

**T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**Ti-Nb ESASLI ALAŞIMLARIN İMPLANT UYGULAMALARI İÇİN
GÖZENEKLİ ÜRETİM VE BİYOAKTİF KAPLAMA İLE
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Eren YILMAZ

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fehim FINDIK

Ortak Danışman : Prof. Dr. Hamit Özkan GÜLSOY

Mart 2019

T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Ti-Nb ESASLI ALAŞIMLARIN İMPLANT UYGULAMALARI İÇİN
GÖZENEKLİ ÜRETİM VE BİYOAKTİF KAPLAMA İLE
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Eren YILMAZ

Enstitü Anabilim Dalı

METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 26/03/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



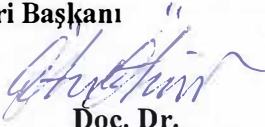
Prof. Dr.
Fehim FINDIK
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Mahmut ÖZACAR
Üye



Prof. Dr.
Ali Osman KURT
Üye



Doç. Dr.
Özkan ÖZDEMİR
Üye



Dr. Öğr. Üyesi
Mustafa AKÇİL
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Eren YILMAZ
26.03.2019

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocalarım Prof. Dr. Fehim FINDIK ve Prof. Dr. H. Özkan GÜLSOY'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez süresinde çalışmalarına yorumları ve görüşleri ile yol gösteren ve katkıda bulunan Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR, Prof. Dr. Ali Osman KURT ve Dr. Öğr. Üyesi Azim GÖKÇE'ye teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarında mekanik özelliklerin incelenmesinde laboratuvarlarımı bana açan Orta Doğu Teknik Üniversitesi Uluslararası Kaynak Mühendisliği Birimine ve korozyon çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Hatice Özkanç'a teşekkür ederim.

İş hayatı ve tez çalışmalarında başarımın kaynağı olan, bana huzurlu ve mutlu yaşam sunan eşim Ayla Yılmaz ve oğlum Uras Yılmaz'a teşekkür ederim. Ayrıca hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen annem Şerife Yılmaz ve babam Cahit Yılmaz'a teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje Numaraları:2016-09-08-009, 2016-09-08-002 ve 2017-09-08-013) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	xii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY	xv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KEMİĞİN ÖZELLİKLERİ.....	3
2.1. Kemığın İçeriği ve Yapısı	3
2.2. Kemığın Mekanik Özellikleri	6
BÖLÜM 3.	
İMLANT UYGULAMALARINDA KULLANILAN BİYOMALZEMELER...	7
3.1. Biyomalzeme Gereklilikleri.....	7
3.2. Metalik Biyomalzemeler	9
3.2.1. Titanyum ve alaşımlarının özellikleri	11
3.2.1.1. Titanyum ve alaşımlarının üretimi	13
BÖLÜM 4.	
TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA YÖNTEMİ.....	14
4.1. Toz ve Bağlayıcı Seçimi	14

4.2. Besleme Stoğu Reolojisi ve Enjeksiyon Kalıplama	16
4.3. Bağlayıcı Giderme ve Sinterleme	20
BÖLÜM 5.	
BOŞLUK TUTUCU YÖNTEMİ İLE POROZ ÜRETİM.....	22
5.1. Toz Seçimi	22
5.2. Boşluk Tutucu Partikülü Özellikleri	23
5.3. Karıştırma ve Presleme.....	24
5.4. Boşluk Tutucu Uzaklaştırma ve Sinterleme	26
BÖLÜM 6.	
YÜZEY MODİFİKASYONLARI	29
6.1. Sodyum Hidroksit İşlemi	29
6.2. Anodizasyon	31
6.3. Elektro Kaplama	33
BÖLÜM 7.	
MALZEME VE YÖNTEM.....	36
7.1. Malzeme	36
7.2. Cihaz ve Ekipmanlar.....	38
7.3. Numunelerin İmal Edilmesi.....	40
7.3.1. Toz enjeksiyon kalıplama ile üretim.....	40
7.3.2. Geleneksel toz metalurjisi ile üretim.....	43
7.3.3. Boşluk tutucu yöntemi ile poroz üretim	43
7.3.4. Anodizasyon ve elektro kaplama.....	44
7.4. Analiz ve Testler	46
7.4.1. Mikroyapı ve faz incelemeleri.....	46
7.4.2. Yoğunluk ölçümü.....	47
7.4.3. Reoloji	47
7.4.4. Termal analizler	48
7.4.5. Mekanik testler	48
7.4.6. Korozyon testleri	50

7.4.7. Biyouyum testleri	53
7.4.8. Temas açısı tayini	53
7.4.9. Yüzey pürüzlülüğü ölçümü.....	53
7.4.10. Hücre testi.....	53
7.4.11. Antibakteriyel test.....	54
BÖLÜM 8.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55
8.1. TiNb Çalışmaları.....	55
8.2. TiNbSn Çalışmaları	74
8.3. TiNbZr Çalışmaları.....	86
8.4. TiNbZrTa Çalışmaları.....	98
8.5. Poroz Ti Nb Esaslı Alaşım Çalışmaları	104
8.6. Yüzey İşlemleri Çalışmaları	121
8.7. Öneriler	141
KAYNAKLAR.....	143
ÖZGEÇMİŞ	159

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Ar	: Argon
C	: Karbon
Ca	: Kalsiyum
Ca(NO ₃) ₂	: Kalsiyum nitrat
CM	: Carnauba mumu
CNT	: Karbon nanotüp
COL	: Kolajen
DTA	: Diferansiyel termal analiz
E _{corr}	: Korozyon potansiyeli
EDS	: Enerji dağılım spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FESEM	: Alan emisyon taramalı elektron mikroskopu
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
GO	: Grafen oksit
H	: Hidrojen
HA	: Hidroksiapatit
HCl	: Hidroklorik asit
I _{corr}	: Korozyon akımı
NaOH	: Sodyum hidroksit
Nb	: Niyobyum
Nb ₂ O ₅	: Niyobyum oksit
NH ₄ F	: Amonyum florür
NH ₄ HCO ₃	: Amonyum hidrojen karbonat
NH ₄ H ₂ PO ₄	: Amonyum dihidrojen fosfat
NH ₄ SO ₄	: Amonyum sülfat
NT	: Nano tüp

O	: Oksijen
OCP	: Açık devre potansiyeli
P	: Fosfat
PIM	: Toz enjeksiyon kalıplama
PM	: Parafin mumu
PO ₄ ⁻³	: Fosfat iyonu
PP	: Polipropilen
R _P	: Polarizasyon direnci
R _S	: Çözelti direnci
S. aureus	: Staphylococcus aureus
SA	: Stearik asit
SBF	: Simüle edilmiş vücut sıvısı
SCE	: Doymuş kalomel elektrot
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Sn	: Kalay
SnO ₂	: Kalay oksit
Ta	: Tantal
TA	: Tanik asit
Ta ₂ O ₅	: Tantal oksit
TGA	: Termogravimetrik analiz
Ti	: Titanyum
TiO ₂	: Titanyum oksit
TiOH	: Titanyum hidroksit
Zr	: Zirkonyum
ZrO ₂	: Zirkonyum oksit
α	: Alfa
β	: Beta
ω	: Omega

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Kemiğin içeriği.	3
Şekil 2.2. Kemik hücreleri [9].	4
Şekil 2.3. Doğal kemik yapısı [12].	6
Şekil 3.1. İmplant kusurları [1].	7
Şekil 3.2. Ti-Nb faz diyagramı ve Ti'un allotropik dönüşümü [19].	12
Şekil 4.1. Toz enjeksiyon üretimi adımları [24].	14
Şekil 4.2. Enjeksiyon kalıplama kusurları [27].	19
Şekil 4.3. Enjeksiyon kalıplama parametrelerinin optimizasyonu [27].	19
Şekil 4.4. Toz ve bağlayıcı oranlarının olası durumları [28].	20
Şekil 5.1. Boşluk tutucu yöntemi üretim şeması [32].	23
Şekil 6.1. SBF içinde, alkali ve ısıl işlem yapılmış poroz Ti esaslı alaşım yüzeyinde apatit oluşumu gösterimi [12].	30
Şekil 6.2. pH fonksiyonuna göre yüzeyde oluşan titanyum oksitin yükü ve apatit oluşumu [34].	31
Şekil 6.3. Flor içerikli elektrolitte anodizasyon ile TiO ₂ nanotüplerin oluşumu [35].	33
Şekil 7.1. Toz enjeksiyon kalıplama yönteminde kullanılan cihazlar.	38
Şekil 7.2. Manuel pres ve kalıplar.	39
Şekil 7.3. Elektrokimyasal işlem düzeneği.	40
Şekil 7.4. Bağlayıcı giderme çevrimi.	42
Şekil 7.5. Enjeksiyon kalıplama ve sinterleme sonrası basma testi numunesi görüntüsü.	42
Şekil 7.6. Farklı miktarlarda boşluk tutucu içeren sinterlenmiş Ti ₁₆ Nb alaşımları. ...	44
Şekil 7.7. Ti ₁₆ Nb alaşımı yüzeyinde HA-GO-COL kompozit kaplamasının üretim şeması.	45
Şekil 7.8. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.	51

Şekil 7.9. Nyquist ve Bode diyagramları [44].....	52
Şekil 8.1. Hammaddelerin kayma hızına karşılık viskozite değerleri.....	56
Şekil 8.2. Bağlayıcıların TGA eğrileri.	58
Şekil 8.3. Nb'nin Ti poroziteliği üzerine etkisi.....	59
Şekil 8.4. a) Ti tozu, b) Nb tozu, c) Enjeksiyon kalıplama sonrası Ti40Nb alaşımının, d) ön sinterleme sonrası Ti40Nb alaşımının SEM görüntüleri.	60
Şekil 8.5. Sinterlenmiş a) Ti, b)Ti16Nb, c)Ti28Nb, d) Ti40Nb alaşımlarının mikroyapıları.	62
Şekil 8.6. 1500°C'de sinterlenen numunelerin X-ışını difraksiyon paternleri.....	62
Şekil 8.7. Nb içeriğine bağlı elastik modül değişimi.	63
Şekil 8.8. Sinterlenmiş Ti ve TiNb alaşımlarının eğme mukavemeti ve sertlik değerleri.....	64
Şekil 8.9. a) Ti ve b) Ti40Nb alaşımının kırık yüzeyleri.	65
Şekil 8.10. SBF içindeki Ti ve TiNb alaşımlarının açık devre potansiyeli değerleri..	66
Şekil 8.11. SBF içindeki Ti ve TiNb alaşımlarının elektrokimyasal empedans spektrumları (Nyquist).	67
Şekil 8.12. SBF içindeki Ti ve TiNb alaşımlarının elektrokimyasal empedans spektrumları (Bode).....	68
Şekil 8.13. Ti(0, 16, 40) Nbalışımlarının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri....	69
Şekil 8.14. Alkali işlem yapılmış a)Ti, b) Ti40Nb ve c) alkali işlem yapılmamış Ti40Nb alaşımının yüzey morfolojileri (SBF'de 7 gün bekletme sonrası).	70
Şekil 8.15. Alkali işlemlili ve alkali işlemsiz Ti40Nb yüzey görüntüsü.....	71
Şekil 8.16. Alkali işlem yapılmış a)Ti, b) Ti40Nb ve c) alkali işlem yapılmamış Ti40Nb alaşımının EDS analizi (SBF'de 7 gün bekletme sonrası).....	71
Şekil 8.17. Alkali işlemlili Ti40Nb alaşımının 7 gün SBF'de bekletme sonrası XRD analizi.....	72
Şekil 8.18. Ti ve Ti40Nb alaşımının su temas açıları.	72
Şekil 8.19. Sn tozunun SEM görüntüsü.	74
Şekil 8.20. Toz-bağlayıcı bileşenlerinin kayma hızına karşılık viskoziteleri.	75
Şekil 8.21. Sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değişimleri.	77

Şekil 8.22. Ti16Nb alaşımının a) 1250°C, b) 1400°C, c) 1550°C’de sinterlenmiş mikroyapıları, Ti16Nb2Sn alaşımının d) 1250°C, e) 1400°C, f) 1550°C’de sinterlenmiş mikroyapıları, Ti16Nb4Sn alaşımının g) 1250°C, h) 1400°C, ı) 1550°C’de sinterlenmiş mikroyapıları.....	78
Şekil 8.23. Ti16Nb alaşımının a) 1250°C, b) 1400°C, c) 1550°C’de sinterlenmiş SEM mikroyapıları, Ti16Nb2Sn alaşımının d) 1250°C, e) 1400°C, f) 1550°C’de sinterlenmiş SEM mikroyapıları, Ti16Nb4Sn alaşımının g) 1250°C, h) 1400°C, ı) 1550°C’de sinterlenmiş SEM mikroyapıları.....	79
Şekil 8.24. 1250°C’de sinterlenen alaşımların XRD paternleri.	80
Şekil 8.25. 1400°C’de sinterlenen alaşımların XRD paternleri.	81
Şekil 8.26. 1550°C’de sinterlenen alaşımların XRD paternleri.	81
Şekil 8.27. Alaşımların sinter sıcaklığına bağlı sertlik değerleri.	82
Şekil 8.28. Alaşımların sinter sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri.....	83
Şekil 8.29. Sinterlenmiş alaşımların zamana karşı OCP değerleri.....	84
Şekil 8.30. Ti ve Ti16Nb(0-4)Sn alaşımlarının Nyquist diyagramları.....	85
Şekil 8.31. Ti16Nb(5, 10, 15)Zr alaşımı hammaddelerinin kayma hızına karşılık viskoziteleri.	87
Şekil 8.32. Ti16Nb alaşımına Zr ilavesi sonucu porozite oranı değişimleri.....	88
Şekil 8.33. Ti16Nb15Zr alaşımının a) enjeksiyon kalıplama ve b) ön sinterleme sonrası SEM mikroyapıları.....	89
Şekil 8.34. Sinterlenmiş Ti16Nb(0, 5, 10, 15)Zr alaşımlarının XRD sonuçları.	90
Şekil 8.35. Sinterlenmiş Ti16Nb[a) 0, b) 5, c) 10, d) 15]Zr alaşımlarının SEM görüntüleri.	91
Şekil 8.36. Sinterlenmiş Ti16Nb[a) 0, b) 5, c) 10, d) 15]Zr alaşımlarının optik mikroyapıları.	91
Şekil 8.37. Ti16Nb ve Ti16Nb15Zr alaşımlarının DTA eğrileri.	92
Şekil 8.38. Üretilen PIM TiNbZr alaşımlarının mekanik özellikleri.	94
Şekil 8.39. Ti16Nb(0-15)Zr alaşımlarının Nyquist eğrileri.	94
Şekil 8.40. Ti16Nb(0-15)Zr alaşımlarının Bode eğrileri.	95
Şekil 8.41. Ti16Nb(0-10)Zr alaşımlarının OCP eğrileri.	96
Şekil 8.42. Ti16Nb(0-10)Zr alaşımlarının polarizasyon eğrileri.	97
Şekil 8.43. Ti16Nb10Zr[a) 0, b) 5, c) 10, d) 15]Ta alaşımlarının SEM görüntüleri...	99

Şekil 8.44. Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının XRD analizi.	100
Şekil 8.45. Ta içeriğinin Ti16Nb10Zr alaşımının mekanik özelliklerine etkisi.	101
Şekil 8.46. Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının OCP eğrileri.	101
Şekil 8.47. Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.	102
Şekil 8.48. Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının Nyquist eğrileri.	103
Şekil 8.49. EIS verileri için kullanılan devre modeli.	104
Şekil 8.50. a) Ti16Nb10Zr, b) Ti16Nb10Zr15Ta ve c) Ti16Nb10Zr5Ta alaşımlarının SEM görüntüleri, d) eğme testi numunesi.	105
Şekil 8.51. Poroz Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının XRD analizleri.	106
Şekil 8.52. Poroz Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının por morfolojileri ve por boyut dağılımları.	107
Şekil 8.53. Boşluk tutucu malzemenin TGA analizi.	110
Şekil 8.55. a) Ti16Nb, b) Ti1670SH alaşımlarının SEM görüntüleri ve c) bu alaşımların XRD sonuçları.	111
Şekil 8.56. Farklı boşluk tutucu miktarlarındaki por morfolojileri ve por boyut dağılımları.	113
Şekil 8.57. Farklı boşluk tutucu miktarlarındaki Ti16Nb alaşımlarının basma testi eğrileri.	114
Şekil 8.58. Ti16Nb50SH alaşımının kırık yüzey SEM görüntüsü.	115
Şekil 8.59. Ti16Nb, Ti16Nb30SH ve Ti16Nb70SH alaşımlarının OCP eğrileri.	116
Şekil 8.60. Ti16Nb, Ti16Nb30SH ve Ti16Nb70SH alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.	117
Şekil 8.61. Ti16Nb ve Ti16Nb70SH alaşımlarının elektrokimyasal empedans spektrumları.	119
Şekil 8.62. Empedans spektrumu değerlendirmeleri için kullanılan eş değer devreler.	120
Şekil 8.63. a) ve b) TiO ₂ FESEM görüntüsü, c) TiO ₂ EDS analizi.	122
Şekil 8.64. Ha [a) 20.000x, b) 40.000x], HA-GO [c) 20.000x, d) 40.000x], HA-GO-COL [e) 20.000x, f) 40.000x] kaplamalarının FESEM görüntüleri.	124
Şekil 8.65. a) HA, b) HA-GO ve c) HA-GO-COL kaplamaların EDS analizleri.	125

Şekil 8.66. HA ve HA-GO kaplamaların XRD analizleri.....	126
Şekil 8.67. HA ve HA-GO kaplamaların Raman spektrumları.....	127
Şekil 8.68. HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplamaların FTIR spektrumları.....	128
Şekil 8.69. HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplamaların TGA analizleri.....	129
Şekil 8.70. SBF içindeki Ti16Nb alaşımı ve HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplanmış Ti16Nb alaşımlarının OCP eğrileri.....	131
Şekil 8.71. SBF içindeki Ti16Nb alaşımı ve HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplanmış Ti16Nb alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	131
Şekil 8.72. Kaplanmamış Ti16Nb alaşımı ve HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplamaların temas açıları.....	132
Şekil 8.73. Ti16Nb alaşımı ve HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplanmış Ti16Nb alaşımlarının yüzey profilometresi analizleri.....	133
Şekil 8.74. a) HA, b) HA-GO, c) HA-GO-COL kaplamaların bakterilere karşı davranışı.....	134
Şekil 8.75. a) HA, b) HA-GO, c) HA-GO-COL kaplamaların yük-penetrasyon derinliği eğrileri.....	136
Şekil 8.76. a) HA, b) HA-GO, C) HA-GO-COL kaplamaları üzerine eklenen hücrelerin SEM görüntüleri, d) 6 gün süre ile kültürlenmiş kaplamaların 3T3 fibroblast hücre canlılıkları.....	139

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Kemik tipine göre mekanik özelliklerin değişimi [13].....	6
Tablo 3.1. Biyolojik materyallerin çevresindeki dokuyla etkileşimine dayalı sınıflandırılması [1].	8
Tablo 3.2. Metalik biyomalzemelerin mekanik özelliklerinin kemik ile karşılaştırılması [15].	9
Tablo 3.3. İnsan vücudunda kullanılan metalik malzemelerin kıyaslanması [15].	10
Tablo 3.4. Biyomedikal Ti alaşımlarının mekanik özellikleri [1].	12
Tablo 4.1. Ti PİM prosesi parametreleri [30].	21
Tablo 5.1. Metalik iskelelerde kullanılan boşluk tutucu partiküller [33].	24
Tablo 5.2. Boşluk tutucuların dekompozisyon ve uzaklaşma sıcaklıkları [33].	27
Tablo 7.1. Kullanılan metal tozların özellikleri.	36
Tablo 7.2. Bağlayıcılar ve özellikleri.	36
Tablo 7.3. 1000 ml SBF sıvısının içeriği [40].	37
Tablo 7.4. Bağlayıcı içeriği oranları.	40
Tablo 7.5. PİM ile üretilen alaşımların kimyasal kompozisyonu.	41
Tablo 7.6. Ti16Nb besleme stoğu hesabı.	41
Tablo 7.7. Poroz alaşım kompozisyonları.	44
Tablo 7.8. Ti16Nb30SH alaşımı hammadde hesabı.	44
Tablo 7.9. Ti16Nb50SH numunesi porozite hesabı.	47
Tablo 7.10. Ti16Nb50SH numunesinin elastik modülü hesabı.	49
Tablo 8.1. Şekil 8.4.c'nin EDS analizi.	60
Tablo 8.2. Ti(0, 16, 40)Nb alaşımlarının korozyon parametreleri.	69
Tablo 8.3. Şekil 8.22.'de belirtilen noktaların EDS analizi.	80
Tablo 8.4. Sn içeriği ve sinter sıcaklığına bağlı latis parametreleri değişimleri.	83
Tablo 8.5. Şekil 8.32.a'nın EDS analizi.	89

Tablo 8.6. Ti16Nb(0-15)Zr alaşımlarında Zr içeriğine bağlı latis parametresi ve faz oranı değişimi.	93
Tablo 8.7. Ti16Nb(0-10)Zr alaşımlarının korozyon parametreleri.	97
Tablo 8.8. Ti16Nb10Zr15Ta alaşımının EDS analizi.	99
Tablo 8.9. Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının korozyon parametreleri.	102
Tablo 8.10. Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının empedans parametreleri.	103
Tablo 8.11. Poroz Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının yoğunlukları ve mekanik zellikleri.	109
Tablo 8.12. Farklı boşluk oluşturucu içeriğine bağlı yoğunluklar ve porozite değerleri.	110
Tablo 8.13. Farklı relatif yoğunluklardaki Ti16Nb alaşımlarının mekanik zellikleri.	114
Tablo 8.14. Ti16Nb, Ti16Nb30SH ve Ti16Nb70SH alaşımlarının korozyon parametreleri.	118
Tablo 8.15. Ti16Nb ve Ti16Nb70SH alaşımlarının empedans parametreleri.	120
Tablo 8.16. SBF içindeki Ti16Nb alaşımı ve HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplanmış Ti16Nb alaşımlarının korozyon parametreleri.	131
Tablo 8.17. HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplamaların mekanik zellikleri.	136

Ti-Nb ESASLI ALAŞIMLARIN İMPLANT UYGULAMALARI İÇİN GÖZENEKLI ÜRETİM VE BİYOAKTİF KAPLAMA İLE ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, diz ve kalça protezi gibi yük taşıyan implant uygulamalar için gerekli mekanik özelliklere (kemiğe uygun mekanik değerlerde), yüksek korozyon direncine, biyo özelliklere (vaskülerizasyon, mineralizasyon, osseointegrasyon vb.) sahip Ti alaşımı üretmek ve geliştirmek amacıyla alaşım elementi (Nb, Ta, Zr, Sn) etkileri, porozite karakteristikleri ve biyoaktif yüzey modifiye yöntemleri çalışılmıştır. Üretim yöntemi olarak geleneksel toz metalürjisi, toz enjeksiyon kalıplama, boşluk tutucu yöntemi ile poroz üretim, yüzey modifikasyon yöntemleri (anodizasyon, elektro kaplama) tercih edilmiştir. Ti'ye Nb ilavesi ile beta fazı kararlılığı ve porozite miktarının artmasına bağlı olarak alaşımın elastik modülü düşmüştür. Ti-Nb alaşımlarının mukavemeti katı eriyik sertleşmesine bağlı olarak Ti'den yüksek bulunmuştur. Nb içeriği arttıkça karbon çözünürlüğünün düşüp karbürlerin oluşumuna bağlı olarak, elastik modül ve sertlikte artış görülmüştür. Nb ilavesi arttıkça yüzeyde titanyum oksitin yanında kararlı niyobyum oksitin varlığı nedeniyle korozyon direnci artmıştır. Ayrıca Ti-Nb alaşımlarının yapay vücut sıvısında (SBF) bekletilmesi sonucunda yüzeyinde hidroksiapatit oluşum kabiliyeti, Ti'den daha iyi olduğu görülmüştür. Ti-16Nb alaşımı, optimum özelliklere sahip numune olarak seçilmiştir. Bu alaşıma Zr ilavesi çalışılmıştır, ardından Ti-Nb-Zr alaşımına Ta ilavesinin özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deney ve analiz sonuçlarına göre Zr ve Ta'nın ilaveleri genel olarak beta kararlı yapıcı etki göstermeleri, elastik modülü düşürürken, mekanik özelliklerin yaklaşık aynı kalmasını sağlamaları ve korozyon direncini arttırmaları nedeniyle benzer sonuçlar göstermiştir. Sn ilavesi ise Ti'nin elastik modülünü düşürme de etkili olmasına karşın korozyon direncini düşürmüştür. Her ne kadar alaşımlama ile Ti'nin elastik modül değeri düşmüş olsa da, kemiğinkinin çok üzerindedir. Bu nedenle Ti-Nb esaslı alaşımlar tezin devam eden sürecinde poroz üretilmiştir. Poroziteli üretim ile implant-kemik arasındaki mekanik uyumsuzluk giderilmiş, implant gevşemesi olasılığı düşürülmüştür, yoğunluk değeri kemiğinkine yaklaşmıştır. Ayrıca, poroziteler vaskülerizasyon ve mineralizasyon için implant geçirgenliğine imkan sağlar, mekanik kenetlenmeyi destekler. Ancak porozite miktarı artışı korozyon direncini düşürmüştür. Bunun için son olarak anodizasyon ve elektrobiriktirme yüzey işlemleri ile hidroksiapatit-grafen oksit-kollajen içerikli biyoaktif kompozit kaplama gerçekleştirilmiştir. Bu yüzey modifikasyon işlemleri ile korozyon direncinin artmasının yanısıra osteoblast benzeri hücre gelişimi ve canlılığı artırılmış, hidrofilik yüzey oluşturularak yüzeye protein adsorpsiyonu geliştirilmiştir. Sonuç olarak yük taşıyan implant gerekliliklerini karşılayan Ti-Nb esaslı alaşımlar geliştirilmiştir..

Anahtar kelimeler: Ti-Nb esaslı alaşımlar, implant, biyomalzeme, porozite, biyoaktif kaplama, toz metalürjisi, hidroksiapatit, elektrobiriktirme

IMPROVING THE PROPERTIES OF Ti-Nb BASED ALLOYS WITH POROUS PRODUCTION AND BIOACTIVE COATING FOR IMPLANT APPLICATIONS

SUMMARY

In this study, effects of alloying elements (Nb, Ta, Zr, Sn), porosity characteristics (mechanical values appropriate to bone) and bioactive surface modification methods have been studied in order to produce and develop Ti alloy with the necessary mechanical properties, high corrosion resistance and bio properties (vascularization, mineralization, osseointegration, etc.) for load bearing implant applications such as knee and hip prosthesis. Traditional powder metallurgy, powder injection molding, porous production by space-holder method, surface modification methods (anodization, electrodeposition) were preferred as production method. The elastic modulus of the alloy decreased due to the increased beta-phase stability and porosity by the addition of Nb to the Ti. The strength of the Ti-Nb alloys was higher than that of Ti owing to solid solution hardening. As the content of Nb increased, elastic modulus and hardness increased due to the formation of carbides. In addition, as a result of the increase of Nb content, corrosion resistance and ability of hydroxyapatite formation have developed. Ti-16Nb alloy is selected as a sample with optimum properties. The addition of Zr to this alloy was studied, followed by the effects of Ta addition on properties of Ti-Nb-Zr alloy were investigated. According to the results of experiment and analysis, the addition of Zr and Ta showed similar results due to the fact that they generally showed beta-stabilizing effect, reduced the elastic modulus, increased the mechanical properties and increased the corrosion resistance. Also, Sn addition reduced elastic modulus and corrosion resistance. Although the elastic modulus of the Ti is reduced by alloying, it is much higher than that of bone. For this reason, porous Ti-Nb based alloys are produced. Thanks to the porosity production, the mechanical incompatibility between the implant and bone was removed and the density value was close to the bone. In addition, porosities enable implant permeability for vascularization and mineralization, and support mechanical fixation. However, porosity reduced the corrosion resistance. For this purpose, bioactive composite coating containing hydroxyapatite-graphen oxide-collagen was carried out by anodization and electrodeposition processes. As a result of these surface modification processes, corrosion resistance was increased and osteoblast-like cell growth and viability were increased, and protein adsorption was improved by forming a hydrophilic surface. As a result, Ti-Nb-based alloys have been developed to meet the load-bearing implant requirements.

Keywords: Ti-Nb based alloy, implant, biomaterial, porosity, bioactive coating, powder metallurgy, hydroxyapatite, electrodeposition

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Biyomalzemeler üzerine Güney Karolina’da 1969 yılında yapılan ilk toplantıdan sonra biyomalzemeler alanı tanınmışlık kazanmıştır ve o zamandan bu yana büyük ilgi görmeye devam etmektedir. Biyomalzemeler, kayıp veya hastalıklı biyolojik yapıların fonksiyonunu ve şeklini geri kazandırmak için implantların yapımında kullanılan doğal veya yapay malzemelerdir. Kalpte yapay kalp kapakçığı, kan damarlarındaki stentler, diş, kulak, dirsek, kalça, diz yerine yerleştirilen implantlar olmak üzere insan vücudunun çeşitli yerlerinde kullanılırlar. Bunların arasından, omurga, diz, kalça için kullanılan implantların sayısı oldukça yüksektir. Eklem yenileme değişimlerinin nedenleri; osteoporoz (kemik erimesi/ aşırı kemik gözenekliliği), osteoartrit (kemik eklemlerinde iltihaplanma) ve travma gibi hastalıklardır. Toplam eklem yenileme cerrahisi üzerine toplanan verilere göre, kalıcı implantlar için yüksek talep vardır (2030 yılı sonuna kadar). Toplam kalça implantı %174, toplam diz implantı %673 artacaktır [1].

Ortopedik implantların geliştirilmesi karmaşık ve çok alanlı bilimsel konudur. İmplant malzemesinin başarılı olması için kemik ile uyumlu mekanik özelliklere sahip olması, biyouyumlu elementler içermesi, osseointegrasyon özelliğinin iyi olması ve korozyon direncinin yüksek olması gerekir. Yük taşıyan metalik implant malzemeleri için ilk olarak düşük maliyet ve yüksek mekanik özellikleri nedeniyle Co-Cr alaşımları ve paslanmaz çelikler kullanılmıştır. Daha sonra bu geleneksel biyomalzemelerin yerini daha düşük elastik modül içeren, daha yüksek biyouyumlu ve yüksek korozyon dirençli Titanyum (Ti) ve alaşımları almıştır [2].

Niobyum (Nb), zirkonyum (Zr), tantal (Ta) içeren beta (β) tipi Ti alaşımları, düşük elastik modülleri ve yüksek korozyon dirençleri nedeniyle implant uygulamaları çalışmalarında son yıllarda yaygın kullanılmaktadır [3]. Her ne kadar β kararlı yapıcı elementler elastik modülü düşürse de, kemiğin değerlerine yaklaşılmamaktadır. Poroz

alaşım üretimi, Ti alaşımları ile kemik arasındaki mekanik uyumsuzluğu azaltmak için tercih edilmektedir. Dahası, poroz yapı, implant porozitesi içine kemik dokusu gelişimini teşvik ederek daha iyi biyolojik sabitleme sağlar. Yaşla bağlı olarak kortikal kemiğin ve süngerimsi kemiğin porozite oranları sırası ile %5-30 ve %70-95 arasındadır. Poroziteler, besin ve vücut sıvısı taşınımına izin verir. Bu nedenle porozite biyolojik aktiviteler ve mekanik özellikler için önemlidir [4].

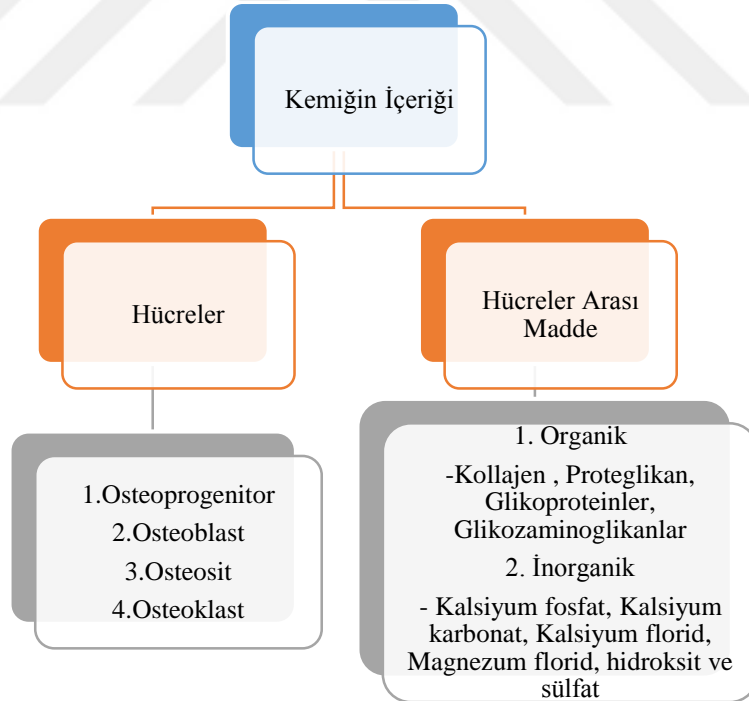
Ancak, Ti alaşımlarının ana kusurlarından biri, fizyolojik koşullarda Ti implantların yüzeyinde hızlı bir şekilde oluşabilen ve bu implantların zayıf bir osteoindüktivitesine yol açan biyo inert oksit pasivasyon tabakasıdır [5]. Ti implantın in vivo başarısı, kemik iyileşmesini ve yeni kemiğin oluşumunu destekleyen osseointegrasyon olarak bilinen bir sürece dayanır. Osseointegrasyon sürecinin gerçekleşmesini önleyen biyo inert yüzey implantların çevresinde sıklıkla fibröz bir doku oluşumuna yol açar. Bu nedenle yaygın olarak Ti implantı yüzeyine hidroksiapatit (HA) gibi biyoaktif kaplamalar uygulanmaktadır. HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO})_4(\text{OH})_2$), fizyolojik ortamdaki kararlılığı ve kemiğin mineral bileşeni ile kimyasal benzerliği nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir biyomateryaldir [6], [7]. Ancak, kullanımı zayıf mekanik özellikleri nedeniyle düşük yük taşıma uygulamaları ile sınırlıdır. Bu sorunu çözmek için literatürde polietilen, Al_2O_3 , titanyum oksit (TiO_2), Y_2O_3 , yitriya stabilize zirkonya, Ni_3Al ve karbon nanotüpler gibi malzemeler HA'nın mekanik özelliklerini güçlendirmek için kullanılmıştır [8].

Bu çalışmada, yük taşıyan implant üretimi için gerekli optimum özelliklere (kemik ile uyumlu mekanik özellikler, yüksek korozyon direnci, iyi osseiletkenlik vb.) sahip Ti-Nb esaslı alaşımın üretilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla çeşitli biyoyumlu elementlerin Ti üzerine etkileri araştırılmıştır, poroz üretim ile kemik-implant arasındaki mekanik uyumsuzluk giderilmiştir. Son olarak yapılan yüzey çalışmaları ile osseointegrasyon, antibakteriyel özellikler ve yüksek korozyon direncinin kombine edildiği biyoaktif kompozit kaplamanın Ti-Nb alaşımını yüzeyine uygulaması gerçekleştirilmiştir, literatüre yeni bir biyokompozit kaplaması kazandırılmıştır.

BÖLÜM 2. KEMİĞİN ÖZELLİKLERİ

2.1. Kemığın İçeriği ve Yapısı

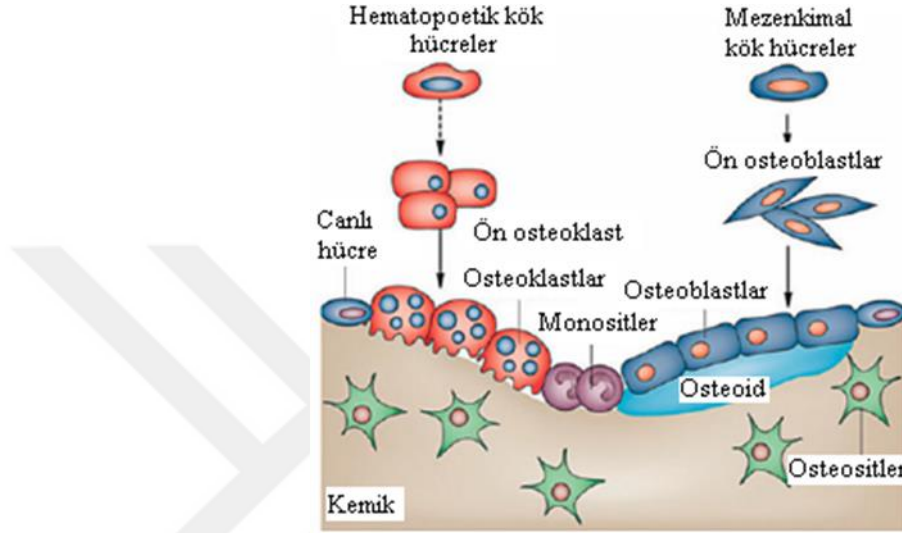
Kemik yaşayan ve dinamik bir yapıdır. İnsan vücudunda 208 adet kemik bulunur. Vücudun en sert dokularından biridir. Birçok önemli fonksiyonları yerine getirirler; iç organları korurlar, vücut hareketine yardımcı olurlar, mineral deposudurlar (kan dolaşımına kalsiyum ve fosfat iyonları salabilirler), uzun kemiklerin ilik boşluklarında kan hücrelerinin oluşumu gerçekleşir. Kemığın içeriği temel olarak hücreler ve hücreler arası maddeler olarak ikiye ayrılır (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Kemığın içeriği.

Kemik hücrelerinin görünümü Şekil 2.2.'de verilmiştir. Osteoprogenitor hücrelere osteojenik hücreler de denir, bunlar kemik hücresi olma yönünde koşullanmış mezenkim

hücreleridir ve kök hücrelerin özelliklerine sahiptir. Olgunlaşmış kemikte de, kemiği saran zarlar (periost, endost) içerisinde ve kanalcıklarının (havers ve volkman kanalları) içindeki damarlar etrafında inaktif olarak bulunurlar. Şekilce fibroblastlara benzerler. Yeni kemik yapımı ve kemik kırıklarının onarımı sırasında mitozla çoğalarak osteoblastlara dönüşürler.



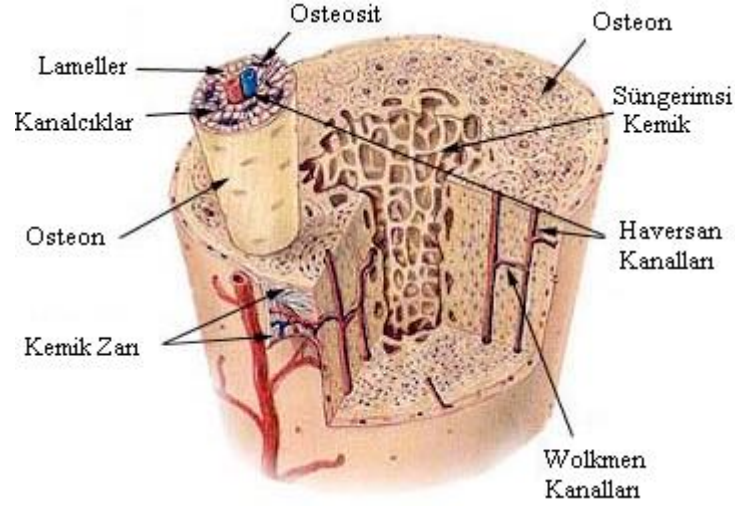
Şekil 2.2. Kemik hücreleri [9].

Osteoblastlar kemik yapan hücrelerdir, süngerimsi kemik (trabeküller) ya da kompakt kemik (lameller) yüzeylerinde tek sıra halinde dizilmişlerdir. Kemik matriksinin organik bölümünü (kollajen, proteoglikan vb.) salgırlar, henüz kireçleşmemiş bu tür temel maddeye osteoid denir. Osteoblastlar, osteoid doku içinde gömülü kalırlar ve bu doku kireçleşince aktiviteleri azalır, şekilleri basıklaşır ve birer osteosit olurlar. Kireçleşme, osteoblastların alkali fosfat enzimi salgılamasıyla kandan kalsiyum ve fosfor iyonlarının çökmesi ile sağlanır. Ürettiği salgı içinde hapsolan osteoblastlar, osteositlere dönüşürler. Osteositler olgun kemik hücreleridir. Yassı oval şekildedirler, lacun adı verilen kovuklar içinde bulunurlar. Kemik matriksi sertleşmiş olduğundan madde taşınımı osteositler üzerinden gerçekleşir. Bu hücrelerin uzun uzantılarının bulunması ve bu uzantılarının birbirine bağlanmasının nedeni budur. Kemik dokunun beslenmesini temin ederler, yaşlanıp ölürlerse o bölgedeki kemik dokusu beslenemez ve osteoklastlar tarafından resorbe edilir, yerine yeni kemik doku yapılıır. Osteoklast'lar kemik resorpsiyonu (yıkımı) sağlayan hücrelerdir. Bu nedenle kemik yıkımı sırasında belirirler ve sonra kaybolurlar. Kandan gelen monositlerin birleşmesi ile şekillenen dev hücrelerdir. Osteoklastların

kemik yüzeyine oturdukları yerler, testere dişleri gibi uzunlu kısıklı sitoplazmik uzantılar ile eritilme nedeniyle çukurlaşır (Şekil 2.2.).

Diğer destek dokuları gibi kemik dokusunda da hücreler arası madde boldur, hücreler azınlıktadır. İnorganik kısım, kemik dokunun %30-40'ını oluşturur. Bunun %85'i kalsiyum fosfat, %10'u kalsiyum karbonat, %5'i ise kalsiyum florid, magnezum florid, hidroksit ve sülfat bileşikleri ve sodyum ile potasyumdur. Kemikteki kalsiyum ve fosfat iyonları hidroksiapatit kristalleri halindedir. Bunların yüzeyinde su ve diğer iyonlar ince bir tabaka halinde toplanır. Hidroksiapatit kemiğe sertlik veren maddedir. Kemik dokunun organik kısmı osteoblastlar tarafından sentezlenir ve salgılanır, diğer destek dokularda olduğu gibi amorf ve fibroz unsurlardan (kollajen vb.) oluşur, kemik dokunun %60-70'ini oluşturur. Kollajen fiberler birbirine paralel dizilmiştir ve aralarında HA kristalleri yerleşmiştir. Kemiklerin sert olmasına karşın kolay kırılmamasını sağlayan yapı kollajenlerdir.

Dış kısım kompakt (kortikal) ve iç kısım süngerimsi kemik olmak üzere kemikler morfolojik olarak iki kısımdan oluşur (Şekil 2.3.). Kortikal kemik dokuya çıplak göz ile bakıldığında homojen ve kompakt görünür. Ancak mikroskop ile incelendiğinde küçük kanalcıklar (Havers ve Wolkman kanalları) ile donandığı görülür. Kompakt kemikte hücreler az yer kaplar ve matriks yapıya hakimdir. Kemiğin uzun eksenine paralel seyreden kanallara Havers kanalları (osteon), bunları birleştiren kanallara ise Wolkman kanalları denir. Her ikisinin de içinde kan damarları ve sinirler seyreder. Kemik dokusu, bu kanallardan çıkan besleyici maddelerin osteositler aracılığıyla difüzyonu ile beslenir. Kanalların yanında lameller, lamellerin aralarında lacun denilen boşluklar bulunur. Bu boşluklarda ise osteoblastlar vardır, bunlar daha sonra osteositlere dönüşür. Süngerimsi kemikte ise osteonlar yoktur, kanalcıklar tarafından düzensiz olarak düzenlenmiş lameller ve osteositlerden oluşur. Besin ve oksijen kemik iliğinden alınır. Kemik zarı dış kemik yüzeyini, kemik iç zarı ise iç kemik yüzeyini örter, kemiği oluşturan hücrelerden ve bağ dokusundan oluşurlar. Uzun kemik ucunda, yetişkenler haricinde epifiz büyüme plağı vardır. Epifiz büyüme plağı; kemik ucu ve gövdesini birbirinden ayırır. Büyüme tamamlandığında bu bölge kemikleşerek ortadan kaybolur. Kemik ucunun yüzey bağlantısı eklem kıkırdağı ile örtülüdür [10], [11].



