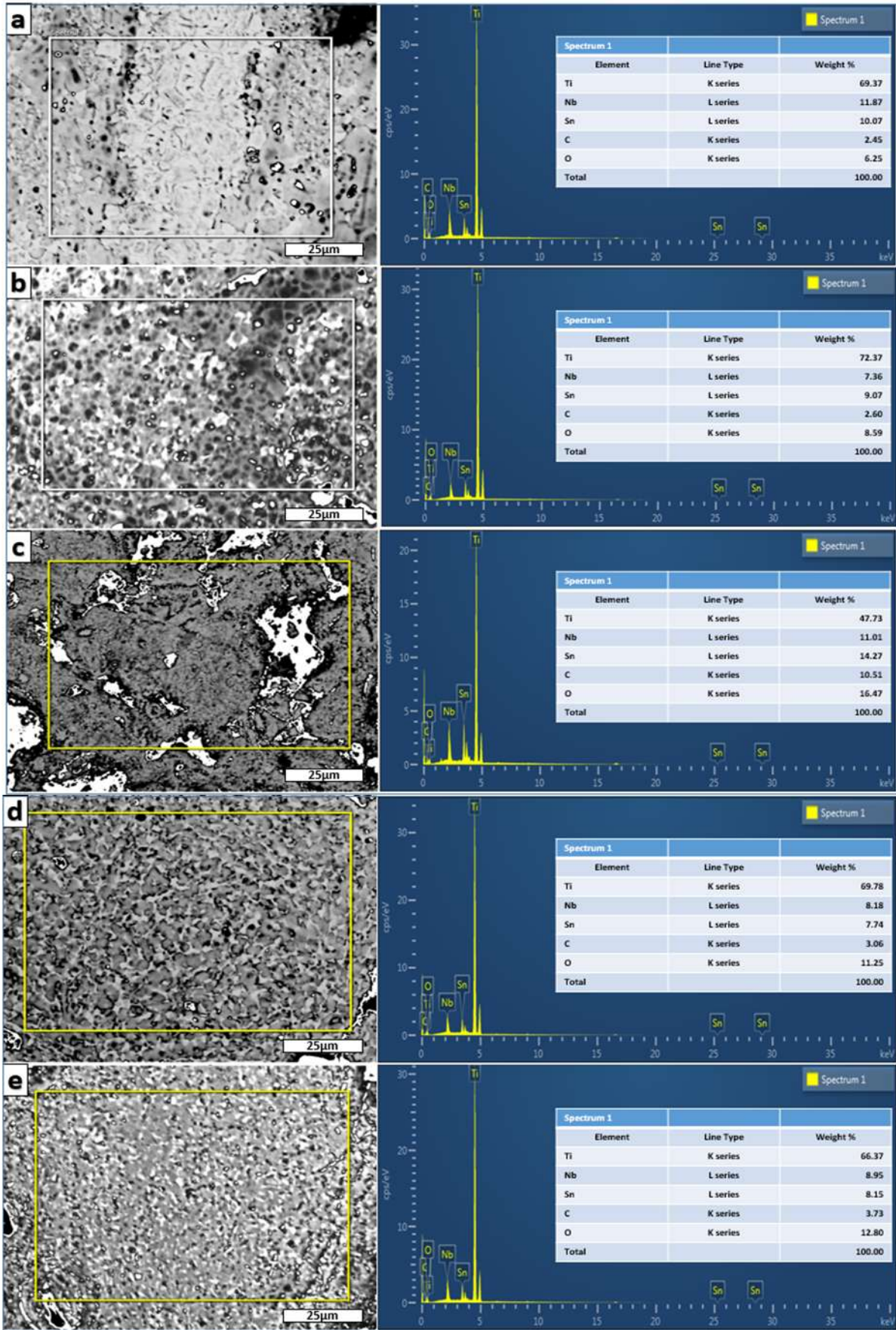
Şekil 2. Mekanik alaşımlama süresine göre partikül boyutunun değişimi