Şekil 2.3. Doğal kemik yapısı [12].

2.2. Kemığın Mekanik Özellikleri

Kemiğin mukavemeti, uygulanan yükün yönüne, cinsiyete, yaşa, kalsiyum içeriği gibi faktörlere göre değişkenlik gösterir. Kortikal ve süngerimsi kemik arasındaki en önemli fark porozite oranıdır. İnsan yaşı artışına göre kortikal kemiğin porozitesi %1'den %30'a artarken, süngerimsi kemikte bu oran %70'den %95'e artar. Kortikal kemiğin yoğunluğu 1.85 g/cm^3 iken, süngerimsi kemiğin yoğunluğu $0,30-0,60 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Porozite artışı ile mukavemet ve yoğunluk değerleri düşer. Kortikal ve süngerimsi kemiğin mekanik özellikleri Tablo 2.1.'de özetlenmiştir. Kemiğin basma yönünde mukavemeti, çekme yönüne göre daha yüksektir. Mineralizasyon yüzdesindeki küçük artışlar hem elastik modül hemde mukavemette büyük artışlara neden olur. Örneğin, kortikal kemik için, kalsiyum (Ca) içeriği yaklaşık 300 mg/g iken elastik modül 30 GPa 'a yakın iken, Ca miktarı 200 mg/g 'a düştüğünde elastik modül yaklaşık 5 GPa ölçülmüştür. Yük karşısında kortikal kemiğin yüzde gerinimi %1-3 arasında iken süngerimsi kemiğin yüzde gerinimi % 5-7 arasındadır [13].

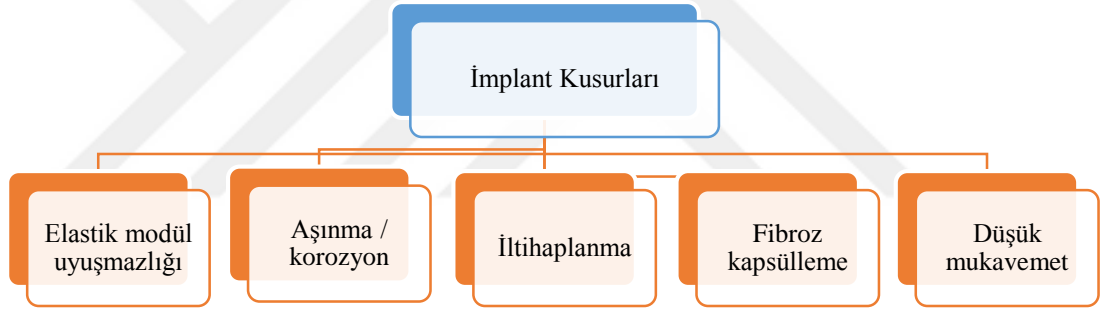
Tablo 2.1. Kemik tipine göre mekanik özelliklerin değişimi [13].

Kemik Tipi	Elastik Modül (GPa)	Basma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kırılma Tokluğu ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
Kortikal	7-30	100-230	50-150	2-12
Süngerimsi	0,05-0,5	10-20	2-12	-

BÖLÜM 3. İMPLANT UYGULAMALARINDA KULLANILAN BİYOMALZEMELER

3.1. Biyomalzeme Gereklilikleri

Ortopedik implantların geliştirilmesi karmaşık ve çok alanlı bilimsel konudur. Mekanik özellikler, yüzey karakteristikleri, malzeme kompozisyonu, kristal yapı gibi parametreler implant ömrünü belirler. İmplantların başarısız olmasının çeşitli nedenleri Şekil 3.1.'de özetlenmiştir.



Şekil 3.1. İmplant kusurları [1].

İmplant malzemesi olarak kullanılan malzemelerin, insan vücudunda allerjik veya iltihabik reaksiyonlara neden olmaması ve toksik olmaması beklenir. Biyomalzemelerin başarısı ağırlıklı olarak insan vücudunun implanta tepkisine bağlıdır. Tablo 3.1.'de insan vücudunun tepkisine dayanan biyomalzemelerin sınıflandırılması verilmiştir. Biyoaktif malzemeler çevresindeki kemik ile iyi birleştiğinden çok tercih edilirler, ancak biyotoleranslı implantlar ise uygun yüzey işlemleri sonrası implant imalatı için kabul edilebilir. İmplantlar insan dokularına ve sıvılarına maruz kaldığında, implant malzemesi ve etrafındaki dokular arasında çeşitli reaksiyonlar gerçekleşir. Bu reaksiyonlar, bu malzemenin vücut sistemi tarafından kabul edilebilirliğini belirler. Biyoyumluluk ile ilgili hususlar şunlardır; 1) Tromboz (kan pıhtılaşması) kan pıhtılaşmasını ve kan pıhtılarının biyomalzeme yüzeyine yapışması. 2) Biyomalzemelerin lifli doku ile

kapsüllemesi. Bir implant yüzeyinin mikro hareketler nedeni ile diğer dokular ve bitişindeki kemik ile birleşmemesi sonucu implant gevşemesi yaşanır. Eğer implant kemik ile iyi birleşmemiş ise kemik ve implant arasında lifli tabaka oluşur. Dolayısıyla implantın bitişindeki kemik ile iyi birleşmesi (osseointegrasyon) önemlidir. İyi osseointegrasyon için yüzey kimyası, yüzey pürüzlülüğü, topografisi önemli rol oynar. Eğer implant yüzeyi biyoaktif veya uygun yüzey karakteristiklerinde hazırlanırsa osseoindüksiyon (kemik oluşumunun uyarılması), osseokondüksiyon (yüzey üzerinde kemik gelişimi) ve osseointegrasyonda (kemik-implant teması ile implantın sabitlenmesi) başarı sağlanır.

Tablo 3.1. Biyolojik materyallerin çevresindeki dokuyla etkileşimine dayalı sınıflandırılması [1].

Sınıflandırma	Tepki	Örnekler	Etki
Biyotoleranslı Malzemeler	İnce bağ dokusu kapsüllerinin oluşumu (0.1-10 μ m), kapsül implant yüzeyine yapışmamaktadır.	Polimer-poli tetra fluorometilen (PTFE), polimetil metakrilat (PMMA), Ti, Co-Cr, vb.	İmplantın reddedilmesi implant başarısızlığına yol açar
Biyoaktif Malzemeler	İmplant çevresinde kemik dokusu oluşumu, implant yüzeyi ile kuvvetli şekilde bütünleşir.	Biyocam, hidroksiapatit (HAP) içerikli sentetik kalsiyum fosfat	İmplantın kabulü başarılı implantasyon sağlar.
Biyoreabsorble Malzemeler	Otolog (öz kaynaklı) doku ile değiştirme	Polilaktik asit, poliglikolik polimer, işlenmiş kemik greftleri, tüm doku esasları veya protein ve yapısal destek sistem kompozitleri,	İmplantın kabulü başarılı implantasyon sağlar.

Eğer implant kırıkları yetersiz mukavemet veya kemik-implant arasındaki mekanik özellik uyumsuzluğundan kaynaklanıyorsa, o zaman bu malzeme biyomekanik olarak uyumsuzdur. Kemik yerine değiştirilen malzemenin elastik modülünün kemik ile eş değer olması beklenir. Kemiğin ölçüm yönü ve tipine göre elastik modülü 4-30GPa arasında değişir [4]. Mevcut implant malzemeleri kemikten daha serttir (rijittir), gerekli gerilmenin bitişik kemiğe aktarılmasını önler, implant çevresinde kemik erimesi gerçekleşir, implant gevşemesine neden olur. Bu kemik hücrelerinin ölümüne yol açan biyomekanik uyumsuzluk ‘stress shielding effect’ olarak tanımlanır [14]. Bundan dolayı yüksek servis ömrü ve implant gevşemesini önlemek için kemiğin elastik modülüne yakın ve yüksek mukavemete sahip implant gereklidir. Ayrıca, vücut sıvısı içinde implantların düşük aşınma ve korozyon dirençleri sonucunda, implanttan vücuda uyumsuz metal iyonları salınır. Salınan iyonların alerjik ve toksik reaksiyonlara neden olduğu bulunmuştur.

Malzemenin servis süresi temel olarak aşınma direnci ile belirlenir. Ayrıca düşük aşınma direnci implant gevşemesine neden olur ve aşınma kalıntıları da dokuda birikerek çeşitli reaksiyonlara neden olur. Bu nedenle insan sisteminde malzemenin uzun ömürlü olması için yüksek korozyon ve aşınma direnci birinci derecede önemlidir.

3.2. Metalik Biyomalzemeler

Metaller, iç destek, biyolojik doku ve stentler, ortopedik fiksasyon, diş kökleri gibi eklem değişimlerinde yaygın olarak kullanılırlar. Biyomedikal uygulamalarda öncelikli kullanılan metal ve alaşımlar paslanmaz çelikler, Co alaşımları ve Ti alaşımlarıdır. Bu malzemeler, mekanik performansları bakımından yüksek güvenilirliği nedeniyle özellikle kalça, diz gibi sert dokuların değiştirilmesinde kullanım alanı bulmaktadırlar. Metalik biyomalzemelerin bazı mekanik özellikleri kemik ile karşılaştırılmalı olarak Tablo 3.2.'de verilmiştir. Co-Cr alaşımları ve paslanmaz çeliğin elastik modülü kemiğinkinin yaklaşık 10 katıdır, buda 'stress shielding' etkisine yol açar. Ti ve alaşımlarının elastik modülü ise paslanmaz çeliğinkinin yaklaşık yarısıdır, bu nedenle diğer biyomalzemeler ile kıyaslandığında Ti ve alaşımlarının 'stress shielding' riski daha azdır.

Tablo 3.2. Metalik biyomalzemelerin mekanik özelliklerinin kemik ile karşılaştırılması [15].

Malzeme	Elastik Modül (GPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Yorulma Limiti (MPa)
Paslanmaz çelik	190	221-1213	586-1351	241-820
Co-Cr alaşımları	210-253	448-1606	655-1896	207-950
Ti	110-120	485	760	300
Ti-6Al-4V	116-120	896-1034	965-1103	620
Kortikal kemik	15-30	30-70	70-150	-

SUS 316L östenitik paslanmaz çeliği, biyomedikal alanında kullanılan rapor edilen tek paslanmaz çeliktir. Ancak Ni içerikli bu alaşımların alerjik reaksiyon gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca SUS316L'den imal edilen implantlar için oyuklaşma, çatlak ve gerilme korozyonu rapor edilmiştir. Ni'in alerjik reaksiyonlarını önlemek için, yüksek azot içeriğine sahip bir östenitik paslanmaz çelik geliştirilmiştir. Bu nedenle, yeni araştırma trendi, Ni içermeyen paslanmaz çelik geliştirmektir.

Co alaşımlarının aşınma direnci, hem Ti alaşımları hem de paslanmaz çelik alaşımlarından daha yüksektir. Yapay kalça eklemlerinde eklem başı aşınmaya maruz kalır. Bundan dolayı, kalça eklemleri yüksek mukavemet ve süneklik gösteren Co-Cr-Mo alaşımlarından üretilmiştir. Co alaşımlarında kabürlerin dağılımının, bu alaşımların aşınma direncini arttırdığı bildirilmiştir. Ayrıca deformasyon uyarımı ile martensitik fazın oluşturulması Co alaşımların aşınma direncini geliştirmiştir [16].

Ti ve alaşımlarının yüksek biyouyumluluğu sonucunda medikal ve diş hekimliği alanlarında, diğer alaşımlı sistemlere göre tercihli kullanımlarına yol açmıştır. Biyomedikal alanda Ti alaşımlarının en önemli metalik malzeme olmasını sağlayan özellikleri; iyi mekanik özelliği, TiO₂ katı oksit tabakası nedeniyle mükemmel korozyon direnci, iyi biyouyumluluğu, nispeten düşük elastik modülü, düşük ağırlığı ve manyetik olmayan davranışdır. Yukarıda belirtilen özellikler, Ti ve Ti alaşımlarını implantasyon için tercih edilen seçenekler haline getirir. Ancak zayıf tribolojik özelliği, biyoinert yüzeyi dezavantajlarıdır. İnsan vücudunda kullanılan metalik biyomalzemelerin kıyaslaması Tablo 3.3.'de yapılmıştır. Buna göre Ti ve alaşımları, paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımları ile kıyaslandığında yüksek biyouyumlulukları, düşük elastik modülleri, yüksek korozyon direnci ve düşük yoğunlukları nedeniyle tercih edilirler. Ayrıca son yıllarda beta fazı esaslı (Nb, Ta vb. içerikli) Ti alaşımlarının geliştirilmesi ile elastik modül değerleri ve diğer mekanik özellikler, saf Ti ve Ti6Al4V'unkinden daha düşük değerlere inmiştir. Özellikle Nb'un Ti alaşımlarına ilavesi ile Nb₂O₅'in yüzeyde oluşması ile aşınma ve korozyon direnci gelişmiştir. Buna ilave olarak Ti alaşımı yüzeyine biyoaktif kaplamalar ile metalik implantların biyo özelliklerini geliştirme çalışmaları yapılmaktadır.

Tablo 3.3. İnsan vücudunda kullanılan metalik malzemelerin kıyaslanması [15].

Metal ve alaşımları	Seçilen örnekler	Avantajlar	Dezavantajlar	Uygulamalar
Ti ve alaşımları	Saf Ti, TiAlV, TiAlNb, Ti13Nb13Zr, TiMoZrFe	Yüksek biyouyum, düşük elastik modül, yüksek korozyon direnci, düşük yoğunluk	Düşük tribolojik özellik, toksik Al-V	Kemik ve eklem değişimleri, kırık sabitleme, diş implantı, kalp pili enkapsülasyonu
Co ve Cr alaşımları	CoCrMo, CrNiCrMo	Yüksek aşınma direnci	Ni alerjisi, yüksek elastik modül	Kemik ve eklem değişimleri, diş implantı, diş restorasyonları, kalp kapakçıkları

Tablo 3.3. (Devamı)

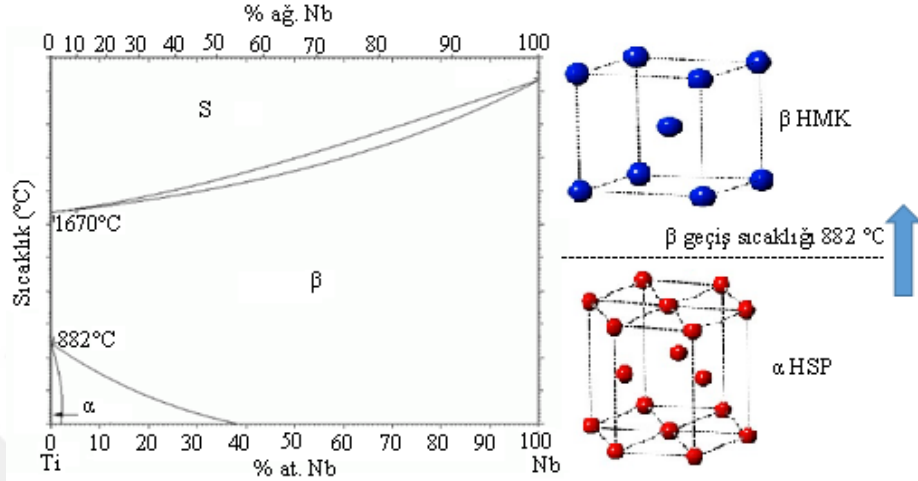
Paslanmaz çelikler	316L	Yüksek aşınma direnci	Ni alerjisi, yüksek elastik modül	Kırık sabitleme, stent, cerrahi aletler
	NiTi	Düşük elastik modül	Ni alerjisi	Kemik plakaları, stentler, ortodontik teller
Diğer	Platin, Pt-Ir	Aşırı voltaj ve yük transferi altında yüksek korozyon direnci		Elektrod
	HgAgSn	Ağız ortamında kolay şekillendirme	Hg toksisitesi	Dental restorasyon

3.2.1. Titanyum ve alaşımlarının özellikleri

Alüminyum ve magnezyum genellikle hafif metaller olarak bilinse de, titanyum da demirin yoğunluğunun yaklaşık %60 kadar bir yoğunluğa ($4,51 \text{ g/cm}^3$) sahiptir. Titanyum, hem mühendislik uygulamalarında hem de diş ve medikal uygulamalarda ilgi duyulan özel bir malzemedir. Ti bir geçiş elementidir, periyodik tablonun IV A grubundadır, atom numarası 22 ve atomik ağırlığı 47,88'dir. Titanyumun ısı iletkenliği düşüktür ($20-25^\circ\text{C}$ 'de 21.4 w/m.K), elektrik iletkenliği de düşüktür. Ayrıca manyetik değildir. Oksijen içeriğine göre 4 sınıfa ayrılır (maksimum oksijen içeriği %4). Titanyumun oksijene olan afinitesi yüzeyinde pasif tabaka oluşturur ve korozyona karşı direnç sağlar. Biyolojik uygulamalarda yaygın kullanılır, alerjik reaksiyona yol açmaz.

Titanyum allotropik bir dönüşüme sahiptir (Şekil 3.2.). Ti 882°C 'ye kadar alfa (α) fazında (hegzagonal sıkı paket: HSP) iken, bu sıcaklığın üzerinde β fazına (hacim merkezli kübik; HMK) dönüşür. 1670°C ergime sıcaklığıdır. Bu denge fazlarının dışında alaşım oranlarına ve soğuma hızı değişkenlerine bağlı olarak denge dışı fazlar (α' , α'' , ω) oluşabilir. α' (hegzagonal yapıli martenzit), α'' (ortorombik yapıli martenzit) fazları, β fazından hızlı soğutma ile oluşturulur. Hegzagonal yapıli omega (ω)fazi ise β fazından yavaşça su verme ile veya ortalama bir sıcaklıkta yaşlandırma işlemi ile oluşur [17]. Bu fazlar arasında en düşük elastik modüle sahip faz β fazıdır, en yüksek elastik modüllü faz ise ω fazıdır [18]. Alüminyum, azot, oksijen, karbon α fazını kararlı hale getirirken, vanadyum, molibden, niyobyum, tantal β fazını kararlı hale getirir. α' martenzit fazı az alaşımla oluşabilir. β -kararlaştırıcıları kritik miktardan fazla bulunduğunda martenzit yapı ortorombik yapıya dönüşür. α'/α'' sınırı için kritik çözünen içeriği, çözünen elementlere bağlıdır, Ti-Nb alaşımında α' fazı %6 at. Nb içeriğine kadar oluşur. β kararlı yapıcı alaşım elementi miktarı belli değeri geçtiğinde β Ti oluşur (su verme veya havada

soğutma sonucu). Bu noktaya, Ti-Nb faz diyagramları için yaklaşık %40'ın üzerinde Nb (at.) ilavesi ile ulaşılır (Şekil 3.2.). Kararlı alaşımlarda termomekanik işlemler ile faz dönüşümü olmaz, oysa yarı kararlı β 'da; α çökmesi veya diğer dönüşümler olabilir.



Şekil 3.2. Ti-Nb faz diyagramı ve Ti'nin allotropik dönüşümü [19].

Saf Ti yaygın olarak diş implantlarında kullanılırken, sert doku değişimi gibi yüksek mukavemetin gerektiği durumlarda yetersiz kalır (Tablo 3.4.). Bu sınırlamanın aşılması için saf Ti'un yerini $\alpha+\beta$ tipi Ti-6Al-4V almıştır. Bu alaşım 1954 yılında Amerika'da geliştirilmiştir, pratikte kullanılan ilk Ti alaşımıdır, ısı direnci, dayanım, esneklik, tokluk, işlenebilirlik, kaynak edilebilirlik, korozyon direnci iyidir. Ancak uzun süreli kullanımda Al ve V elementlerinin toksik etkileri gözlenmiştir. Bu nedenle, 1990'lı yıllardan itibaren ikinci nesil biyoyumlu ve beta kararlı yapıcı elementler (Nb, Ta vb.) içeren alaşımlar geliştirilmiştir [20]. Bu sayede 100 GPa'ın altında elastik modül içeren, korozyon direnci ve biyo özellikleri daha üstün Ti alaşımları elde edilmiştir (Tablo 3.4.).

Tablo 3.4. Biyomedikal Ti alaşımlarının mekanik özellikleri [1].

Ti alaşımı/mikroyapı	Elastik modül (GPa)	Akma mukavemeti (MPa)	Çekme mukavemeti (MPa)
1. jenerasyon			
Ticari saf Ti (α ; derece 1-4)	100-105	240-692	785
Ti6Al4V ELI ($\alpha+\beta$; standart dereceli)	112	850-900	895-930
Ti6Al7Nb ($\alpha+\beta$; dövme)	110	880-950	900-1050
Ti5Al2,5Fe ($\alpha+\beta$)	110	895	1020
2. jenerasyon			
Ti13Nb13Zr (β ; dövme)	79-84	836-908	973-1037
Ti12Mo6Zr2Fe (TMZF; β)	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti35Nb7Zr5Ta (TNTZ; β)	55	530	596
Ti29Nb13Ta4,6Zr (β ; yaşlandırma)	65	864	911

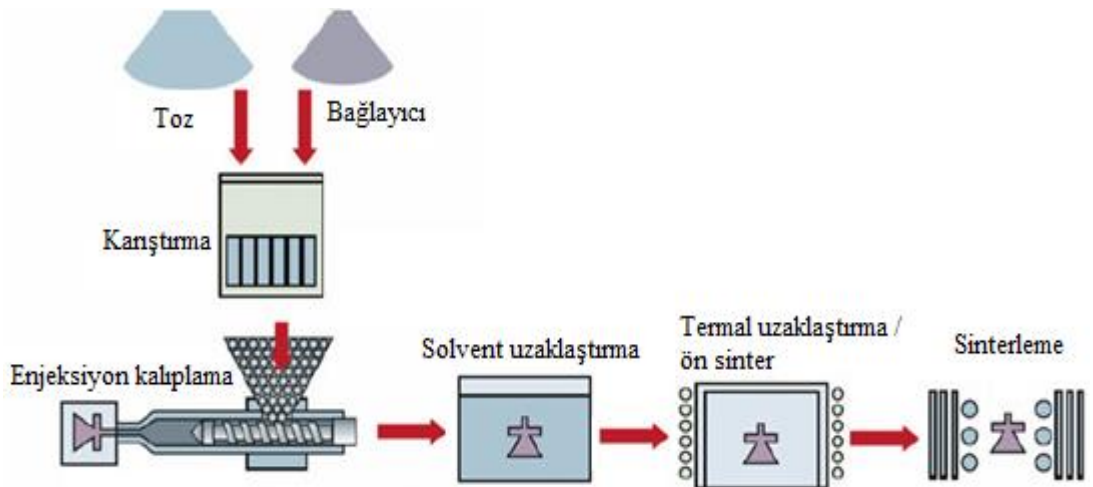
3.2.1.1. Titanyum ve alaşımlarının üretimi

Ti esaslı implant üretimi, ürünlerin karmaşıklığı, yüksek maliyeti, hammaddelerin yüksek ergime sıcaklıkları (Ti, Nb, Zr, Ta vb.) gibi nedenlerden dolayı nispeten zor bir işlemdir. Titanyum ve alaşımları ısı ile şekillendirilmeye, kaynak yapılmaya uygundur. Döküm veya toz metalürjisi yöntemleri ile üretilebilir [21]–[23]. Ti ve alaşımlarının yüksek ergime derecesine sahip olması, havayla temasa geçmesi durumunda havadaki oksijen, azot ve hidrojen ile reaksiyona girip okside olması, seramik pota ile reaksiyona girmesi bu malzemenin klasik döküm yöntemi ile üretilmesini güçleştirir. İndüksiyon ergitme ve elektrik ark ergitme yöntemleri ile koruyucu atmosferde Ti alaşımları üretilebilir. Ancak ergime sıcaklıkları arasında fark bulunan alaşım elementleri kullanıldığında (örneğin Ta: 3017°C) segregasyon problemi oluşabilir. Bu nedenle bu çalışmada geleneksel toz metalürjisi ve toz enjeksiyon kalıplama (PIM) yöntemi kullanılmıştır. PIM ile net şekle yakın ürün eldesi sağlanabilir, üretim sonrası ek bir plastik şekil verme gibi işlem gerektirmez, uygun üretim yöntemi ve bağlayıcılar kullanılarak yüksek mukavemetli ve yoğun ürünler elde edilebilir. Ayrıca toz metalürjisi yöntemleri ile uygun boyut ve oranlarda boşluk oluşturuvcu veya bağlayıcı ilavesi ile homojen ve kontrol edilebilir poroziteli ürünler elde edilebilir [24].

BÖLÜM 4. TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA YÖNTEMİ

4.1. Toz ve Bağlayıcı Seçimi

Titanyum metal enjeksiyon kalıplama (Ti-PIM) 1980'lerin sonlarından beri uygulanmaktadır. PIM prosesi 4 ana adımdan oluşur; hammadde stoğu hazırlama, enjeksiyon kalıplama, bağlayıcı giderme ve sinterlemedir (Şekil 4.1.). Yöntemin başlıca avantajları; belirli sayının üzerindeki parça imalatında düşük maliyet, farklı geometrilerde parça üretilebilmesi, sert ve kırılğan malzemelerin üretilebilmesi, hassas tolerans ve yüksek yüzey kalitesidir. Dezavantajı ise; bağlayıcı uzaklaştırma (kirlilik), sinterleme sonrası deformasyon, boyut sınırlamasıdır. Ti-PIM prosesinde ana teknik sorun oksijen ve karbona yüksek afinedir ve bu elementlerin mekanik özelliklere etkisidir. Emprüteler, başlangıç tozlarının kompozisyonundan, bağlayıcıların tam giderilememesinden ve sinter atmosferinden kaynaklanabilir. PIM tekniği ile cep telefonu, ateşli silah parçaları gibi çeşitli mekanik Ti parçaları üretilmiştir. Şuanda Ti-PIM uygulamaları biyomedikal ve havacılık alanına kaymıştır.



Şekil 4.1. Toz enjeksiyon üretimi adımları [24].

Başlangıç tozlarının kompozisyonu, boyutları ve dağılımı, şekilleri toz enjeksiyon kalıplama adımlarına ve nihai ürünün özelliklerine etki eder. Tozların kompozisyonundaki arayer elementleri [oksijen(O), hidrojen (H), azot (N), karbon (C)] çekme mukavemeti ve sertliği arttırırken, sünekliği düşürür. Bu nedenle tozların içeriğindeki empüriteler mümkün olduğunca az olmalıdır. Kirliliği önlemek için, özellikle oksijen kirlenmesi için yüzey alanını azaltmada bir araç olarak daha büyük partikül boyutları kullanılması önerilmiştir. Ancak daha büyük partikül boyutları daha az ölçü hassasiyeti, daha düşük sinter yoğunluğu ve kaba sinter yüzeyine neden olur. Küçük partikül boyutu ise yüksek sinter yoğunluğu ve iyi yüzey kalitesi verse de yüksek kalıplama basıncı gerektirir, daha fazla oksijen kirlenmesine yol açar ve bağlayıcı uzaklaştırma daha yavaştır. Ti tozların PIM üretiminde sinter yoğunluğu, empürite çekme, şeklin muhafazası için toz boyutları genelde $-45\mu\text{m}$ (-325 mesh) seçilmiştir. Ti tozları oda sıcaklığında kısa süreli oksijene maruz kaldığında reaksiyona girmezler. Bilindiği gibi proses sıcaklığı 400°C 'ye (673K) ulaştığında, bulk Ti, O, N, H ile reaksiyona girmeye başlar ve oksitler, nitrürler, hidrürler oluşur. Partikül boyut dağılımının da dar olması istenir, çünkü geniş partikül dağılımı yüksek paketleme yoğunluğu ve düşük boyutsal küçülme sağlasa da kalite problemi vardır, homojen olmayan mikroyapıya neden olur. Tozlar için diğer önemli parametre şeklidir. Küresel toz partikülleri yüksek yoğunluk ve düşük vizkozite için avantaj sağlarken, düzensiz toz partikülleri kullanımında sinterlemeye kadar şekil muhafazası daha kolaydır, ham mukavemet daha yüksektir, çünkü köşeli tozlar mekanik kenetlenme sağlar. Ayrıca küresel şekil daha küçük yüzey alanı gösterir ve bu nedenle C, O, N kirliliğini daha az toplar. Ancak küresel tozların ham mukavemeti daha düşük olduğundan, daha çok bağlayıcı kullanımı gerektirir [25].

Hammadde stoğu hazırlanırken tozların yanında bağlayıcılar kullanılır. Bağlayıcılar, tozların homojen olarak kalıp boşluğu içerisine doldurularak şekillendirilmesi ve sonrasında bu şekli muhafaza ederek ön sinterlenme aşamasına kadar taşınmasını sağlayan araçtır. PIM bağlayıcıları en az 3 bileşenden oluşur. Polimer omurga mukavemet sağlar ve termal ayrıştırma sırasında uzaklaşır (örnek: polipropilen, polietilen). En büyük hacim oranını plastikleştiriciler (örnek parafin, carnauba mumu) kapsar, omurganın viskozitesini düşürürler. İlk adım olan solvent ekstaksiyon ayrıştırması sırasında uzaklaşırlar. Toz yüzeyleri arasındaki etkileşimleri iyi etkinleştirmek için küçük miktarda

yüzey aktifleyici (örnek: stearik asit) ilave edilir. Solvent veya termal işlem ile bağlayıcı ve yüzey aktifleyici uzaklaştırılır. Ti-PIM geniş bağlayıcı içeriği 3 grupta incelenebilir. Bu gruplar; mum esaslı esaslı, aromatik esaslı, suda çözünebilen bağlayıcılardır. Bunlardan en yaygın kullanılan mum esaslı bağlayıcılardır. Mum esaslı bağlayıcı sistemlerinde mum bileşeni, metalik toz partiküllerini ıslatmak için kullanılırken, polimerik bileşen yeterli green mukavemeti sağlamak için kullanılır. Mum esaslı bağlayıcı sistemde popüler omurga polimerler polietilen, polipropilen ve yüksek molekül ağırlıklı Polimetil metakrilattır. Polimerlerin ayrışma sıcaklığını etkileyen faktörler; polimerin yapısı, molekül ağırlığı, kristalinitesidir Bağlayıcılar, kalıplanmış malzemelerin final kompozisyonunda bulunmamasına rağmen PIM prosesi üzerine temel etkiye sahiptir. İdeal olarak bağlayıcı şu kriterleri sağlamalıdır;

- a) Düşük ergime sıcaklığına ve hızlı katılaşmaya sahip olmalı
- b) Oda sıcaklığında yeterli mukavemete sahip olmalı (≥ 4 MPa), düşük viskozite içermeli (≤ 10 Pas) ve kalıplama sırasında iyi akışkanlığa sahip olmalıdır. Enjeksiyon kalıplama prosesi sırasında viskozite değişmemelidir.
- c) Kimyasal pasif olması, düşük temas açısı ile (< 5 derece) partikül ıslatma kabiliyeti, ideal olarak partikül yüzeyine yapışma
- d) Şekillendirme sonrası kolayca uzaklaştırılabilir olması, potansiyel kirliliğe neden olabilecek kalıntı bırakmamalıdır. Dekompoze ürünler korozif ve toksik olmamalı.
- e) Ticari olarak uygun fiyatta olmalı

4.2. Besleme Stoğu Reolojisi ve Enjeksiyon Kalıplama

Reoloji, maddelerin akış ve deformasyonu üzerine olan çalışmadır. Sıvıların akış özellikleri iki sınıfa ayrılır; Newtonian akış gösterenler ve Newtonian olmayan akış gösterenler. Paralel molekül tabakalarından oluşmuş bir sıvı bloğu modeline paralel yönde kuvvet uygulandığında düzlemlerin yer değiştirmesine neden olan gerilme kayma gerilmesi olarak adlandırılır. Newtonian akış davranışında kayma hızı, kayma gerilmesi ile orantılıdır, hızlı bir kuvvet uygulanırsa akışkan özelliğini değiştirmez (su, benzin). Newtonian olmayan akış davranışı üç başlık altında incelenir; plastik akış, psödoplastik

akış, dilatant akış. Plastik akışta hemen akma gerçekleşmez, kayma gerilimi eşik değeri aşınca akar, eşik değer altında elastik madde gibi davranırlar (plastik malzemeler). Dilatant akışta kayma gerilimi artışı ile vizkozite de artar, örnek nişasta solüsyonunun hızlı darbe karşısında katılaşmasıdır. Psödoplastik akışta ise kayma hızı arttıkça vizkozite azalır. Örneğin boya fırçada dururken akmaz, duvara sürülürken rahatça duvara geçer, toz enjeksiyon kalıplama hammaddesi de bu özelliktedir. Hammadde besleme stoğu reolojisinin uygun kalıp parametreleri ve bağlayıcı oranları ile ayarlanmasıyla kalıp hatalarının önüne geçilir, nihai üründe distorsiyon ve çekinti miktarı düşer, mekanik özellikler olumlu etkilenir.

Bağlayıcı, hammaddeden daha düşük viskoziteye sahip olmalıdır. Yüksek toz partikül hacmi nedeniyle PIM besleyici stoğunun vizkozitesi, bağlayıcı vizkozitesinden yüksektir. Enjeksiyon kalıplama sıcaklığında, PIM bağlayıcı vizkozitesi genellikle 10 Pa.s'nin altında iken, PIM besleme stoğunun aynı sıcaklıkta kayma hızı ile vizkozitesi 10-1000 Pa.s arasında değişebilir. Bağlayıcı maddenin vizkozitesi, psödoplastik sıvının reolojik davranışına benzer şekilde sıcaklıkla azalır. Aynı sıcaklıkta vizkozite, basıncın artmasıyla birlikte düzenli olarak değişir. Sıcaklık, basınç ve toz şarjı besleme stoklarının akışkanlığını etkiler. Viskozite değeri ne kadar düşük olursa, bir PIM besleme stoğunun akması o kadar kolay olur. Bir PIM besleme stoğunun genellikle, kayma hızı ve sıcaklığın artışı ile vizkozitenin azladığını gösteren psödoplastik bir sıvı olduğu kabul edilir. Psödoplastik akışkan, Denklem 4.1 ile ifade edilebilir [26]:

$$\tau = k\gamma^n \quad (4.1)$$

Burada τ kayma gerilmesi, γ kayma hızı, k katsayı ve n kayma gerinimi duyarlılığı üssüdür, 1'den küçüktür. n değeri kayma duyarlılığı dercesini belirtir. Dilatant akışta n değeri 1'den büyük iken, Newtonian akışta n değeri 1'e eşittir. n değeri ne kadar yüksek ise, kayma hızı ile vizkozite o kadar uzun vadeli değişir. Bu nedenle, enjeksiyon işlemi sırasında, artan kayma hızı ile viskozitenin yavaş yavaş azalmasını sağlamak için daha yüksek bir n değerine sahip olan PIM besleme stoğunun seçilmesi tavsiye edilir. Yüksek kayma duyarlılığı özellikle kompleks parçalar için önemlidir. PIM stoğu davranışı termal

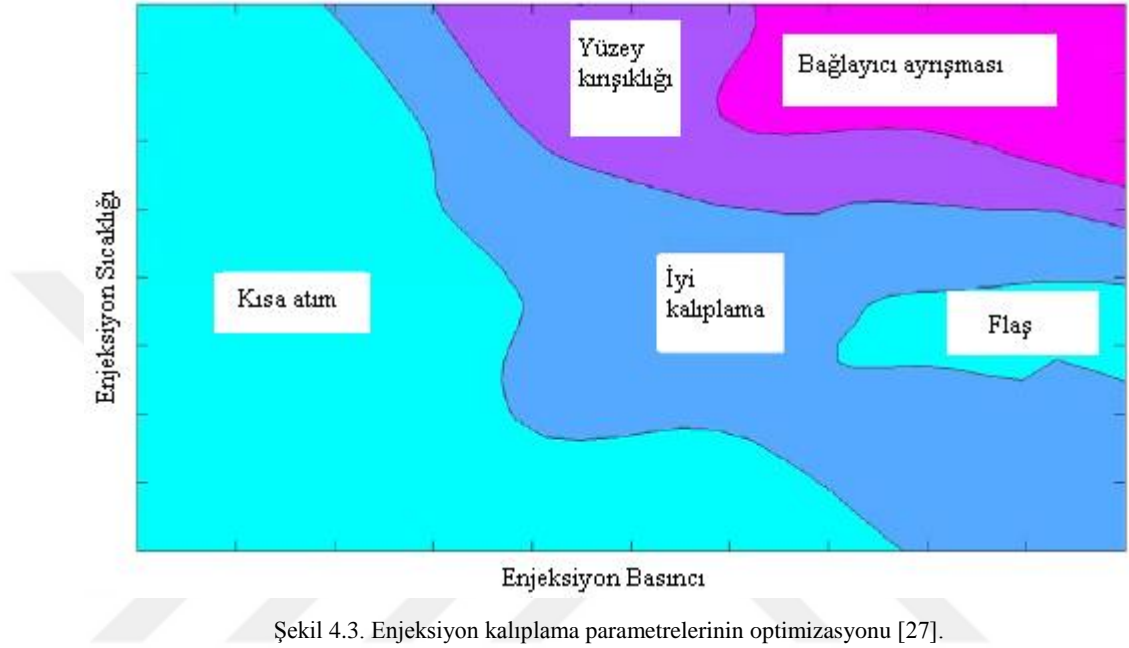
olarak aktive edilir, burada viskozite aşağıdaki Arrhenius denklemiyle (Denklem 4.2) η ile ifade edilir [26];

$$\eta = \eta_0 \text{Exp } E / RT \quad (4.2)$$

Burada E akış aktivasyon enerjisidir, R gaz sabitidir, T sıcaklık, η_0 referans viskozitedir. Viskoak akış için E değeri aktivasyon enerjisidir ve yüksek değer, viskozitenin sıcaklık değişimine yüksek duyarlılığını gösterir. Eğer E değeri düşükse, viskozitenin sıcaklık değişimine karşı çok hassas olmadığı anlamına gelir. Bu nedenle, kalıplama işlemi sırasında düşük E değerine sahip besleme stoğunun seçilmesiyle, sıcaklık etkisi; çatlama, bozulma ve kaynak hattı oluşumu gibi kalıplama hatalarına neden olabilecek ani viskozite değişimine neden olmaz. Düşük sıcaklıkta hammadde viskozitesi standart kalıplama koşulları için çok yüksekken, yüksek sıcaklıkta ise enjekte edilen parçanın kusuruna yol açan bağlayıcı ayrılması ile sonuçlanır. Çalışmalarda reolojinin sıcaklık, hammadde stoğu ile ilişkisi incelenmiştir. Sıcaklık artışı ile viskozite düşer, toz şarjı artışı ile viskozite ve E artar. Besleme stoğunda toz şarjı düşük ise E değeride düşer ve daha fazla toz şarjı oranlarına kıyasla sıcaklığa karşı o kadar duyarlı değildirler. şekil 4.2.'de reolojik nedenlere bağlı kusurlar verilmiştir. Kısa atım kusuru çeşitli nedenlerden kaynaklanır; düşük barel sıcaklığı veya düşük kalıplama sıcaklığıdır. Düşük enjeksiyon hızında, PIM hammaddesinin kısa donma süresi nedeniyle kısa atım kusuru gerçekleşmiştir. Enjeksiyon kalıplama sırasında, yüzey kırışıklığı en sık rastlanan kusurlardan biridir. Düşük sıcaklık koşullarında aşırı basınca tan kaynaklanır. Hammadde, yüksek basınçta bile, düşük bir sıcaklıkta boşluğa kolayca akmaz. Ardından, yarı katı deformasyon meydana gelir ve parçanın yüzey kırışıklıklarını oluşturur. PIM işlemindeki bir diğer kritik kusur, bağlayıcı ayrılmasıdır. Enjeksiyon yüksek basınçta ve yüksek sıcaklıkta uygulandığında bağlayıcı ayrılması meydana gelir. Flaş kusuru ise yüksek basınç altında erimiş plastiğin kalıp boşluğundan kaçmasıdır. Enjeksiyon kalıplama parametrelerinin optimizasyonu şekil 4.3.'de özetlenmiştir.

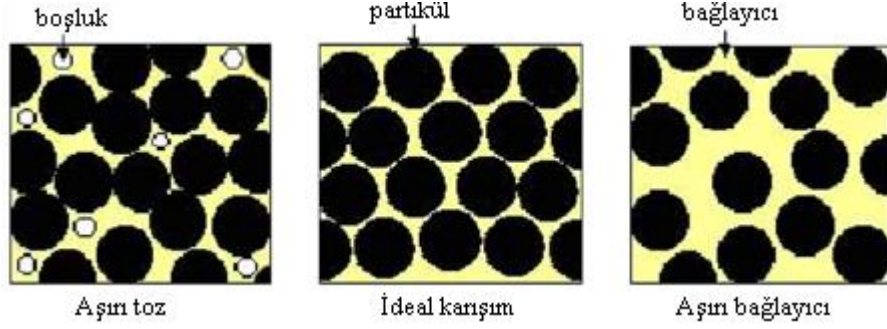


Şekil 4.2. Enjeksiyon kalıplama kusurları [27].



Şekil 4.3. Enjeksiyon kalıplama parametrelerinin optimizasyonu [27].

Genelde toz şarjı; reolojik özelliklere, distorsiyona, mekanik özelliklere, mikroyapıya olumlu etki eder. Fakat toz şarjı sınırsızca arttırılmaz. PIM besleme stoğu bağlayıcı ve toz karışımı dengesini gerektirir. Bağlayıcı miktarı, toz partikülü paketlenmesine bağlıdır. Boşluk doldurmanın sağlanması için viskozitenin düşmesi gerekir. Şekil 4.4.'de görüldüğü gibi üç olası durum vardır. Bağlayıcı ve toz şarjının yeterli mukavemetteki şeklin verilmesi için kritik değeri vardır, partiküller arası boşluklar tamamen bağlayıcılar ile doldurulur (ideal karışım). Toz partiküllerinin en yoğun paketlenmesini temsil eder. Toz şarjı kritik değeri aşarsa; toz partikülleri arasındaki boşluğu doldurmak için yeterli bağlayıcı olmaz (aşırı toz). Bundan dolayı hammadde içinde boşluklar oluşur, hammadde yüksek viskozitelidir ve kalıplaması zordur. Toz şarjı kritik değerin altında ise (aşırı bağlayıcı), hammadde içinde çok bağlayıcı vardır, bağlayıcı giderme ve sinter sonrası çok çekilme gerçekleşir, ölçü tolerans kontrolü zorlaşır. Kritik toz yüklemesi neredeyse imkansızdır, toz yüklemesi kritik değerin çok az altında ise optimal kabul edilebilir.



Şekil 4.4. Toz ve bağlayıcı oranlarının olası durumları [28].

4.3. Bağlayıcı Giderme ve Sinterleme

Çözücü ayrıştırma ile ilgili olarak, daldırma sıcaklığı oda sıcaklığı ve 60°C arasında genelde düşüktür. Çözünabilir bağlayıcı bileşimine bağlı olarak; hekzan, heptan ve su yaygın olarak kullanılır. Polietilen glikol temelli bağlayıcılar ılık suda uzaklaştırılırken, parafin mumlar için hekzan ve heptan kullanılır. Bu adımda kirlilik büyük bir endişe değildir. Ancak mum ayrıştırma kullanıldığında, patlama güvenlik ekipmanının temin edilmesi gerekir. Çatlak oluşumundan kaçınmak için yavaş kurutma yapılmalıdır.

Solvent ekstraksiyonundan sonra termal ayrıştırma işleminde; 200-600 mbar indirgenmiş basınçta Ar süpürme gazı işlemi kullanımı polimerlerin ayrıştırılması için en etkili adım olmuştur. Aynı zamanda üründen ayrıştırma güvenle gerçekleşir. Kullanılan omurga polimerin tipine bağlı olarak pik ayrıştırma sıcaklığı değişir. Örneğin mum polimer tipi bağlayıcı için 450 °C uygun olmuştur. Genellikle termal ayrıştırma döngüsü, sinterleme döngüsü içine entegre olmuştur [29].

Ti sinterlemesi ya vakum altında ya da Ar ortamında yapılır. Final yoğunluğu ve oksijen kirliliği açısından genelde vakum sinterleme, Ar sinterlemeden iyidir. Bunun nedeni; Ar sinterlenmiş parçadaki porozitelere sıkışıp, tam yoğunlaşmayı önler. Ar'daki empüriteler Ti parçalarının kirlenmesine neden olabilir. Özellikle fırın tamamen dolu değilse, gaz giderici maddelerin dahil edilmesi önerilir. Gaz giderici malzemeler; hurda Ti parçaları olabilir. İkincisi avantaj olarak nispeten yüksek yüzey alanına sahiptir. Tablo 4.1.'de Titanyumun PIM yöntemi ile üretimi için önceki çalışmaların derlenmesi sonucunda uygun parametreler özetlenmiştir.

Tablo 4.1. Ti PİM prosesi parametreleri [30].

Adımlar	Anahtar Prensi	Zaman, Sıcaklık, vb .
Toz	Aglomere olmamış küreler	Gaz veya plazma atomize
	-325 mesh	30-60µm ortalama partikül boyutu
	Yüksek yoğunluk	%60-62 piknometre yoğunluğu
	Düşük başlangıç oksijen seviyesi	max. %0.15
Bağlayıcı	Düşük moleküler polimer	%65-75 parafin mumu veya polietilen glikol
	Yüksek molekül ağırlıklı omurga	%15-25 polipropilen veya etilen
	Yüzey aktif madde, yağlayıcı,	plastikleştirici %5 stearik asit
Karıştırma	Koruyucu şartlarda karıştırma	vakum veya argon
	Tüm içeriğin oda sıcaklığında kuru karışımı	%65 hacimde katı yükleme
	Isıtma, karıştırma	vakum karıştırma, 30dk, 120-185°C
	Sıcaklık ve katı yükleme hedefi, viskozite	500s ⁻¹ , 150-250 Pa.s
Kalıplama	Kontrollü nozul sıcaklığı	120-180°C
	Hafifçe kalıbı ısıtma	30°C
	Enjeksiyon sıcaklığı	160°C
	Enjeksiyon presleme	30 MPa
	Green mukavemet	10 MPa
Ayrıştırma	İlk adım solvent daldırma	60°C, polietilen glikol için su
	Solvent penetrasyon oranı	Parafin mum için heptan 2mm/saat
	İkinci adım termal ayrıştırma	vakumda yavaş ısıtma Ar süpürme
	Vakum final adım ayrıştırma	450°C'ye yavaş ısıtma, 1 saat tutma
Sinterleme	Mukavemet için ön sinter ısıtma	vakumda 900°C, 1saat
	Yüksek sıcaklık sinterlemesi	vakum, refrakter metal fırını
	Destek veya altlık malzemeler	itriyum oksit veya zirkonya tabla
Yoğunluk artırma	Pik sıcaklık ve zamanı	1250 °C, 120-180dk
	Sinterlenmiş yoğunluk	kapalı gözenek durumunda teorik yoğunluğun %95'i
Yoğunluk artırma	Sıcak izostatik presleme	kap olmadan Ar gazında
	Sağlamlaştırma koşulları	900 °C, 100 MPa, 60dk
Özellikler	Final yoğunluk, tane boyutu	%99.5-100, 40-100 µm
	Mikroyapı	α ve β karışımı
	Final empürite seviyesi	%0.20-0.22 Oksijen, 0.04 Karbon
	Çekme mukavemeti	900 MPa
	Yüzde uzama	%12
	Yorulma dayanımı limiti	500 MPa üzeri

BÖLÜM 5. BOŞLUK TUTUCU YÖNTEMİ İLE POROZ ÜRETİM

5.1. Toz Seçimi

Son yıllarda ortopedik implant uygulamaları için alaşım geliştirme çalışmaları düşük elastik modül, yüksek mukavemet ve iyi biyouyum özellikleri nedeniyle Nb, Ta gibi β faz kararlılığını sağlayan elementler içeren Ti alaşımlarına odaklanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda β fazı kararlı yapıcı elementlerinin Ti alaşımlarının elastik modülünü düşürmesinin yanı sıra korozyon ve aşınma direncini de geliştirdiği rapor edilmiştir. Ancak yoğun β -Ti alaşımlarının elastik modülü ve rijitliğinin yine de kemiğin değerlerinin üstünde olması nedeniyle kemik erimesi ve implant kaybı sorunlarına yol açar. Ayrıca, porozite içermeyen implantlar, kemik doku yenileme uyarımı ve implant sabitlenmesi için sınırlı bir yeteneğe sahiptir. İmplant üretimi için kemiğin fiziksel (% 30 -% 95 gözeneklilik) ve mekanik özellikleri (2.3–30 GPa elastik modül) taklit edilerek bu sorunların üstesinden gelinebilir. Dabrowski ve ark., %40'ın üzerinde porozite ve 100-400 μ m por boyutuna sahip Ti iskelelerin, insan kemik dokusu vaskülarizasyonu ve mineralizasyonu için yeterli implant geçirgenliği sağladığını belirtmişlerdir [31].

Poroziteli metalik iskelelerin üretiminde toz sinterleme, toz biriktirme, basınçlı gaz kabarcıklarının genleşmesi, hızlı prototipleme ve boşluk tutucu yöntemi gibi çeşitli teknikler kullanılır. Boşluk tutucu ve geleneksel toz metalürjisi kombinasyonu ile daha hassas porozite boyutu ve oranı kontrolü düşük maliyet ile sağlanabilir. Bu yöntemde karbamid, amonyum hidrojen karbonat (NH_4HCO_3), sodyum klorür, nişasta, sakaroz, poli metil metakrilat, magnezyum, paraformaldehit ve çelik boşluk tutucular olarak kullanılabilir. Şekil 5.1.'de bu yöntemin üretim aşamaları verilmiştir. Toz ve boşluk tutucu karışımı sonrası, presleme gerçekleştirilir, ardından boşluk tutucular yapıdan uzaklaştırılır ve son olarak sinterleme işlemi yapılır.



Şekil 5.1. Boşluk tutucu yöntemi üretim şeması [32].

Üretim başlangıcında toz seçimi nihai ürüne etki eder. Ön alaşımlı veya harmanlanmış elementel tozlar kullanılabilir. Elementel tozlarda karışım prosesi sırasında plastik deformasyon ve soğuk birleşme oluşabilir, fakat kullanımları daha ekonomiktir. Metalik poroz iskelelerin özellikleri, metal matriks toz partiküllerinin karakteristik morfolojilerinden etkilenir. Preslenmiş açılı tozlar, preslenmiş küresel toza göre daha yüksek porozite ve daha büyük por boyutu oluşturur. Sinterlenmiş açılı tozların elastik modülü ve basma mukavemeti, küresel tozlarınkinden daha düşüktür. İlginç şekilde, açılmal tozların kullanılması ham üründe (pres sonrası) daha yüksek mukavemet oluşturur, küresel toz kullanımında partiküller arası mekanik kenetlenme düşük olduğundan ham ürün çökme eğilimindedir. İlave olarak, sinterlenmiş iskelelerin kalitesi ve sinter sırasındaki yoğunlaştırma için toz partiküllerinin boyutu önemlidir. İnce toz partiküllerinin kullanımı (<16µm) yüksek yoğunluk sağlar. Ancak daha büyük boyuttaki toz partikülleri porozite için avantaj sağlar.

5.2. Boşluk Tutucu Partikülü Özellikleri

İskele yapıların mekanik özellikleri ve gözenekli mimarisi, iskele yapımında kullanılan boşluk tutucu parçacıklardan büyük ölçüde etkilenir. Boşluk tutucuların seçimi şu kriterlere dayanmalıdır; biyouyumluluk, toksik olmama, kimyasal kararlılık, mekanik özellikler, uzaklaşma kabiliyeti. Matriks tozu ve boşluk tutucu veya bağlayıcı arasındaki

reaksiyonlardan kaçınılmalıdır, kimyasal olarak kararlı boşluk tutucular tercih edilmelidir. Parçalanmış boşluk tutucu ile yapı iskelesi arasındaki herhangi bir reaksiyon iskelelerin mekanik özelliklerini kötüleştirebilir. Boşluk tutucu kalıntıları tarafından oluşan kirliliği önlemek için, boşluk tutucular yapı iskelelerinden hızlıca uzaklaştırılmalıdır. Ayrıca, boşluk tutucu malzemenin mukavemeti kritiktir, çünkü presleme işleminde oluşabilecek deformasyon ve kırılma ihtimali vardır. Bu kriter dikkate alındığında, Mg ve çelik gibi mekanik özellikleri organik boşluk tutuculardan (sodyum klorür, karbamid) yüksek tozlar kullanılabilir. Metalik biyomedikal iskeleler için yaygın olarak seçilen boşluk tutucu partikülleri Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Metalik iskelelerde kullanılan boşluk tutucu partiküller [33].

Boşluk Tutucu Malzeme	Seçim Nedenleri
Amonyum hidrojen karbonat	Düşük dekompozisyon sıcaklığı
Karbamid	Su içinde yüksek çözünürlük
Sakaroz	Suda çözünür, biyoyouumlu
Sodyum klorür	Suda çözünür, biyoyouumlu
Magnezyum	Biyoyouumlu, mekanik özelliği iyi
Çelik	Mekanik özelliği iyi

Boşluk tutucu partiküllerin boyutları, yapı iskelesinde istenen makro por boyutlarına göre seçilmelidir. Boşluk tutucu partiküllerin morfolojisi gözönüne alındığında; pürüzsüz por yüzeyi, yapı iskelesi içinde keskin kenarların azalmasına yol açarak gerilim konsantrasyonunu minimuma indirmesi nedeniyle küresel boşluk tutucu kullanımı iyi mekanik özellikler sunar. Çoğu durumda boşluk tutucu partiküllerin elekten geçirilmesi ile dağılımının dar aralıkta olması istenir, homojen boşluk tutucu dağılımı daha üstün mekanik özellikler sağlar.

5.3. Karıştırma ve Presleme

Makro porlar, boşluk tutucu partiküller tarafından işgal edilen boşluklardan oluşur. Bu partiküllerin karışım içindeki homojen dağılımı, iskele içindeki makro porların homojenliğini sağlar. Dahası daha öncede tartışıldığı gibi porozite homojenliği, iskelelerin mekanik özelliğini etkiler. Bu açıdan karıştırma aşaması önemlidir. Segregasyon veya karışım tozlarının ayrılması, toz bileşenleri arasındaki yoğunluk ve boyut farklılıklarından kaynaklanır. Toz segregasyonunun iki modu tanımlanmıştır; yüzme (batmazlık) ve sızdırmazlık (süzme). Yüzme modunda; toz yoğunluğundaki farkın

sonucu olarak toz segregasyonu oluşur. Daha ağır partiküller karışımın daha düşük seviyesine kadar batarken, hafif olanı ise yükselir. Süzülme modunda ise; segregasyon boyut dağılımı ve partikül boyutu farklılıklarından oluşur. Daha küçük partiküller, daha büyük partiküllerin aralıklarına düşer ve karıştırma kabının yatağına otururlar. Metalik matris tozunun boşluk tutucu ile karıştırılması sırasında, bu iki mod aynı anda oluşabilir. Çünkü, daha küçük fakat daha ağır matris partikülleri ve daha büyük fakat daha hafif boşluk tutucular karışım sisteminde yer alır. Metal matris tozunun sinterlenebilirliğini arttırmak için, matris partiküllerinin, boşluk tutucu partiküllerden yaklaşık birkaç kat küçük olması gerektiği belirtilmiştir.

Bağlayıcı kullanarak, boşluk tutucu partiküller ve metal tozu matris karışımı sırasındaki segregasyon azaltılabilir. Karışıma bağlayıcı ilavesi ile daha küçük metal matrisler ile kaplanmış boşluk tutucu partiküllerden oluşan granüler malzemeler oluşur. Bağlayıcılar çoğunlukla sıvı halde hazırlanır ve final iskele üründe kalıntı olarak kalabilecek kirliliklerden kaçınılacak şekilde seçilmelidir. Uygun bağlayıcıların kriterleri biyoyoumluluk ve toksik olmayan özelliklerine dayanılarak oluşturulur. Bağlayıcılar; metal matris ve boşluk tutucu partikülleri arasında yeterli bağlanma kuvveti üretebilmeli ve her iki toz içinde reaktif olmamalıdır. Örneğin su; amonyum hidrojen karbonat, karbomit ve sodyum klorür gibi suda çözünür boşluk tutucular için uygun bağlayıcı olmayabilir. Bugüne kadar, metalik iskeleler için PVA, PEG, PMMA, parafin, ethanol gibi çeşitli bağlayıcılar kullanılmıştır. İlave olarak malzemeler ham mukavemetin artırılması için kullanılabilir [33].

Presleme, karıştırma sonrası iskele üretiminin ilerleyen adımları sırasında (boşluk tutucu uzaklaştırma, sinter) metal matris tozu ve boşluk oluşturucu karışımının bütünlüğünün korunması, belirli bir ham mukavemet eldesi için gerçekleştirilir. Pres sırasında, karıştırma ile elde edilen granüler malzemeler sıkıştırılarak ham gövde iskelesi elde edilir. Pres öncesi, gevşek toz partikülleri veya granüler malzemeler bir bağlanma mukavemetine sahip değildir (partiküler arası küçük temas alanı haricinde). Gevşek toz partiküllerin aralıklarında çok sayıda boşluk bulunur. Pres başladığında, toz partikülleri veya granüler malzemeler kendiliğinden yeniden düzenlenirler, boşlukları doldururlar ve paketlenme koordinasyonu artar. Pres basıncı arttıkça, granular

malzemenin temas alanı, kontakt noktaları sayısı ve ham yoğunluk artar. Ayrıca presleme, metalik tozların sinterlenebilirliğini artırır.

Metalik iskeleler hazırlanırken granüler malzemelerin preslenmesinde karşılaşılan problemler şöyle özetlenmektedir; iskelede düşük yapısal bütünlük, boşluk tutucu partiküllerin deformasyonu ve ardından kırılması, kompaktta homojen olmayan basınç dağılımı. İskelenin sonraki işlem adımlarında çökmesine neden olmasından dolayı düşük ham mukavemet istenmez. Önceki çalışmalarda 200 MPa'nın altında preslenmiş Ti iskeleleri, sodyum klorür boşluk tutucu partiküllerin uzaklaşmasından sonra bozulmadan kalamamıştır. Presleme ile kırılma için gerekli kritik gerilme aşıldığında ise, iskeledeki boşluk tutucu partiküllerin deformasyonu ve ardından kırılması meydana gelir. Ti matriks partikülleri ile karışımdaki amonyum hidrojen karbonatın kırılması, 350MPa pres ile rapor edilmiştir. Deformasyon, makro por boyutlarını, morfolojisini bozar ve sonuçta iskele anizotropik özelliğini uyarır. Dahası, kırık boşluk tutucu partikülleri iskelede tutulur ve su liçi ile tamamen uzaklaştırılmaz. Presleme ile kompaktın porozitesinin azalması ve mukavemetinin artmasının yanında boşluk tutucunun geometrisi bozulabilir. Bu zıt sonuçları dengelemek için optimum pres basıncı çalışmaları gerekir. Sinterlenmiş Ti iskelesinde minimum büzülme ve maksimum basma mukavemeti eldesi, 200 MPa pres basıncı ile elde edilmiştir.

5.4. Boşluk Tutucu Uzaklaştırma ve Sinterleme

Gerekli poroziteyi elde etmek ve boşluk oluşturucu partikül kalıntısından kaynaklı kirliliği önlemek için boşluk oluşturucu partiküllerin tamamen uzaklaştırılması istenir. Günümüzde boşluk oluşturucu uzaklaştırmanın iki tekniği vardır; a) ısı işlemi, b) sıvı içinde liç etme.

Isıl işlem, boşluk tutucu malzemenin termal dekompozisyonuna ve buharlaşmasına dayanır. Tablo 5.2.'de yaygın kullanılan boşluk tutucuların ısıl parçalanma ve uzaklaşma sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 5.2. Boşluk tutucuların dekompozisyon ve uzaklaşma sıcaklıkları [33].

Boşluk tutucu malzeme	Dekompozisyon sıcaklığı (°C)	Uzaklaşma sıcaklığı (°C)
Amonyum hidrojen karbonat	60	150-175
Karbamit	133	>600
Tapyoka nişastası	-	450

Isıl işleme boşluk tutucunun uzaklaştırılması ile ilgili 2 problem vardır; düşük ham mukavemet ve poroz iskeletonin kirlenmesi. Boşluk tutucu uzaklaştırma sonrası, iskele zayıflar, çünkü; ham mukavemet sadece düzensiz şekilde matriks partüküllerinin mekanik olarak kenetlenmesine dayalıdır. Poroz iskeletonin çökmesini önlemek için taşıma ve sinterleme sırasında dikkatli olunmalıdır. İskelelerin, boşluk tutucunun dekompozisyon ürünleri ile kirlendiği rapor edilmiştir. 300-600°C arasında Ti matriks tozu ile boşluk tutucu partikülü arasında reaksiyonlar oluşabilir ve iskele içindeki C, O, N artışıyla Ti iskeletonin sünekliği azalır. Bunu önlemek için uzaklaştırma vakum ya da argon (Ar) atmosferinde yapılmalıdır. Amonyum hidrojen karbonatın uzaklaşma işlemi açık atmosferde kirlilik olmadan yapılabilir.

Liç ile boşluk tutucu uzaklaştırmada ise, belirli sıvılardaki boşluk tutucunun çözünmesine dayanır. Bu yöntemde, kompaktan boşluk tutucunun liç edilmesi ve çözünmesine izin vermek için iskele sıvıya daldırılır. Su; sodyum klorür, sakaroz ve mısır nişastası gibi birçok boşluk tutucu için liç ortamı olarak seçilmiştir. Bununla birlikte suda erimeyen Mg ve paslanmaz çelik gibi malzemeler için hidroklorik asit, asetik asit gibi liç ortamları kullanılmıştır. Çözünme ve difüzyon, liç prosesini yönlendiren ana mekanizmalardır. Uzun zaman daldırmadan dolayı iskele bütünlüğü bozulabilir ve oksitlenme gerçekleşebilir. Diğer taraftan, kısa liç etme ise boşluk tutucunun tam olarak uzaklaşmaması ve sonuç olarak iskelede kirliliğe neden olabilir. Dolayısıyla liç ortamında hızlı çözünen ve tamamen uzaklaşan boşluk tutucu seçimi tercih nedenidir. Son zamanlarda, boşluk tutucu partüküllerinin çözünme hızını arttırmak için su ve diğer sıvı ortamlar ısıtılmakta, bunun yanısıra karıştırma işlemi uygulanmaktadır.

Poroz üretimin son adımı sinterlemedir. İskeledeki metal matriks partüküllerinin arasındaki bağlantının gerçekleştiği yüksek sıcaklıklarda yapılır. Sinter aşamaları; başlangıçta toz partikülü temas noktalarında partikül arası bağlar ve boyun verme oluşur. Toz partüküllerinin atomları termal olarak harekete geçer, partüküller arası temas

noktalarında kütleye difüzyonuna ve boyun gelişmesine yol açar. Sinterleme ilerledikçe, toz partiküllerinin arasındaki boşluklar azalır, yoğunlaşma gerçekleşir. Eksik sinterleme, partiküller arası temas noktalarında yetersiz difüzyona neden olur ve mikro porların oluşumuna yol açar. Mikro porlar, iskelenin mekanik özellikleri için istenmezler, çünkü hücre duvarının yük taşıyan enine kesit alanını düşürürler, sonuçta iskelenin basma mukavemetini düşürürler. Ancak bazı araştırmacılar 5-20µm arasındaki mikro porların toplam poroziteyi ve iskelenin osteoindüktivitesini arttırdığını belirtmişlerdir. Bununla birlikte yüksek sinter sıcaklığı tercih edilmez. Çünkü matris tozu içindeki bazı alaşım elementlerinin buharlaşmasına ve aşırı kısmi ergimeye neden olabilir. Ayrıca yüksek sinter sıcaklıklarında büzülme oranı artar, tane büyümesi gerçekleşir ve mekanik özellikler bozulur. Boşluk tutucu içeriği artışı da büzülme miktarını artırır.

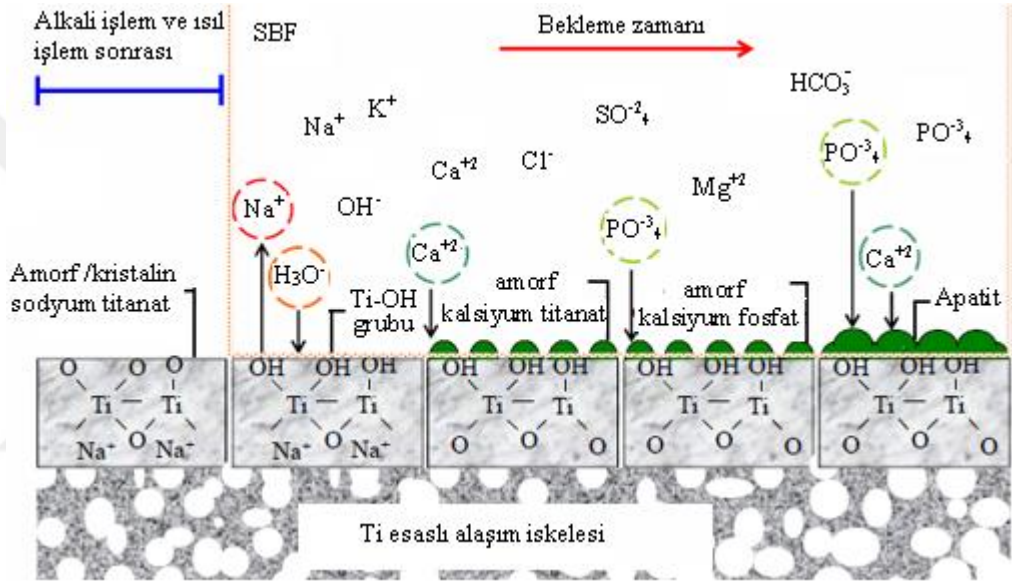
BÖLÜM 6. YÜZEY MODİFİKASYONLARI

6.1. Sodyum Hidroksit İşlemi

İmplant uygulamaları için geliştirilen Ti alaşımlarının kullanımı için bazı sınırlamalar vardır. Bu kısıtlamalardan en önemlisi, Ti'nin biyo-inert özelliğinden dolayı vücuda implantasyondan sonra yüzeyinde lifli dokunun oluşmasıdır. Bu nedenle yeni kemik dokusu oluşumu uyarılamaz ve kemik-implant arasındaki bağ kuvveti yetersiz kalır. Diğer kısıtlama ise; Ti alaşımlarının yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakası (2-10nm) oluşmasına rağmen, uzun süreli kullanımda korozyonu engelleyememesidir. Bu nedenlerden dolayı, Ti alaşımları yüzeyine, yüzey modifikasyon tekniklerinin uygulanması gerekir. Literatürde yapılan in vivo çalışmalarda, implant malzemesinin canlı kemik dokusuna bağlanmasının sadece implant yüzeyinde apatit tabakasının oluşması ile mümkün olabileceği rapor edilmiştir. Ti alaşımlarının apatit oluşum kabiliyeti, ön işlemler (asit / alkali işlem, ısı işlem) ve biyoaktif kaplamalar ile elde edilebilir.

Yapılan ön işlemlerden en yaygın kullanılanı sodyum hidroksit (NaOH) ve ardından gerçekleştirilen ısı işlemidir. Bu işlemler genellikle ilk olarak Ti metali 5 M NaOH çözeltisinde 60°C'de 24 saat bekletilir, ardından 600°C'de 1 saat ısı işlem uygulanır. NaOH işlemi sonrası hem Na⁺ hem de O²⁻ iyonları Ti metalinin 1µm derinliğine kadar nüfuz eder, daha sonraki ısı işlem ile biraz daha derin bölgeye ilerler. NaOH işlemi sonrası Ti metali yüzeyinde tüy benzeri sodyum hidrojen titanat (Na_xH_{2-x}Ti_yO_{2y+1}; 0<x<2) tabakası görülmüştür. Sonraki ısı işlem ile bu faz, kayda değer bir morfolojik değişiklik olmadan küçük miktarda rutil (TiO₂) ile birleşerek sodyum titanata (Na₂Ti₆O₁₃) dönüşür. Yüzey tabakasının çizilme direnci ısı işlemle 5mN'dan 50 mN'ye yükselir. Ön işlemi yapılan Ti metali yapay vücut sıvısında (SBF) bekletilir ve Ti metali yüzeyinde apatit Şekil 6.1.'deki mekanizma ile oluşur. Burada, Ti metali yüzeyindeki Na⁺ iyonları,

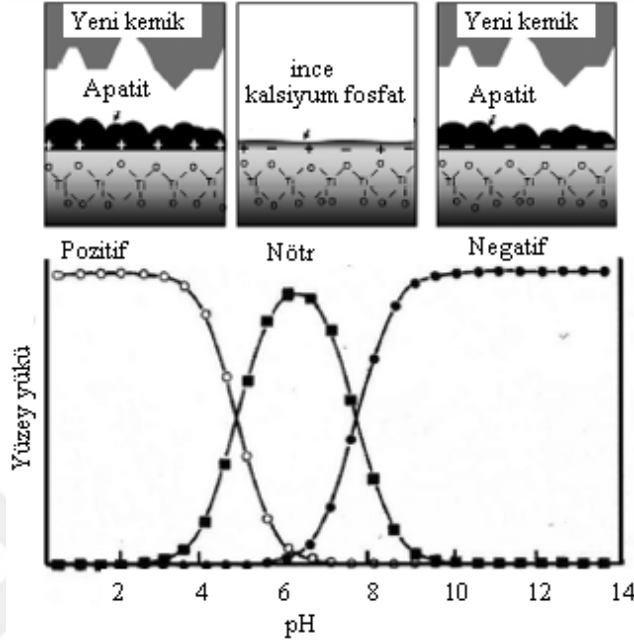
SBF'deki H_3O^+ iyonları ile yer değiştirerek yayılır ve böylece Ti metalinin yüzeyinde titanyum hidroksit (TiOH) grupları oluşur. Sonuç olarak bu reaksiyon ile Ti metali yüzeyinde lokal olarak bir alkali ortam meydana gelir. Alkali ortamda titanyum oksitinin negatif yüklendiği rapor edilmiştir. Sonuç olarak, TiOH grupları SBF'deki pozitif yüklü Ca^{2+} iyonlarını seçici olarak absorbe eder. Kalsiyum iyonları biriktikçe yüzey pozitif yüklenir ve negatif fosfat iyonları ile kombine edilmiş amorf bir kalsiyum fosfat oluşumu gerçekleşir. Bu faz yarı kararlıdır ve sonunda kararlı kristalin kemik benzeri apatite dönüşür [34].



Şekil 6.1. SBF içinde, alkali ve ısıtma işlemi yapılmış poröz Ti esash alaşım yüzeyinde apatit oluşumu gösterimi [12].

Ti metalinin apatit oluşum kabiliyetini belirleyen temel ilkeyi araştırmak için, SBF'deki Ti metali üzerinde apatit oluşumu maruz kalınan sıvının pH'nın 0-15 arasında $60^{\circ}C$ 'de 24 saat hidroklorik asit (HCl) ve NaOH ile sistematik olarak değiştirildikten sonra $600^{\circ}C$ 'de 1 saat ısıtma işlemi yapılarak incelenmiştir. Metalin SBF'de yüklendiği ve bundan dolayı apatit oluşumu uyarıldığı düşünülmektedir. Bu nedenle, güçlü asidik ve alkalik solüsyonlara maruz bırakıldıktan sonra ısıtma işlemine tabi tutulmuş Ti metallerinin yüzeyleri üzerindeki apatit oluşumu, sırasıyla Şekil 6.2.'de şematik olarak gösterildiği gibi pozitif ve negatif yüklerden kaynaklanabilir. Güçlü bir asit veya alkalik çözeltisine maruz bırakıldıktan sonra ısıtma işlemi yapıldığında, Ti metalinin canlı kemiğe bağlanmasının nedeni budur, fakat böyle bir işlem yokluğunda bağlanmaz. Bu ön işlemler sonrası SBF

de bekletme ile apatit oluşsa da uzun zaman alır. Ti metali yüzeyinde daha kısa sürede tamamen homojen apatit biriktirmek için kaplama yöntemleri tercih edilebilir.



Şekil 6.2. pH fonksiyonuna göre yüzeyde oluşan titanyum oksitinin yükü ve apatit oluşumu [34].

6.2. Anodizasyon

Anodizasyon, metal ve alaşımların üzerinde kompakt ve koruyucu bariyer tipi oksit tabakası geliştirmek için geleneksel bir elektrokimyasal tekniktir. Ti ve alaşımları üzerindeki oksit tabakasının tipik olarak birkaç nm kalınlığı uzun süreli kullanım, özellikle yük taşıma koşulları için yeterli değildir. Termal oksidasyon, oksit tabakasının kalınlığını artırıp kararlılığını sağlasa da, 500°C ve üzerindeki işlem mukavemet, yorulma direnci gibi mekanik özellikleri ve NiTi alaşımlarının şekil hafıza etkisi gibi fiziksel özellikleri tehlikeye atar. Anodizasyonun biyomedikal uygulamalardaki avantajları;

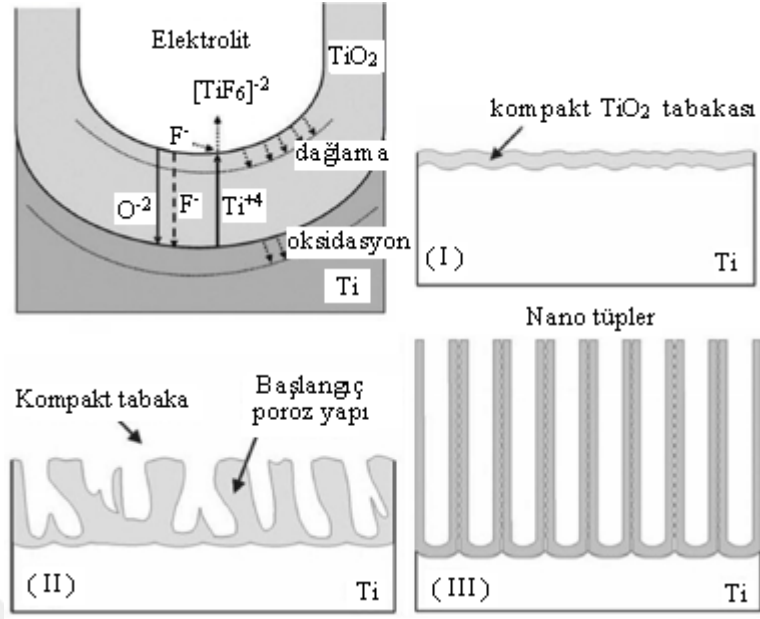
- Olumlu doku tepkisini başarmak için, nano tüp morfolojileri hücre davranışlarını yönlendirir.
- Büyük spesifik yüzey alanı ile hedeflenen ilaçlar ve antibakteriyel ajanların taşıyıcısı olmak, yavaşça salınacak biyoaktif molekülleri veya fonksiyonel ajanları depolayabilecek altlık olmak.

- Titania (TiO₂) tabakası, HA kristallerinin heterojen çekirdeklenmesini geliştirir, kaplama bağlanma mukavemetini ve korozyon direncini artırır. Anataz ve rutil gibi kristal TiO₂ fazlarının, amorf yapıya göre daha yüksek korozyon direnci içerdiği ve hidroksiapatit oluşumunu teşvik etmede daha etkili olduğu bilinmektedir.

Bu prosedürde; ilgili metal anot görevi görürken, karşı elektrot grafit çubuk veya platin levha gibi inert malzemelerden oluşur. Elektrolit olarak seyreltilmiş asitler (H₂SO₄, H₃PO₄ ve asetik asit gibi), nötr tuzlar (disodyum molibdat ve amonyum pentaborat gibi) ve alkali çözeltiler (sodyum hidroksit gibi), Ti'nin geleneksel anodizasyonu için pratik olarak kullanılmıştır. 1999 ve 2001 yıllarında sulu hidroflorik asit elektrolitinde nanoporoz TiO₂ tüpleri elde edilmiştir. TiO₂ nanotüpleri (NTs) eldesi için F⁻ içerikli elektrolitlerde Ti ve Ti esaslı alaşımların anodizasyonu kapsamlı çalışılmıştır. Çünkü bu yüksek düzenli NT dizileri kendi kendini organize edecek şekilde üretilebilir ve Ti bazlı implantların kompleks şekillerdeki yüzey modifikasyonları için de uygundur. Flor içerikli elektrolitte TiO₂ NTs'lerin oluşum aşamaları Şekil 6.3.'de gösterilmektedir.

Buna göre anodizasyonun ilk aşamasında kompakt oksit tabakası oluşur (Denklem 6.1). Uygulanan potansiyel ile Ti'dan Ti⁺⁴ iyonları elektrolite göç eder ve F⁻ ile reaksiyona girerek [TiF₆]⁻² bileşiğini oluşturur, böylece oksit / elektrolit arasında oksit oluşumu engellenir (Denklem 6.2). Daha sonra F⁻, oluşan oksite saldırır ve oksit yüzeyinde ratgele nano porlar üretilir (Denklem 6.3). Denklem 6.1 deki TiO₂ oluşumu ve Denklem 6.3'deki çözünme arasındaki rekabetin TiO₂ nanotüp dizilerinin oluşumuna yol açtığı düşünülmektedir [35]. Nanotüplerin çaplarının uygulanan voltaj ile 15-800 nm aralığında doğrusal değiştiği bilinmektedir. Nanotüplerin duvar kalınlığı ve yoğunluğu ise elektrolit bileşimi, sıcaklık, pH, voltaj gibi parametreler ile ayarlanabilir.





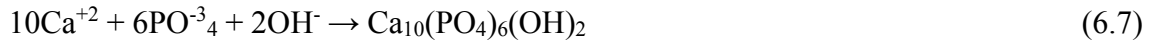
Şekil 6.3. Flor içerikli elektrolitte anodizasyon ile TiO₂ nanotüplerin oluşumu [35].

6.3. Elektro Kaplama

Ti alaşımları yüzeyine biyoaktif kaplamalar, fiziksel (plazma sprej, iyon implantasyon) veya kimyasal (sol-jel, elektrokimyasal) yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Elektrokimyasal teknikler, hafif işlem koşulları, düşük maliyet, düşük sıcaklık, kaplama bileşimi ve kalınlığında iyi kontrol açısından avantajlıdır. Ek olarak, bu yöntem karmaşık şekilli altlıkların kaplanması için uygundur. Diğer taraftan, plazma sprej kaplama en popüler yöntem olmasına rağmen, plazma sprejin yüksek sıcaklığı hidroksiapatitin (HA) ayrışmasına neden olur. Ayrıca, karmaşık şekilli parçalar için plazma sprej kaplamanın homojen kaplama yapma yeteneği düşüktür [36].

HA, kemikteki doğal apatit ile kristalografik ve kimyasal benzer, biyoaktif kalsiyum fosfat seramiğidir. Günümüzde, kemik onarımı, rejenerasyonu için sert doku mühendisliğinde, implantlar ve kemik doku arasındaki entegrasyonu iyileştirmek için ortopedik uygulamalarda Ti bazlı alaşımlar üzerinde biyoaktif kaplamalar olarak kullanılır. Ti yüzeyine elektro kaplama ile HA biriktirme işleminde, katot kaplanacak Ti'dur, anot ise inert özellikteki platin gibi bir malzemedir. Elektrolit olarak Ca ve fosfor (P) öncüsü içeren bileşikler [(örneğin: kalsiyum nitrat (Ca(NO₃)₂) ve amonyum dihidrojen fosfat (NH₄H₂PO₄)] tercih edilir. Elektro biriktirme sırasında su indirgenmesi

(Denklem 6.4), katotta yeterli hidroksil grupları sağlar. Hidroksil grupları, fosfat iyonları (PO_4^{-3}) oluşumu için, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ öncüsü tarafından sağlanan hidrojen fosfatın (H_2PO_4^- ve HPO_4^{-2}) indirgenmesini sağlar (Denklem 6.5 ve 6.6). Final olarak, katod yakınındaki Ca^{+2} , PO_4^{-3} , OH^- konsantrasyonlarının artması lokal çözeltide aşırı doyma ile sonuçlanır. Ardından HA kristallerinin çekirdeklenmesi ve gelişmesi gerçekleşir (Denklem 6.7) [35].



Saf HA'nın kırılma tokluğu ve aşınma direnci, doğal kemiğin mekanik davranışlarına uymaz. Bu durum, kaplama malzemesi olarak yük taşıyan uygulamalarda kullanımını sınırlandırır. Bu sorunu çözmek için; polietilen, Al_2O_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , yitriya stabilize zirkonya (YSZ), Ni_3Al ve karbon nanotüpler (CNT) gibi malzemeler HA'nın mekanik özelliklerini güçlendirmek için kullanılır ve yeni kompozit kaplama geliştirme çalışmaları ihtiyacı ortaya çıkar. Her ne kadar mekanik özellikler artsa da, bu takviyeler (örneğin CNT metalik katalizör bulundurmasından dolayı) genellikle HA'nın biyolojik özelliğini bozabilir veya bitişik dokular üzerinde olumsuz etkilere sahip olabilir ve bazı takviye malzemeleri (örneğin ZrO_2) işlem sürecinde HA'nın ayrışmasına neden olabilir ve bu da HA'nın biyoaktivitesinde önemli bir azalmaya neden olur. CNT lere kıyasla grafen ve türevleri nispeten saf yollarla üretilir ve bundan dolayı düşük stotoksiteye sahiptirler. Grafen; sıkı paket 2 boyutlu bal peteği benzeri yapıdaki tek atom kalınlığında sp^2 bağlı karbon atomlarıdır. Grafen türlerinden biri olan grafen oksit (GO) hidroksil, epoksi, karboksil, karbonil gibi çeşitli oksijenli fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır. Oksijene bağlı karbon atomlarının çoğu sp^3 melezlenmiştir ve bu nedenle GO, sp^2 ve sp^3 bağlı karbon atomlarının bir karışımına sahiptir. Grafenin aksine, GO üzerinde oksijen gruplarının varlığı, sulu çözeltilerde dağılma kabiliyetini geliştirir. GO tabaka üzerindeki oksijen fonksiyonelliği, ayrıca biyo makro moleküller, HA gibi nanopartiküller ve proteinler için tutunma bölgeleri olarak işlev görebilirler. Dahası, GO levhaları, geniş yüzey-hacim oranı, biyoyumluluk, ilgi çekici elektriksellik, yüksek korozyon direnci ve mekanik özellikler sağlar. GO; elektrikselsel olarak kemik oluşturan hücreleri uyarır. Ayrıca

GO, SBF çözeltisinde HA oluşumunu teşvik edebilir. Literatürde HA-GO içerikli kaplama çalışmaları mevcuttur, bu çalışmalarda GO'nun HA oluşumunu uyardığı, biyouyumluluğu arttırdığı, kaplama bağlanma mukavemetini geliştirdiği rapor edilmiştir [37].

Kemikte en bol bulunan protein olan kollajen, hücresel adhezyonun hızlandırılmasında ve hücre çoğalmasının desteklenmesinde etkilidir. Bundan dolayı, hem kollajen hem de HA'dan oluşan kompozitin, doğal kemiği iyi taklit ettiği ve kemik-implant entegrasyonunu geliştirdiği daha önceki çalışmalarda değinilmiştir. Son yıllarda Ti6Al4V altlığı üzerine HA-Kollajen (COL) kaplamalar çalışılmıştır. Kollajen duyarlılığına bağlı olarak, Col-HA kompozit kaplamaların biriktirilmesi için sınırlı yöntemler mevcuttur. Örneğin HA biriktirmede yaygın kullanılan plazma sprej ve termal sprej, yüksek sıcaklıklarından dolayı kollajen kompozit kaplamalarda uygun değildir. Biyomimetik kaplama yöntemi ise; düşük maliyeti, kolay kullanımı, düşük sıcaklığı ve protein-kollajen gibi biyomoleküllerin birlikte kullanılma kabiliyetlerinden dolayı umut vaat eder [38].

BÖLÜM 7. MALZEME VE YÖNTEM

7.1. Malzeme

Deneysel çalışmalardaki Ti alaşımları, yüksek saflıktaki elementel metal tozları (Ti, Nb, Sn, Zr, Ta) ile üretilmiştir. Ti, Nb, Zr ve Ta toz morfolojileri köşelidir ve ortalama -325 mesh (-45µm) boyutundadır. Kalay (Sn) tozu ise küresel morfolojidedir ve ortalama 41,79 µm boyutundadır. Kullanılan metal tozlar ile ilgili bilgiler Tablo 7.1.'de verilmiştir.

Tablo 7.1. Kullanılan metal tozların özellikleri.

Toz	Tedarik	Kodu	Saflık (%)
Titanyum	Alfa Aesar	42624	99,5
Niyobyum	Alfa Aesar	10275	99,8
Kalay	Alfa Aesar	10379	99,8
Zirkonyum	Alfa Aesar	00418	99,8
Tantal	Alfa Aesar	00337	99,9

Toz enjeksiyon kalıplama çalışmalarında hammadde, elementel metal tozların çok bileşenli bir bağlayıcı (parafin mumu, carnauba mumu, polipropilen, stearik asit) sistemiyle karıştırılması sonucu elde edilmiştir. Bağlayıcı türü ve özellikleri Tablo 7.2.'de yer almaktadır. Burada ham mukavemeti sağlamak için yüksek molekül ağırlıklı polipropilen (PP), hammadde viskozitesini düşürmek için düşük molekül ağırlıklı parafin (PM) ve carnauba mumu (CM), yağlayıcılık özelliği için de stearik asit (SA) kullanılmıştır.

Tablo 7.2. Bağlayıcılar ve özellikleri.

Bağlayıcı	Tedarik	Yoğunluk (g/cm ³)	Ergime Sıcaklığı (°C)	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Polipropilen	Merck	0,946	160	43000
Parafin	Merck	0,90	42-72	350-420
Carnauba mumu	Sigma Alrich	0,990	82-86	1300-1500
Stearik asit	Alfa Aesar	0,941	67-70	284,48

Poroziteli alaşım çalışmalarında boşluk oluşturucu malzeme olarak dūřuk dekompozisyon sıcaklığına (< 200°C) sahip olduğu için amonyum hidrojen karbonat (Alfa Aesar, stok numarası 14249) kullanılmıştır.

Yūzey modifikasyonlarında alkali ōn işlemi aşamasında sodyum hidroksit (Sigma Aldrich, kodu: 06203) kullanılmıştır. Anodizasyon aşamasında katot olarak ve elektro kaplama aşamasında anot olarak kullanılan platin folyo (10x33mm, kalınlık0.25mm) Global Analitik firmasından temin edilmiştir. Anodizasyonda kullanılan elektrolit amonyum florūr (Merck, cas no: 12125-01-08) ve amonyum sūlfattan (Merck, cas no: 7783-20-2) oluşmaktadır. Hidroksiapatit (HA) kaplamalar için elektrolitte kalsiyum kaynağı olarak kalsiyum nitrat tetrahidrat (Sigma Aldrich, kodu: 31218) ve fosfor kaynağı olarak ise Amonyum dihidrojen fosfat (Merck, A837206) kullanılmıştır. kompozit kaplamalar için kollajen (Sigma Aldrich, C9879) temin edilmiştir. Ayrıca kompozit kaplamaların içinde kullanılan grafen oksit (GO) Hummers metodu ile sentezlenmiştir [39].