### 3.2. Mekanik Alaşımlama Süresine Bağlı Olarak Sinterlenmiş Numunelerde Mikroyapı İncelenmesi

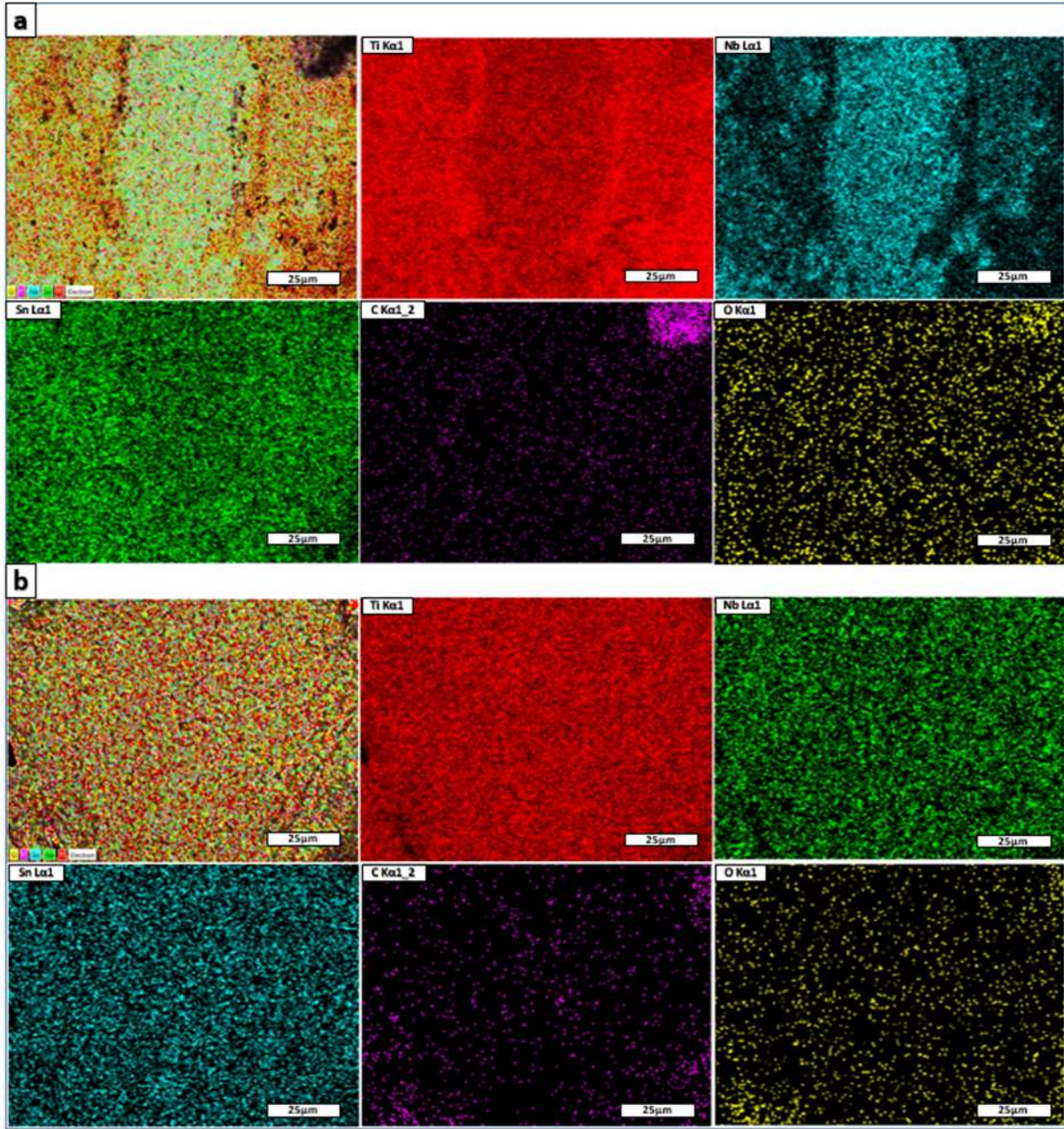


Şekil 3. Taramalı Elektron Mikroskopunda a) 2 saat alaşımlama b) 4 saat alaşımlama c) 6 saat alaşımlama d) 18 saat alaşımlama e) 24 saat alaşımlama ve f) 30 saat alaşımlama sonrası sinterleme yapılmış numunelerin görüntüleri

Ti10Nb10Sn alaşımlarının farklı mekanik alaşımlama süreleri sonrası numuneler preslenmiş ve 1000 °C de 2 saat sinterlemeye tabi tutulmuştur. Şekil 3-5’de sinterleme sonrası elde edilen numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri, (EDS) elementel analiz spektrumları ve elementel analiz haritalamaları verilmiştir. Analizler incelendiğinde numunelerde homojen bir dağılım olduğu görülmüştür. Ayrıca 2 saat mekanik alaşımlamadan 30 saat mekanik alaşımlama doğru tane boyutunun azaldığı gözlemlenmiştir. Wang vd. [13,15] yaptıkları çalışmalarda 24 saat karıştırma, 4 saat mekanik alaşımlama, 8 saat mekanik alaşımlama ve 12 saat mekanik alaşımlama süreleri sonrası sinterleme gerçekleştirmiş ve mikroyapı incelemelerinde tane boyutunun sürenin artmasıyla azaldığını göstermiştir.



Şekil 4. Taramalı Elektron Mikroskopunda a) 2 saat alaşımlama b) 4 saat alaşımlama c) 6 saat alaşımlama d) 24 saat alaşımlama ve e) 30 saat alaşımlama sonrası sinterleme yapılmış numunelerin EDS spektrum analizleri



**Şekil 5.** Taramalı Elektron Mikroskopunda a) 2 saat alaşımlama ve b) 30 saat alaşımlama sonrası sinterleme yapılmış numunelerin EDS haritalama görüntüleri