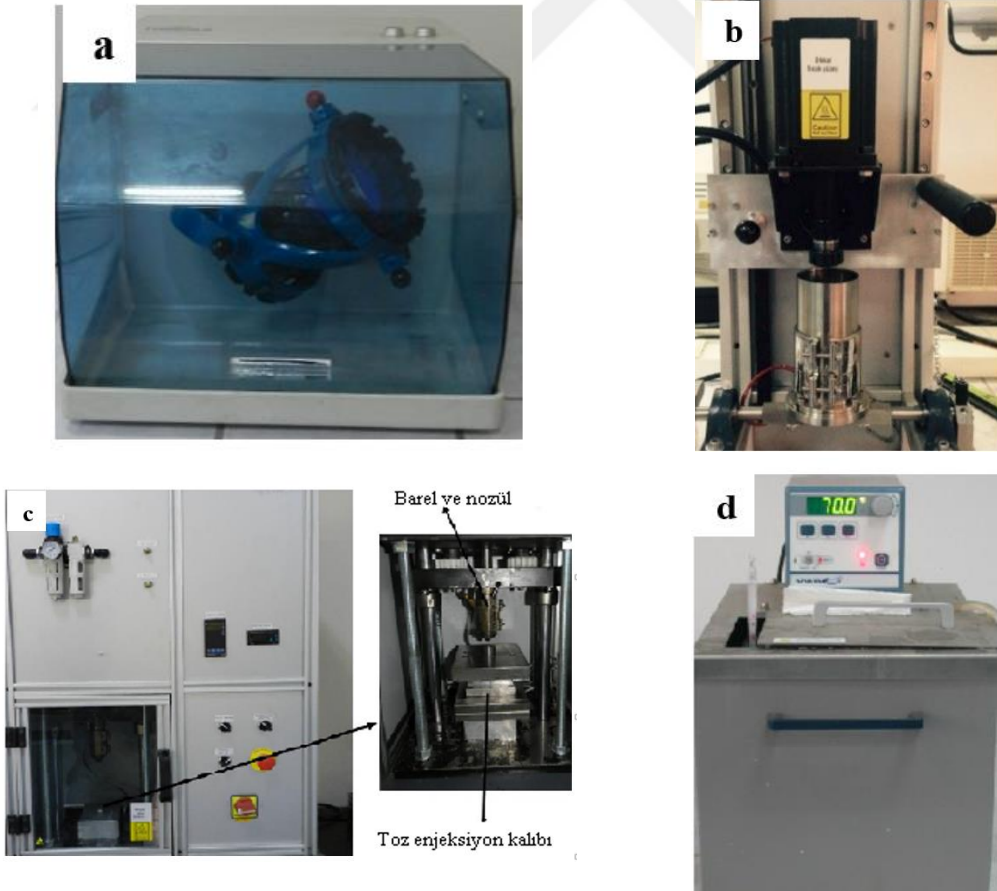
Yapay vūcut sıvısı (SBF); korozyon testlerinde elektrolit olarak, biyomimetik apatit oluşum kabiliyetinin incelenmesinde numunelerin bekletildiği sıvı olarak ve kompozit kaplamalarda kollajenin numune yūzeyinde biyomimetik olarak biriktirilmesi için kullanılan sıvı olarak kullanılmıştır. SBF'nin iyon konsatrasyonları neredeyse insan kan plazmasıninkine eşittir. Çalışmalarda SBF, Kokubo ve ark.'nın hazırlamış oldukları kimsayal içeriği, oranları (Tablo 7.3.) ve adımları ile 37°C'de 7.4 pH da ūretilmiřtir.

Tablo 7.3. 1000 ml SBF sıvısının içeriği [40].

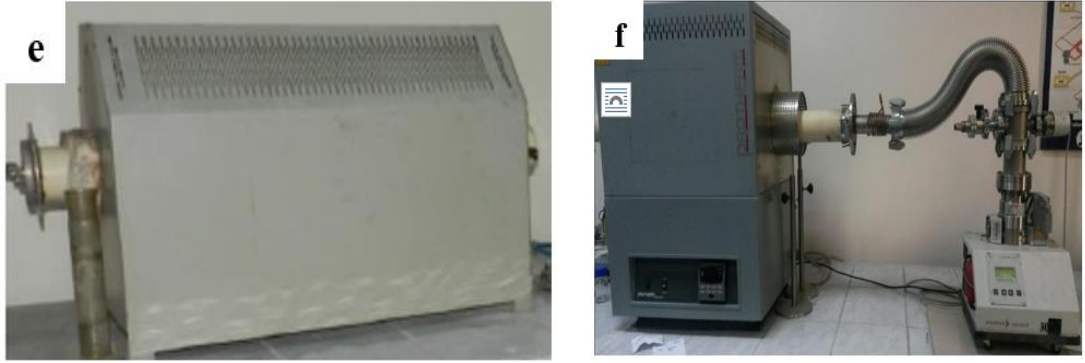
Kimyasal	Miktar
NaCl	8,035g
NaHCO ₃	0,355g
KCl	0,225g
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,231g
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,311g
1M-HCl	39ml
CaCl ₂	0,292g
Na ₂ SO ₄	0,072g
Tris	6,118g
1M-HCl	0-5ml

7.2. Cihaz ve Ekipmanlar

Ti alaşımlarının toz enjeksiyon kalıplama (PIM) ile üretiminde ilk olarak besleme stoğu uygun oranlarda tartılır (Bölüm 7.3.1.). Turbula karıştırıcı (Şekil 7.1.a) kullanılarak alaşım metal tozları ve yüzey aktifleyici stearik asit karıştırılır. Ön karışım sonrası metal tozları ve diğer bağlayıcıların karıştırılması tasarlanan özel tek paletli termal karıştırıcıda (Şekil 7.1.b) belli sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bu karıştırıcının hacmi 500cc'dir, 50-300°C aralığında çalışma kapasitesi ve 30-200 devir/dk karıştırma hızını sahiptir. Hazırlanan metal toz ve bağlayıcı karışımı besleme stoğu, enjeksiyon kalıplama cihazına (Şekil 7.1.c) şarj edilelerek uygun basınç ve sıcaklıkta preslenmesi sonucu ham ürün elde edilir. Kalıplama basıncı (15-90 bar) pnömomatik hava ile sağlanır. Basınçlı hava yardımı ile kalıp sıkıştırılır ve besleme stoğu kalıp boşluğu içine enjekte edilir. Nozül ve barel sıcaklığı 50-300°C arasında ayarlanabilir. Kalıplama hızı 5-30 sn arasındır. Kalıp sıcaklığı 20-60°C arası değişebilir.



Şekil 7.1. Toz enjeksiyon kalıplama yönteminde kullanılan cihazlar.



Şekil 7.1. (Devamı)

Enjeksiyon kalıplama sonrası ham ürün içindeki düşük sıcaklıkta yapıdan uzaklaşan bağlayıcılar sıcak su banyosunda (Şekil 7.1.d) uzaklaştırılmıştır. Bu banyo içine bağlayıcıya uygun solvent ilave edilir. Solvent sıvının bulunduğu kap su ile çevrilidir, sıcaklık istenilen değerde tutulur. Daha yüksek sıcaklıkta yapıdan çıkarılan bağlayıcıların uzaklaştırılması Ar atmosferinde Protherm marka fırında (Şekil 7.1.e) gerçekleştirilmiştir. Son olarak sinterleme işlemi Protherm marka atmosfer kontrollü fırında (Şekil 7.1.f) gerçekleşmiştir. Sinterleme işlemleri vakum atmosferinde yapılmıştır.

Geleneksel toz metalürjisi ve boşluk oluşturu kullanımı ile poroz üretim yöntemlerinde, PIM yönteminden farklı olarak enjeksiyon kalıplama yerine Manuel pres (MSE) ve ham ürün boyutları için eğme ve basma testi standart kalıpları (Şekil 7.2.) kullanılmıştır. Bu presin maksimum yük kapasitesi 20 ton'dur.



Şekil 7.2. Manuel pres ve kalıplar.

Ti alaşımları yzneyine anodizasyon işlemi ve elektro kaplama ile HA esaslı kaplamaların uygulanması için Pasco marka güç kaynağı kullanılmıştır. Elektrokimyasal işlemlerin düzeneği Şekil 7.3.'de verilmiştir. Güç kaynağı 0-50 V arasına ayarlanabilmektedir. Elektrolit, manyetik ısıtıcı ile işlem süresince istenilen sıcaklıkta tutulmuş ve belirlenen hızda karıştırılmıştır. Ayrıca kaplama elektrolitinin pH ayarı için pH Metre kullanılmıştır.



Şekil 7.3. Elektrokimyasal işlem düzeneği.

7.3. Numunelerin İmal Edilmesi

7.3.1. Toz enjeksiyon kalıplama ile retim

Toz enjeksiyon kalıplama ile alaşım üretimi için piyasada satılan yüksek saflıktaki elemental metal tozları (Ti, Nb, Sn, Zr) temin edilmiştir. Bu tozların enjeksiyon kalıplanabilirliğinin sağlanması ve sinter öncesine kadar ham ürünün Şeklini muhafaza etmesi için polipropilen, paraffin mumu, carnauba mumu ve stearik asitten oluşan çok bileşenli bağlayıcı karışımı kullanılmıştır. Bağlayıcı içeriği karışım oranları da Tablo 7.4.'te yer almaktadır. Araştırılan alaşımların kimyasal kompozisyonları Tablo 7.5.'te verilmiştir.

Tablo 7.4. Bağlayıcı içeriği oranları.

Bağlayıcı türü	Parafin mumu (%ağ.)	Carnauba mumu (ağ.)	Polipropilen (%ağ.)	Stearik asit (%ağ.)
Karışım oranı	69	20	10	1

Ti(0, 16, 28, 40)Nb, Ti16Nb(2, 4)Sn alaşımları üretiminde ekjeksiyon kalıplama için besleme stoğu içeriği hacimce %50 metal tozları - % 50 bağlayıcı karışımından

oluşmaktadır. Daha sonra üretilen Ti16Nb(5, 10, 15)Zr alaşımlarında ise bağlayıcıdan kaynaklı kirliliklerin düşürülmesi ve sinter sonrası büzülmenin azaltılması için bağlayıcı karışımı oranı hacimce %45'e indirilmiştir. Besleme stoğu hesabı örneği Ti-16Nb alaşımı için Tablo 7.6.'da yapılmıştır.

Tablo 7.5. PIM ile üretilen alaşımların kimyasal kompozisyonu.

Alaşım kodu	Kompozisyon (%ağ.)			
	Ti	Nb	Sn	Zr
Ti	100	-	-	-
Ti16Nb	84	16	-	-
Ti28Nb	72	28	-	-
Ti40Nb	60	40	-	-
Ti16Nb2Sn	82	16	2	-
Ti16Nb4Sn	80	16	4	-
Ti16Nb5Zr	79	16	-	5
Ti16Nb10Zr	74	16	-	10
Ti16Nb15Zr	69	16	-	15

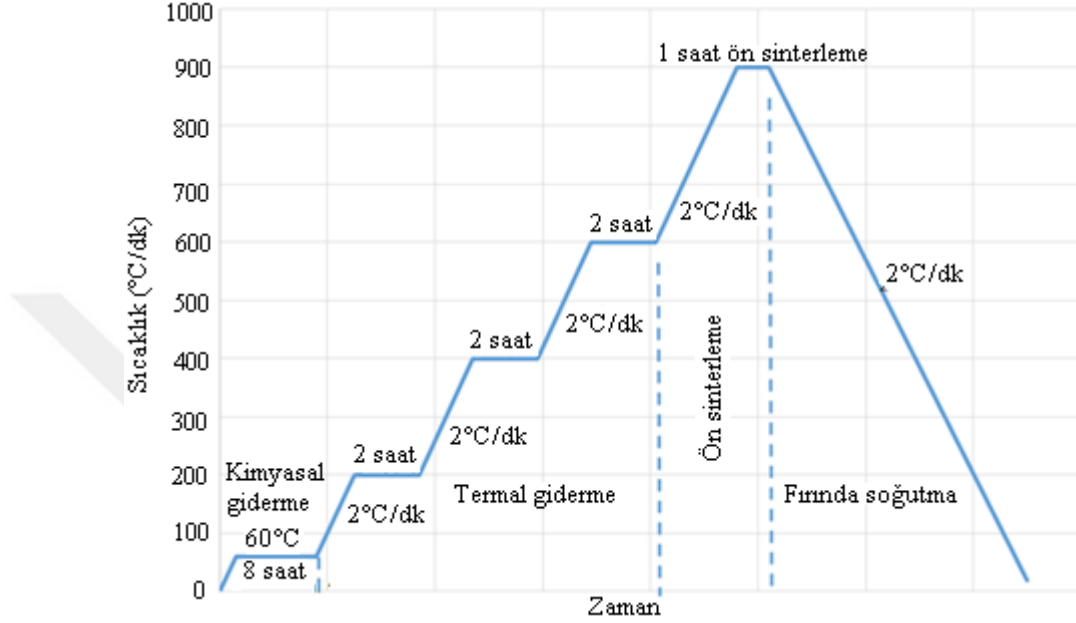
Tablo 7.6. Ti16Nb besleme stoğu hesabı.

Toz yoğunluğu	Ti: 4,506 g/cm ³	Nb: 8,57 g/cm ³
Bağlayıcı yoğunluğu	PM, CM, PP, SA :- 1g/cm ³	
Karışım (%hacimce)	%50 metal tozu + %50 bağlayıcı	
Ti16Nb yoğunluğu	$d = m / v = 100 / [(m_{Ti} / d_{Ti}) + (m_{Nb} / d_{Nb})] = 100 / [(84 / 4,506) + (16 / 8,57)]$ d = 4,876 g/cm ³ (Ti-16Nb alaşımının teorik yoğunluğudur)	
Karışım miktarı (%ağ.)	Ti-16Nb karışımı: 50 cm ³ x 4,876 g/cm ³ = 243,8 g Bağlayıcı: 50 cm ³ x 1 g/cm ³ = 50 g [34,5g PM (%69), 10g CM (%20), 5g PP (%10), 1g SA (%1)]	

Öncelikle hesaplanan miktarlardaki metal tozları ve stearik asit, turbula karıştırıcıda 1 saat karıştırılmıştır. Ardından bu karışım, hesaplanan miktarlardaki PP, CM ve PM ile termal karıştırıcı haznesine konularak 190°C'de 30dk karıştırılmıştır. Bağlayıcıların eritilmesi ile homojen bir karışım elde edilmiştir. Termal karıştırıcı aşamasında ısı ve polimer uzaklaşmasını önlemek için haznenin üstü kapatılmıştır. Termal karıştırıcıdan sıvı halde dökülen besleme stoğu, granül hale getirilerek enjeksiyon kalıplamaya hazırlanmıştır. Enjeksiyon kalıplama işleminde barel / nozül sıcaklıkları ve basınç sırasıyla TiNb, TiNbSn ve TiNbZr alaşımları için 140°C-8 MPa, 140°C-12,5 MPa ve 145°C-8 MPa seçilmiştir. Kalıplama süreleri 20-30 sn arasındadır.

Bağlayıcı giderme işlemi iki adımda yapılmıştır. Düşük molekül ağırlıklı bağlayıcılar heptan içinde 60°C, 8 saatte uzaklaştırılmıştır. Arta kalan bağlayıcıların giderilmesi Ar

atmosferi altında (Ar gazı akış hızı 15 Ldk^{-1} , ısıtma hızı 2°C/dk) $200\text{-}400\text{-}600^\circ\text{C}$ 'lerde 2 saat bekleyerek termal olarak gerçekleştirilmiştir. Ardından ön sinterleme aynı ortamda 900°C 'de 1 saat uygulanmıştır. Bağlayıcı giderme aşamasına ait detaylı bilgi Şekil 7.4.'te verilmiştir.



Şekil 7.4. Bağlayıcı giderme çevrimi.

Bağlayıcı giderme adımları sonrası sinterleme işlemine geçilmiştir. TiNb ve TiNbZr alaşımları 1500°C 'de 4 saat sinterlenmişlerdir. TiNbSn alaşımları ise $1250\text{-}1400\text{-}1550^\circ\text{C}$ 'lerinde 2 saat sinterleme gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemleri vakum atmosferinde ($3,4 \times 10^{-6}$ mbar) yapılmıştır. Sinterleme sıcaklığına çıkılırken 1200°C 'ye kadar 10°C/dk hızla, 1200°C 'den sinterleme sıcaklıklarına kadar 5°C/dk hızla ilerlenmiştir, soğutma hızı ise 10°C/dk seçilmiştir. Şekil 7.5.'de enjeksiyon kalıplama ve sinterleme sonrası basma testi numunelerinin görüntüsü verilmiştir. Sinterleme ile oluşan büzülme gözlenmektedir.



Şekil 7.5. Enjeksiyon kalıplama ve sinterleme sonrası basma testi numunesi görüntüsü.

7.3.2. Geleneksel toz metalurjisi ile üretim

Toz enjeksiyon kalıplamaya göre, daha hızlı ve ekonomik üretimi, bağlayıcı içeriği kullanılmaması nedeniyle daha düşük kirlilik ve büzülme olasılığı nedeniyle Ti16Nb10Zr(0,5,10,15)Ta (%ağ.) alaşımları geleneksel toz metalurjisi yöntemi ile üretilmişlerdir. Öncelikle elementel tozlar 2 saat turbula karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından 400 MPa basınç ile tek eksenli preste kompakt hale getirilmişlerdir. Şekil 7.2.'deki eğme (33,50mmx13,48mm) ve basma testi (10mm çap) kalıpları kullanılmıştır. Sinterleme fırını, atmosferi, sıcaklık çıkış hızları enjeksiyon kalıplama üretimi ile aynı seçilmiştir. Sinterleme 1500°C'de 4 saatte yapılmıştır.

7.3.3. Boşluk tutucu yöntemi ile poroz üretim

Farklı boşluk tutucu (amonyum hidrojen karbonat) oranlarında Ti16Nb alaşımı ve hacimce %50 oranında amonyum hidrojen karbonat kullanılan Ti16Nb10Zr(0, 5, 10, 15)Ta alaşımları poroz üretilmiştir. Bu alaşımların kompozisyonları Tablo 7.7.'de özetlenmiştir.

Poroz Ti16Nb alaşımları için, ilk olarak hesaplanan oranlardaki metal tozları turbula karıştırıcıda 2 saat karıştırılmıştır. Ardından ön karıştırılmış tozlar, farklı oranlardaki amonyum hidrojen karbonat (%30, 50, 70 hacimce) ile 1 saat karıştırılarak üç farklı poroz alaşım hammaddesi hazırlanmıştır. Poroz alaşımı hammadde hesabı örneği Tablo 7.8.'de verilmiştir. Bu tozlar 200 MPa basınç ile eğme ve basma testi kalıplarında kompakt hale getirilmiştir. Daha sonra boşluk tutucu malzeme Ar atmosferinde 250°C'de 3 saatte uzaklaştırılmıştır. Son olarak vakum atmosferinde (10^{-5} mbar) 1200°C'de 3 saatte sinterleme yapılmıştır. Şekil 7.6.'da boşluk oluşturucu içermeyen ve farklı miktarlarda içeren sinterlenmiş Ti16Nb alaşımlarının görüntüleri verilmiştir. Boşluk tutucu içeriği artışı ile porozite miktarı artışı açıkça görülmektedir.

Poroz Ti16Nb10Zr(0, 5, 10, 15)Ta alaşımları için Tablo 7.7.'de görüldüğü gibi hacimce %50 boşluk tutucu kullanılmıştır. Sinterleme sıcaklığı haricinde diğer üretim parametreleri poroz Ti16Nb alaşımları ile aynı seçilmiştir. Ta'nın yüksek ergime sıcaklığı nedeniyle sinterleme sıcaklığı 1300°C alınmıştır.

Tablo 7.7. Poroz alaşım kompozisyonları.

Alaşım kodu	Ti (%ağ.)	Nb (%ağ.)	Zr (%ağ.)	Ta (%ağ.)	Boşluk tutucu (% hacim)
Ti16Nb	84	16	-	-	0
Ti16Nb30SH	84	16	-	-	30
Ti16Nb50SH	84	16	-	-	50
Ti16Nb70SH	84	16	-	-	70
Ti16Nb10Zr	74	16	10	-	50
Ti16Nb10Zr5Ta	69	16	10	5	50
Ti16Nb10Zr10Ta	64	16	10	10	50
Ti16Nb10Zr15Ta	59	16	10	15	50

Tablo 7.8. Ti16Nb30SH alaşımı hammadde hesabı.

Toz yoğunluğu	Ti16Nb: 4,876 g/cm ³
Boşluk tutucu yoğunluğu	NH ₄ HCO ₃ : 1,59
Karışım (%hacimce)	%70 Ti16Nb tozu + %30 NH ₄ HCO ₃
Karışım miktarı (%ağ.)	4,876g x (70cm ³) = 341,32 g Ti16Nb 1,59g x (30cm ³) = 47,7 g NH ₄ HCO ₃



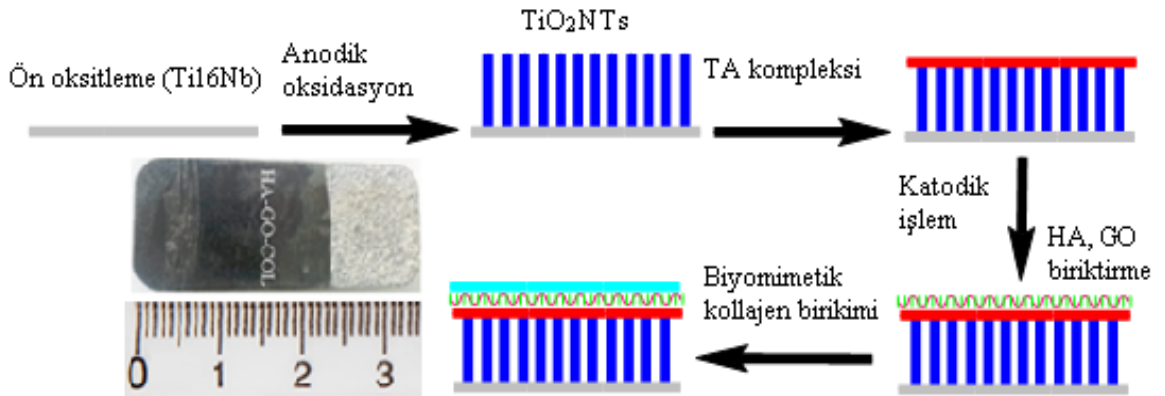
şekil 7.6. Farklı miktarlarda boşluk tutucu içeren sinterlenmiş Ti16Nb alaşımları.

7.3.4. Anodizasyon ve elektro kaplama

Yüzey işlemlerinde kaplama altlık malzemesi olarak enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmiş Ti16Nb eğme testi numuneleri kullanılmıştır. İlk olarak, kaplama kalitesini arttırmak için kaplama öncesi Ti16Nb alaşımına ön işlem uygulanmıştır. Bu amaçla numune yüzeyleri 240-320-400-600 nolu zımparalar ile zımparalanmıştır, sonra yüzeyler asteen ile ultasonik temizlenmiştir ve %50 HF- %50 HNO₃ asit karışımında 10 sn bekletilmiştir. Ardından yüzeyler üzerinde TiO₂ NT'ler oluşturmak için anodizasyon gerçekleştirilmiştir. Anodizasyon işleminde, platin folyo katot olarak, Ti16Nb alaşımı anot olarak kullanılmıştır. Elektrolit olarak 100ml çözeltide 500 mg amonyum florür (NH₄F) ve 13,214g amonyun sülfat (NH₄)SO₄ kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe 5

cm'dir, anodizasyon parametreleri 20 V, 2 saattir. Anodizasyon sonrası, yüzeyler saf su ile durulanmıştır, ardından numuneler yüzeyde anataz oluşumu için 450°C, 1 saat ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Son olarak numuneler, yüzeylerinin modifiye edilmeleri için tanik asite (TA, 25mg/5mL) daldırılmıştır.

Ön yüzey işlemleri sonrası elektro kaplamaya geçilmiştir. Elektrolit 12,5 mmol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve 25 mmol/L $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 'dan oluşmaktadır. Elektrolit pH'ı sodyum hidroksit ve nitrik asit çözeltileri ile 4,1-4,3 değerlerine ayarlanmıştır. TiO_2 NT'ler kaplı Ti16Nb alaşımı ve platin folyo sırasıyla katot ve anot olarak bağlanmıştır. Katodik işlem 33°C'de 60 dk ve 2 mA/cm² akım yoğunluğu ile uygulanmıştır. Kaplama sonrası yüzey saf su ile durulanmıştır. Ardından, numunelerin yüzeyinde stokiometrik HA oluşumunun tamamlanması için, numuneler 35°C'de 4 gün 1 mmol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisinde bekletilmiştir. Aynı adım ve parametreler HA-GO kompozit kaplaması için de uygulanmıştır. HA-GO kaplamasında, HA kaplama için kullanılan 100 mL elektrolit içine 10 mg/mL GO ilave edilmiştir. GO'nun elektrolite ilavesi öncesi, GO, TA ile 90°C sıcaklıkta 15dk karıştırılmıştır. Finalde, kollajen (COL) kaplama için, HA-GO kaplamalı alaşım 500mg/L COL içerikli SBF'de 1 gün bekletilmiştir. Ti16Nb alaşımı yüzeyinde kompozit kaplama üretimi şeması Şekil 7.7.'de verilmiştir ve biyo kompozit kaplamanın homojen olarak (beyaz renkli bölge) yüzeyde oluştuğu görülmektedir.



Şekil 7.7. Ti16Nb alaşımı yüzeyinde HA-GO-COL kompozit kaplamasının üretim şeması.

7.4. Analiz ve Testler

7.4.1. Mikroyapı ve faz incelemeleri

Mikroyapı ve faz incelemeleri toz enjeksiyon kalıplama, geleneksel toz metalurjisi, boşluk tutucu yöntemi ile üretilen ve yüzey kaplamaları yapılan örneklerin hepsinde gerçekleştirilmiştir. Bu incelemeler için optik mikroskop (Nikon Eclipse L150), taramalı elektron mikroskobu (SEM, JEOL JSM 6060LV), enerji dağılım spektroskopisi (EDS, IXRF 5000EDX), X-ışını difraksiyonu (XRD, RIGAKU D/Max 2200), Raman spektroskopisi (Kaiser Raman RXN1), Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi (Perkin Elmer FTIR spektrometre) ve Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM, Quanta 450 FEG) cihazları kullanılmıştır.

Toz enjeksiyon kalıplama ile üretilen alaşımlarda; kullanılan alaşım elementi tozlarının başlangıç morfolojileri ve partikül boyutları, toz enjeksiyon kalıplama, ön sinterleme ve sinterleme adımları sonrası mikroyapı gelişimleri ve faz oluşumları incelenmiştir (SEM, EDS, optik mikroskop, XRD ile). Ayrıca mekanik testler sonrası kırık yüzeyler SEM ile yorumlanmıştır. Geleneksel toz metalurjisi ile üretilen alaşımların da sinterleme işlemi sonrası mikroyapıları incelenmiştir.

Sinterlenmiş poroz alaşımların por boyut dağılımları optik mikroskoptaki Clmex Görüntü Analiz programı ile belirlenmiştir. Ayrıca por morfolojileri SEM ile incelenmiştir ve faz içerikleri XRD ile belirlenmiştir. Sinterlenmiş numune yüzeylerinin mikroyapı incelemeleri öncesi bütün numuneler metalografik olarak parlatılıp, Kroll çözeltisi (6ml nitrik asit, 2ml HF, 92ml saf su) ile dağlanmıştır.

Kaplama çalışmaları sonrası yüzey morfolojileri FESEM ile incelenmiştir. Yüzeyin elementel içeriği ve oranları EDS ile belirlenmiştir. Ayrıca HA, HA-GO kaplama faz içerikleri XRD analizi ile çözümlenmiştir. Bunun yanı sıra alaşım yüzeyindeki HA ve GO oluşumları RAMAN analizi ile desteklenmiştir. HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplamaları incelemeleri için ayrıca FTIR spektrum analizinden faydalanılmıştır.

7.4.2. Yoğunluk ölçümü

Toz enjeksiyon kalıplama, geleneksel toz metalürjisi ve boşluk tutucu yöntemi ile poroz üretilen tüm numunelerin ham yoğunlukları ve sinter sonrası yoğunlukları hesaplanmıştır, porozite oranları bulunmuştur. Ayrıca sinterleme sonrası numunelerdeki % çekilme miktarı Denklem (7.1) ile hesaplanmıştır. Burada L_{ham} kalıplama sonrası ham numunenin uzunluğudur, L_{sinter} sinterleme sonrası numune uzunluğudur. Sinterlenmiş numunelerin poroziteleri iki yol ile hesaplanmıştır. Birincisi; numunelerin kütesinin tartılıp (m :kütle), hacimlerine (V :hacim) bölünmesiyle görünür yoğunluklarının bulunması sonucu izlenen yoldur. İkincisi Arşimed prensibi ile görünür yoğunluklarının (p_{GY}) bulunmasına dayanır, Denklem (7.2) ile hasaplama yapılır, burada W_k : kuru numunenin havadaki ağırlığı (g), W_A : numunenin su içindeki asılı ağırlığı, $p_{sıvı}$: suyun yoğunluğu (1g/cm^3). Ardından görünür yoğunluğun (p), teorik yoğunluğa (p_s) bölünmesi ile relatif yoğunluk bulunur. Bu verilerden yola çıkarak Denklem (7.3)'e göre yüzde porozite oranı hesaplanır. Porozite hesabında iki yöntemde birbirine yakın sonuçlar vermiştir. Ti16Nb50SH basma testi numunesi için iki yol ile örnek porozite hesabı Tablo 7.9.'da yapılmıştır. Numunelerin porozite içeriklerinin hesabı için 5'er adet hesaplama yapıлып, ortalaması alınmıştır [41].

$$\text{Çekilme (\%)} = [(L_{ham} - L_{sinter}) / L_{ham}] \times 100 \quad (7.1)$$

$$p_{GY} = [W_k / (W_k - W_A)] \times p_{sıvı} \quad (7.2)$$

$$\text{Porozite (\%)} = [1 - (p_{GY} / p_s) \times 100] \quad (7.3)$$

Tablo 7.9. Ti16Nb50SH numunesi porozite hesabı.

Birinci yol	Basma testi numunesi 1.38 g, çapı: 8,63mm, yüksekliği:8,47 mm Numune hacmi $0,495\text{ cm}^3$ hesaplanmıştır, $2,787\text{ g/cm}^3$ p_{GY} , p_s : 4,876 7.3. eşitliğinden porozite %42,84 hesaplanmıştır.
Aşimed yöntemi	$W_k = 1,351\text{ g}$, $W_A = 0,899\text{ g}$, $p_s = 1\text{ g/cm}^3$ 7.2. eşitliğinden $p_{GY} = 2,984\text{ g/cm}^3$ hesaplanmıştır. 7.3. eşitliğinden porozite %38,57 hesaplanmıştır.

7.4.3. Reoloji

Toz enjeksiyon kalıplama ile üretimde hazırlanan hammadde stoğunun (toz + bağlayıcı) reolojik davranışları Physica MCR51 dönel viskometre ile belirlenmiştir. Sırasıyla TiNb,

TiNbSn ve TiNbZr alaşımlarının besleme hammaddeleeri için 130-150°C, 140-180°C ve 145-165°C sıcaklık aralıklarında kayma hızı artışına karşılık vizkozite eğrileri çizilmiştir. Toz enjeksiyon kalıplama için uygun sıcaklık, basınç ve bağlayıcı oranları belirlenmiştir.

7.4.4. Termal analizler

Toz enjeksiyon kalıplama yönteminde kullanılan bağlayıcıların (PP, PM, CM, SA) ayrışma davranışlarını anlamak için SETARAM Labys SDT Q600 Eşzamanlı termal analiz cihazını kullanarak termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. Bu analizde bağlayıcılar alumina (Al₂O₃) pota içinde 600°C'ye kadar 10°C/dk hızla ısıtılmıştır ve sıcaklık artışına bağlı bağlayıcıların ağırlık kaybı eğrileri çizilmiştir. Ayrıca toz enjeksiyon kalıplama ile üretilen TiNbZr alaşımlarında Zr ilavesinin alfa - beta geçiş sıcaklığı üzerindeki etkisini incelemek için aynı termal analiz cihazında Ar atmosferinde 2°C/dk ısıtma hızında, 800°C sıcaklığa kadar diferansiyel termal analiz (DTA) gerçekleştirilmiştir, sıcaklık artışına karşın sıcaklık farklılıkları (ekzotermik pikler) incelenmiştir. Ayrıca toz enjeksiyon kalıplama işleminde, bağlayıcı giderme sonrası hammaddelerin kalıntı karbon-azot miktarları Leco-CHNHS 628 analizi cihazı ile belirlenmiştir.

Boşluk tutucu yöntemi ile poroziteli üretim çalışmalarında kullanılan boşluk tutucu malzemenin (amonyum hidrojen karbonat) uzaklaşma davranışının incelenmesi için aynı termal cihazda termogravimetrik analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir.

Kaplama çalışmalarında ise HA, HA-GO ve HA-GO-COL kaplama oluşumlarının desteklenmesi için kaplama tabakaları yüzeyden sıyrılarak her bir kaplama çeşitine aynı termal analiz cihazında 10°C/dk ısıtma hızında, 700°C'ye kadar, Ar atmosferinde TGA analizi gerçekleştirilmiştir.

7.4.5. Mekanik testler

Toz metalürjisi yöntemleriyle üretilen tüm alaşımların elastik modül hesapları eğme testi numuneleri üzerinden hesaplanmıştır. Elastik modülü değerlendirmek için ultrasonik hata

dedektörü (Olympus Epoch 650) kullanılarak ASTM E494-15 standartına göre enine (V_s) ve boyuna (V_L) ultrasonik ses hızları hesaplanmıştır. Boşluk oluşturucu içermeyen alaşımların elastik modülü (E_s) Denklem 7.4'e göre hesaplanmıştır [42].

$$E_s = [p_s V_s^2 (3V_L^2 - 4V_s^2)] / (V_L^2 - V_s^2) \quad (7.4)$$

Poroz alaşımların elastik modülü ise Gibson-Ashby Denklemine (7.5.) göre hesaplanmıştır. Burada yoğun ve poroz alaşımın elastik modül ve yoğunlukları arasında ilişki kurulmuştur.

$$E / E_s = C_1 (p / p_s)^2 \quad (7.5)$$

E ve p sırasıyla poroz alaşımın elastik modülü ve yoğunluğunu belirtirken, E_s ve p_s yoğun alaşımın elastik modülü ve yoğunluğunu temsil eder. C_1 sabiti poroz alaşımlarda 1 alınmıştır.

Tablo 7.10.'da Ti16Nb50SH alaşımının elastik modülü hesabı örneği verilmiştir. Ultrasonik hata dedektöründe cihaz ekranında test sırasında elde edilen yatay eksendeki pikler arası mesafe; numune içinden geçen ve geri algılanan sesin zamanını verir. Sesin yol aldığı bu mesafe ise numunenin et kalınlığının iki katıdır. Buradan mesafe ve zaman bilindiğine göre ses hızları hesaplanır (yolun zamana oranından). Her numune için boyuna ve enine ses hızları bulunmuş olur.

Tablo 7.10. Ti16Nb50SH numunesinin elastik modülü hesabı.

<p>Numune et kalınlığı: 5,13 mm, sesin yol aldığı mesafe et kalınlığının 2 katıdır. Enine ses hızı için; UT hata dedektöründe 2 pik arası mesafe 9,12-5,38 = 3,74 μs'dir. Sesin yol aldığı mesafenin zamana oranından $V_s = 2743$ m/sn hesaplanmıştır. Boyuna ses hızı için; UT hata dedektörü 2 pik arası mesafe 15,32-13,52 = 1,8 μs'dir. $V_L = 5700$ m/sn hesaplanmıştır. Yoğun Ti16Nb alaşımının yoğunluğu 4,55 g/cm³ (p_s) hesaplanmıştır (Arşimet prensibi) Veriler eşitlik 7.4.'de yerine konduğunda yoğun Ti16Nb numunesinin elastik modülü 92 GPa bulunur. 5 adet eğme testi numunesinin sonuçlarının ortlaması 96 GPa (E_s) bulunmuştur.</p>
<p>Ti16Nb50SH alaşımının yoğunluğu 2,75 g/cm³ (p) hesaplanmıştır (Arşimet prensibi) Eşitlik 7.5.'deki veriler yerine konduğunda Ti16Nb50SH numunesinin elastik modülü (E) 35 GPa hesaplanır.</p>

Ayrıca elastik modül ve sertlik değerlerinin belirlenmesinde sinterlenen numunelerin yüzeylerinin metalografik olarak parlatılmasının ardından nanoindentasyon tekniği kullanılmıştır. Nanoindentasyon tekniği ile yapılan testlerde, CSM nanoindentasyon test cihazında Berkovich tipi elmas uç ile maksimum 80mN yük uygulanmıştır. Yapılan incelemeler de ultrasonik hata dedektörü ve nanoindentasyon tekniği ile belirlenen elastik modül değerleri birbirleri ile uyumlu bulunmuştur. Bunun yanı sıra Wilson 402 MVS cihazı ile Vickers metodu kullanılarak 0,2-0,5 kgf aralığında yükler uygulanarak mikrosertlik değerleri tespit edilmiştir.

Sinterlenmiş numunelere üç nokta eğme testi yapılmıştır, eğme mukavemetleri bulunmuştur. Eğme testi sonrası kırılma morfolojileri SEM ile incelenmiştir. Poroz TiNb alaşımlarının mekanik incelemelerinde bu testlerin yanında Zwick / Roell Z250 cihazı kullanarak 0,5 mm/dk hızla basma testleri gerçekleştirilmiştir.

Kaplama çalışmalarında, 2mN maksimum yük uygulanarak nanoindentasyon test cihazında kaplamaların sertliği ve elastik modülleri ölçülmüştür.

7.4.6. Korozyon testleri

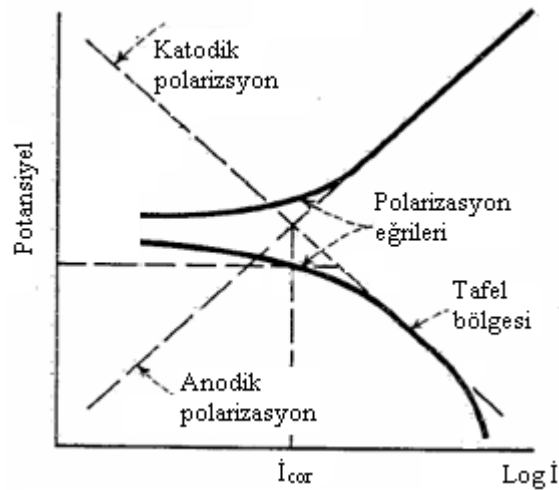
Sinterlenen numunelerin korozyon davranışları açık devre potansiyelleri (OCP), potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ile SBF ortamında incelenmiştir. Testler öncesi numunelerin yüzeyleri metalografik olarak parlatılmıştır. Elektrokimyasal testlerde geleneksel üç elektrotlu hücre kullanılmıştır. Numune, platin tel ve doymuş kalomel elektrot (SCE) sırasıyla çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. Testlerin başlangıcında numuneler, 1800 veya 3600 sn sürelerde SBF içinde bekletilerek OCP değerleri kaydedilmiştir. Ardından CHI cihazını kullanarak 10 mV genlikte, 10^{-2} - 10^5 Hz frekans aralığında numunelerin empedans spektrumları alınmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon testi ise Gamry potansiyostatı tarafından -1 ile +1 V aralığında, 5mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin elektrolite (SBF) maruz kalınan alanları $0,68 \text{ cm}^2$ 'dir. Poroz numunelerin maruz kalınan alanları, optik mikroskopta porozite boyut dağılımından yola çıkılarak hesaplanmıştır.

Potansiyodinamik polarizasyon testlerinde elde edilen eğri şekil 7.8.'de verilmiştir, elektrota dış akım uygulanır, akım geçerken elektrot potansiyelinde meydana gelen değişime polarizasyon denir. Polarizasyon sonucu elektrotlarda aşırı gerilim oluşur. Aşırı gerilim akım geçmeden öncesi gerilim ile akım geçtikten sonraki gerilim arasındaki farktır. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer değiştiği bölgelere 'Tafel bölgesi' denir. Bu lineer bölgenin eğimi polarizasyon direncini verir. Anodik ve katodik eğrilerin tafel bölgelerinde teğet çizildiğinde bu eğrilerin kesiştiği noktanın akım değeri korozyon akımını (I_{cor}) verir. Korozyon akımı polarizasyon direnci (R_p) ile ters orantılıdır. Denklem 7.6 ve 7.7 de bu ilişki verilmiştir. Burada b_a anodik tafel eğimi, b_k katodik tafel eğimidir [43].

$$B = b_a \cdot b_k / 2,303 (b_a + b_k) \quad (7.6)$$

$$I_{kor} = B / R_p \quad (7.7)$$

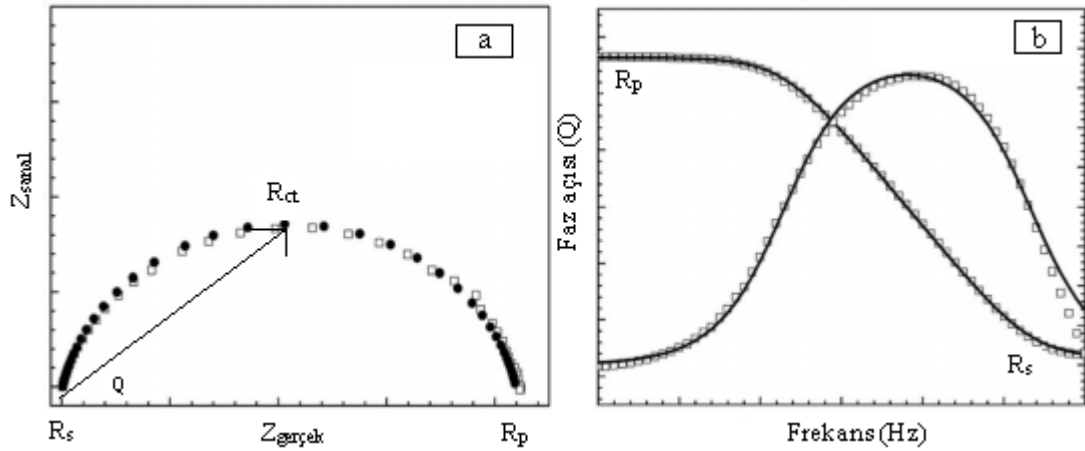
Denge potansiyelinden itibaren potansiyel anodik yönde arttırıldığında korozyon hızında artar, bu bölge metalin korozyona uğradığı aktif bölgedir. Bellirli bir değere çıkıldıktan sonra potansiyel artışına karşılık akımın değişmediği korozyon hızının aniden düştüğü bölgeye pasif bölge denir. Katodik eğri boyunca ise indirgenme reaksiyonları yaşanır.



Şekil 7.8. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.

Empedans spektrum analizi ile ilgili eğrileri Şekil 7.9.'da yer almaktadır, elektrot / çözelti arayüzeyine alternatif bir voltaj uygulanır, frekansa bağlı olarak ölçülen toplam direnç

değişimi araştırılır. Elektrot/çözelti arayüzeyi basitçe, yük biriktirme yeteneğine karşılık gelen ‘kapasitör: C’ ve yük transferi yaparak (akım geçirerek) bir elektrokimyasal tepkimeyi gerçekleştirebilme özelliğine karşılık bir ‘direnc: R’ ile modellenir. Söz konusu direnc, polarizasyon direnci olup (R_p) yüzeyde tepkimenin gerçekleşmesi için aşılması gereken aktivasyon enerji engeline karşılık yük transfer direnci (R_{ct}) ve çözelti direnci dahil tüm elektriksel dirençlerin toplamına karşılıktır. R_p sonsuza giderken, ara yüzey ideal polarize davranacaktır, yani akım geçirilmeyerek sadece yük biriktirecektir. $R_p:0$ durumunda ise zayıf direnc söz konusudur, yük alış verişi gerçekleşecektir. Ancak çoğunlukla çalışılan sistemlerde ara yüzeyler bu iki uç davranış arasındadır. Çözelti direnci (R_s) dışında kalan dirençler 2 kısımdan oluşur. Birinci kısım; akımın geçiş yolundaki direnci temsil eden ‘reel direnc (Z^1)’, diğeri kapasitörün yük biriktirmesi karşılığı oluşan ve alternatif akım frekansına bağlı olan ‘sanal direnc (Z^i)’ tir. Sanal ve reel dirençler birbirlerine karşı grafiğe geçirilirse Nyquist eğrileri elde edilir. Kapasitör için verilen diyagramda, tüm frekanslarda faz açısı -90° de sabittir, $\log f$ - $\log Z$ değişimine karşılık eğim -1 ’dir. Frekansın sonsuz değere gittiği limit durumda, toplam empedans; çözelti direncine eşit olacaktır. Frekans değeri adım adım düşürülürken, doğal olarak öncelikle kapasitif etki devreye girecek yani Z^i değeri hızla büyüyecektir. Buna bağlı olarak da faz açısı (Q) bir maksimum duruma doğru büyüyecektir. Frekansın sıfıra gittiği limit durumda toplam empedans; eş değer devredeki R_s ve R_{ct} değerlerinin toplamına karşılık gelen ve polarizasyon direnci olarak tanımlanan R_p ye eşit olur. Yüzeyde koruyucu bir tabaka varsa, çıplak metale göre R_p ve R_{ct} değerlerinin artması gerekir [42].



Şekil 7.9. Nyquist ve Bode diyagramları [44].

7.4.7. Biyouyum testleri

TiNb alaşımları çalışmalarında, alaşımların yüzeylerinde hidroksiapatit oluşum kabiliyetinin incelenmesi için çeşitli işlemler yapılmıştır. Önce yüzeye, biyoaktif özellik kazanması için alkali işlem uygulanmıştır. Ardından SBF içinde bekletilerek HA oluşumları gözlenmiştir. SBF 'ye daldırma öncesi numuneler 600'lük zımpara kademesinden geçirilmiştir, 50°C'de 24 saat 50M NaOH çözeltisinde bekletilmiştir. Alkali işlem sonrası yüzey durulanıp, kurutulmuştur. Ardından 600°C, 1saat ısı işlem gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numuneler 7 gün boyunca 37°C sıcaklıktaki SBF'de bekletilmiştir. Numune yüzeyleri SEM ve XRD analizleri ile incelenmiştir. Ön işlemsiz numune ile HA oluşum kabiliyeti kıyaslanmıştır.

7.4.8. Temas açısı tayini

TiNb alaşımı çalışmalarında ve kaplama çalışmalarında numunelerin ıslanabilirliğinin incelenmesi için su temas açısı ölçümleri (KSV Attension, Theta Lite) gerçekleştirilmiştir. Temas açısı tayini, implantların yüzeyine protein adsorbsiyonu için önemlidir.

7.4.9. Yüzey pürüzlülüğü ölçümü

İmplant uygulamaları için yüzey pürüzlülüğü implant ile kemik doku arasındaki etkileşimde büyük öneme sahiptir. Kaplama çalışmalarında, yüzey profilometresi ile yüzey pürüzlülükleri ölçülmüştür.

7.4.10. Hücre testi

Kaplama çalışmalarında, hücresel mitokondriyal aktivite ve sonuç olarak hücre canlılığı, 3T3 fareleri fibroblast hücreleri kullanılarak MTT [3-(4,5-dimetiltiazol-2-yl)-2,5-ifeniltetrazolyum bromür) deneyi ile değerlendirilmiştir. Kısaca, 5×10^4 hücre, 6 oyuklu kültür plakalarına ekilmiştir. Hücreler, %10 ısı ile inaktive edilmiş fetal sığır serumu (Gibco) VE %1 penisilin-streptomisin antibiyotik karışımı (Gibco) içeren DMEM

ortamında büyütülmüştür ve %5 CO₂, %95 % nem ortamında 37°C’de tutulmuştur. 6 gün inkübasyon süresinden sonra, hücreler SEM ile incelenmiştir. MTT çoğalma tahlili için eski ortam atılmıştır, 0,5mg/mL MTT (Sigma) reaktifi ile desteklenen yeni ortam oyuk başına 1 mL olarak eklenmiştir ve kültür koşullarında 4 saat kuluçkaya bırakılmıştır. MTT çözeltisinde inkübasyon süresinden sonra, formazan kristalleri bir mikroskop altında gözlenmiştir. Daha sonra, ortam atılmıştır ve 30 dakika boyunca asitleştirilmiş izopropanol (0.04N HCl) kullanılarak kristaller çözülmüştür. Elde edilen mor çözeltinin absorbansı 570 nm UV-görünür spektrometrede (Shimadzu) ölçülmüştür. Hücre canlılığı yüzdesi, Denklem 7.8 ile değerlendirilmiştir [45]. Burada O.D. optik yoğunluk anlamına gelir, O.D.blank ise kontrolün optik yoğunluğunu temsil eder. Kontrol olarak saf kültür ortamı kullanılmıştır.

$$\% \text{Hücre canlılığı} = (\text{O.D.test} - \text{O.D.blank}) / (\text{O.D.control} - \text{O.D.blank}) \times 100 \quad (7.8)$$

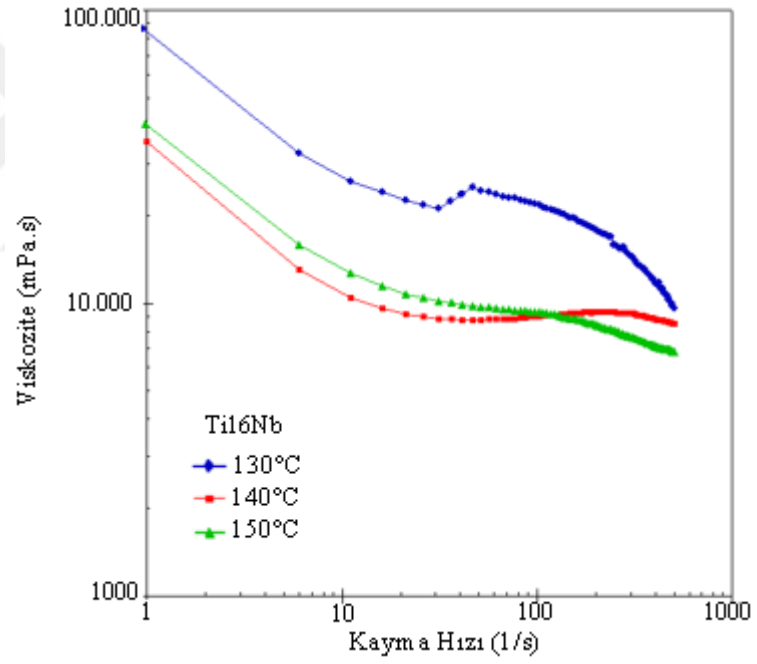
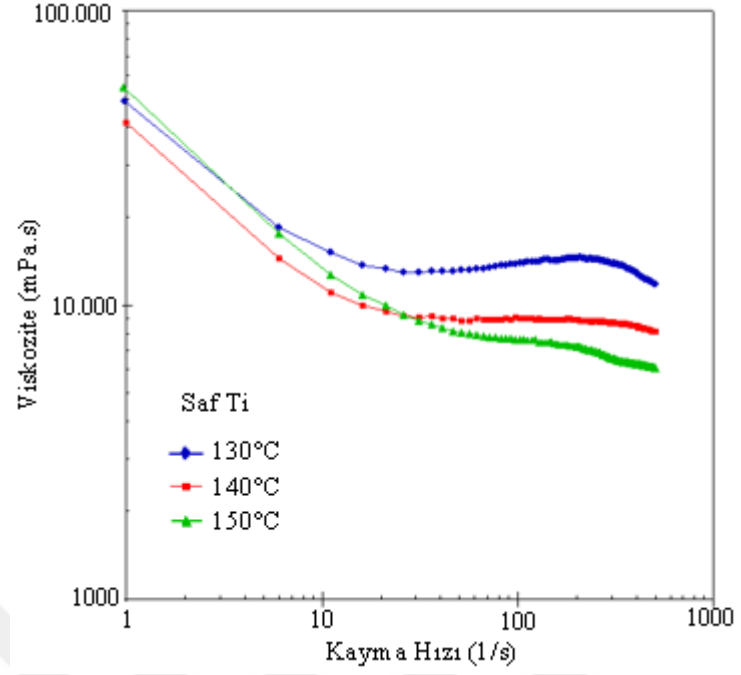
7.4.11. Antibakteriyel test

Kaplamaların *S. aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel aktiviteleri incelenmiştir. *Staphylococcus aureus*, ortopedik implantların en sık görülen patojenidir. Antimikrobiyal deneyler için, 25 µl *S. Aureus* suşu steril Petri kaplarında Baird-Parker agarında yetiştirilmiştir. Daha sonra, test numunelerinin yüzeyinden sıyrılan HA, HA-GO ve HA-GO-COL tozları (6 mg), petri kabının merkezine dökülmüştür. Kültürleme, 24 saat boyunca 37 ° C’de gerçekleşmiştir.

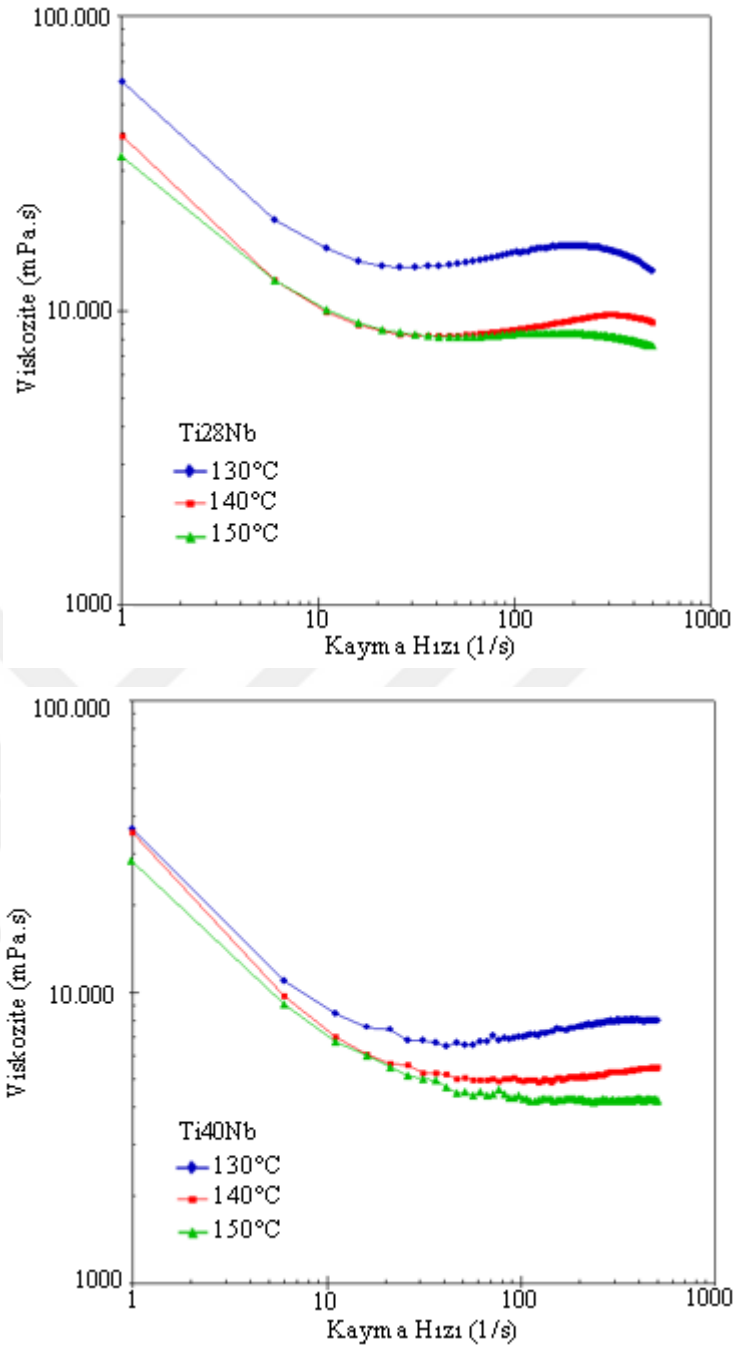
BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8.1. TiNb Çalışmaları

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında, toz enjeksiyon işlem sıcaklığında akış özelliklerini anlamak için toz – bağlayıcı karışımlarına reoloji analizi yapılmıştır. Hammaddenin akış özelliklerinin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesinin, ham ürünlerin hatasız üretilmesine olanak sağladığı düşünülmektedir. Reoloji analiz verileri, kısa atım, yüzey kırışıklığı, bağlayıcı ayrılması ve flaş hataları gibi kalıplama hatalarının önlenmesi için kullanılabilir [46]. Huang ve ark. besleme stoğunun viskozitesinin sıcaklığa ve toz / bağlayıcı oranına duyarlı olduğunu rapor etmişlerdir [47]. Bu nedenle, literatürde bildirilen değerleri kullanmak yerine, her durum için reolojik analiz yapmak önemlidir. Hammaddelerin çeşitli sıcaklıklarda kayma hızlarına karşı viskozite değerleri, Şekil 8.1.'de verilmiştir. Ham tozların düzensiz ve keskin morfolojisinin tozların düşük akışkanlığına neden olduğu önerilmektedir. Bununla birlikte, besleme stoğunun reoloji analizi (Şekil 8.1.), besleme stoğunun PIM işlemi için uygun akış davranışı olan psödoplastik akışı gösterdiğini ortaya koymuştur [48]. “Psödoplastik akış” terimi, kayma hızı ve sıcaklığın artmasıyla viskozitenin azaldığını belirtir [49]. Sidambe ve ark. Ti hammadde stoğunun (saf Ti + %31 bağlayıcı) viskozitesinin 120°C’de yaklaşık 1000 Pa.s olduğunu bildirmişlerdir [50]. Daha önce de belirtildiği gibi, bağlayıcı / toz oranı ve toz morfolojisi, hammaddenin viskozitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Dolayısıyla, farklı toz / bağlayıcı oranının seçilmesinin, benzer önceki çalışmalardan daha farklı viskozite değerleri elde etmenin temel nedeni olduğu varsayılmaktadır [50]. Başarılı bir kalıplama için hammadde viskozitesinin 1000 Pa.s'den düşük olması gerektiği bildirilmiştir [51]. Hammaddelerin viskozitesinin, araştırılan sıcaklıkların hepsinde (Şekil 8.1.) belirtilen değerden düşük olduğu açıktır, bu nedenle hammaddenin viskozitesinin hatasız ham kompakt üretimi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.



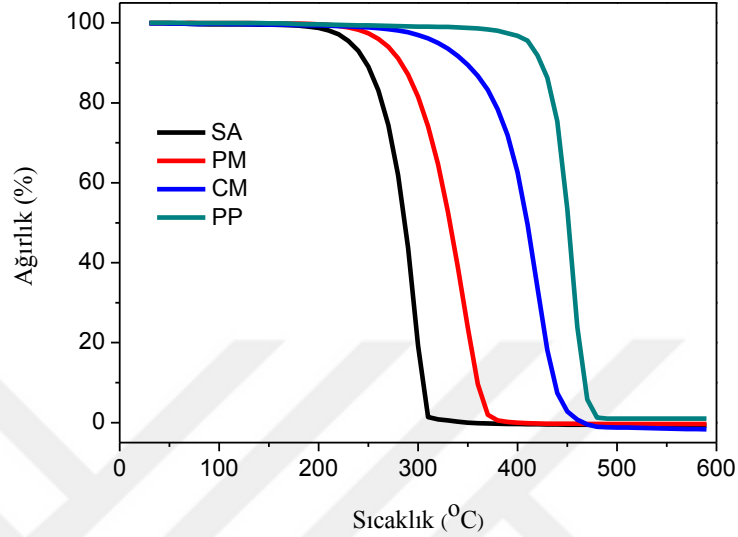
Şekil 8.1. Hammaddelerin kayma hızına karşılık viskozite değerleri.



Şekil 8.1. (Devamı)

PIM yönteminde kullanılan bağlayıcıların (PP, PM, CM, SA) ayrışma davranışlarının incelenmesi için TGA analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.2.'de sıcaklık artışına karşın bağlayıcıların ağırlık kayıpları yer almaktadır. Şekil 8.2.'ye göre, SA, PM ve CM 200°C'nin üzerinde ayrışmaya başlamışken, PP'nin ayrışmaya başlaması (yaklaşık 475°C) diğer üç bağlayıcıdan sonra gerçekleşmiştir. Kullanılan bağlayıcıların bu kademeli ayrışma davranışı, enjeksiyon ile kalıplanmış parçanın şeklini korumak için

elverişlidir. Ayrıca, termal uzaklaştırma sonrası SA ve mumlar tamamen uzaklaşmışken, PP'nin çok az miktarı kalıntı kalmıştır. Bu çalışmadaki bağlayıcıların ayrışma davranışları Porter [52], Matula ve Krysteczko [53]'nun çalışmaları ile uyumludur.

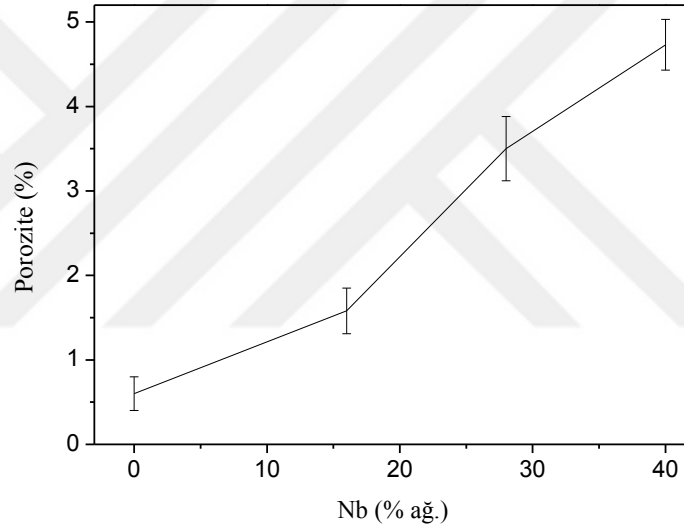


Şekil 8.2. Bağlayıcıların TGA eğrileri.

Bağlayıcı / toz oranı, sinterleme sıcaklığı - zaman ve ısıtma hızı, PIM parçalarının büzülme davranışı üzerinde önemli etkilere sahiptir [29]. Loh ve German, PIM parçalarının büzülme oranlarının% 10 ila 30 arasında olabileceğini belirtmişlerdir [54]. Parçaların büzülmesi% 16 ile% 19 arasında ölçülmüştür. Bu alaşım sistemi ile ilgili benzer çalışmalara göre, bağlayıcı / toz oranı% 31'den% 40'a yükseldiğinde, parçaların büzülme oranı% 11,5'ten% 14,5'e çıkmıştır [55], [56]. Ancak, düşük bağlayıcı / toz oranı değerleri viskozitenin artmasından dolayı kalıplamada zorluklara yol açmaktadır [57]. Numunelerin büzülme değerlerinin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [54], [56], [58].

Parçaların büzülme oranı, porozite değerlerini kuvvetle etkiler. Dahası, sinterlenmiş alaşımların gözeneklilik değerleri esas olarak sinterleme sıcaklığına, tane büyüklüğüne ve alaşım elementlerinin difüzyon katsayılarına bağlıdır [59]. Şekil 8.3., farklı Nb içeriklerinin porozite değerlerini gösterir. Şekil 8.3.'te açıkça görüldüğü gibi, Ti'ye Nb ilavesi ile porozite artmıştır. Nb içeriği ağırlıkça% 40'a ulaştığında, porozite oranının da % 4.73'e yükseldiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan Nb ve Ti tozlarının tane

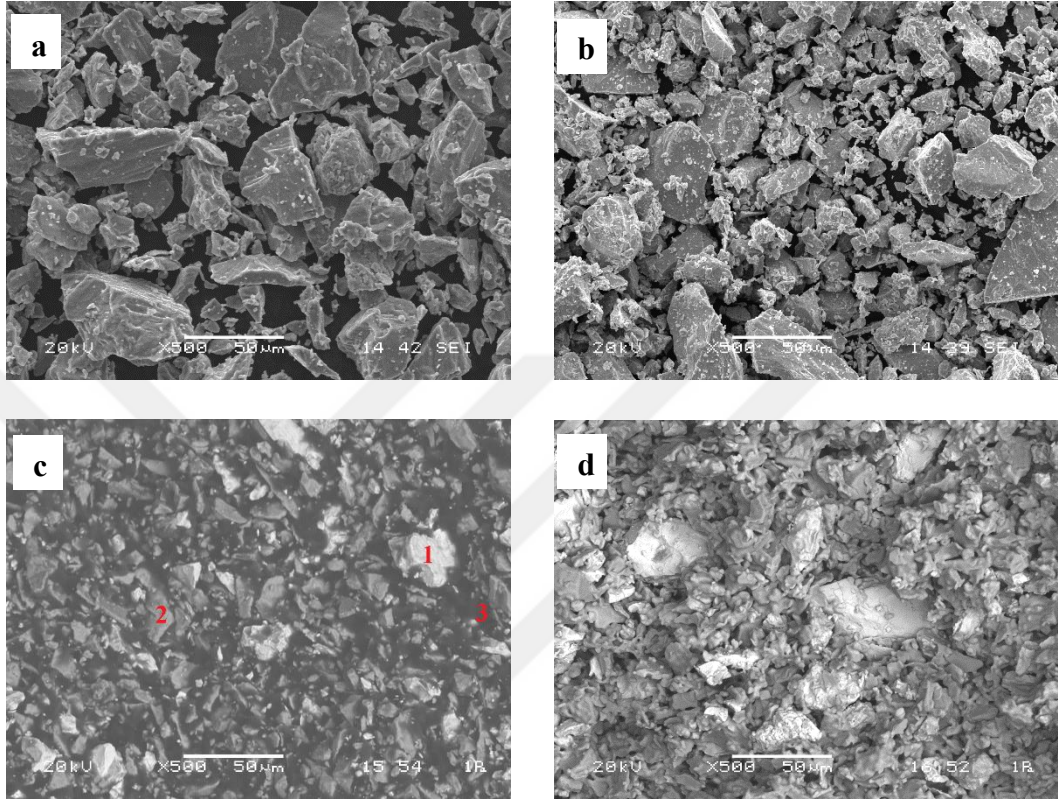
büyüklikleri birbirine yakındır. Nb'nin Ti matrisi içine nispeten düşük difüzyon hızının, yüksek porozite oranlarına neden olduğu düşünülmektedir. Daha önceki çalışmalarda β -Ti matrisinde 1500°C'de Nb'nin difüzyon katsayısının ($5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) Ti'ninkinden ($1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) düşük olduğu belirtilmiştir [55]. Zhao ve ark. 1500 ° C'de sinterlenen Ti-Nb alaşımlarının gözeneklerinin% 5'in altında olduğunu ve Nb ilavesiyle gözenekliliğin arttığını bildirmiştir [55]. Alaşımların gözeneklilik değerlerinin literatürde bildirilmiş olan önceki çalışmalarla tutarlı olduğu sonucuna varılmıştır [56], [60], [61]. Ayrıca, insan kortikal kemiğinin porozite değerlerinin yaşam boyu% 3.88 ile% 16.95 arasında değiştiği bildirilmiştir [62] ve üretilen parçaların porozite değerlerinin bu limitler dahilinde olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 8.3. Nb'nin Ti poroziteliği üzerine etkisi.

Alaşımların mikroyapıları, enjeksiyon kalıplama ve ön sinterleme işlemlerinden sonra SEM tarafından incelenmiştir. Alaşımların tümü benzer bir görünüm sergilediğinden, sadece en yüksek Nb içeren alaşımların görüntüsü Şekil 8.4.c-d' de verilmiştir. Orijinal toz partikülleri morfolojileri (Şekil 8.4.a-b) ile enjeksiyon kalıplanmış partiküller (Şekil 8.4.c) arasında bir fark olmadığı açıkça görülmektedir. Dolayısıyla, kalıplama işleminin tozların plastik deformasyonuna yol açmadığı açıkça görülmektedir. EDS analiz verilerinde (Tablo 8.1.), açık renkli partiküller (nokta 1) yüksek atom numarasına sahip (41) Nb elementini, koyu renkli (nokta 2) partiküller ise düşük atom numarasına sahip (22) Ti elementini göstermektedir. Ayrıca, partiküller arasındaki siyah bölgeler yüksek miktarda karbon içeren bağlayıcıları temsil eder ve söz konusu bileşenlerin kimyasal ve

termal uzaklaştırma ve ön sinterleme adımları sonrası yapıdan uzaklaştığı açıktır (Şekil 8.4.d). Dolayısıyla, Şekil 8.4.c’de toz partiküllerinin bağlayıcı ile çevrili olduğu ideal kalıplama görüntüsü gösterdiği sonucuna varılabilir.



Şekil 8.4. a) Ti tozu, b) Nb tozu, c) Enjeksiyon kalıplama sonrası Ti40Nb alaşımının, d) ön sinterleme sonrası Ti40Nb alaşımının SEM görüntüleri.

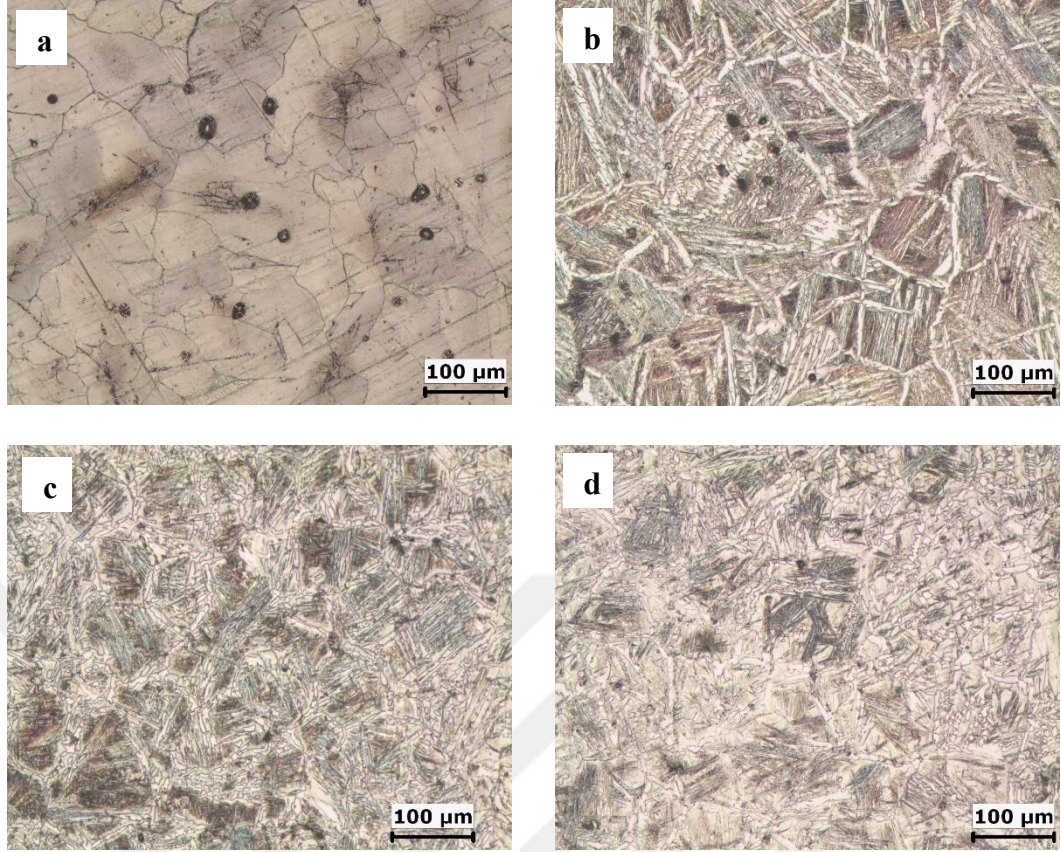
Tablo 8.1. Şekil 8.4.c’nin EDS analizi.

Nokta	Element (%ağ.)			
	Ti	Nb	C	O
1	5,389	92,427	-	2,183
2	85,908	0,453	11,385	2,253
3	9,339	25,538	63,139	1,983

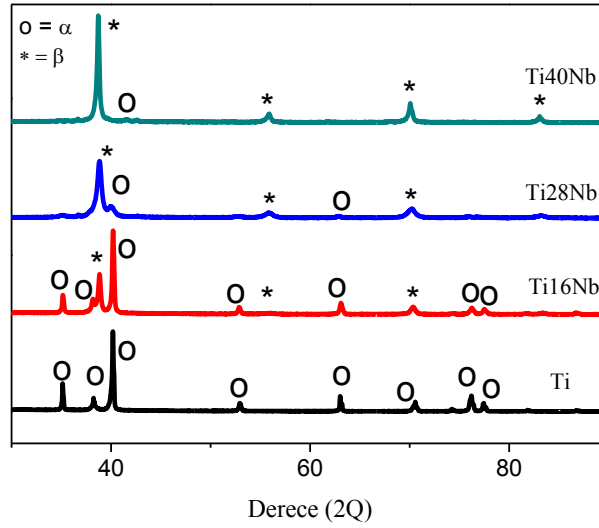
900°C’de ön sinterleme sonrası, partikül boyun oluşumu olmasına rağmen, Ti ve Nb partikülleri arasındaki sınırlar hala fark edilebilmektedir. Zhao ve ark. [41] ön sinterlenmiş Ti-Nb alaşımlarında benzer mikroyapı görüntüleri elde etmişlerdir. Ön sinterleme aşamasından sonra β fazının oluşumu hakkında kanıt bulunmamıştır (Şekil 8.4.d). Ti matrisinde Nb’nin çözünmesini sağlamak için 900°C’nin yeterli olmadığı tahmin edilmektedir. Ti matris içinde Nb’nin çözünmesi için 1300°C’nin üzerinde bir sıcaklığın gerekli olduğu literatürde rapor edilmiştir. Bu nedenle ön sinterleme aşaması

sonrası, düşük işlem sıcaklığının β fazı yokluğuna neden olduğu düşünölmektedir [41]. Tozların başlangıçtaki safsızlık seviyelerinin ve artık bağlayıcı konsantrasyonunun mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilediği ve düşük süneklik değerlerine neden olduğu rapor edilmiştir [63]. İncelenen alaşımların karbon içeriğinin ağırlıkça% 0,77 ile% 0,86 arasında olduğu ölçölmüştür.

şekil 8.5.'de sinterlenmiş alaşımların mikroyapıları görölmektedir. Ti'nin optik mikroyapısı eş eksenli α -Ti tanelerinden oluşmaktadır. Sinterlenmiş Ti'nin XRD analizi de α fazından başka bir fazın olmadığını doğrulamıştır (şekil 8.6.). Mikroyapıdaki siyah dairesel görüntöler poroziteleri temsil eder. Sinterlenmiş Ti-Nb alaşımlarının mikroyapılarında elementel Nb partikölü gözlenmemiştir (şekil 8.5.), çünkü Nb partiköülleri Ti matrisinde çözönmüştür ve widmanstatten ($\alpha+\beta$) mikroyapı oluşmuştur. Ti-Nb alaşımlarının mikroyapı görüntöleri, XRD sonuçlarına uygundur (şekil 8.6.). Sırasıyla α -Ti ve β -Ti için toz kırınım standartı komitesi (JPCDS) data kart numaraları 44-1294 ve 44-1288'dir. Saf Ti ve Ti-Nb alaşımlarının faz bileşenleri, Ti-Nb faz diyagramını doğrular [64]. 1500°C'de sinterleme sırasında β taneleri oluşur ve soğutma sırasında tamamen $\alpha+\beta$ lamelli mikroyapıya dönüşür. Alaşımların mikroyapı ve XRD analizleri, önceki çalışmalar ile uyumludur [65], [66]. Sinterlenmiş TiNb numunelerinin EDS analizinde, mikroyapıdaki koyu renkli bölgelerde Nb içeriği % 2-8 ağ. iken, açık renkli bölgelerde % 23-26 ağ. arasında tespit edilmiştir. α ve β fazlarında bulunan Nb içeriği miktarları, Han ve ark.'nın Ti-Nb üzerine yapmış oldukları çalışma ile uyumludur [67]. TiNb alaşımları mikroyapıları üzerine ilgili literatürde rapor edildiği gibi [68], [69] Nb'ce zengin açık renkli bölgeler β fazını temsil ederken, koyu renkli bölgeler α fazını temsil eder. Nb içeriği artışı ile mikroyapıda açık renkli β faz bölgeleri (şekil 8.5.) ve XRD analizinde (şekil 8.6.) β fazı şiddetleri artmıştır. Özellikle Ti'ye %40 ağ. Nb ilavesi ile XRD analizinde bazı α fazı pikleri yok olurken, diğerlerinin de şiddetleri azalmıştır. Yarı kantitatif XRD analizi sonuçlarına göre, sinterlenmiş Ti40Nb alaşımlarındaki β fazı oranı % 82,2'ye ulaşmıştır ve bu sonuç Nb'nin β fazı kararlı yapıcı etkisini doğrulamıştır [70], [71]. Ayrıca, daha yüksek Nb içerikleri daha ince lamelli widmanstatten tipi mikroyapı oluşturmuştur (şekil 8.5.).



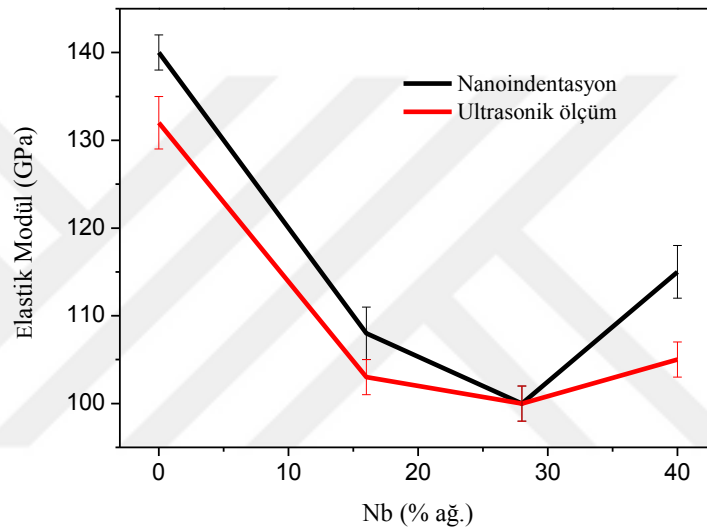
Şekil 8.5. Sinterlenmiş a) Ti, b)Ti16Nb, c)Ti28Nb, d) Ti40Nb alaşımlarının mikroyapıları.



Şekil 8.6. 1500°C'de sinterlenen numunelerin X-ışını difraksiyon paternleri.

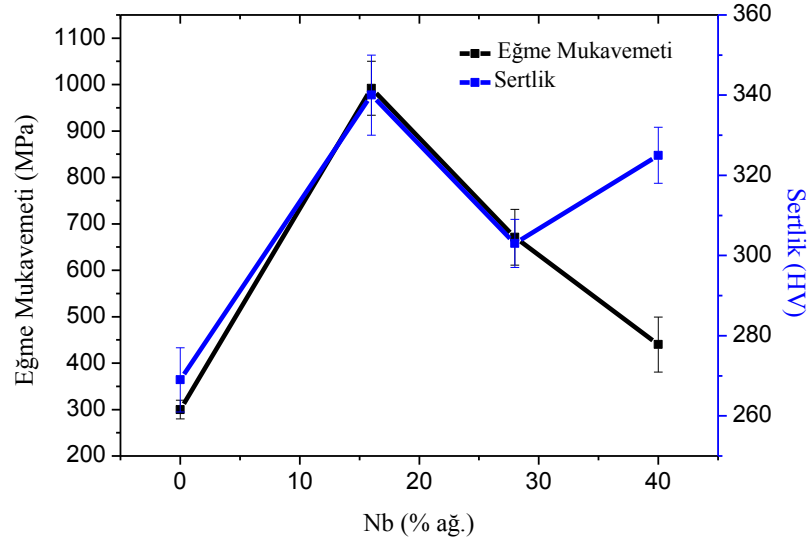
Yük taşıyıcı implant malzemelerinin yüksek mukavemet ve düşük elastik modüllere sahip olması gerektiği bilinmektedir. Düşük elastik modül "stres shielding effect" problemini azaltır ve implant gevşemesini önler. β fazının elastik modülünün α 'ninkinden düşük

olması nedeniyle, Ti alaşımlarına β kararlı yapıcı elementlerin ilave edilmesi ile elastik modül düşer [72]. Nb, en önemli β kararlı yapıcı elementlerden biridir [73]. Bu çalışmada, sinterlenmiş alaşımların düşük sünekliği nedeniyle daha doğru sonuçlar elde etmek için nanoindentasyon ve ultrasonik ölçüm teknikleri kullanılmıştır. Ti'ye Nb ilavesi (%16-28 ağırlık) ile elastik modül yaklaşık % 28 oranında azalmıştır (Şekil 8.7.), bu sonuç önceki çalışmalar ile uyumludur [55], [70] Han ve ark. ingot metalürjisi ile üretilen Ti-Nb alaşımlarının özelliklerini araştırmışlardır, Ti'ye %5, 10, 15, 20 ağırlık Nb ilavesi ile elastik modül değerini 132 GPa'dan 114-127 GPa aralığına düşürmüşlerdir [67].



Şekil 8.7. Nb içeriğine bağlı elastik modül değişimi.

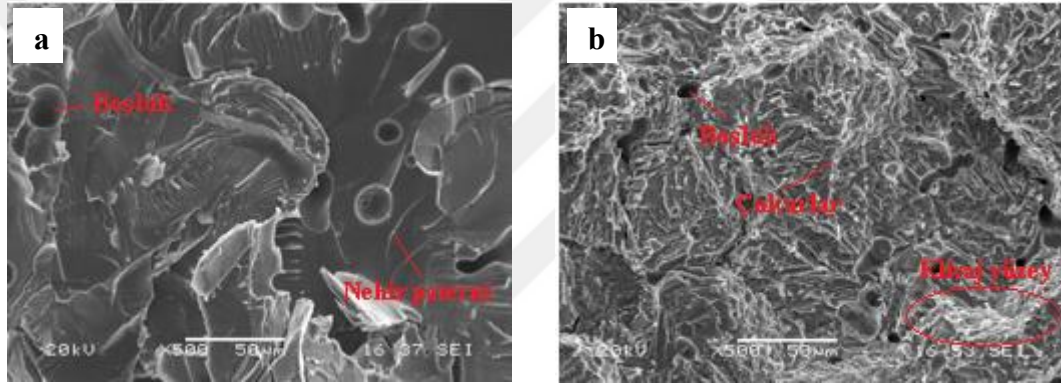
Nb içeriğinin artırılmasının, TiNb ikili sisteminin karbon çözünürlüğünü azalttığı bildirilmektedir [55]. Bu nedenle, %40 ağırlık Nb ilavesinin, TiNb matrisinde karbon çözünürlüğünü düşürerek sert karbürlerin oluşumuna neden olduğu ve bunun da Ti40Nb alaşımında daha yüksek elastik modül ve sertlik değerlerinin (Şekil 8.8.) bulunmasına yol açtığı düşünülmektedir. Bu nedenle ağırlıkça %16 ve %28 Nb içeren TiNb alaşımlarının, Ti6Al4V alaşımına alternatif olarak implant uygulamalarında tercih edilebileceği sonucuna varılabilir.



Şekil 8.8. Sinterlenmiş Ti ve TiNb alaşımlarının eğme mukavemeti ve sertlik değerleri.

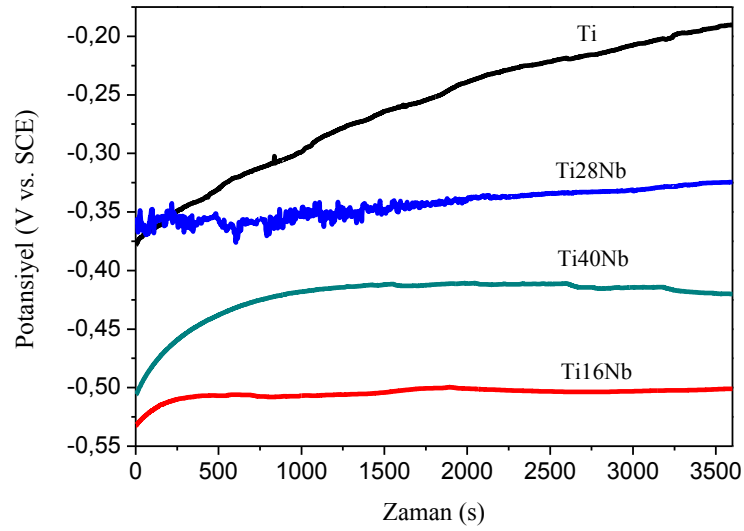
Nb'nin katı eriyik sertleşmesi nedeniyle, Ti-Nb alaşımlarının sertlik ve elastik modül değerleri (303-325 HV, 440-992 MPa), saf Ti'ninkinden (269 HV, 300MPa) yüksek ölçülmüştür (Şekil 8.8.). Elastik modülün, bileşenlerin atomları arasındaki bağ kuvvetiyle ilişkili olduğu iyi bilinmektedir. Ti-Nb alaşımlarında Nb içeriğinin artması ile latis bağ kuvvetinin azaldığı, buna bağlı olarak sertlik ve eğme mukavemetinin düştüğü rapor edilmiştir [70], [74]. Ayrıca Nb ile porozite arasında doğru orantılı ilişki belirtilmiştir (Şekil 8.3.), dolayısıyla artan porozite Ti40Nb alaşımının düşük eğme mukavemetinin diğer bir nedenidir. Han ve ark. T5Nb ve Ti20Nb alaşımlarının sertliklerini sırasıyla 332 HV ve 258 HV ölçmüşlerdir, artan Nb içeriği ile sertliğin düştüğünü rapor etmişlerdir [67]. Başka bir çalışmada, 1500°C'de sinterlenen Ti35Nb alaşımında 390 HV sertlik ölçülmüştür [75]. Elde edilen sonuçların ilgili literatürde verilenlerle iyi bir uyum içinde olduğu görülmektedir. İnsan kortikal kemiğinin maksimum eğme mukavemeti 110-184 MPa'dır [76]. Üretilen alaşımların eğme dayanımları 300 ile 900 MPa arasında ölçülmüştür (Şekil 8.8.), alaşımlarının mukavemetlerinin implant üretimi için yeterli olduğu doğrulanmıştır. Ti'ye ağırlıkça %16 Nb bile ilave edildiğinde eğme mukavemeti 300 MPa'dan 1000 MPa'a yaklaşık 3,5 kat artmıştır. Nb ile alaşımlayarak alaşım mukavemetinin artması katı eriyik sertleşmesinden ileri gelir. Ancak daha yüksek Nb içerikleri (%28 ve %40 ağı.) alaşımların eğme mukavemetini düşürmüştür, bu davranış, söz konusu alaşımların daha yüksek porozite değerleri ile ilişkilidir [77]. Kırılma karakteristiklerinin anlaşılması için, Ti ve Ti40Nb numunelerinin kırık yüzeyleri

incelenmiştir. Toz enjeksiyonlu kalıplama ile üretilen parçaların genellikle düşük süneklilere sahip olduğu belirtilmelidir. Ti'nin kırık yüzeyinde 'nehir paterni' olarak adlandırılan bazı yayılan çizgiler görülmüştür ve bu çizgiler gevrek kırılmanın kanıtıdır (Şekil 8.9.a). Öte yandan, Ti40Nb alaşımının kırılma yüzeyi (Şekil 8.9.b) her iki kırılma tipi için de kanıt göstermektedir. Klivaj adımları gevrek kırılmayı, çukurlar ise sünek kırılmayı temsil eder. Çukurların boyutlarının küçültülmesinin daha yüksek süneklige neden olduğu bilinmektedir. Her ne kadar çukurların büyüklüğü artan Nb içeriği ile düşse de, alaşımların sünekliliğinin azaldığı gözlenmektedir. Daha yüksek Nb ilavesi daha yüksek porozite değerine yol açtığı için (Şekil 8.3.), çukur boyutları düşmesine rağmen alaşımların sünekliliği azalmıştır.



Şekil 8.9. a) Ti ve b) Ti40Nb alaşımının kırık yüzeyleri.