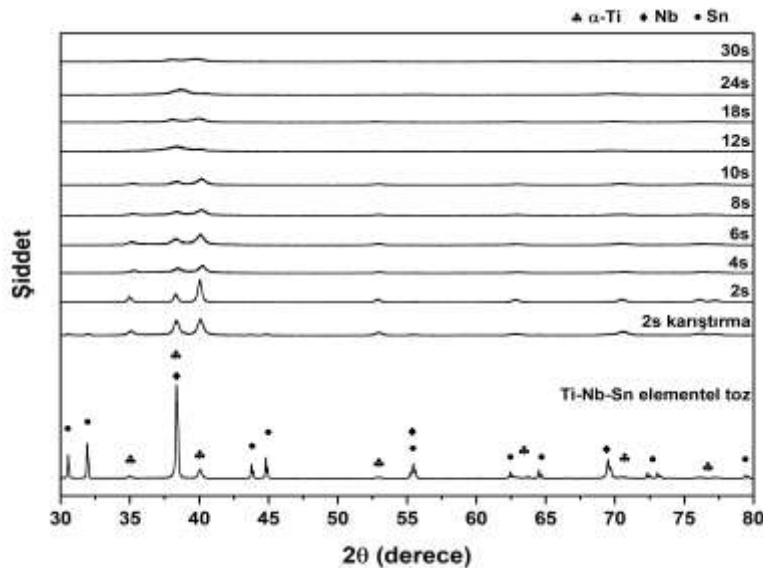
Şekil 4 ve 5'teki elementel analiz sonuçlarıyla Ti10Nb10Sn alaşımının farklı mekanik alaşımlama sürelerinde homojenliğin sağlandığı görülmüştür. Şekil 4'teki EDS spektrum değerleri incelendiğinde Ti10Nb10Sn alaşımını oluşturmak için katkı yapılan Nb ve Sn elementlerinin değerlerinin katkı oranlarıyla yakın olduğu görülmüştür. EDS sonuçlarında ekstra olarak O ve C elementlerine rastlanmıştır. Bunun sebebi de yapıda bulunan TiC ve yüzeydeki oksit tabakasından olduğu düşünülmektedir. Şekil 5'te bulunan EDS haritalama görüntüleri yapıda dağılımın homojenliğini net bir şekilde göstermiştir. Bu sonuçlar 2 saatten 30 saate kadar mekanik alaşımlama ile üretilen numunelerde homojenliğin sağlandığını açıkça göstermiştir.

### 3.3. Mekanik Alaşımlama Süresi Ve Sinterleme Sıcaklığına Göre Kristal Yapı Analizleri

Ticari olarak temin edilen saf Ti, Nb ve Sn tozları, 2 saat karıştırma yapılmış toz karışımı ve 2 saatten 30 saate kadar gerçekleştirilen mekanik alaşımlama sonrası elde edilen Ti10Nb10Sn

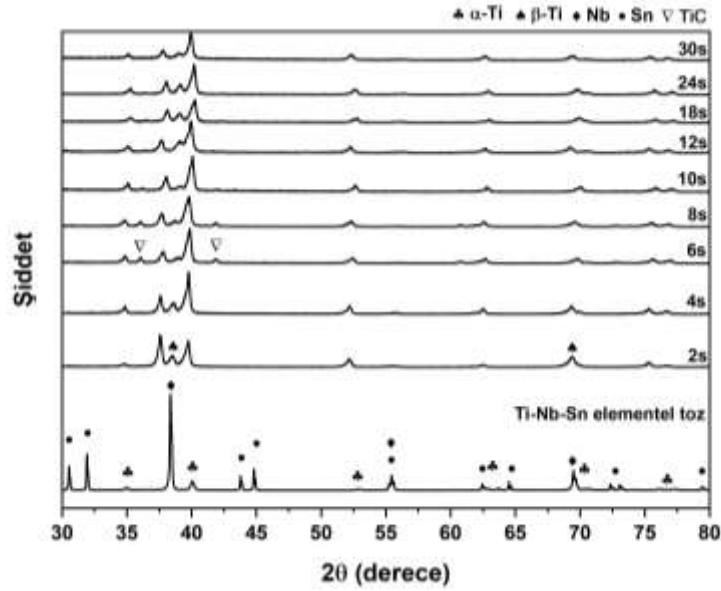
tozlarına ait XRD sonuçları Şekil 6'da verilmektedir. Elementel tozların XRD sonuçları incelendiğinde titanyum, niyobyum ve kalay piklerinin ayrı ayrı bulunduğu görülmüştür. 2 saat karıştırma sonrası piklere bakıldığında karıştırma sürecinde mekanik alaşımlama prosesinin başladığı görülmektedir. 2 saat mekanik alaşımlama sonrası ise kalay ve niyobyum piklerinin yavaş yavaş kaybolmaya başladığı, niyobyum ve kalayın çözünerek titanyum matriste katı çözeltili oluşturmaya başladığı gözlemlenmiştir. Gerçekleştirilen mekanik alaşımlama süreleri dahilinde herhangi bir ikinci faz oluşumu tespit edilmemiştir, mekanik alaşımlama esnasında meydana gelen katı hal reaksiyonu ile titanyumun kafes yapısına katılan niyobyum ve kalay ile alaşım oluşması gerçekleşmiştir. Ayrıca artan mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak pik şiddetlerinde düşüş ve piklerin genişliğinde artış meydana gelmiştir. Bunun nedeni, mekanik alaşımlama esnasında aşırı plastik deformasyona maruz kalan tozların iç gerilmelerinin artması ve tane boyutlarının küçülmesi farklı çalışmalarda da tespit edilmiştir. [14,16,17]. 6 saat mekanik alaşımlama sonrası niyobyum ve kalay piklerinin tamamen kaybolduğu ve buna bağlı olarak da Ti<sub>10</sub>Nb<sub>10</sub>Sn üçlü alaşımının oluştuğu görülmektedir. Artan mekanik alaşımlama süresiyle birlikte kristal yapıda sadece hekzagonal sıkı paket kristal yapısına sahip  $\alpha$ -Ti pikleri ve amorf yakın geniş pikler tespit edilmiştir. Niyobyum ve kalayın hekzagonal sıkı paket  $\alpha$ -Ti içinde çözünmesi ve amorf yakın fazların bulunması yüksek enerjili mekanik alaşımlama sırasında meydana gelen kristal kusurları (dislokasyonlar, boşluklar, istiflenme hataları, tane sınırları vb. gibi) artması nedeniyle olmuştur [14,16,17].