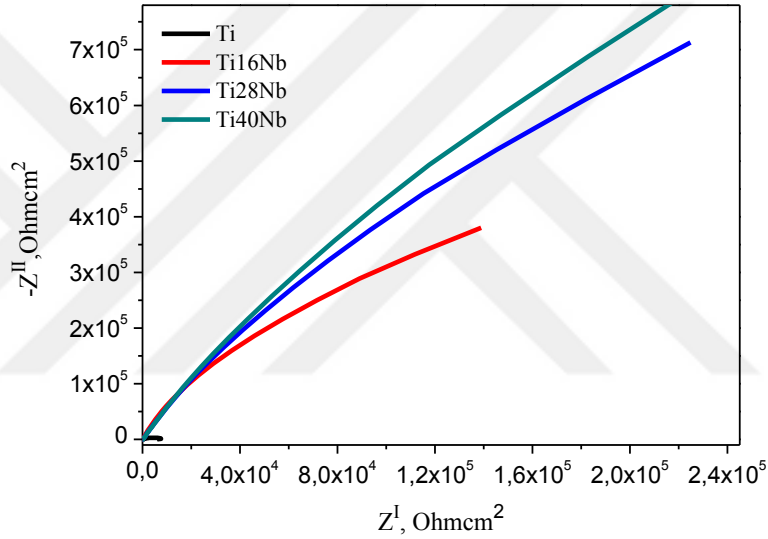
İmplant uygulamalarında malzemelerin uzun ömürlü kullanımı için en önemli özellik korozyon davranışıdır. İmplant üretimi için düşük korozyon dirençli malzemeler kullanıldığında, çevreleyen dokuya metalik iyonlar yayılır ve alerjik-toksik reaksiyonlara neden olur. Kendiliğinden oluşan oksit filmi metalik implant malzemelerinin korozyon özelliklerini artırmak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [78]. Metalik implantlardaki alaşım içeriği, yüzeydeki oksit kararlılığını etkiler. Şekil 8.10., potansiyodinamik polarizasyon öncesi SBF içinde maruz kalma süresine bağlı incelenen alaşımların açık devre potansiyeli (OCP) değişimlerini gösterir.



Şekil 8.10. SBF içindeki Ti ve TiNb alaşımlarının açık devre potansiyeli değerleri.

OCP'lerin zaman ilerledikçe daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir ve 1 saat sonra nispeten kararlı hale gelmişlerdir. Bu tür davranışlar, alaşımların yüzeyinde koruyucu oksit filmi oluşumunu belirtir. Robin ve Carvalho [79], Moraes ve ark. [80] çalışmalarında da benzer OCP eğrileri elde edilmiştir. İncelenen alaşımların yüzeyinde TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 gibi oksit fazları oluşur ve bu oksit fazlar korozyon direncinin gelişimine katkı sağlar. SBF çözeltisinde 1 saatte ölçülen OCP değerleri (-0,52 ile -0,20 V arası), Ti-H₂O ve Nb-H₂O pourbaix diyagramlarının kararlı bölgelerine karşılık gelir, bu alaşımların pasif davranışını kanıtlar [79], [81]. Gebert ve ark. [82], TiNb alaşımlarının korozyonunun başlangıç aşamasında TiOH, Ti_2O_3 , NbO ve NbO₂ gibi bazı alt oksitlerin oluştuğunu iddia etmişlerdir. Oksit filmi kalınlaştıkça bu belirtilen alt oksitler, yüksek valans elektron numaralarına sahip TiO_2 ve Nb_2O_5 oksit fazlarına dönüşürler. Tsutsumi ve ark. [78] TiNbTa alaşımlarının korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Çalışmalarında, alaşımları SBF'ye daldırdıktan sonra alaşımların yüzeyde Ti konsantrasyonunun azaldığını, Nb ve Ta konsantrasyonlarının arttığını rapor etmişlerdir. Bu davranış, korozif SBF ortamında Ti'nin daha düşük kararlılığına atfedilir. Dolayısıyla alaşım yüzeylerinde TiO_2 ve Nb_2O_5 oksitlerinin yanında alt oksitlerinin var olduğu düşünülmektedir. Wang ve ark.[83] %0,9 NaCl çözeltisinde 1 saat sonra Ti22Nb ve Ti22Nb6Zr alaşımlarının OCP değerlerini sırasıyla -0,2 V ve -0,4 V ölçmüşlerdir. Ayrıca Moraes ve ark. çalışmalarında Ti30NbxSn alaşımlarının OCP değerlerini yaklaşık -0,37 V ölçmüşlerdir. Önceki çalışmalarda ölçülen bu OCP değerleri, çalışmamızdaki değerler ile uyumludur [80].

Ti- (0, 16, 28, 40) Nb alaşımlarının Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 8.11. ve Şekil 8.12.'de gösterilmiştir. Empedans spektrum analizinde, elektrot / zelti arayüzüne alternatif bir voltaj uygulanmıştır. Frekansa bağlı olarak ölçülen toplam direnç değerinin değişimi araştırılmıştır. Alaşımların Nyquist diyagramları tamamlanmamış yarım daire Őeklinde ve Ti alaşımları ile ilgili önceki çalışmalara benzer Şekilde elde edilmiştir [83], [84]. Tamamlanmamış yarım dairelerin çapları, korozyona karşı direnç ve metal yüzeyi üzerindeki pasif tabaka kalınlığı hakkında bilgi verir. Çapın artışı, daha kapasitif ve soy davranışı temsil eder. Şekil 8.11.'da gösterildiği gibi Nb ilavesiyle yarım daire çapları artar. Dolayısıyla, alaşımın korozyon direncinin, artan Nb içeriği ile arttığı açıktır.

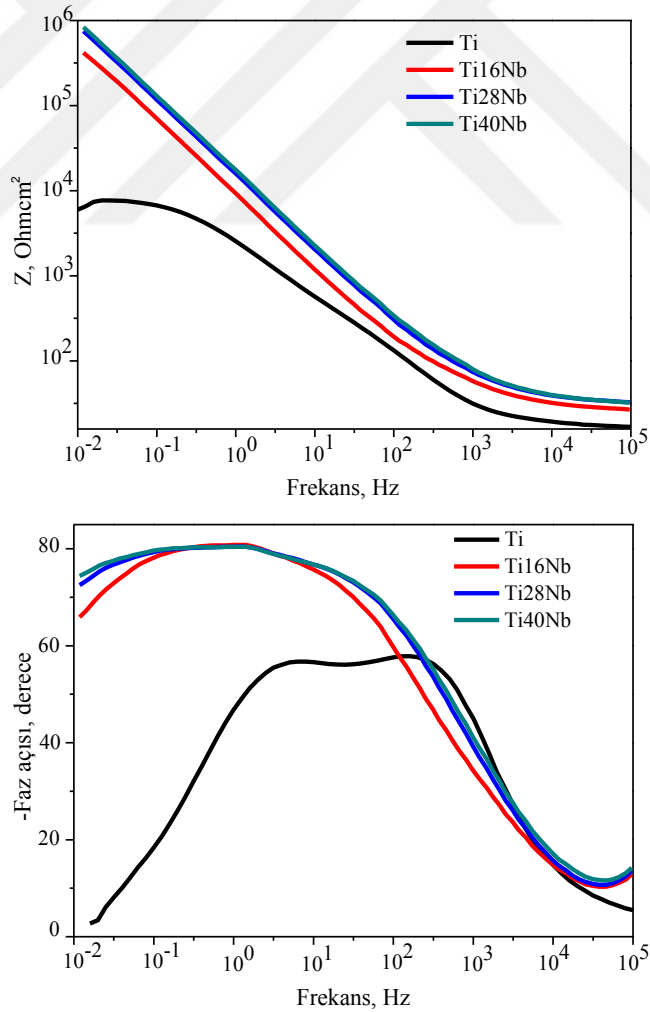


Şekil 8.11. SBF içindeki Ti ve TiNb alaşımlarının elektrokimyasal empedans spektrumları (Nyquist).

Wang ve ark. Ti22Nb(0-6)Zr alaşımlarının elektrokimyasal analizlerinde empedans değerlerini 1,5.10⁵- 3,5.10⁵ Ohm.cm² değerlerinde elde etmişlerdir [83]. Moraes ve ark. ise Ringer zeltisinde Ti360NbxSn alaşımlarının korozyon davranışını incelemişlerdir ve 1,5.10⁵- 3.10⁵ Ohm.cm² değerlerini rapor etmişlerdir [80]. Bu alışmadaki Ti(16, 28, 40)Nb alaşımlarının empedans değerleri 3,5.10⁵- 8.10⁵ Ohm.cm² olarak ölçülmüştür ve sonuçların önceki çalışmalarla uyumlu olduğu açıktır.

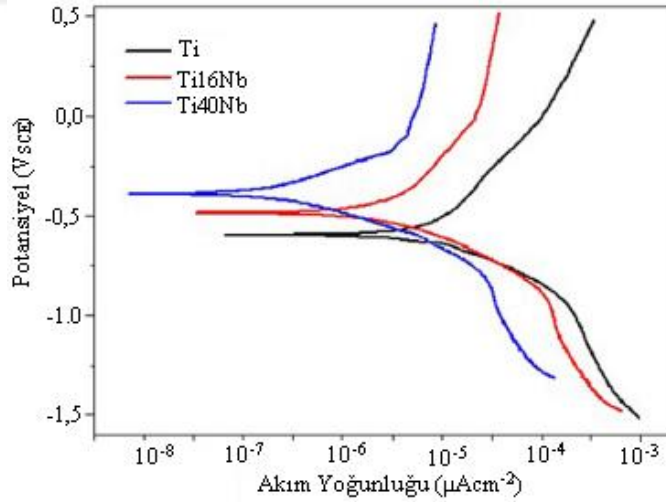
Bode diyagramında, frekans değişikliğine bağlı olarak üç farklı karakteristik bölge gözlenmiştir (Şekil 8.12.). Yüksek frekanslarda (10-100 kHz), eğri eğimi ve faz açısı elektrolit tepkisi nedeniyle düşer. Frekans düştükçe kapasitif etki daha etkili olur, böylece

Z'' değeri hızla artar. Düşük ve orta frekans alanlarında, faz açısı artar ve empedans spektrumu, pasif film kapasitif tepkisine göre doğrusal eğim (-1) gösterir [85]. Düşük ve orta frekanslarda, faz açısının yaklaşık 90° ve eğimin -1 olması, metal / çözelti ara yüzündeki kapasitif davranışı, yani pasif malzeme özelliğini belirtir. Daha yüksek empedans değerleri ve yüksek faz açısı, pasif tabakanın daha kararlı olduğunu gösterir. Ti'ye Nb ilavesi ile empedans, faz açısı ve pasif tabakanın ideal kapasitif davranışı artar (Şekil 8.12.). Nb ilavesiyle, TiNb alaşımlarının yüzeylerinde Nb_2O_5 oksitinin bulunması nedeniyle pasif film direnci artar. Nb ilavesi, anyon boşluklarının konsantrasyonunu azaltarak yüzeyin pasifliğini artırır [1]. Ayrıca Ti elementinin oksijen ile oluşum entalpisi (-888,8 kJ/mol), Nb'unkinden (-1766 kJ/mol) düşük olması nedeniyle Ti(16, 28, 40)Nb alaşımlarının korozyon direnci saf Ti'unkinden yüksektir [86]. Literatürdeki çalışmalar mevcut sonuçlarla uyumludur [85].



Şekil 8.12. SBF içindeki Ti ve TiNb alaşımlarının elektrokimyasal empedans spektrumları (Bode).

Nb'nin korozyon davranışı üzerindeki etkisinin daha iyi görülmesi için, en düşük (%16) ve en yüksek (%40Nb) Nb içerikli alaşımların ve alaşım elementi içermeyen Ti'nin potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.13.). Anodik eğri boyunca oksidasyon sonucunda pasivasyon gerçekleşir ve pasivasyonun başlamasıyla birlikte potansiyel arttıkça korozyon akım yoğunluğu sabit kalır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden (Şekil 8.13.) numunelerin korozyon potansiyelleri (E_{cor}) elde edilmiştir. Korozyon potansiyelinin daha pozitif değerlere kayması, korozyon direncinin daha yüksek olduğunu gösterir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden hesaplanan değerler göz önüne alındığında, Nb içeriği arttıkça, korozyon hızı ve korozyon akımı yoğunluğunun azaldığı ve korozyon potansiyelinin arttığı açıkça görülmektedir (Tablo 8.2.). Potansiyodinamik polarizasyon sonuçları empedans çalışmaları ile uyumludur (Şekil 8.13.). Ayrıca bu çalışmadaki Ti40Nb alaşımının korozyon akım yoğunluğu değeri ($0,296 \mu A/cm^2$), Hussein ve ark. tarafından rapor edilen Ti6Al4V alaşımından ($0,686 \mu A/cm^2$) daha düşüktür [87]. Nb_2O_5 , Al_2O_3 ve V_2O_5 'den daha kararlıdır [1]. Dolayısıyla, Nb_2O_5 oksitinin daha yüksek kararlılığı, üretilen alaşımların daha yüksek korozyon direncine sahip olmasının ana nedeni olduğu sonucuna varılmıştır.

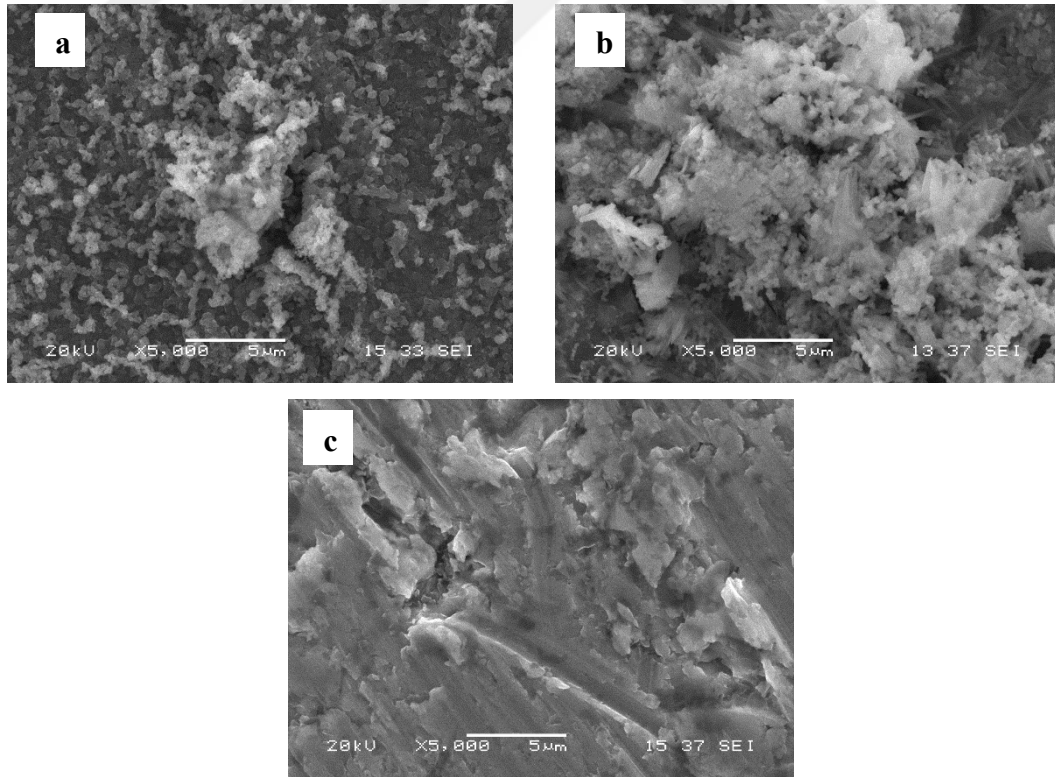


Şekil 8.13. Ti(0, 16, 40) Nbalaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

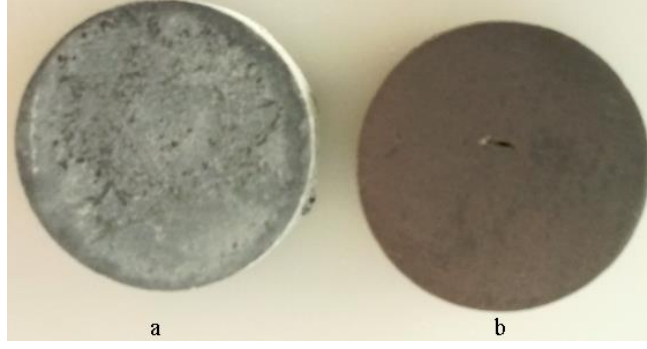
Tablo 8.2. Ti(0, 16, 40)Nb alaşımlarının korozyon parametreleri.

Alaşım	Akım yoğunluğu ($\mu A/cm^2$)	E_{cor} (mV)	Korozyon hızı (mpy)	Beta A (V / decade)	Beta B (V / decade)
Ti	16	-548	7,026	333.10^{-3}	$447,2.10^{-3}$
Ti16Nb	3,92	-487	1,705	$725,3.10^{-3}$	$244,8.10^{-3}$
Ti40Nb	0,296	-389	0,130	130.10^{-3}	$159,5.10^{-3}$

Ti ve alaşımlarının implant uygulamaları için temel dezavantajı, kemik ve implant malzemesi arasında düşük bir osseointegrasyon özelliği yaratan düşük biyouyumluluktur [88]. Bu metalik implantlar, çevresindeki kemik dokusuna kalıcı teması engelleyen fibröz doku ile kapsülленir [89]. Biyoaktiviteyi arttırmanın en yaygın yöntemi Ti alaşımları yüzeyinde hidroksiapatit [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; HA] oluşturmaktır. HA, kemik minerali ile kimyasal olarak benzerdir [90]. HA tabakası üzerinde kemik hücreleri büyüyebilir [91]. Alaşımların yüzeyinde hidroksiapatit oluşumunu araştırmak için, Ti ve Ti40Nb alaşımlarının numuneleri alkali işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 8.14.a ve Şekil 8.14.b, sırasıyla alkali işleminden sonra 7 gün boyunca SBF'ye maruz kalan Ti ve Ti-40Nb alaşımının SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 8.14.c ise, SBF'ye 7 gün boyunca maruz kalan ön işlem yapılmamış Ti40Nb alaşımının SEM görüntüsüdür. Şekil 8.15., alkali işlem yapılmış ve yapılmamış Ti40Nb alaşımlarının yüzey görüntülerini gösterir. Şekil 8.14. ve Şekil 8.15.'de görüldüğü gibi alkali işlem, numune yüzeyinde beyaz renkli birikim oluşumuna neden olurken, alkali işlem yapılmamış numune yüzeyinde HA oluşumuna dair bir kanıt bulunamamıştır.

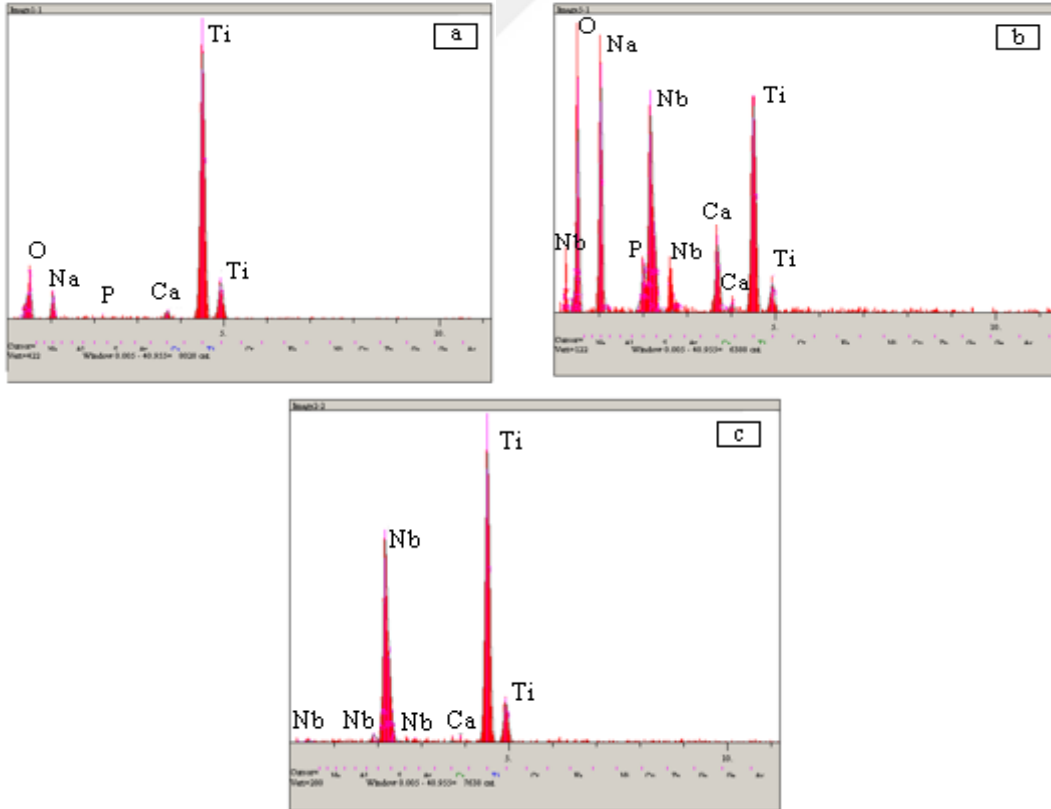


Şekil 8.14. Alkali işlem yapılmış a)Ti, b) Ti40Nb ve c) alkali işlem yapılmamış Ti40Nb alaşımının yüzey morfolojileri (SBF'de 7 gün bekleme sonrası).



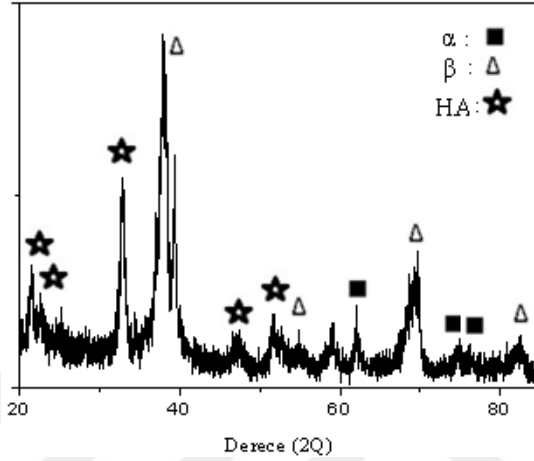
Şekil 8.15. Alkali işlemlenmiş ve alkali işlemlenmemiş Ti40Nb yüzey görüntüsü.

Alkali işlem yapılmamış Ti40Nb alaşımının EDS analizinde Ca ve P tespit edilememiştir. (Şekil 8.16.c). Avcı ve ark., Ti6Al4V alaşımının biyometrik kaplaması ile ilgili çalışmalarında benzer sonuçlar elde etmişlerdir [88]. Ön işleme tabi tutulmuş numunelerin EDS analizlerinde Ca / P oranı yaklaşık 1,5 olarak tespit edilmiştir, bu değer HA ile uyumludur (Şekil 8.16.a-b). EDS analizinde tespit edilen Na'nın ön işlemde ve SBF'den geldiğine, bunun yanında oksijenin alkali işlem sırasında ısıl işlemle oksidasyonundan kaynaklandığına da dikkat etmek gerekir.



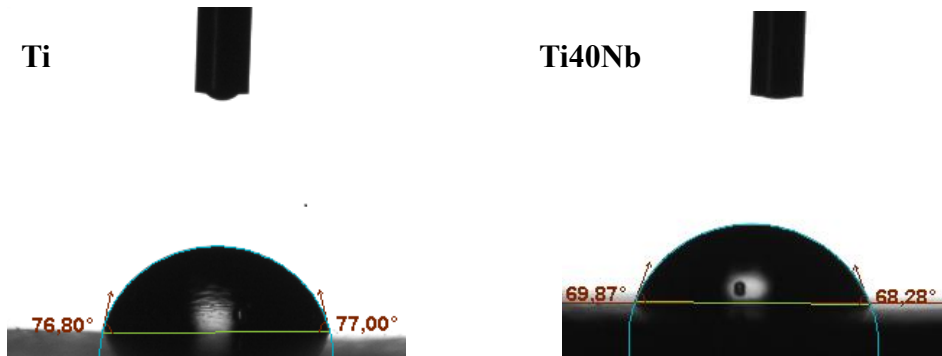
Şekil 8.16. Alkali işlem yapılmış a)Ti, b) Ti40Nb ve c) alkali işlem yapılmamış Ti40Nb alaşımının EDS analizi (SBF'de 7 gün bekleme sonrası).

Alaşımların yüzeylerinde HA oluşumu XRD analizi ile kanıtlanmıştır (Şekil 8.17.). XRD analizinde HA'nın karakteristik piki yaklaşık 33° 'de yer alır ve bu belirtilen pik alkali işlem görmüş Ti40Nb alaşımının XRD analizinde gözlenmiştir. XRD analizinde elde edilen pikler, HA'nın JCPDS kart numarası (82-1943) ile uyumludur. Alkali işleminin HA oluşumunda etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 8.17. Alkali işlemlenmiş Ti40Nb alaşımının 7 gün SBF'de bekletme sonrası XRD analizi.

Nb'nin 1500°C 'de sinterlenmiş alaşımların su temas açısı üzerine etkisi Şekil 8.18.'de gösterilmiştir. Ti'ye ağırlıkça %40 Nb ilavesi ile su temas açısı 77° 'den 69° 'ye düşmüştür. Mardare ve ark. [92], Ti'ye Nb ilavesinin alaşımın ıslanabilirliğini arttırdığını iddia etmişlerdir. İmplant yüzeyinin ıslanabilirliğinin, implantın biyolojik uyumluluğu üzerinde önemli bir etkisi olduğu iyi bilinmektedir. Hidrofilik yüzey, hücre çoğalmasını kolaylaştırır ve kalsiyum fosfatın çekirdeklenmesini hızlandırır. Teması açısı ölçümleri, Nb içerikli alaşımların HA oluşum yeteneğinin, Ti'den daha yüksek olduğunu göstermiştir.



Şekil 8.18. Ti ve Ti40Nb alaşımının su temas açıları.

SEM görüntüleri (Şekil 8.14.) ve EDS analizlerindeki (Şekil 8.16.) Ca-P pikler; β fazı içeriği nedeniyle Ti40Nb alaşımının HA oluşum kabiliyetinin Ti'ninkinden daha iyi olduğunu ortaya koymuştur. Ti esaslı alaşımlarda β fazının, HA çekirdekleşmesini ve büyümesini tetiklediği ve daha yoğun HA katmanının β fazının artmasıyla oluştuğu düşünülmektedir [93].

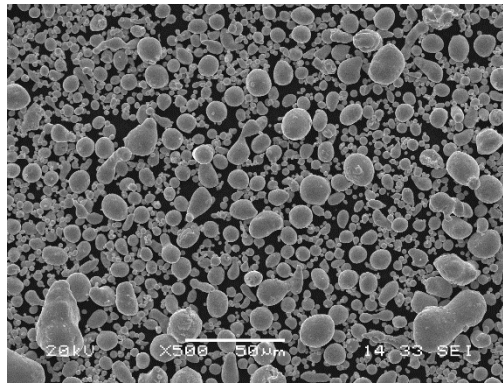
Sonuç olarak TiNb esaslı alaşımlar PIM yöntemi ile başarıyla üretilmiştir. Nb ilavesinin, TiNb alaşımlarının mekanik özellikleri, mikroyapısal özellikleri, korozyon davranışı, HA biriktirme kabiliyeti üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tamamlanan çalışmalardan aşağıdaki özet açıklamalar yapılabilir:

- Reolojik analizler ile hammaddenin psödoplastik reolojik davranış gösterdiği ve hatasız parçaların üretilmesinde kullanılan toz / bağlayıcı oranının (% 50 -% 50 hacimce) uygun olduğu tespit edilmiştir.
- Nb'nin β matrisinde Ti'ninkinden daha düşük difüzyon katsayısına sahip olması nedeniyle, Nb içeriği artışı ile porozite miktarı artmıştır. Maksimum Nb içeriği olan (ağırlıkça% 40) alaşımdan elde edilen maksimum porozite % 4,73 hesaplanmıştır.
- Ti'ye Nb ilavesi ile mikroyapıdaki β fazı içeriği artmıştır. Böylece Nb'nin β kararlı yapıcı etkisi kanıtlanmıştır.
- Ti'ye Nb ilavesi ile artan β fazı içeriğinden dolayı elastik modül 140 GPa'dan 100 GPa'a düşerken, katı reriik sertleşmesi etkisi ile sertlik 269 HV'den 303-340 HV'ye ve eğme mukavemeti 300 MPa'dan 400-992 MPa'a yükselmiştir. Alaşımların elastik modülünün düşmesi, implant-kemik arayüzeyi arasındaki 'stess shielding' etkisini baskılaması açısından önemlidir. Ayrıca, mekanik özelliklerin artması, taşıyıcı implantlar için arzu edilir.
- Ti esaslı alaşımlara Nb ilavesi sonucu, TiO₂'den daha kararlı olan Nb₂O₅ oksitinin yüzeyde oluşması nedeniyle SBF içindeki korozyon direncini artırır.
- Ti ve TiNb yüzeylerine uygulanan alkali işlem ve Nb içeriği HA oluşumunu uyarmıştır. Biyoaktif yüzey oluşumu osseointegrasyon özelliği için önemlidir.

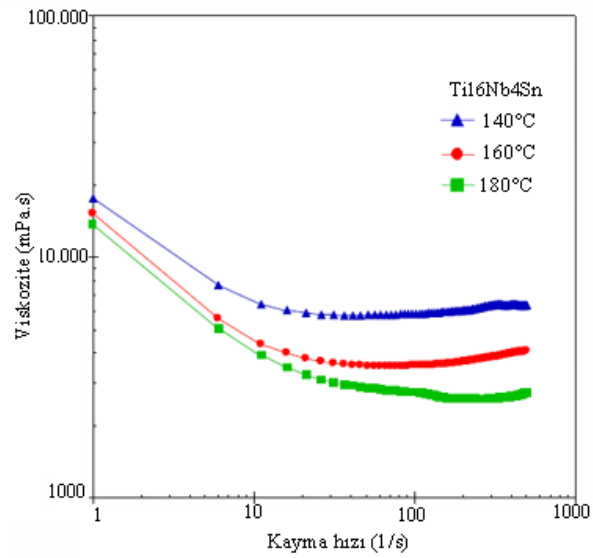
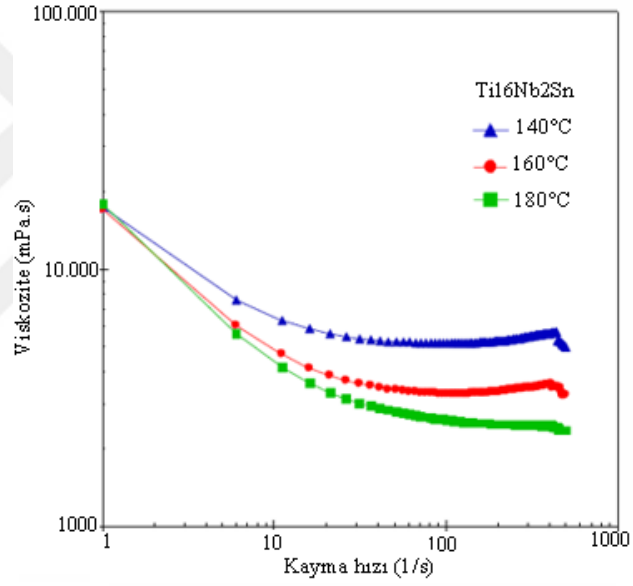
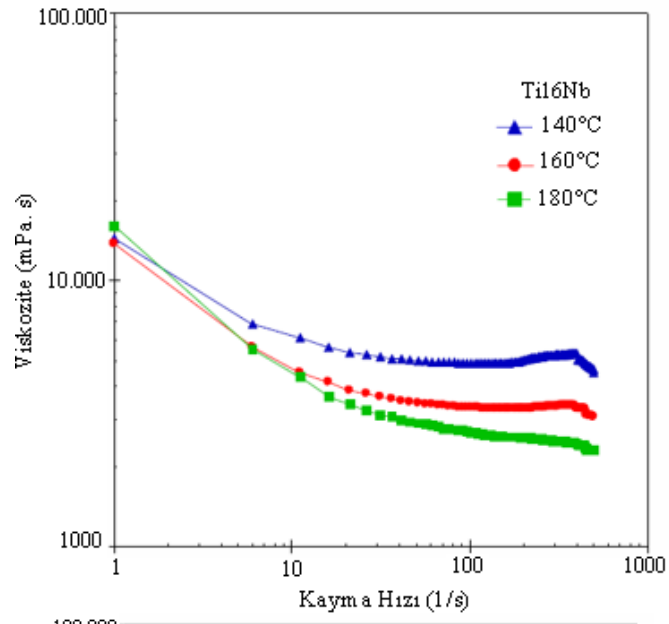
Sonuç olarak, Ti-Nb PIM alaşımlarının, yük taşıyıcı implantlar üretmek için saf Ti ve Ti6Al4V alaşımından daha uygun malzemeler olarak tanınabileceğini öne sürülmektedir.

8.2. TiNbSn Çalışmaları

Ham tozların morfolojisi SEM ile incelenmiştir (Şekil 8.4.a-b ve Şekil 8.19.). Ti ve Nb tozları köşeli morfolojide iken, Sn tozu küresel formdadır. PIM işleminde tozların akış karakteristiği önemli parametredir. TiNbSn alaşımları için de toz-bağlayıcı bileşimlerinin reolojik özelliklerini anlamak için viskozite ölçümleri yapılmıştır. Şekil 8.20.'de, 140-180°C sıcaklıklarında, farklı kayma hızlarında hammaddelerin viskoziteleri görülmektedir. Viskozite verileri, besleme stoğunun akışkanlığını gösterir. Başarılı kalıplama için, tozların psödoplastik reolojik davranış göstermesi gerekir. Ayrıca daha düşük viskozitenin akışkanlığı kolaylaştırdığı bilinir. Toz-bağlayıcı bileşenlerinin viskozitesi artan kayma hızı ile düşer, kayma hızı 100 s^{-1} değerinin üzerine çıktığında viskozite sabit kalmıştır. Ancak toz-bağlayıcı bileşimi için bütün alaşımlar psödoplastik davranış göstermiştir. Viskozitenin değeri azaldıkça, hammaddenin akması daha kolay olur. Enjeksiyon kalıplama basınç ve sıcaklık altında gerçekleşir. Hammaddenin viskozitesinin, kalıplama sırasında artan kayma hızı ile hızlı bir şekilde düşmesi istenmektedir. Bu yüksek kayma hassasiyeti, karmaşık parçaların üretiminde özellikle önemlidir. Tozların morfolojik özellikleri, enjeksiyon kalıplama yapılan parçalar üzerinde önemli etkiye sahiptir. Enjekte edilen tozların mukavemeti, toz-bağlayıcı ön yüzey ve tozlar arasında kenetlenme nedeniyle ileriki prosesler için yeterlidir.

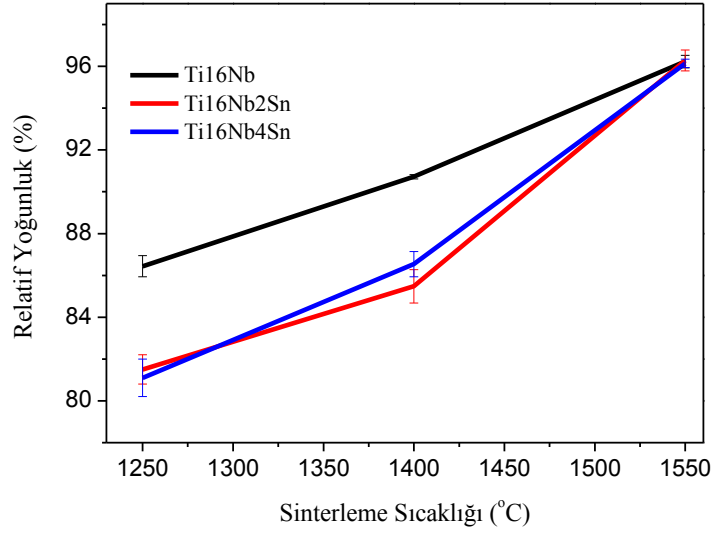


Şekil 8.19. Sn tozunun SEM görüntüsü.



Şekil 8.20. Toz-bağlayıcı bileşenlerinin kayma hızına karşılık viskoziteleri.

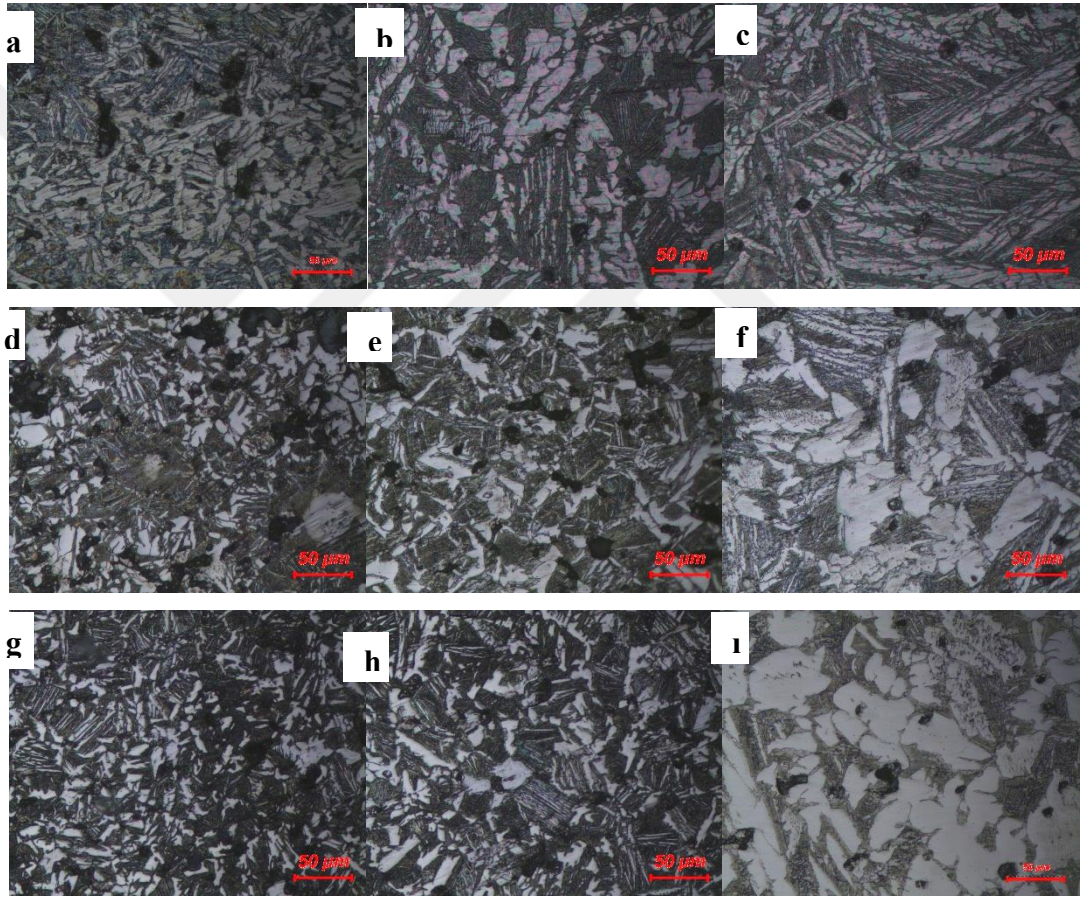
Ham ürün ile kıyaslandığında, sinterleme sonrası %17,10 büzülme hesaplanmıştır. German ve Loh [54], toz enjeksiyonla kalıplanan parçaların büzülmesinin % 10 ile % 30 arasında olabileceğini belirtmiştir. PIM TiNb alaşımları ile ilgili literatür çalışmalarında bu çalışmaya yakın büzülme oranları (% 12,4 [41], %11,5 [55], %14 [56], %11,12-12,30 [63]) görülmüştür. İncelenen alaşımların relatif yoğunlukları Şekil 8.21.'de verilmiştir. Ayrıca, Ti16Nb alaşımının ham yoğunluğu, diğer alaşımlarinkinden daha yüksektir. Bu nedenle, Ti16Nb alaşımının düşük sıcaklıklarda sinterlenmiş yoğunlukları diğerlerinden daha fazladır. Alaşımların yoğunluğunun sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte bir artış eğilimi gösterdiği açıkça görülmektedir (Şekil 8.21.). 1550°C'de sinterlenen numunelerde teorik yoğunluğun yaklaşık %96,30 değeri ile en yüksek yoğunluk elde edilmiştir. 1550°C'de sinterlenmiş Ti16Nb2Sn alaşımında maksimum yoğunluk elde edilmiştir ve grafikten, kalay içeriğinin sinter yoğunluğu üzerindeki etkisinin sinterleme sıcaklığının artmasıyla arttığı açıkça görülmektedir. TiNb ikili faz diyagramında 1668°C'nin altında bir sıvı faz oluşmadığı görülmektedir, ancak TiSn ikili sisteminde ötektik erime noktalarının var olduğu görülür [94]. Bu nedenle Sn içermeyen alaşımların sinterleme prosesi katı hal sinterleme olarak adlandırılabilir. Alaşımların üretilmesi için elementel tozlar kullanıldığından dolayı, sinterlemenin ilk aşamasında Ti-Nb, Ti-Sn, Nb-Sn partiküllerinin temas noktalarında atomik difüzyon oluşur. Böylece düşük ötektik erime noktaları ile bazı yarı kararlı intermetalik fazlar oluşur. Eğer sinterleme sıcaklığı ötektik erime sıcaklığının üzerindeyse, durum sıvı faz sinterlemesi olarak adlandırılır. Ti-Sn faz diyagramı, ötektik erimenin 1490°C'de gerçekleştiğini açıklar [95]. Bu nedenle sinter yoğunluğunun, ötektik erime sıcaklığı üzerinde artan sıvı faz içeriği nedeniyle hızlı bir şekilde arttığı varsayılmaktadır. Ayrıca sıvı fazın, partiküller arasında atomların daha yüksek difüzyon hızına yol açtığı bilinmektedir ve düşük sıcaklıklardaki düşük yoğunluk değerleri, sinterlemenin tamamlanmadığını gösterir. D. Zhao ve ark. 900-1100°C arası sinterleme sıcaklıklarının β fazı oluşumu için yeterli olmadığını rapor etmişlerdir, çünkü bu sıcaklıklarda Nb, Ti matris içinde tamamen çözünemez [41]. Ayrıca TiNbSn alaşımlarının poroziteleri hesaplanmıştır. Kafkas ve Ebel [63] çalışmalarında toz enjeksiyon kalıplama ile ürettikleri Ti₂₄Nb₄Zr₈Sn alaşımının 1500°C'de sinterleme sonrası porozitesini %3,7 hesaplamışlardır. İnsan kortikal kemiğinin porozitesi (%1-31) yaşa göre değişir [96].



Şekil 8.21. Sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değişimleri.

Şekil 8.22.'de 1250-1400-1550°C'lerinde sinterlenen alaşımların optik mikroyapıları verilmiştir. Optik mikroyapıdaki siyah yapılar kalıntı poroziteleri temsil eder ve mikroyapı görüntüleri yoğunluk ölçümleri ile tutarlıdır (Şekil 8.21.), sinterleme sıcaklığının yükselmesinin mikroyapıda daha az gözenekliliğe yol açtığı açıkça görülmektedir. Birbirine bağlı poroziteden kaçınmak için PIM Ti alaşımlarının kalıntı porozite oranının %5'in altında olması gerektiği iddia edilmiştir, 1550 ° C'de sinterlenmiş alaşımların gözeneklilik seviyeleri bu sınırlar içerisindeydir. Dahası optik mikroyapılarda görüldüğü gibi, birbirine bağlantılı porozite oluşumuna dair bir kanıt bulunamamıştır. Alaşımların porozite boyutları 10-50 µm arası ölçülmüştür, bu değerler, toz enjeksiyonla kalıplanmış Ti-Nb alaşımları hakkındaki önceki çalışmalara yakındır [55]. Ayrıca, daha yüksek sinter sıcaklıklarında alaşımların tane büyümesi davranışı gösterdiğine dikkat edilmesi gerekir. β faz bölgesinden soğuma hızı ve β fazının ayrışma prosesi, ilgili faz oluşumlarını belirler. Eğer β difüzyonel bir proses (çekirdeklenme ve gelişme) ile ayrışırsa yapı, tane sınırları üzerinde pirimer α partikülleri ve widmanstatten α plakalarını oluşturur [97], [98]. Widmanstatten $\alpha+\beta$ matrisinin oluşumu, Ti matris ve Nb partikülleri arasındaki difüzyon nedeniyle oluşur. Sinter sıcaklığının artması ile Nb atomları Ti içine difüze olur ve β fazı çekirdekleştirici ajan olarak davranır. Alaşımların mikroyapılarının tipik bir widmanstatten yapısı olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 8.22.). Bu tip yapılarda koyu gri lamelli bölgeler α fazını temsil ederken, açık gri bölgeler β fazını belirtir [99]. Zhao ve ark. bu tip bir mikroyapıyı, enjeksiyon kalıplama ile ürettikleri TiNb alaşımları ile ilgili iki farklı çalışmalarında bildirmişlerdir [41], [55]. Henriques ve ark. [100], [101]

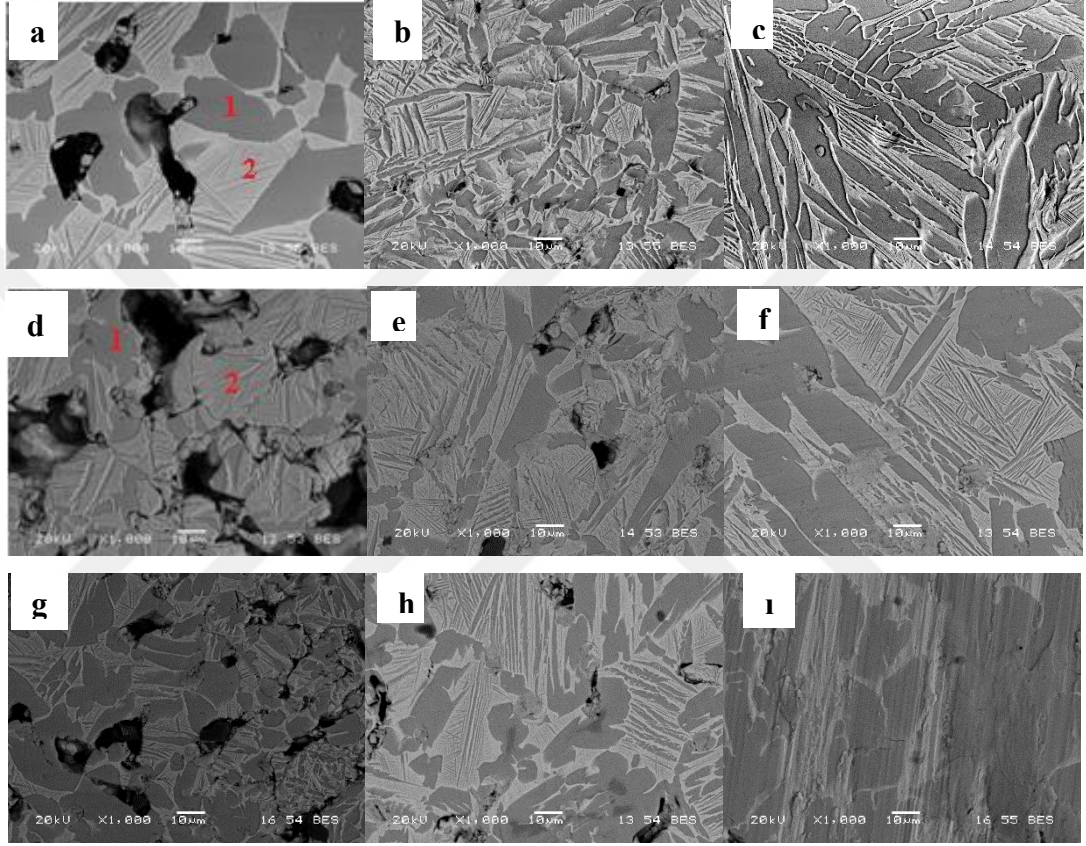
çalışmalarında, 1000-1500°C arasında sinterledikleri Ti₁₃Nb₁₃Zr alaşımlarında widmanstatten tipi mikroyapı elde etmişlerdir. Moraes ve ark. çalışmalarında, TiNb alaşımına Sn ilave etmesi sonucunda likidüs / solidüs sıcaklıklarının ve final mikroyapılarının değiştiğini bildirmişlerdir [80]. Şekil 8.22.'de Sn ilavesinin optik mikroyapılar üzerindeki etkisine bakıldığında, 1250°C ve 1400°C sinter sıcaklıklarında dikkate değer farklar görülmemiştir. Ancak 1550°C sinter sıcaklığında, Sn içeren alaşımlarda bireysel β taneleri tespit edilmiştir, bu davranış Sn'nin TiNb alaşımlarında β kararlı yapıcı etkisi ile ilişkilidir [102]–[104].



Şekil 8.22. Ti₁₆Nb alaşımının a) 1250°C, b) 1400°C, c) 1550°C'de sinterlenmiş mikroyapıları, Ti₁₆Nb₂Sn alaşımının d) 1250°C, e) 1400°C, f) 1550°C'de sinterlenmiş mikroyapıları, Ti₁₆Nb₄Sn alaşımının g) 1250°C, h) 1400°C, i) 1550°C'de sinterlenmiş mikroyapıları.

Alaşımların bileşenlerini analiz etmek için SEM kullanılmıştır (Şekil 8.23.). 1250°C'de sinterlenen alaşımların SEM mikroyapılarında kalıntı porozitelerin görüntüsü ortaya çıkmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi, 1250°C'deki sinterleme sıcaklığı sıvı faz oluşumu için yetersizdir, dolayısıyla minimum yoğunlaşma seviyesi elde edilmiştir.

Yüksek sıcaklıklarda sinterlenen örnekler α ve β lamellerinden oluşmuştur, widmanstatten yapısına karşılık gelir. α kolonilerinin ve β tanelerinin boyutu / şekli ve β taneleri içindeki α kalınlıkları, Ti alaşımlarının özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptirler [30], [105], [106]. SEM görüntülerinden, sinterleme sıcaklığı arttıkça lamellerin kalınlığının azaldığı tespit edilmiştir.



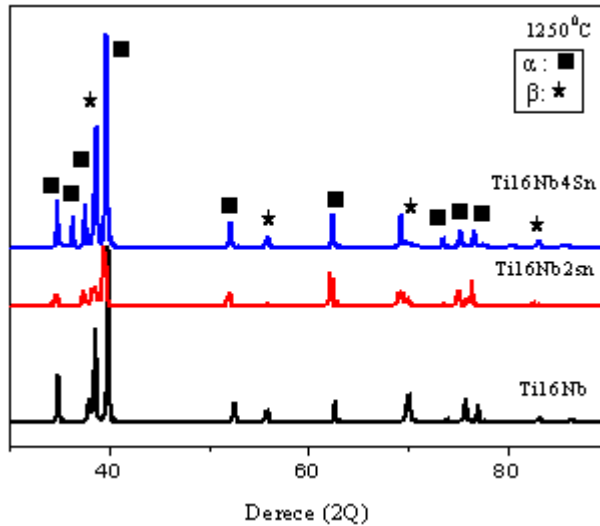
Şekil 8.23. Ti16Nb alaşımlarının a) 1250°C, b) 1400°C, c) 1550°C’de sinterlenmiş SEM mikroyapıları, Ti16Nb2Sn alaşımlarının d) 1250°C, e) 1400°C, f) 1550°C’de sinterlenmiş SEM mikroyapıları, Ti16Nb4Sn alaşımlarının g) 1250°C, h) 1400°C, i) 1550°C’de sinterlenmiş SEM mikroy.

Sinterlenmiş alaşımların EDX analizleri Tablo 8.3.’de verilmiştir. Bu çalışmada daha önce açıklandığı gibi, koyu gri bölgeler α plakalarını, açık gri bölgeler β fazını ve siyah alanlar poroziteleri temsil eder. EDX analizine göre, TiNb alaşımına Sn ilavesi ile; α -Ti fazındaki Nb içeriği artmıştır ve β fazı içinde çözünen Sn içeriği, α fazı içinden %50 daha fazladır. Sinterleme sırasında Ti-Sn ötektikinin oluşması ve erimesi, β -Ti matris boyunca Nb difüzyonunu baskıladı öne sürülmektedir. Böylece, alaşıma Sn ilavesi ile β fazındaki Nb içeriğinde azalma gözlenmiştir. Şekil 8.24.-8.26.’de sinterlenen alaşımların XRD analizleri verilmiştir. XRD analizleri, Ti alaşımlarında yarı kararlı (α + β)

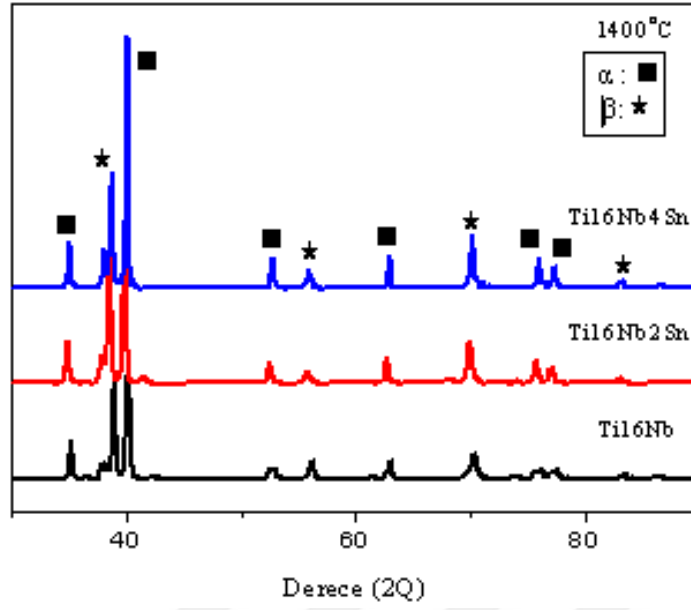
mikroyapılarının oluşumunu kanıtlamıştır. Zhao ve ark. çalışmalarında benzer XRD paternlerinin oluşumunu rapor etmişlerdir. XRD pikleri daha önce de belirtildiği gibi α ve β fazı JPCDS kart numaraları ile uyumludur. XRD analizleri, sinterlenmiş alaşımların mikroyapı gözlemleriyle ve TiNbSn hakkında yapılan önceki çalışmalar ile uyumludur [21], [23]. Sn içermeyen alaşımlar ile kıyaslandığında, 1400°C ve 1550°C’de sinterlenen Sn içerikli alaşımların β fazı pik şiddetleri daha yüksektir [80], [107]. Zhang ve ark. ark. ergitme ile üretilmiş Ti_{7,5}Nb esaslı alaşımlarda w ve α'' fazlarının varlığını tespit etmişlerdir [108]. Illarinov ve ark. w fazının istenmediğini belirtmişlerdir ve malzemenin kırılgenliğine yol açtığını rapor etmişlerdir [109]. Moraes ve ark., atermal w fazının yüksek sıcaklıktan su verme sonucunda çökelebildiğini bildirmişlerdir [80]. Ayrıca yüksek β kararlaştırıcı içeriklerinde hızlı soğutma sonrası yarı kararlı α'' fazının oluşabileceği rapor edilmiştir. Bu çalışma da ise alaşımlar su verilmemiştir ya da hızlı soğutulmamıştır, bu nedenle yarı kararlı fazlar oluşmamıştır.

Tablo 8.3. Şekil 8.22.’de belirtilen noktaların EDS analizi.

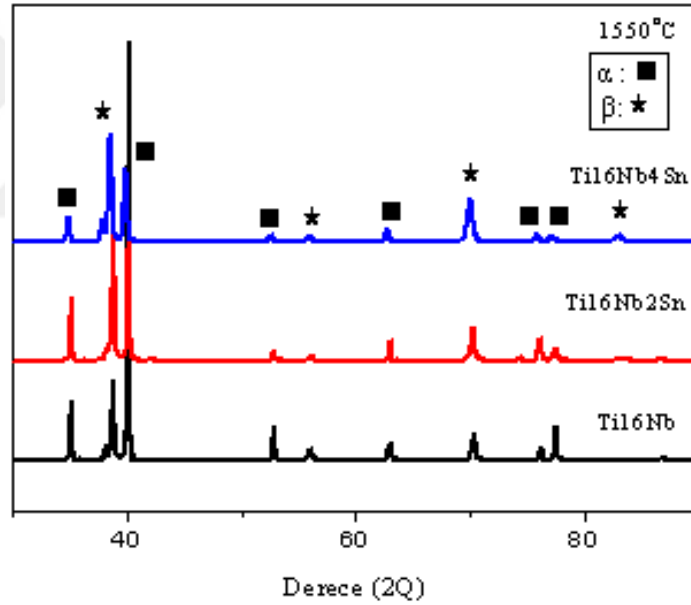
Alaşım	Nokta	Element (ağ.)		
		Ti	Nb	Sn
Ti ₁₆ Nb, 1250°C	1 (α)	95,501	4,499	-
	2 (β)	68,473	28,037	-
Ti ₁₆ Nb ₂ Sn, 1250°C	1 (α)	93,842	5,153	1,005
	2 (β)	78,842	13,583	1,517



Şekil 8.24. 1250°C’de sinterlenen alaşımların XRD paternleri.



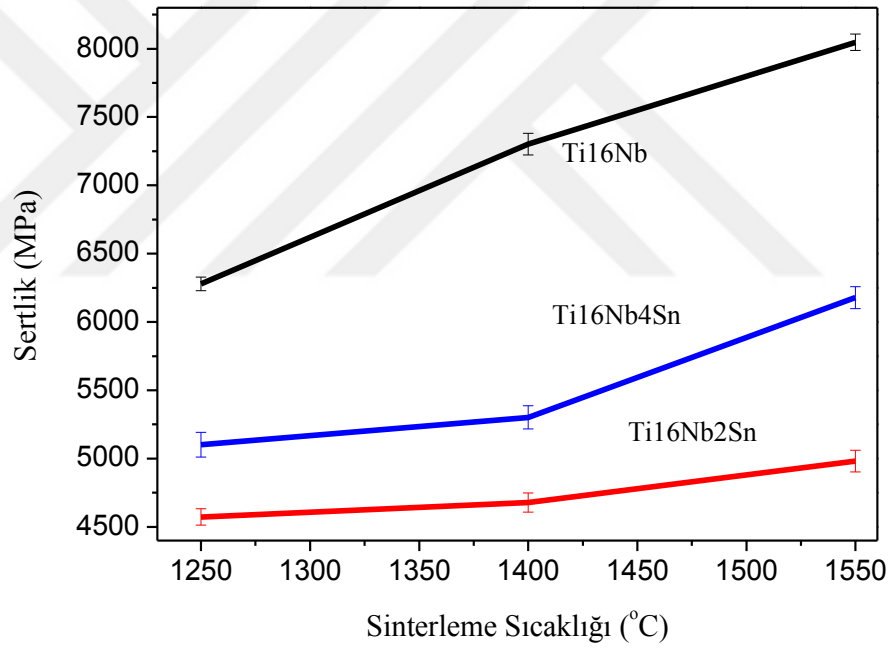
Şekil 8.25. 1400°C'de sinterlenen alaşımların XRD paternleri.



Şekil 8.26. 1550°C'de sinterlenen alaşımların XRD paternleri.

Ti alaşımlarının mekanik özellikleri, mikroyapıdaki fazların oranlarından ve morfolojiden önemli ölçüde etkilenir. Sn ilavesinin mekanik davranış üzerindeki etkisini değerlendirmek için sinterlenmiş numunelerin elastik modülü hesaplanmıştır, vickers sertlik testleri yapılmıştır. Şekil 8.27. ve Şekil 8.28.'de, alaşımların sertliği ve elastik modülü sırasıyla Sn içeriğinin ve sinterleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak nanoindentasyon tekniği ile ölçülmüştür. Sonuçlar, sertlik, Sn içeriği ve sinter sıcaklığı

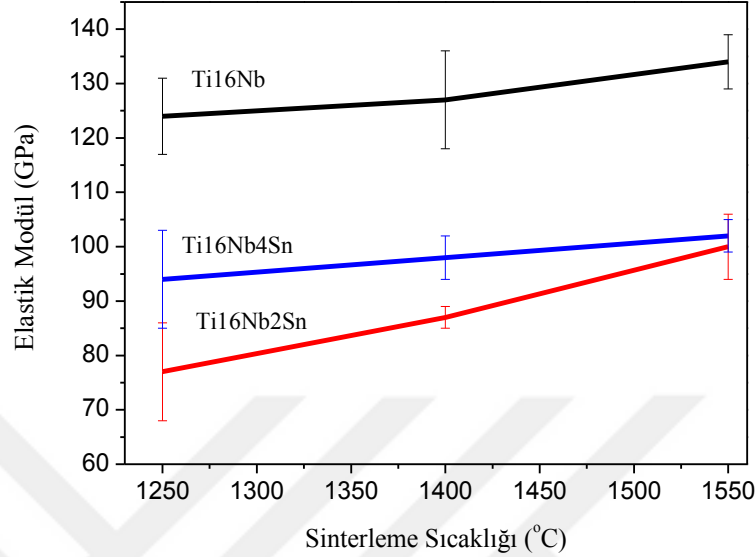
arasında ilişki olduğunu göstermiştir. Sn, Ti16Nb alaşımına ilave edildiğinde, β fazının latis parametresinin genişlemesi ve β fazının kararlılığının artması sonucu sertlik ve elastik modül değerleri düşmüştür. Sinterlenmiş alaşımların kafes parametreleri, XRD analizinden ortaya çıkmıştır (Tablo 8.4.). Tablo 8.4.'de açıkça görüldüğü gibi, Sn'nin Ti-16Nb'ye ilavesiyle kristal kafes genişlemiştir. Ayrıca, atomlar arası mesafelerin artmasının, bağ kuvvetinin azalmasına neden olduğu, bu nedenle sertlik ve elastik modülün azalmasına yol açtığı bilinmektedir [80], [110], [111]. İncelenen alaşımlarda Sn ilavesi ile latis parametresinin genişlemesinin, sertlik ve elastik modülü değerlerinin düşmesinde (Şekil 8.27. ve 8.28.) ilk sorumlu olduğu düşünülmektedir. Moraes ve ark. [80] ve Buckley ve ark. [112]. Ti alaşımlarına Sn ilavesinin kafesin genişlemesine neden olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 8.27. Alaşımların sinter sıcaklığına bağlı sertlik değerleri.

Her ne kadar Ti16Nb4Sn alaşımının kafes parametresi Ti16Nb2Sn'ninkinden (Tablo 8.4.) daha yüksek olsa da, sertliği ve elastik modül değerleri (Şekil 8.27. ve Şekil 8.28.) daha yüksektir. Sn, α -Ti için α kararlı yapıcıdır, oysa TiNb alaşımlarında β kararlı yapıcı olarak davranır. Bu nedenle XRD paternlerinde Sn miktarının β fazı oranı ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. α -Ti sıkı paket hegzagonal (HCP) yapılı iken, β -Ti hacim merkezli kübiktir (HMK) ve kübik metallerin olası kayma sistemi sayısı hegzagonallerinkinden

fazladır. Kayma sistemlerinin sayısının artışı, dislokasyon hareketlerinin engellenmesini artırır ve pekleşmeye yol açar [112].



Şekil 8.28. Alaşımların sinter sıcaklığına bağlı elastik modül değerleri.

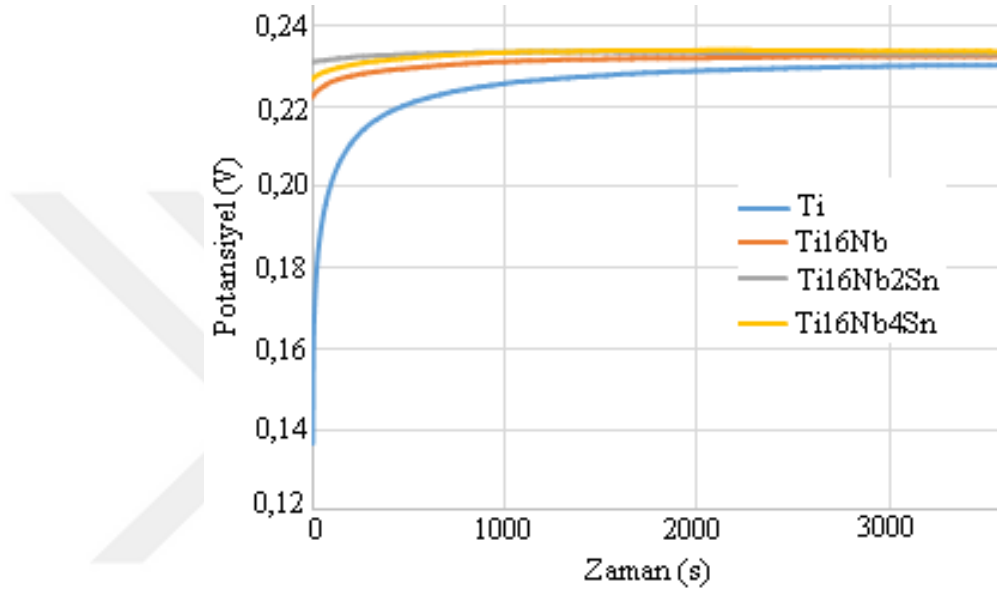
Tablo 8.4. Sn içeriği ve sinter sıcaklığına bağlı latis parametreleri değişimleri.

Alaşım	Sinter Sıcaklığı (°C)	α fazı (a, Å)	α fazı (c, Å)	β fazı (a, Å)
Ti16Nb	1250	4,08	6,67	4,18
	1400	4,06	6,62	4,15
	1550	4,04	6,60	4,12
Ti16Nb2Sn	1250	4,10	6,70	4,19
	1400	4,07	6,64	4,17
	1550	4,06	6,62	4,14
Ti16Nb4Sn	1250	4,12	6,74	4,20
	1400	4,09	6,68	4,19
	1550	4,07	6,64	4,17

Ayrıca Zhang ve ark. Ti-Nb alaşımları üzerinde Sn'nin kuvvetli bir katı eriyik sertleşmesi etkisi yarattığını rapor etmişlerdir [107] ve katı eriyik sertleşmesinin, Ti16Nb4Sn'nin daha yüksek sertlik ve elastik modül değerleri için başka bir nedeni olduğu ileri sürülmektedir. Literatürde, Moraes ve ark. incelenen Ti esaslı alaşımlarda (Ti30Nb(0-4)Sn) benzer elastik modül değerleri (70-110 GPa) elde etmişlerdir [80]. Bu çalışmanın elastik modül değerleri, önceki çalışmalar ile tutarlıdır [102], [103], [113].

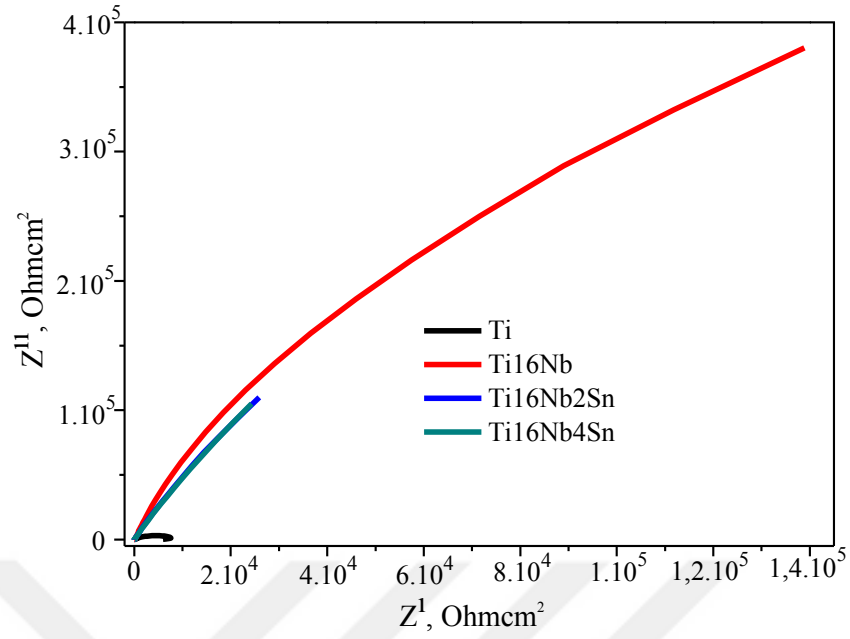
Şekil 8.29. SBF içinde Ti ve Ti16Nb(0, 2, 4)Sn alaşımlarının zamana bağlı OCP değerlerini göstermektedir. Bütün OCP eğrileri zamanla daha soy yöne doğru kaymıştır,

bu eğilim yüzeyde pasif filmin oluşumunu ve gelişimini gösterir. Korozyon direncinin gelişiminde bu pasif filmler önemli rol oynar. TiNbSn alaşımlarının üzerinde TiO_2 , Nb_2O_5 ve SnO_2 içerikli pasif film oluşur. 3600 s sonunda SBF içinde elde edilen OCP potansiyelleri sırasıyla Ti-H₂O [79], Nb-H₂O [81] ve Sn-H₂O [114] Pourbaix diyagramlarının TiO_2 , Nb_2O_5 ve SnO_2 kararlı bölgelerine karşılık gelmektedir, bu da alaşımların pasif film davranışını doğrular.



Şekil 8.29. Sinterlenmiş alaşımların zamana karşı OCP değerleri.

Ti ve Ti16Nb(0, 2, 4)Sn alaşımları için Şekil 8.30.'da verilen Nyquist eğrileri tamamlanmamış daire şeklindedir. Bu yarım dairelerin çaplarının artması ile daha soy karakteristik davranışı işaret ettiği daha önce belirtilmiştir. Empedans spektrumu sonuçlarına göre Ti16Nb(0-4)Sn alaşımları, Ti'den daha yüksek korozyon direnci göstermişlerdir. TiNb alaşımlarının Nb_2O_5 kararlı oksiti nedeniyle Ti'den daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu literatürde belirtilmiştir [85]. Ayrıca Ti16Nb alaşımının, Sn içeren alaşımlara göre daha yüksek empedans spektrumuna sahip olduğu Şekil 8.30.'dan görülmektedir. Bu pasif yüzeyde bulunan SnO_2 oksitinin, TiO_2 ve Nb_2O_5 oksitlerinden daha az kararlı olması ile ilişkilidir. Dalmau ve ark. Ti30Nb alaşımına Sn ilavesi sonucu elektrokimyasal özelliklerin değişimini incelemişlerdir ve çalışmalarında Ti30Nb alaşımına %4 Sn ilavesi ile pasif çözünme hızı artmıştır [115].



Şekil 8.30. Ti ve Ti16Nb(0-4)Sn alaşımlarının Nyquist diyagramları.

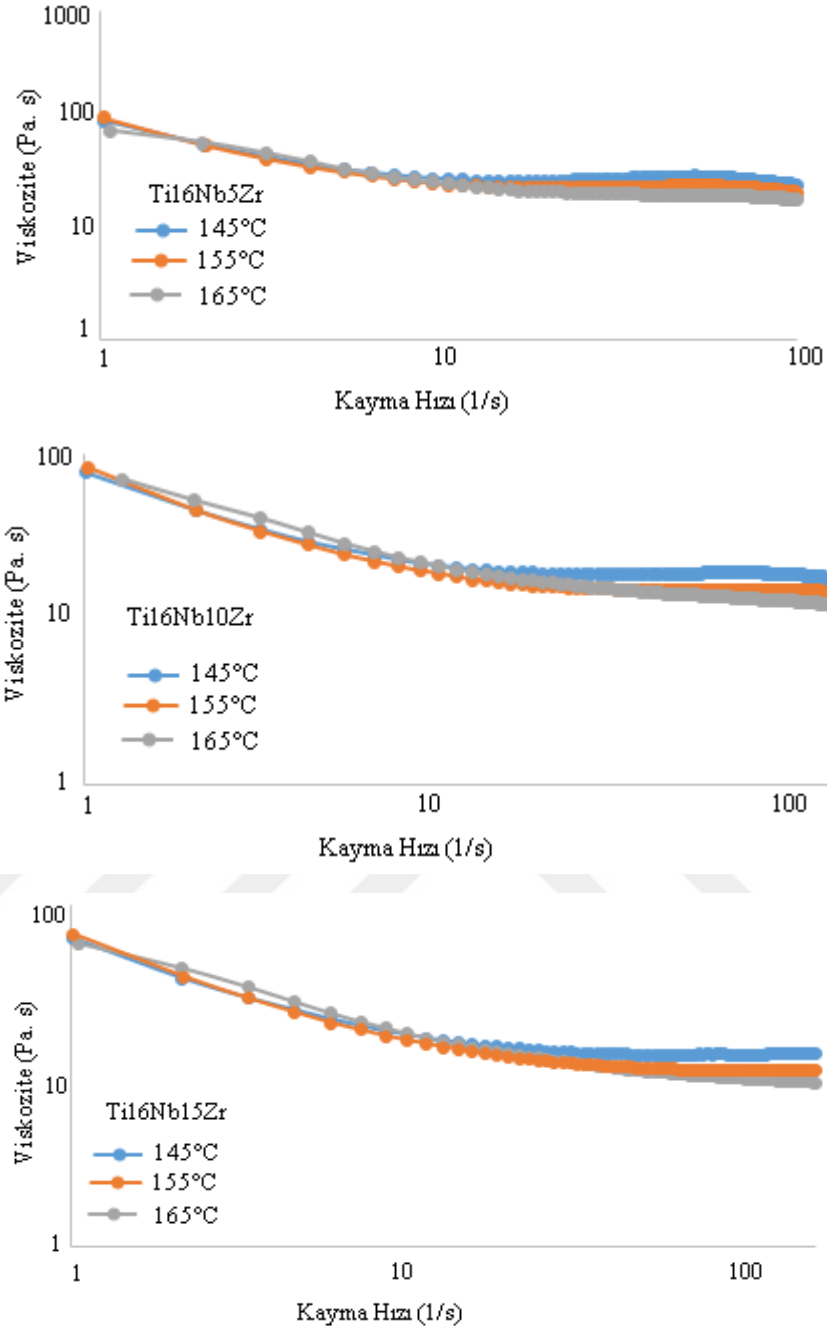
Sonuçta, PIM yolu ile Ti16Nb(0, 2, 4)Sn alaşımları başarıyla üretilmiştir. Bu alaşımların, mikroyapıları, porozite oranları ve mekanik özellikleri nedeniyle implant uygulamaları için uygun aday malzemeler olduğuna inanılmaktadır. Bu çalışmada yapılan çalışmalardan, aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

- 1550°C’de sinterlenen alaşımlarda en yüksek yoğunluk değerleri (%96-97) elde edilmiştir.
- Numunelerin optik mikroskop görüntülerinde widmanstatten ($\alpha+\beta$) yapıları gözlenmiştir ve XRD analizi ile bu fazlar doğrulanmıştır.
- Ti16Nb alaşımına % 2 ağ. Sn ilavesi ile sertlikte önemli ölçüde düşüş yaşanmışken, % 4 ağ. Sn ilavesi sonucunda sertlik artış gözlenmiştir.
- Sinterleme sıcaklığı 1250°C’den 1550°C’ye yükselttiğinde, Ti16Nb, Ti16Nb2Sn ve Ti16Nb4Sn alaşımlarının sertliği sırasıyla 6200 MPa’dan 8100 MPa’a, 4573 MPa’dan 4982 MPa’a ve 5102 MPa’dan 6178 MPa’a yükselmiştir.
- % 2 Sn ilavesi ile alaşımların elastik modülü başlangıçta azalmışken, % 4 Sn ilavesi ile daha fazla düşüş sağlanmamıştır.

- Sn içerikli alaşımların elastik modülü saf Ti ve Ti6Al4V'dan düşüktür. Bu nedenle, bu alaşımların, 'stress shielding' etkisinin en aza indirilmesi için bahsedilen biyomedikal alaşımlara iyi alternatifler olduğu sonucuna varılmıştır.
- Ti16Nb(0-4)Sn alaşımları, yüzeylerinde Nb₂O₅ oksiti varlığı nedeniyle Ti'den daha yüksek korozyon direnci göstermiştir. Ancak Ti16Nb alaşımına Sn ilave edildikçe, yüzeyde oluşan daha az kararlı SnO₂ oksiti nedeniyle korozyon direnci düşmüştür.

8.3. TiNbZr Çalışmaları

Başarılı bir PIM uygulaması için, metal enjeksiyon kalıplama besleme stoğu bir psödoplastik akış özelliği sergilemelidir [47]. Hammaddenin uygun akışını sağlamak için, viskozitenin 1000 Pa.s'den az olması gerekir [57]. Uygun bağlayıcı / metal tozu oranı ve uygun kalıplama parametreleri reolojik çalışma ile belirlenebilir. Böylece, uygun olmayan kalıplama sıcaklıklarından kaynaklanan hatalar önlenir. Şekil 8.31., besleme stoğunun farklı kayma hızları ve sıcaklıklarındaki viskozitelerini göstermektedir (145 - 155 - 165 °C). Kayma hızı arttıkça viskozitenin azaldığı açıkça görülmektedir. Dolayısıyla, toz bağlayıcı bileşenin bu tür davranışları psödoplastik akış olarak adlandırılabilir. Enjeksiyon kalıplama sırasında, enjeksiyon kalıplama sıcaklığında, kayma hızında artış ve viskozitede ani düşüş istendiği bilinmektedir [28], [116], [117]. Reoloji analizinden, seçilen enjeksiyon kalıplama sıcaklığının (145° C), hammadde viskozitesi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle, reoloji analizinin yapılması ile uygun toz / bağlayıcı oranı ve kalıplama parametreleri elde edilerek hatasız bir üretim elde etmek mümkündür. PIM tarafından üretilen titanyum bazlı alaşımlarla ilgili diğer çalışmalarda da benzer viskozite-kayma hızı eğrileri görülmektedir [51], [118].

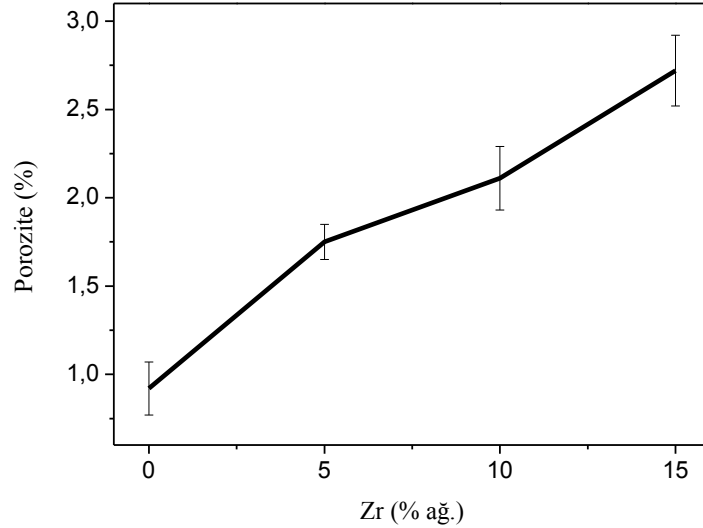


Şekil 8.31. Ti16Nb(5, 10, 15)Zr alaşımı hammaddelerinin kayma hızına karşılık viskoziteleri.

Sinterleme sonrası numunelerde distorsiyon görülmemiştir. Sinterlenmiş parçalar, ham parçalar ile kıyaslandığında uzunluk ve çap boyutları sırasıyla % $18 \pm 0,5$ ve % $19 \pm 0,5$ oranında büzülmüştür. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, PIM ile üretilen parçalarda %10-30 arası büzülmenin yaşanabileceği rapor edilmiştir [54]. Sinterleme parametreleri ve metal toz / bağlayıcı oranları büzülme miktarını değiştirir. TiNb PIM sistemi ile ilgili önceki çalışmalara göre, artan bağlayıcı / toz oranı daha yüksek büzülme seviyelerine yol

açmaktadır. Örneğin, Zhao ve ark. [55], %31 oranında bağlayıcı kullandıklarında %11-12 arası büzülme oranı tespit etmişlerdir. Bidoux ve ark. çalışmasında ise %40 oranında bağlayıcı kullanılarak %13-14 arası büzülme ölçülmüştür [56]. Daha yüksek metal tozu şarjı, daha düşük büzülme oranı ve daha kolay boyut toleransı kontrolü sağlar. Ancak, daha yüksek miktarda metal tozu yüklemek de kabul edilemez, çünkü çok yüksek ham madde viskozitesine yol açar ve enjeksiyon kalıplama başarısızlığına neden olur [28].

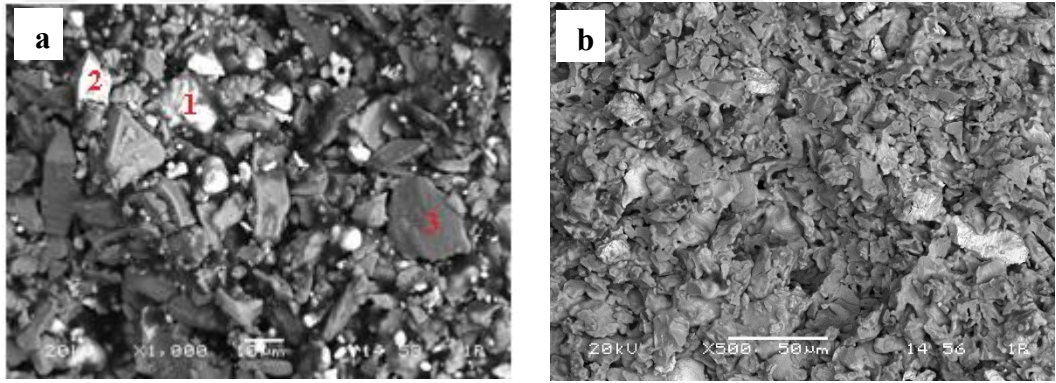
1500°C'de sinterlenmiş alaşımlar için % 0,92 -% 2,75 oranında gözeneklilik hesaplanmıştır (Şekil 8.32.). Sinter parametrelerine, alaşım elementlerinin difüzyon katsayısına ve partikül boyutuna bağlı olarak yoğunluğun değiştiği bilinmektedir. Karşılaştırılabilir kimyasal kompozisyonlardaki literatürde yer alan alaşımlarda benzer yoğunluklar (%2-6 porozite) hesaplanmıştır [41], [63]. Bu çalışmada elde edilen gözeneklilik değerleri insan kortikal kemiğiyle uyumludur [62]. Ti16Nb alaşımına zirkonyum eklendiğinde gözenekliliğin % 0,92'den 2,75'e yükseldiği görülebilir. Ti'deki Zr'nin düşük difüzyon katsayısının, düşük yoğunluk değerlerine yol açtığı öne sürülmektedir [119]. Nagaram ve Ebel, Ti22Nb alaşımı ile ilgili yaptıkları çalışmalarında Zr'nin bu eğilimdeki davranışı belirtilmiştir [61].



Şekil 8.32. Ti16Nb alaşımına Zr ilavesi sonucu porozite oranı değişimleri.

Termal işlemler ve PIM sırasındaki mikroyapısal gelişimleri ve morfolojileri anlamak için PIM'in her aşamasından sonra SEM görüntüleri alınmıştır. Bağlayıcı giderme sonrası ve

ön sinterleme aşaması sonrası, Zr'nin alaşım morfolojileri üzerine etkisi görülmektedir. Ti16Nb15Zr alaşımı için, enjeksiyon kalıplama ve ön sinterleme sonrası SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 8.33.a-b'de verilmiştir. Toz enjeksiyon kalıplanmış karışımın SEM görüntüsü (Şekil 8.33.a), işlemin plastik deformasyona neden olmadığını göstermiştir. Zirkonyumun oksijene afinitesinin titanyumdan daha yüksek olması nedeniyle, zirkonyum tozlarında daha yüksek oksijen içeriği tespit edildiği tahmin edilmektedir (Tablo 8.5.) [120]. Toz enjeksiyon kalıplanmış kompaktların EDS analizleri sonuçlarından, bağlayıcıların, tozların oksijen ve karbon kirliliklerine neden olduğu çıkarılabilir. C ve O oranının bağlayıcı gidermeden sonra % 0-1'e düştüğü not edilmelidir. Ti16Nb, Ti16Nb5Zr, Ti16Nb10Zr ve Ti16Nb15Zr alaşımlarının karbon içeriği sırasıyla 1,0512, 0,58618, 0,51953 ve 0,61984 ölçülmüştür. Polimer esaslı bağlayıcılar, metal yüzeylerine yapışır ve onları kaplar, uzaklaştırma sonrası küçük miktarda bağlayıcının bozulmadan kaldığı ve kalıntı bağlayıcının uzaklaştırma sonrası bile C ve O kirliliğine neden olduğu varsayılır. Şekil 8.33.b'de ön sinterleme sırasında partiküller arası boyun oluşumu görülür. Zhao ve ark. [41], TiNb alaşımlarının PIM süreci ile ilgili çalışmalarında benzer mikroyapısal gelişimi bildirmişlerdir.

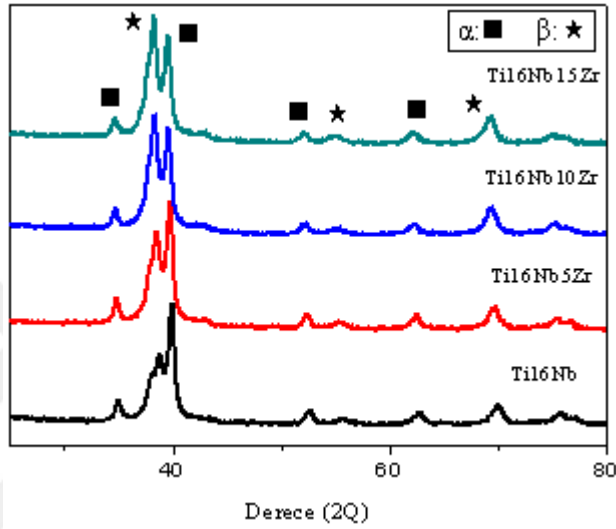


Şekil 8.33. Ti16Nb15Zr alaşımının a) enjeksiyon kalıplama ve b) ön sinterleme sonrası SEM mikroyapıları.

Tablo 8.5. Şekil 8.32.a'nın EDS analizi.

Nokta	Element (%ağ.)				
	Ti	Nb	Zr	C	O
1	5,182	-	77,080	13,219	4,519
2	6,799	89,503	1,671	-	2,027
3	97,172	0,031	0,551	1,847	0,399

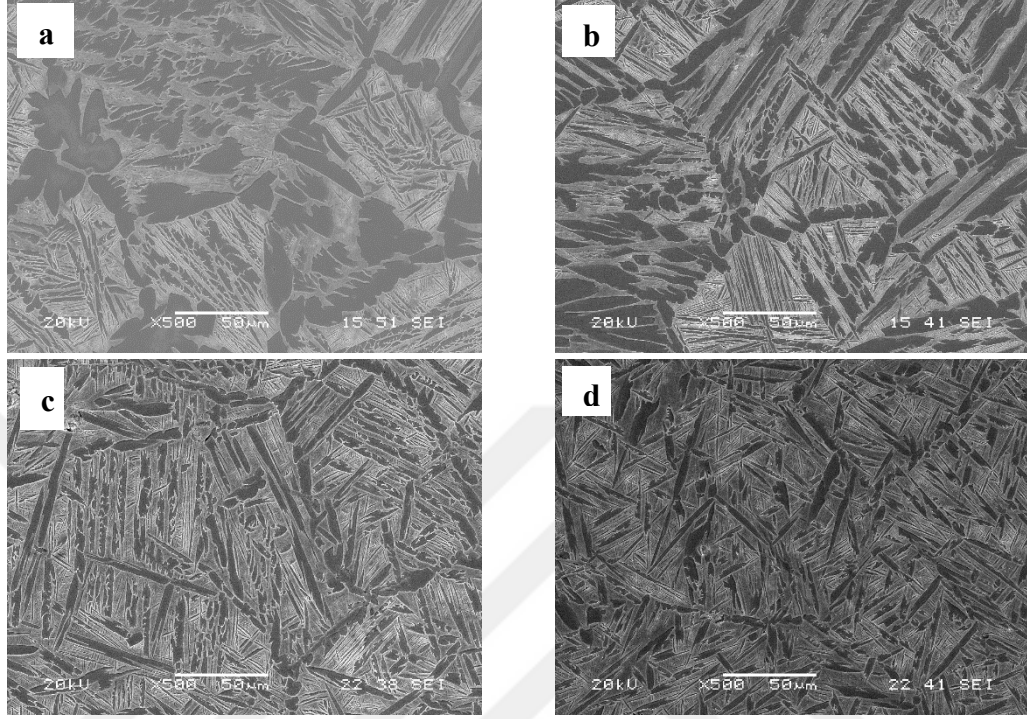
Üretilen alaşımların XRD analizinde, artan Zr miktarı ile β fazı miktarı artış göstermiştir (Şekil 8.34.). Ayrıca tüm alaşımların $\alpha+\beta$ fazlarından oluştuğu XRD analizi ile kanıtlanmıştır. TiNb alaşımları için Zr'nin β kararlaştırıcı olarak davrandığı ve α fazından β fazına dönüşümü kolaylaştırdığı ispat edilmiştir. Ayrıca, Zr miktarının artışı ile β fazı pik açılarında düşüş gerçekleşmiştir, bu sonuç latis parametresinde artışı belirtir [80]. Kafes parametresindeki artış miktarı, bu çalışmanın sonraki bölümlerinde ele alınacaktır.