Mekanik alaşımlama sonrası elde edilen tozlar oda sıcaklığında preslenmiş ve 1000 °C'de 2 saat süreyle sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelere ait XRD sonuçları Şekil 7'de verilmiştir. Sinterleme sonrası 2 saat mekanik alaşımlama süresinden itibaren 30 saat mekanik alaşımlama süresine kadar sadece titanyum pikleri gözlemlenmiş, niyobyum ya da kalay pikleri gözlemlenmemiştir. Bu durum literatürle de örtüşmektedir [14,17,19,20]. Mekanik alaşımlanmış ve sonrasında sinterlenmiş numunelerin XRD pikleri  $\alpha$ -Ti ve  $\beta$ -Ti fazlarını ve de TiC fazını içermektedir. Niyobyumun  $\beta$  kararlaştırıcı element olması  $\beta$ -Ti fazının varlığını ortaya koymuştur. Diğer bir açıdan Nb ve Sn piklerinin olmaması,  $\beta$  fazı oluşmasında titanyum kafes yapısında çözülmüş elementlerin olduğunu göstermiştir. Nouri vd. [17] yaptıkları çalışmada titanyum kafesinde çözülmüş halde Nb ve Sn elementlerinin varlığını tespit etmiştir. Mekanik alaşımlama süresinin artması ile  $\alpha$ -Ti ve  $\beta$ -Ti fazlarının yanına TiC fazı eklenmiştir. Yapılan çalışmada mekanik alaşımlama süresinin artması ile TiC fazının ortaya çıktığı görülmüştür [16]. TiC fazı sinterleme sonrası mekanik alaşımlama işleminde soğuk yapışmayı engellemesi için kullanılan proses kontrol ajanı stearik asidin yapısından gelmiştir.  $\beta$ -Ti fazının pik şiddeti alaşımlama süresinin değişimi ile başlangıçta artış göstermiş sonrasında azalmıştır.



Şekil 6. Mekanik alaşımlama yapılmış tozların XRD sonuçları





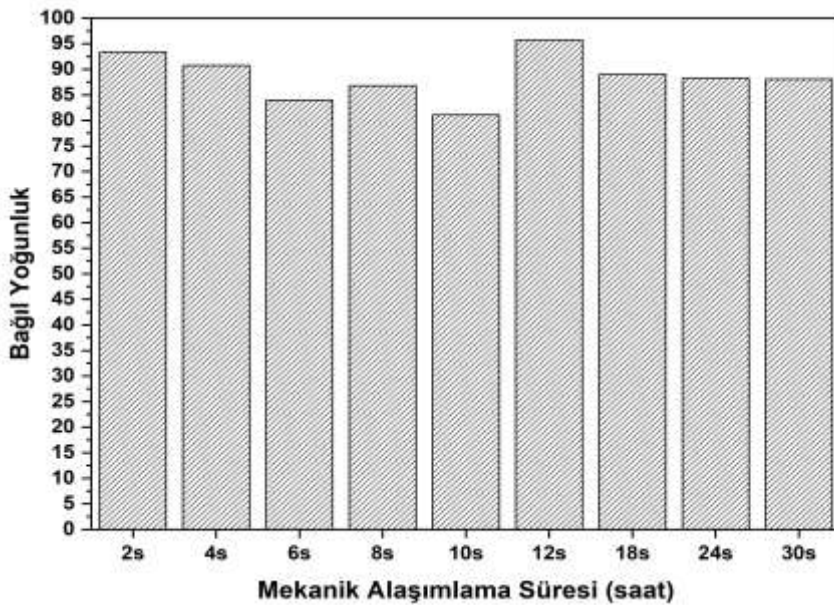
Şekil 7. Mekanik alaşımlama sonrası sinterleme işlemi yapılan numunelerin XRD sonuçları

### 3.4. Sinterlenmiş Numunelerin Yoğunluk Ölçümleri

Arşimed yoğunluk ölçümüne dayanarak sinterlenmiş yığın numunelerin ölçümleri yapılmış ve Ti10Nb10Sn alaşımının teorik yoğunluğu Eşitlik 1'den hesaplanıp bağıl yoğunluk değeri bulunmuştur [21].

$$\rho_T = \frac{1}{\left(\frac{X_a}{\rho_a} + \frac{X_b}{\rho_b} + \frac{X_c}{\rho_c}\right)} \quad (1)$$

Burada;  $\rho_T$  = Teorik yoğunluk ( $\text{gr/cm}^3$ ),  $X_a$ ,  $X_b$ ,  $X_c$  = element yüzde katkıları,  $\rho_a$ ,  $\rho_b$ ,  $\rho_c$  = element yoğunluklarıdır ( $\text{gr/cm}^3$ ).

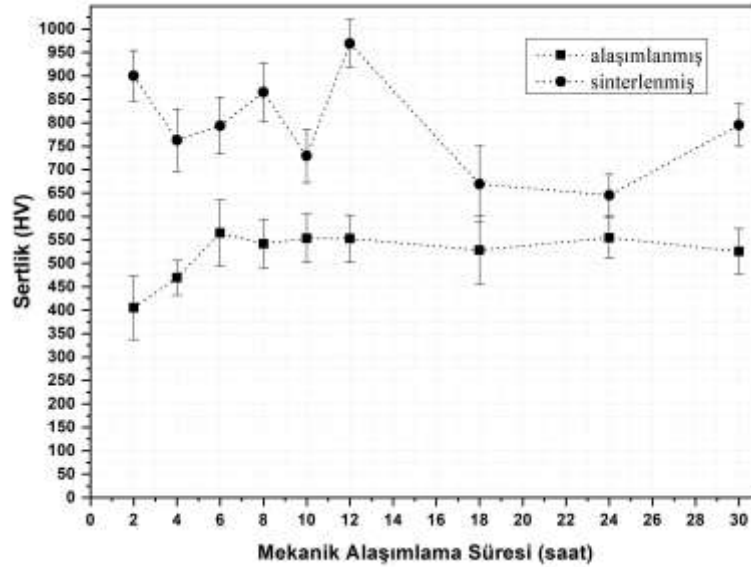


Şekil 8. Sinterlenmiş numunelerin Arşimed yoğunluk değerlerinin teorik yoğunluk değerine oranı

Ti10Nb10Sn alaşımlarının mekanik alaşımlama süresine göre bağıl yoğunluk değerleri Şekil 8’de grafikleştirilmiştir. Bağıl yoğunluk değerlerine bakıldığında numunelerin gözenekli yapıda olduğu görülmüştür. 2 saat mekanik alaşımlama sonrası preslenip sinterlenen numunenin bağıl yoğunluğu % 93 oranına ulaşırken, 30 saat mekanik alaşımlama sonrası numunenin bağıl yoğunluğu ise % 88 oranına ulaşmıştır. Aynı koşullarda presleme ve sinterleme sonrası elde edilen numuneler için en yüksek bağıl yoğunluk değerine %95 ile 12 saat mekanik alaşımlama sonrası, en düşük bağıl yoğunluk değerine ise % 81 ile 10 saat mekanik alaşımlama sonrası elde edilmiştir. Genel olarak bağıl yoğunluk değerleriyle mekanik alaşımlama süresinin artması arasında doğrudan bir ilişki olmamıştır. Ancak sertlik değerleri ile bağıl yoğunluk arasında doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. Mahundla vd. [21] yaptıkları çalışmada sertlik ile yoğunluk arasında bir korelasyon olduğunu bildirmiştir. Sertlik değerinin en yüksek olduğu 12 saat mekanik alaşımlama sonrası numunede bağıl yoğunluk değeri de en yüksektir.

### 3.5. Mekanik Alaşımlama ve Sinterleme Sonrası Sertlik Ve Elastik Modül Değerlerinin Tespiti

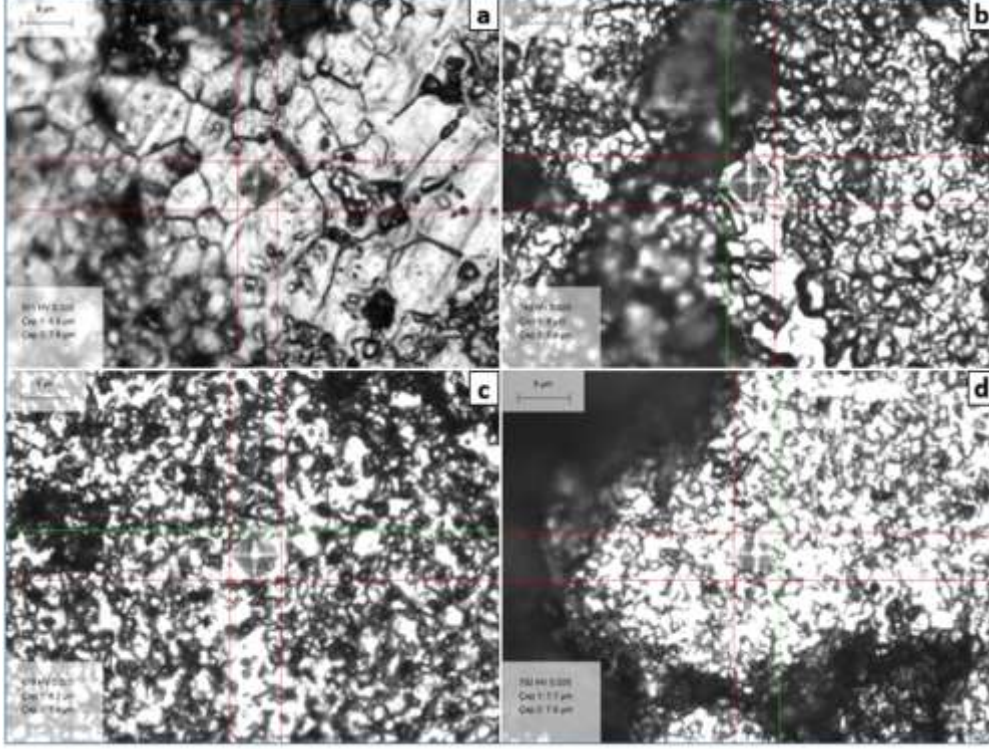
Mekanik alaşımlama işlemi sonrası tozların ve sinterleme sonrası numunelerin sertlik değerleri Şekil 9’da verilmiştir. Şekil 10’da da sertlik değerlerinin farklı numunelerdeki görüntülerine yer verilmiştir. Ölçümler 25 g yük ve 10 saniye süreyle gerçekleştirilmiş ve her numuneden 10 ölçüm alınarak ortalaması alınmıştır. Şekil 9’dan da görüleceği üzere artan mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak alaşım tozlarının sertliğinde artış meydana gelmiş ve 2 saat alaşımlama sonrası sertlik değeri 405 HV iken, 30 saat alaşımlama sonrası sertlik değerleri 525 HV mertebelerine ulaşmıştır. Artan mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak sertlikte meydana gelen bu artışın sebebi ise tane boyutunun azalması, katı çözelti sertleşmesi ve aşırı plastik deformasyon neticesinde yapıdaki dislokasyon yoğunluğunun artması olduğunu, kalayın titanyum kafesinde güçlendirme etkisi yaptığını ve sertliği arttırdığını Nouri vd. [14] yaptıkları çalışmada bildirmişlerdir. Wang vd. [15] yaptıkları çalışmalarda ise niyobyumun titanyum kafesinde aşırı doymuş katı çözelti olması sertliği arttırdığını beyan etmişlerdir. Sinterlenmiş yığın numunelerin sertliği incelendiğinde, mekanik alaşımlama süresinin değişimine göre sertlikte dalgalanmalar tespit edilmiştir.



Şekil 9. Mekanik alaşımlanmış tozların ve sinterlenmiş numunelerin mekanik alaşımlama süresine göre sertlikleri

Örneğin, 2 saat mekanik alaşımlama sonrası sinterlenmiş numunenin 900 HV olan sertlik değeri, 30 saat alaşımlama ve akabinde uygulanan sinterleme sonrasında 795 HV seviyelerine düşmüştür. Sinterleme sonrası elde edilen en yüksek sertlik değerleri ise 965 HV ile 12 saat mekanik

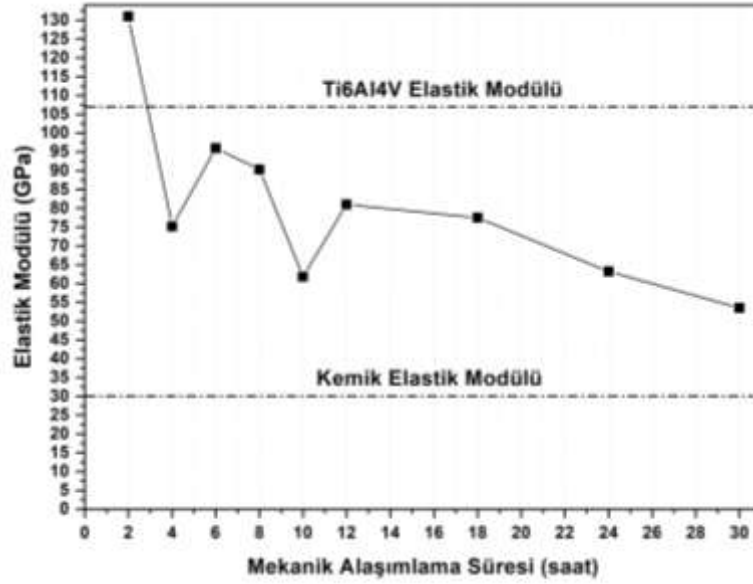
alaşım sonrası elde edilmiştir. Mekanik alaşım sonrası tane boyutunun nanometre seviyelerine inmesi ve dislokasyon yoğunluğunun artması malzeme sertliğini artırırken, yüksek sıcaklıklardaki sinterleme sonrası hem tane boyutundaki artış hem de dislokasyon yoğunluklarındaki azalışlardan dolayı sertliğin düşmesi beklenmektedir [22]. Bununla birlikte Şekil 9'da görüldüğü üzere sinterleme sonrası sertlik değerlerinin sinterleme öncesine göre yüksek olduğu görülmektedir.



**Şekil 10.** Sinterlenmiş numunelerin a) 2 saat alaşım b) 4 saat alaşım c) 24 saat alaşım ve d) 30 saat alaşım sonrası sertlik görüntüleri

Bunun sebebi ise başlangıçta proses kontrol ajanı olarak eklenen stearik asidin yapıdan tamamen uzaklaştırılmaması ve sinterleme esnasında titanyum ile birleşerek TiC ikinci fazını oluşturmasıdır. Bilindiği üzere mikroyapıda var olan sert ikinci fazlar hem sinterleme esnasında tane büyümesini sınırlandırırken hem de dislokasyon hareketine engel olarak malzeme dayanımını arttırmaktadır [16,23,24].

Şekil 11'de mekanik alaşım süresine göre hesaplanan Ti10Nb10Sn alaşımının elastik modül değerleri gösterilmiştir. Majumdar vd. [25] yaptığı çalışmada elastik modülü tahribatsız bir yöntem olan ultrasonik test ile hesaplamış ve bunun doğrudan malzemenin yoğunluğunun ve elastik özelliklerinin kullanılmasından dolayı daha doğru sonuç olduğunu belirtmiştir. Şekilden de görüleceği üzere mekanik alaşım süresinin artması elastik modülü düşürmüştür. 2 saat mekanik alaşım sonrası elastik modül 131 GPa değerinde iken 30 saat mekanik alaşım sonunda bu değer 53,5 GPa olarak hesaplanmıştır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan saf Ti ve Ti6Al4V alaşımının yapılan çalışmada ultrasonik yöntem ile hesaplanmış elastik modülü değerleri 91,5 ve 106,9 GPa'dır [26]. Xiong vd. [19] yaptığı çalışmada farklı porozite oranlarında hesapladığı elastik modüllerle kemiğe yakın elastik modül elde etmeye çalışmıştır. Kemiğin elastik modül değeri ise yapılan çalışmalarda 10-30 GPa civarındadır [7,27]. Elastik modülün kemiğe yakın olması vücutta kullanımında önem arz etmesinden dolayı 30 saat mekanik alaşım sonrası elde edilen numune tercih sebebi olmaktadır.



Şekil 11. Numunelerin Ultrasonic yöntem ile Elastik modülünün hesaplanması

#### 4. Sonuçlar

Mekanik alaşımlama ile yeni nesil biyomalzeme olmaya aday Ti10Nb10Sn (ağ.%) alaşımının 30 saate kadar olan farklı mekanik alaşımlama sürelerinde üretimi gerçekleştirilmiştir. Yeni nesil alaşım olarak kullanılması düşünülen Ti10Nb10Sn alaşımı ileriki çalışmalara referans olacaktır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde ülke ekonomisine kazanç getirecek bir ürün elde edilmesi için ön koşullar oluşturulmuştur. Literatürle kıyaslandığında çalışmanın artan mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak toz boyutunun azaldığı tespit edilmiştir. Mekanik alaşımlama sonrası preslenen numuneler sinterleme işlemine tabi tutulmuş, mekanik alaşımlama süresinin artmasıyla tane boyutunun azaldığı SEM görüntülerinden tespit edilmiştir. Ayrıca numunelerde homojen bir dağılımın olduğu elementel spektrum ve haritalama ile gösterilmiştir.

Üçlü Ti10Nb10Sn alaşımının 6 saatlik mekanik alaşımlama süresi sonrasında olduğu gözlemlenmiş ve bununla birlikte mikroyapıda herhangi bir ikinci fazın oluşmadığı görülmüştür. Mekanik alaşımlama süresinin artması ile kristal piklerin yerini amorf yakın geniş pikler almaya başlamıştır. Sinterleme sonrası elde edilen numunelerde alaşımda  $\alpha$ -Ti fazının yanında  $\beta$ -Ti fazının da olduğu görülmüştür. Ayrıca mekanik alaşımlama esnasında toz karışıma proses kontrol ajanı olan eklenen stearik asit nedeniyle TiC pikleri tespit edilmiştir. Sinterleme sonrasında elde edilen numunelerde hesaplanan bağıl yoğunluk değerleri % 80 – 95 arasında değişmiştir. Alaşımlama sonrası tozların sertlikleri mekanik alaşımlama süresinin artmasıyla artmıştır. Sinterleme sonrası numune sertliklerinin toz sertliklerine göre daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun sebebi ise sinterleme esnasında yapıda oluşan TiC fazlarıdır. Mekanik alaşımlama süresinin 30 saate çıkmasıyla Ti10Nb10Sn alaşımının elastik modülünün kemiğin elastik modülüne en yakın değere ulaştığı tespit edilmiştir. Elastik modül değerlerinde elde edilen sonuçlarla sinterleme sıcaklığı, süresi ve farklı alaşım denemeleriyle kemiğe en yakın elastik modüle sahip ürün elde edilmesi düşünülmektedir. Bunun yanında sitotoksik ve antibakteriyel testler de yapılarak vücuda uyumu biyolojik olarak da incelenmesi düşünülmektedir.

#### Teşekkür

Bu araştırmanın gerçekleştirilmesinde ultrasonik analizde yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. İmran Oral'a ve bu çalışmaya 16.FENBİL.27 numaralı proje ile destek veren Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederiz.

## Kaynaklar

- [1]. Gerling, R., and Schimansky, F. P., Prospects for Metal Injection Moulding Using A Gamma Titanium Aluminide Based Alloy Powder, *Materials Science and Engineering A*, 2002, Volume 329-331, 45-49.
- [2]. Gerling, R., Aust, E., Limberg, W., Pfuff, M., and Schimansky, F. P., Metal Injection Moulding of Gamma Titanium Aluminide Alloy Powder, *Materials Science and Engineering A*, 2006, 423, 262–268.
- [3]. Ayday, A., Ti6Al4V Alaşımı ve Saf Titanyum (Cp-Ti) Oksidasyon Kinetiği, *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 2020, 7, 402-409.
- [4]. Adam, G., Zhang, D. L., Liang, J., and Macrae, I., A Novel Process for Lowering the Cost of Titanium, *Advanced Materials Research*, 2007, Volume 29-30, 147-152.
- [5]. Yuhua, L., Yang, C., Zhao, H., Qu, S., Li X., and Yuanyuan, L., New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications, *Materials*, 2014, 7, 1709-1800.
- [6]. Lütjering, G., and Williams, C., *Titanium*, Springer-Verlag, 2007, 449p, Heidelberg.
- [7]. Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., and Gogia, A. K., Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Progress in Materials Science*, 2009, 54, 397-425.
- [8]. Perumal, G., Geetha, M., Asokamani, R., and Alagumurthi, N., Wear studies on plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40 wt% 8YSZ composite ceramic coating on Ti-6Al-4V alloy used for biomedical applications, *Wear*, Volume 311, 2014, 101-113.
- [9]. Biesiekierski, A., Wang, J., Gepreel, M. A-H., and Wen, C., A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys, *Acta Biomaterialia* 8, 2012, 1661-1669.
- [10]. Omran, A. M., Woo, K. D., Kim, D. K., Kim, S. W., Moon, M. S., Barakat, N. A., and Zhang, D. L., Effect of Nb and Sn on the transformation of  $\alpha$ -Ti to  $\beta$ -Ti in Ti-35Nb-2.5Sn Nanostructure Alloys using Mechanical Alloying, *Metals and Materials International*, 2008, 14, 321-325.
- [11]. Mohammed, M. T., Khan, Z. K., and Siddiquee, A. N., Beta Titanium Alloys: The Lowest Elastic Modulus for Biomedical Applications: A Review, *International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering*, 2014, Volume 8.
- [12]. Leyens, C., and Peters, M., *Titanium and Titanium Alloys*, 2003, Wiley Verlag, 525p, Weinheim.
- [13]. Wang, X., Chen, Y., Xu, L., Xiao, S., Kong, F., and Ken, D.W., T-Nb-Sn-hydroxyapatite composites synthesized by mechanical alloying and high frequency induction heated sintering, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 4, 2011, 2074-2080.
- [14]. Nouri, A., Hodgson, P., and Wen, C., Effect of ball milling time on the structural characteristics of biomedical porous Ti-Sn-Nb alloy, *Materials Science and Engineering C*, 2011, 31, 921-928.
- [15]. Wang, X., Xu, L., Chen, Y., Kee, D., Xiao S., Kong, F., and Liu, Z., Effect of milling time on microstructure of Ti35Nb2.5Sn/10HA biocomposite fabricated by powder metallurgy and sintering, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22, 608-612.
- [16]. Nouri, A., Chen, X., Li, Y., Yamada, Y., Hodgson, P. D., Wen, C., Synthesis of Ti- Sn-Nb alloy by powder metallurgy, *Materials Science and Engineering A*, 2008, Volume 485, 562-570.
- [17]. Nouri, A., Lin, G., Li, Y. C., Yamada, Y., Hodgson, P. D., and Wen, C. E., Microstructure Evolution of Ti-Sn-Nb Alloy Prepared by Mechanical Alloying, *Materials Forum*, 2007, Volume 31, 64-70.
- [18]. Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 2001, 46, 1-184.
- [19]. Xiong, J., Li, Y., Wang, X., Hodgson, P., and Wen, C., Mechanical properties and bioactive surface modification via alkali-heat treatment of a porous Ti-18Nb-4Sn alloy for biomedical applications, *Acta Biomaterialia* 4, 2008, 1963-1968.

- [20]. Sanchez, C., McLaughlin, J., and Fotticchia, A., Porosity and pore size effect on the properties of sintered Ti35Nb4Sn alloy scaffolds and their suitability for tissue engineering applications, *Journal of Alloys and Compounds* 731, 2018, 189-199.
- [21]. Mahundla, M. R., Matizanhuka, W. R., and Shongwe M. B., The Effect of Densification on Hardness of Ti, Ti-6Al-4V, Ti-34Nb-25Zr alloy produced by spark plasma sintering, *Materials Today: Proceedings*, 8 April 2020.
- [22]. Kotan, H., Mekanik alaşımlama ile üretilen nanokristal yapılı stenitik paslanmaz elik alaşımlarında Y ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavelerinin tane bymesi ve sertliğe etkisi, *Journal of Faculty of Engineering and Architecture Gazi University*, 2019, 34:3, 1265-1272.
- [23]. Kotan, H., Thermal stability, phase transformation and hardness of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-18Cr-8Ni stainless steel with Zr and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions, *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 749, 948-954.
- [24]. Kotan, H., Darling, K. A., Scattergood, R. O., and Koch, C., Influence of Zr and nano-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions on thermal stability and improved hardness in mechanically alloyed Fe base ferritic alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 615, 1013-1018.
- [25]. Majumdar, P., Singh, S. B., and Chakraborty, M., Elastic Modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques-A comparative study, *Materials Science and Engineering A*, 2008, Volume 489, 419-425.
- [26]. Mutlu, I., Ekinici, ř., and Oktay, E., Characterization of Heat Treated Titanium-Based Implants by Nondestructive Eddy Current and Ultrasonic Tests, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, Volume 23, 2083-2091.
- [27]. Wu, D., Isaakson, P., Ferguson, S. J., and Pearson C., Young's modulus of trabecular bone at the tissue level: A review, *Acta Biomaterialia* 78, 2018, 1-12.