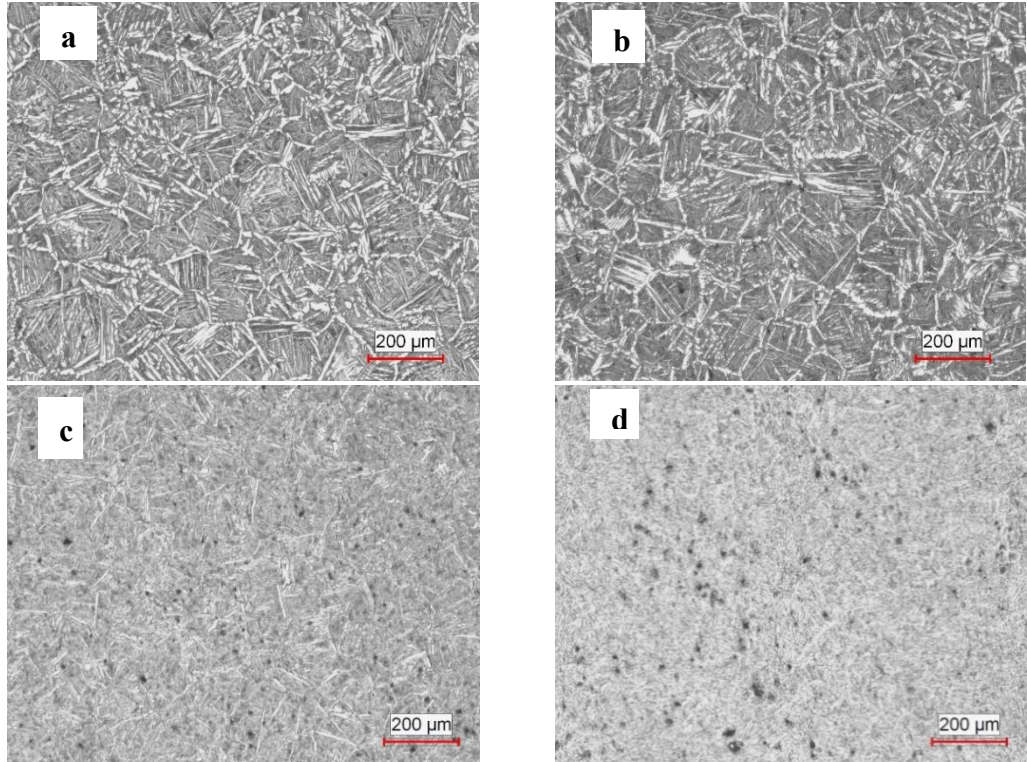
Şekil 8.34. Sinterlenmiş Ti16Nb(0, 5, 10, 15)Zr alaşımlarının XRD sonuçları.

Sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri (Şekil 8.35.), α ve β fazlarının varlığını doğrular ve başka hiçbir faz tespit edilmemiştir. SEM görüntülerinden açıkça görüldüğü üzere, Ti16Nb(0-15)Zr alaşımlarının hepsinde lamelli yapı gösterdiği görülmektedir. Daha önce literatürde belirtildiği gibi, TiNb alaşımının SEM görüntülerinde daha açık renkli bölgeler niyobyum bakımından zengin β fazını temsil ederken, daha koyu bölgeler α fazını göstermektedir [41], [80]. Şekil 8.35.d'de açıkça görüldüğü gibi, Ti16Nb alaşımına Zr ilavesi mikroyapıdaki açık renkli bölgeleri (β fazı) arttırmıştır, bu nedenle, SEM görüntülerinin XRD analiz sonuçlarını kanıtladığı tespit edilmiştir. Yarı kantitatif XRD analizi sonucuna göre, Ti16Nb alaşımına %15 ağırlıkta Zr ilavesiyle mikroyapıdaki β fazı oranı %25'den %54'e çıkmıştır (Tablo 8.6.). Ti16Nb alaşımına Zr ilavesi tane incelmeye yol açmıştır ve alaşımın bu şekilde davranışı, Zhou ve ark.'nın bulguları ile tutarlıdır [121]. Zirkonyumun tane büyüklüğünü azaltma etkisinin nedeni açık bir şekilde açıklanmamasına rağmen, yeni oluşturulan partiküllerin tane büyümesini önleyebileceği

tahmin edilmektedir. Ayrıca Ti16Nb(0-15)Zr alaşımlarının optik mikroyapılarında da Zr'nin β fazı kararlı yapıcı etkisi ve porozite arttırıcı etkisi görülmektedir (Şekil 8.36.).

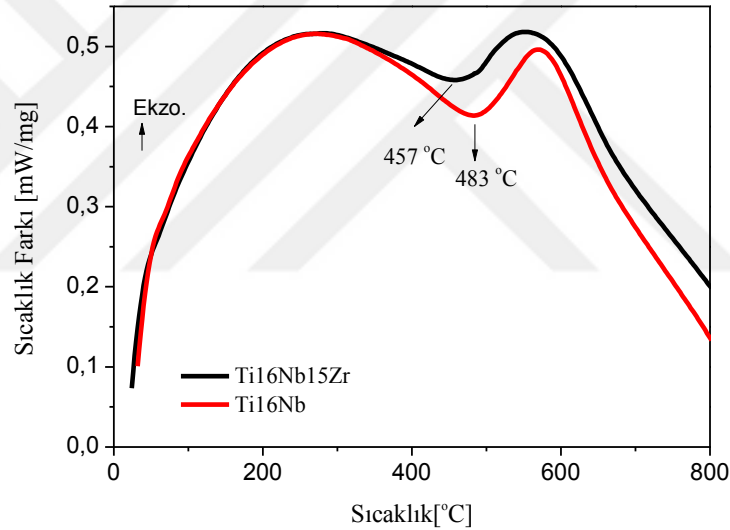


Şekil 8.35. Sinterlenmiş Ti16Nb[a) 0, b) 5, c) 10, d) 15]Zr alaşımlarının SEM görüntüleri.



Şekil 8.36. Sinterlenmiş Ti16Nb[a) 0, b) 5, c) 10, d) 15]Zr alaşımlarının optik mikroyapıları.

Sinterlenmiş numunelerin faz dönüşümü davranışları üzerine Zr'un etkisini değerlendirmek için diferansiyel termal analiz (DTA) gerçekleştirilmiştir ve Zr'un β kararlı yapıcı etkisi doğrulanmıştır (Şekil 8.37.). Saf Ti'un α fazından β fazına allotropik dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 882°C olmasına rağmen [122], [123], Nb ve Ta gibi bazı elementlerin bu sıcaklığı düşürdüğü bilinmektedir. Ti16Nb ve Ti16Nb15Zr alaşımları için sırasıyla 483°C ve 457°C 'lerde endotermik pikler gözlenmiştir (Şekil 8.37.). DTA verilerinde görüldüğü gibi; artan Zr içeriği ile β geçiş sıcaklığı yaklaşık 30°C düşmüştür, bu düşüş Zr'nin β fazı kararlı yapıcı etkisi ile ilişkilidir. Yu ve ark. [121], Ti25Nb_xZr alaşımının α - β geçiş sıcaklığının Zr ilavesiyle 480°C 'den 418°C 'ye düştüğünü bildirmişlerdir. Malek ve ark. [124], Ti35Nb'yi Zr ile alaşımlayarak dönüşüm sıcaklığını 513°C 'den 451°C 'ye düşürmenin mümkün olduğunu belirtmişlerdir.



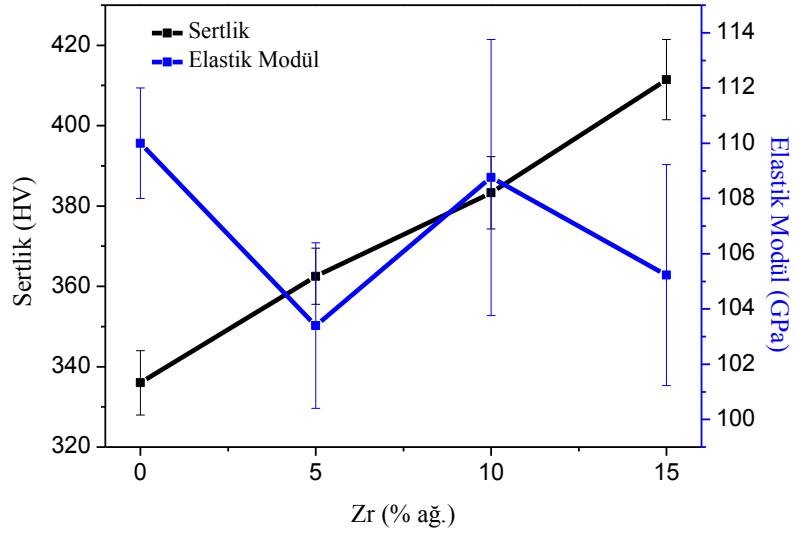
Şekil 8.37. Ti16Nb ve Ti16Nb15Zr alaşımlarının DTA eğrileri.

α ve β fazları latis parametreleri artan Zr içeriği ile artar (Tablo 8.6.). Titanyum, niyobyum ve zirkonyum elementlerin atom çapları sırasıyla 0,145, 0,147 ve 0,160 nm'dir. Yerine katı eriyik elementi olarak düşünülen Zr elementi, atomik boyutundan dolayı latis parametrelerini arttırır [121]. Bu nedenle, Zr ilavesiyle, kristal latisin genişlemesi sonucu ayrıca karbon çözünürlüğünün arttığı düşünülür. Nagaram ve Ebel [61], zirkonyum ilavesinin kristal kafes parametrelerine etkileri konusunda benzer sonuçlar bildirmiştir.

Tablo 8.6. Ti16Nb(0-15)Zr alaşımlarında Zr içeriğine bağlı latis parametresi ve faz oranı değişimi.

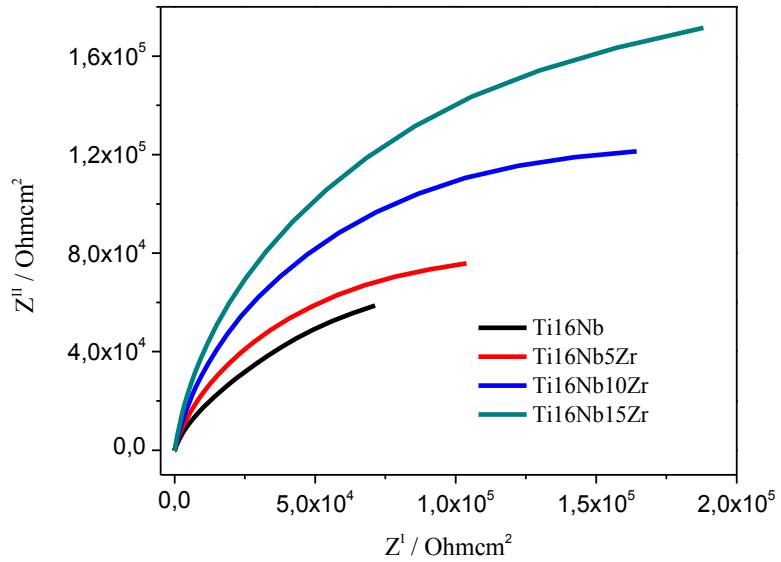
Zr içeriği (%ağ.)	β fazı, a (nm)	α fazı, a (nm)	α fazı, c (nm)	β fazı oranı (%)
0	0,3294	0,2964	0,4738	25
5	0,3307	0,2974	0,4740	29
10	0,332	0,2982	0,4743	53
15	0,333	0,2987	0,4750	54

Şekil 8.38., sinterlenmiş alaşımların mekanik özelliklerini özetlemektedir. Zr'nin Ti16Nb alaşımına eklenmesiyle sertliğin arttığı açıkça görülmektedir. Bu artış, katı eriyik sertleşmesi ile ilişkili olarak lokal kristal latis distorsiyonuna ve dislokasyon hareketlerinin engellenmesinden kaynaklanır. Ayrıca, tane incelmesinin de mukavemet artışına katkıda bulunduğu önerilir. Literatürdeki bazı çalışmalarda, Zr ilavesinin, TiNb alaşımlarının sertliğini ve mukavemetini belirtilen nedenlerden dolayı arttırdığı rapor edilmiştir [61], [125]. Bu çalışmadaki sertlik değerleri literatürle uyumludur (300–400 HV) [75], [126]. Zr ilavesinin alaşımın elastik modülü üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Katı eriyik sertleşmesi ve tane incelmesi elastik modülü arttırıcı etkiler yaratmasına rağmen, β fazı kararlılığının artması ve latis parametrelerinin artması sonucu elastik modül yaklaşık sabit kalmıştır. PIM yönteminin literatürde kullanıldığı Ti22Nb x Zr çalışmasında, elastik modül Zr ilavesi ile sabit kalmıştır [61]. Sonuç olarak, TiNb alaşımına zirkonyum ilavesiyle elastik modül arttırılmadan mukavemet artışı sağlanmıştır. Biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan titanyum [67] ve Ti6Al4V [50] ile karşılaştırıldığında daha düşük elastik modül değerleri elde edilmiştir. Fakat elastik modül değerleri hala kemiğin değerinden daha yüksektir. Bu sorunun üstesinden gelmek için, daha yüksek gözenekliliğe sahip malzemelerin üretilbileceği veya Ti bazlı hidroksiapatit takviyeli kompozit malzemelerin düşünülmesi gerektiği önerilmektedir.



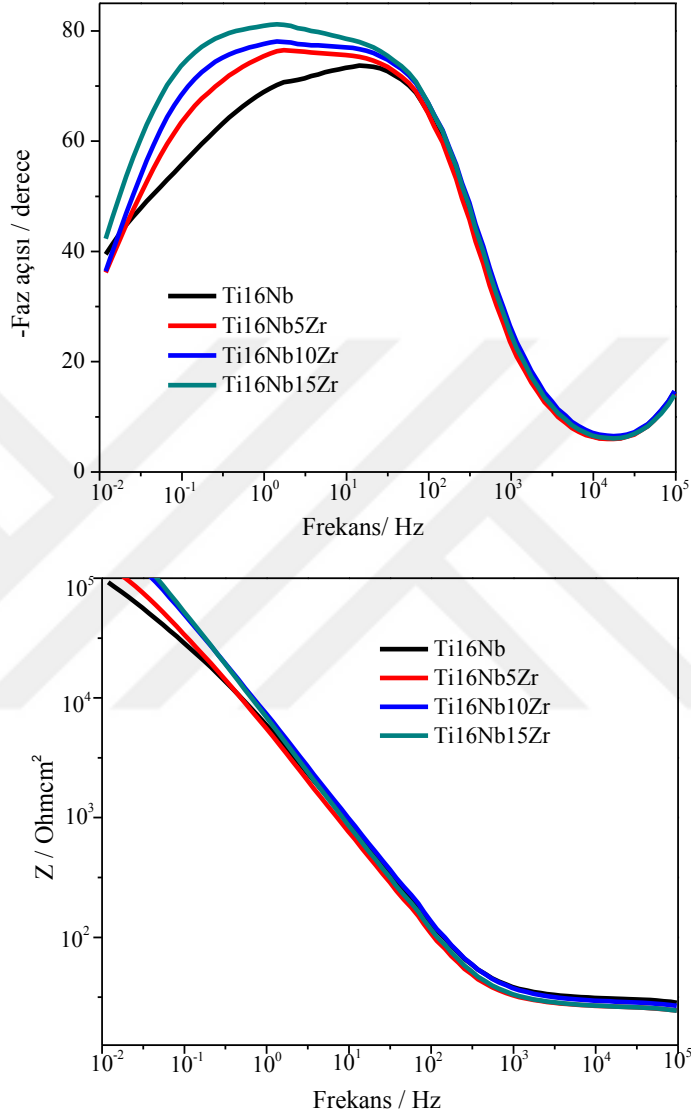
Şekil 8.38. Üretilen PIM TiNbZr alaşımlarının mekanik özellikleri.

Ti16Nb(0-15)Zr alaşımlarının elektrokimyasal korozyon davranışları için EIS ve polarizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.39.'deki Nyquist eğrilerinin çapları, metal yüzeyindeki pasif tabaka kalınlığı ve korozyon direnci hakkında bilgi verir. Çap artışı daha soy ve pasif davranışı temsil eder. Ti16Nb alaşımına Zr ilave edildikçe çap artar, yani korozyon direnci artar. Ti16Nb alaşımına %15 Zr ilavesiyle Z^1 değeri $7,5 \cdot 10^4$ ohm.cm²'den $1,7 \cdot 10^5$ ohm.cm² değerine yükselmiştir.



Şekil 8.39. Ti16Nb(0-15)Zr alaşımlarının Nyquist eğrileri.

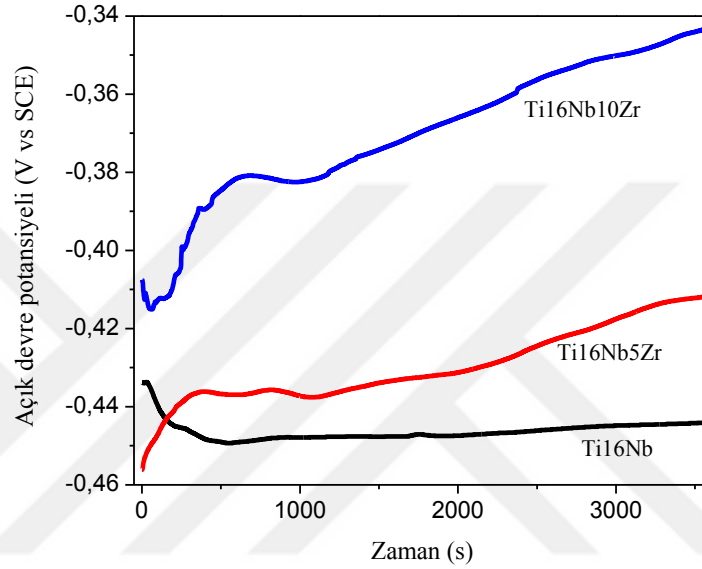
Şekil 8.40.'da bu alaşımların Bode diyagramları verilmiştir. Yüksek empedans ve faz açısı değerleri daha pasif yüzey anlamına gelmektedir. Zr'nin Ti16Nb alaşımına eklenmesiyle, pasif tabakanın empedansı, faz açısı ve ideal kapasitif davranışı artmıştır.



Şekil 8.40. Ti16Nb(0-15)Zr alaşımlarının Bode eğrileri.

Zr ilavesinin Ti16Nb alaşımının korozyon davranışı üzerine etkisi ayrıca OCP (Şekil 8.41.) ve polarizasyon eğrileri (Şekil 8.42.) ile incelenmiştir. Bu testler Ti16(0, 5, 10)Zr alaşımlarına uygulanmıştır. Tüm OCP eğrileri metal yüzeyinde oksit oluşumunu gösteren, zamanla daha kararlı pozitif potansiyel değerlerine kaymıştır. 1 saat sonunda ölçülen OCP değerleri (-0,35 ile -0,45 arası), Ti-H₂O [79], Nb-H₂O [81] ve Zr-H₂O [127] pourbaix diyagramlarının kararlı bölgelerine (TiO₂, Nb₂O₅, ZrO₂) karşılık gelmektedir. Daha

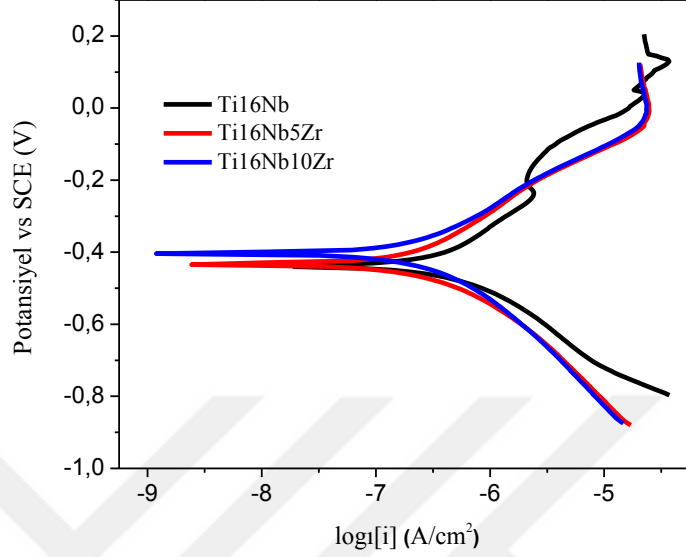
yüksek OCP değerleri daha kalın bir pasif tabakanın oluşumunu gösterir. Buna karşılık, potansiyel değerlerindeki düşüş pasif tabakanın çözüldüğünü göstermektedir [128]. Zr ilavesiyle OCP değerleri artmıştır, bu nedenle Zr içerikli alaşım daha yüksek korozyon direncine sahiptir. Wang ve ark., Ti22Nb(0, 6) Zr alaşımlarını 1 saat boyunca % 0.9 NaCl çözeltisine daldırmışlardır ve benzer OCP değerlerini kaydetmişlerdir (-0,2V ila -0,4V) [83].



Şekil 8.41. Ti16Nb(0-10)Zr alaşımlarının OCP eğrileri.

Şekil 8.42.'de gösterildiği gibi Ti16Nb alaşımında pasif film parçalanması gözlenmişken, Zr içeren alaşımların pasif bölgesi kararlıdır. Martins ve ark., Zr ilavesinin TiNb esaslı alaşımlarda korozyon davranışı üzerindeki etkisini incelemiş ve Zr ilavesinin pasif bölgeyi daha kararlı hale getirdiğini rapor etmişlerdir, Zr de bu çalışmada olduğu gibi benzer bir etkiye sahiptir [83], [84]. Zr içeriği arttıkça, korozyon akımı yoğunluğu azalmışken ve korozyon potansiyeli pozitif yöne kaymıştır (Tablo 8.7.). Korozyon akımı yoğunluğunun azalması ve korozyon potansiyelinin pozitif değerlere kayması, korozyon direncinin arttığı anlamına gelir [129]. Zr'nin korozyon direncinin artırılmasının etkisi literatürle uyumludur [83]. Ti16Nb(5, 10, 15) Zr alaşımlarının pasif film direnci, yüzeyde TiO₂ ve Nb₂O₅'in yanı sıra ZrO₂ oksit varlığına bağlı olarak Ti16Nb alaşımından daha fazladır. Zr içeren alaşımların daha yüksek korozyon direncinin diğer nedeni, Zr'nin oksijenle oluşum entalpisinin (-1042 kJ/mol), Ti'ninkinden (-888,8 kJ/mol) daha düşük olmasıdır [86]. Ek olarak, Zr metali, Zr-H₂O pourbaix şemasında [127] gösterildiği gibi

geniş bir pH aralığında (3.5-13) pasif özellikler gösterir. Bu, eğer vücut pH'nın, enfekte bir durumda değiştiği düşünülürse önemlidir.



Şekil 8.42. Ti16Nb(0-10)Zr alaşımlarının polarizasyon eğrileri.

Tablo 8.7. Ti16Nb(0-10)Zr alaşımlarının korozyon parametreleri.

Alaşım	Akım Yoğunluğu ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)	Korozyon Hızı (mpy)
Ti16Nb	2,23	-673	$961,7 \cdot 10^{-3}$
Ti16Nb5Zr	1,78	-560	$795,2 \cdot 10^{-3}$
Ti16Nb10Zr	1,55	-481	$703 \cdot 10^{-3}$

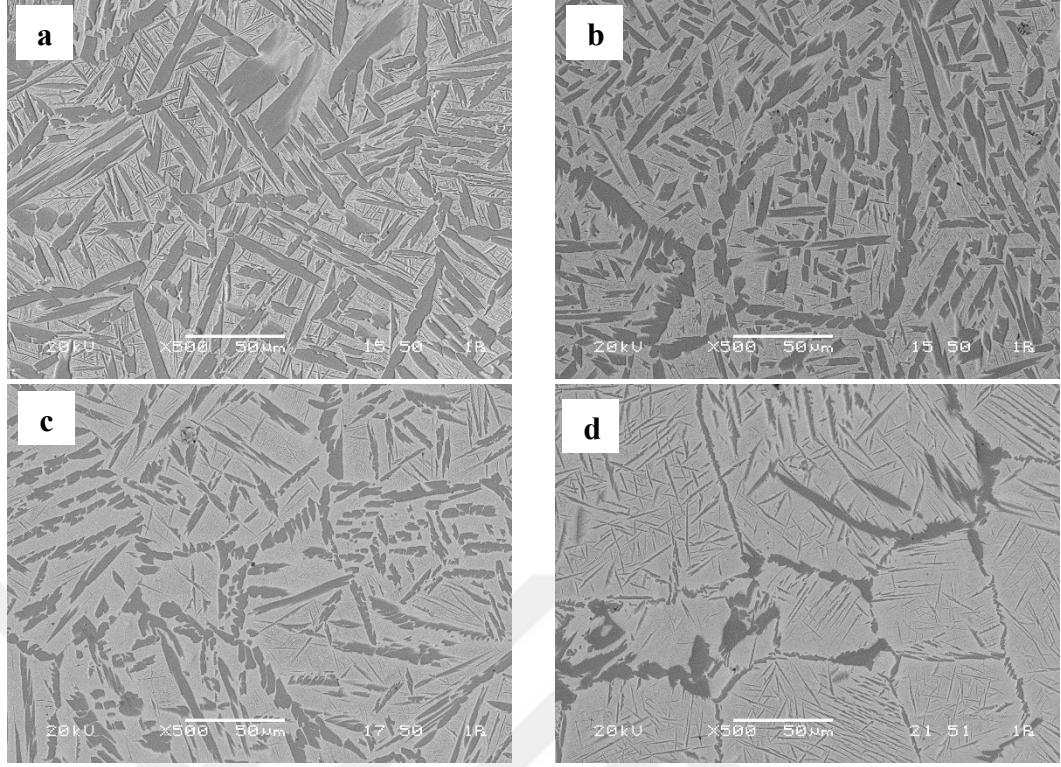
Sonuç olarak, Ti16Nb(0, 5, 10, 15) Zr alaşımları PIM tarafından başarılı bir şekilde üretilmiştir ve bu çalışmada tamamlanan çalışmalardan aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

- Sinterlenmiş (1500 °C) alaşımlarda düşük gözeneklilik değerleri (% 0.92 -% 2.72) elde edilmiş ve Zr'nin TiNb alaşımına eklenmesi, gözenekliliğin artmasına neden olmuştur.
- Reoloji ölçümleri, besleme stoğunun enjeksiyon sıcaklığında viskozitesinin PIM TiNbZr alaşımı üretmek için uygun olduğunu göstermiştir.
- XRD, SEM ve DTA analizleri ile TiNb alaşımları için Zr'nin β fazı kararlı yapıcı etkide bulunduğu kanıtlanmıştır.
- Zr β fazı kararlı yapıcı ilavesi ile α - β dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 30°C düşmüştür.

- Zr miktarındaki artışa paralel olarak tane büyüklüğü azalmış, kafes parametreleri ve β fazı artmıştır.
- TiNb alaşımının sertliği Zr ilavesi ile 336HV'den 412 HV'ye artmıştır.
- TiNb alaşımına Zr ilavesinin elastik modül üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır ve elastik modül, 103-100 GPa bandında sabit kalmıştır. Bununla birlikte elastik modül değerleri yaygın olarak kullanılan saf Ti ve Ti6Al4V alaşımından düşüktür.
- Üretilen TiNbZr alaşımlarının, yaygın olarak kullanılan Ti esaslı biyomalzemelere karşı iyi alternatifler olduğu sonucuna varılmıştır.
- Zr ilavesiyle, korozyon akımı yoğunluğu ve korozyon hızı azalır, alaşım yüzeyinin artan oksit kararlılığına bağlı olarak empedans değerleri artar. Sonuç olarak, SBF'deki Ti-Nb alaşımının elektrokimyasal davranışı gelişir.

8.4. TiNbZrTa Çalışmaları

Ti₁₆Nb₁₀Zr alaşımı temel kompozisyon seçilmiştir, bu alaşıma ağırlıkça % 5, 10, 15 Ta ilaveleri çalışılmıştır. Sinterlemeden sonra (1500°C), alaşımların yoğunlukları teorik yoğunluklarına yakın olarak hesaplanmıştır. Liu ve ark.'nın çalışmasında, 1200-1500°C arasında Ti-30Ta alaşımlarını sinterlemişlerdir ve % 95-98'lik bir relatif yoğunluk elde etmişlerdir [130]. Ayrıca 1300°C'de sinterlenmiş Ti-30Ta alaşımı için, yetersiz difüzyon nedeniyle, mikroyapıda iki farklı bölge (Ti ve Ta bakımından zengin) oluşmuş ve sinter sıcaklığı 1500°C'ye yükseltilerek, bu iki bölgeyi birbirinden ayırt etmek zorlaşmıştır. Bu çalışmada, Ta 1500°C sinter sıcaklığında matris içinde çözülmüştür (Şekil 8.43.), mikroyapıda Ta'ca zengin beyaz alanlar gözlenmemiştir. Sinterlenmiş alaşımlarda açık ve koyu gri renkli iki faz gözlenmiştir. Ti₁₆Nb₁₀Zr alaşımının mikro yapısı bir sepet örgüsü şeklindedir (Şekil 8.43.a). Ti₁₆Nb₁₀Zr alaşımına Ta ilavesiyle, sepet örgüsü yapısı bozulmuştur ve açık gri alanlar genişletilmiştir. Ti₁₆Nb₁₀Zr₁₅Ta alaşımının mikroyapısının açık ve koyu renkli alanlarından EDS analizi yapılmıştır. Koyu renkli alanlar titanyum bakımından zenginken, açık renkli alanlarda Nb ve Ta miktarları artmıştır (Tablo 8.8.). Literatürde, karanlık alanların α fazını temsil ettiği ve açık bölgelerin β fazı gösterdiği bildirilmiştir [131].

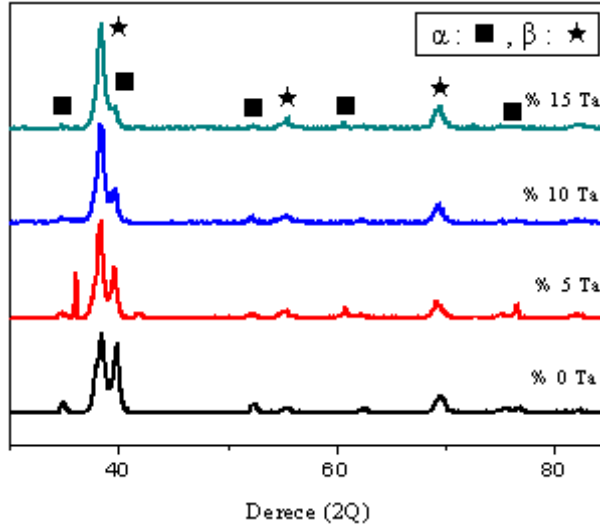


Şekil 8.43. Ti16Nb10Zr[a) 0, b) 5, c) 10, d) 15]Ta alaşımlarının SEM görüntüleri.

Tablo 8.8. Ti16Nb10Zr15Ta alaşımının EDS analizi.

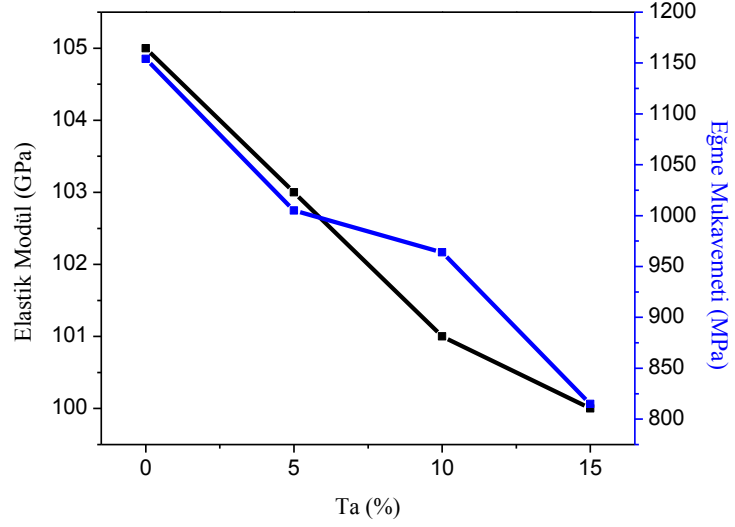
	Ti (%ağ.)	Nb (%ağ.)	Zr (%ağ.)	Ta (%ağ.)
α fazı	77,487	3,013	10,610	8,890
β fazı	60,565	15,121	9,922	14,382

XRD analizi ile alaşımların α ve β fazlarından oluştuğu kanıtlanmıştır (Şekil 8.44.), Ti16Nb10Zr alaşımına Ta ilavesiyle, β faz pik şiddeti artarken, α faz pik şiddeti azalmıştır. Alaşımların mikroyapıları ve XRD analizi sonuçları, Ta'nın bir β -faz kararlaştırıcı element olduğunu göstermiştir. Literatürde toz metalürjisi ile üretilen TiNb esaslı alaşımlar α ve β fazlarından oluşmuşlardır [65], [132]. Ancak, farklı soğutma hızları ve yaşlanma süreçleri durumunda, denge dışı fazlar meydana gelebilir.



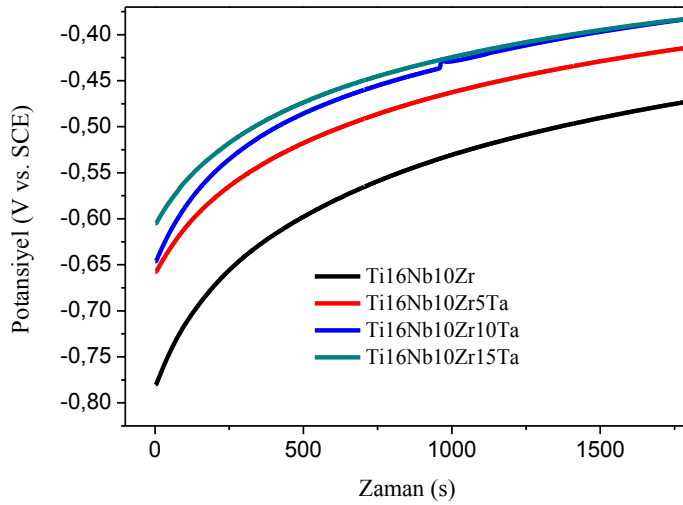
Şekil 8.44. Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının XRD analizi.

Ti16Nb10Zr(0,5,10,15)Ta alaşımlarının mekanik özellikleri, Şekil 8.45.'de özetlenmiştir. Ti16Nb10Zr alaşımına %15 Ta ilavesiyle sırasıyla elastik modül ve eğme mukavemeti değerleri 105 GPa'dan 100 GPa'a, 1154 MPa'dan 815 MPa'a düşmüştür. Elastik modül, atomlar arasındaki bağ kuvvetiyle ilişkilidir. Kristal yapı ve atomlar arasındaki mesafeler bağ kuvvetini etkiler. Ta'nın atom çapı, titanyum ve niyobyumdan daha büyük olduğundan [3], TiNb alaşımlarında atomlar arasındaki mesafeyi artırabilir. İlave olarak, Ta'nın β -fazı kararlı yapıcı etkisi, mekanik özelliklerde bir azalmaya da yol açar. Elastik modül değerinde çok küçük bir değişiklik, Ta'nın katı eriyik sertleşmesine neden olduğu gerçeğine bağlanmaktadır [133]. Mukavemet değerlerinde düşüşe rağmen elastik modülün neredeyse sabit kalma eğilimi, Ti alaşımlarına Ta ilavesiyle ilgili daha önceki çalışmalarda da gözlenmiştir [130]. Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının elastik modülü, biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan Ti6Al4V alaşımının elastik modülüne kıyasla kemiğe daha yakın elde edilmiştir. Elde edilen eğme mukavemeti değerleri kortikal kemiğin oldukça üstündedir [76].



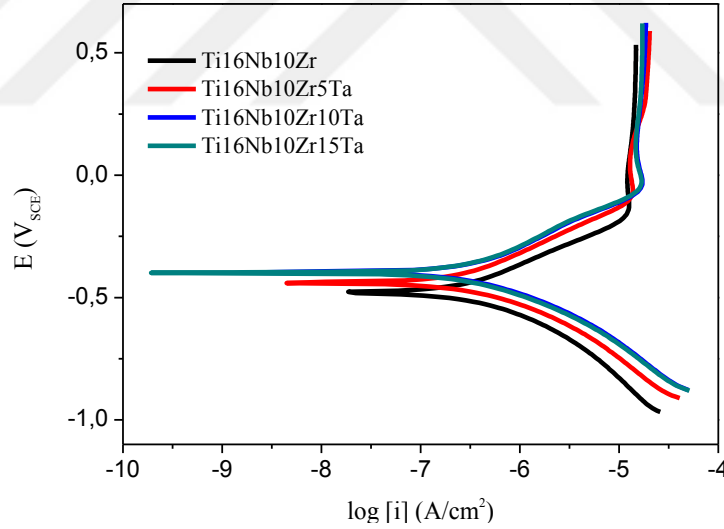
Şekil 8.45. Ta içeriğinin Ti16Nb10Zr alaşımlarının mekanik özelliklerine etkisi.

Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının korozyon davranışları OCP, EIS ve potansiyodinamik polarizasyon testleri ile incelenmiştir. Şekil 8.46.'da bu alaşımların OCP eğrileri verilmiştir. Diğer Ti alaşımlarında olduğu gibi bu alaşımlar için de OCP eğrileri metalik yüzeyde oksit filmi oluşumunu gösteren eğilimdedir. Ta ilavesi ile OCP değerleri artmıştır, bu nedenle daha yüksek Ta içeren alaşımların korozyon dirençleri daha yüksektir. TiNbZrTa alaşımlarında oksidasyon başlangıcında TiOH, Ti₂O₃, NbO gibi alt oksitler oluşur, oksit filmin kalınlaşması ile bu oksitler kısmen TiO₂ (Ti⁺⁴), Nb₂O₅ (Nb⁺⁵), ZrO₂ (Zr⁺⁴) ve Ta₂O₅ (Ta⁺⁵) en yüksek valans oksitlerine dönüşür [82]. Bu çalışmada alaşımların yüzeyinde temel olarak yüksek valans oksitlerinin yanında alt oksitlerin de varlığı düşünülmektedir.



Şekil 8.46. Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının OCP eğrileri.

Şekil 8.47.'de bu alaşımların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri verilmiştir. Ti16Nb10Zr alaşımına Ta ilavesiyle, korozyon akım yoğunluğu düşmüştür, korozyon potansiyeli pozitif değerlere doğru kaymıştır ve korozyon hızı düşmüştür (Tablo 8.9.). Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının yüzeyinde Ti, Nb, Zr oksitlerinin yanında Ta içeren oksitlerin varlığı nedeniyle pasif film direnci artmıştır. Literatürde Ta ilavesinin metal salınım konsantrasyonunu önemli ölçüde azalttığı değinilmiştir. Örneğin klor çözeltisi, TiO₂ / Ti anodik korozyonunu teşvik ederken, Ta ise cama benzer kimyasal özellik gösterir. Ta, HF hariç hemen hemen tüm asitlere karşı dirençlidir. Bu nedenle pasif film korozyon direnci, alaşım elementleri ve oksit oluşumuna büyük ölçüde bağlıdır [1]. Zhou ve ark. Ti-Ta alaşımlarının korozyon davranışlarını inceledikleri çalışmalarında, kimyasal kompozisyon değişiminin etkili olduğunu görmüşlerdir. Çalışmalarında Ta ilavesi ile yüzeyde Ta₂O₅ oksiti oluşumundan dolayı korozyon direnci artmıştır. Ta₂O₅ oksitinin negatif serbest enerjisi, TiO₂ oksitinden daha büyük olması nedeniyle Ta ilavesi, Ti alaşımlarına daha soy özellik kazandırır [134].

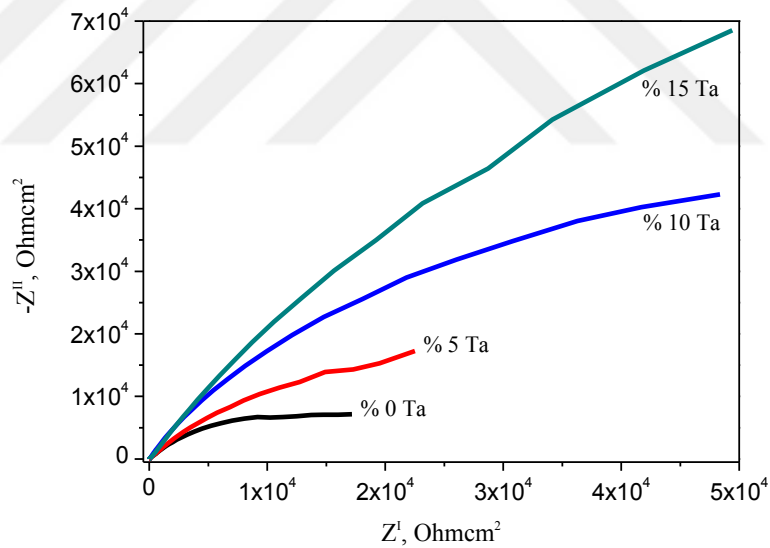


Şekil 8.47. Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Tablo 8.9. Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının korozyon parametreleri.

Ti16Nb10Zr (Ta içeriği, %ağ.)	E _{kor} (mV)	I _{kor} (nA)	Korozyon Hızı (mpy)
0	-479	366	206,1.10 ⁻³
5	-438	266	152,7.10 ⁻³
10	-396	263	143,5.10 ⁻³
15	-398	255	137,8.10 ⁻³

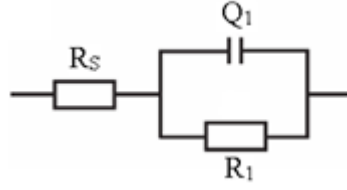
Ta elementinin etkisinin daha açık görülmesi için elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları yapılmıştır (Şekil 8.48.). Nyquist eğrileri, sanal ve reel dirençlerin birbirlerine karşı grafiğe geçirildiği eğrilerdir. Reel direnç (Z^I) akım geçiş yolundaki direnci temsil ederken, sanal direnç (Z^{II}) kapasitörün yük biriktirmesine karşı oluşan ve alternatif akım frekansına bağlı olan dirençtir. Ti16Nb10Zr alaşımına Ta ilave edildikçe, Nyquist eğrilerindeki yarı daire çapları artmıştır, yani korozyon direnci artmıştır. Eş değer devre modeli olarak, porozite içermeyen Ti alaşımları yüzeyinde tek film tabakasının olduğu durumlarda kullanılan model tercih edilmiştir (Şekil 8.49.) ve Tablo 8.10.'da empedans parametreleri hesaplanmıştır. Burada R_s , R_p , Q (veya CPE) sırasıyla elektrolit direnci, pasif film direnci (polarizasyon direnci) ve sabit faz elemanıdır, n ise yüzey pürüzlülüğü ve kusurlarından dolayı denge dışı akım dağılımı ile ilişkili sabittir [135]. Tablo 8.10.'da yer alan empedans parametrelerine bakıldığında, Ta ilavesi ile polarizasyon direnci artmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ile uyumludur.



Şekil 8.48. Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının Nyquist eğrileri.

Tablo 8.10. Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının empedans parametreleri.

Ti16Nb10Zr (Ta içeriği %ağ.)	R_s (Ω)	Q (Ss^{-n})	n ($0 < n < 1$)	R_p (Ω)
0	26,51	$7,336 \cdot 10^{-5}$	0,7083	$2,319 \cdot 10^4$
5	25,92	$9,519 \cdot 10^{-5}$	0,6833	$5,516 \cdot 10^4$
10	25,56	$8,046 \cdot 10^{-5}$	0,7797	$1,14 \cdot 10^5$
15	24,53	$5,592 \cdot 10^{-5}$	0,7431	$3,826 \cdot 10^5$



Şekil 8.49. EIS verileri için kullanılan devre modeli.

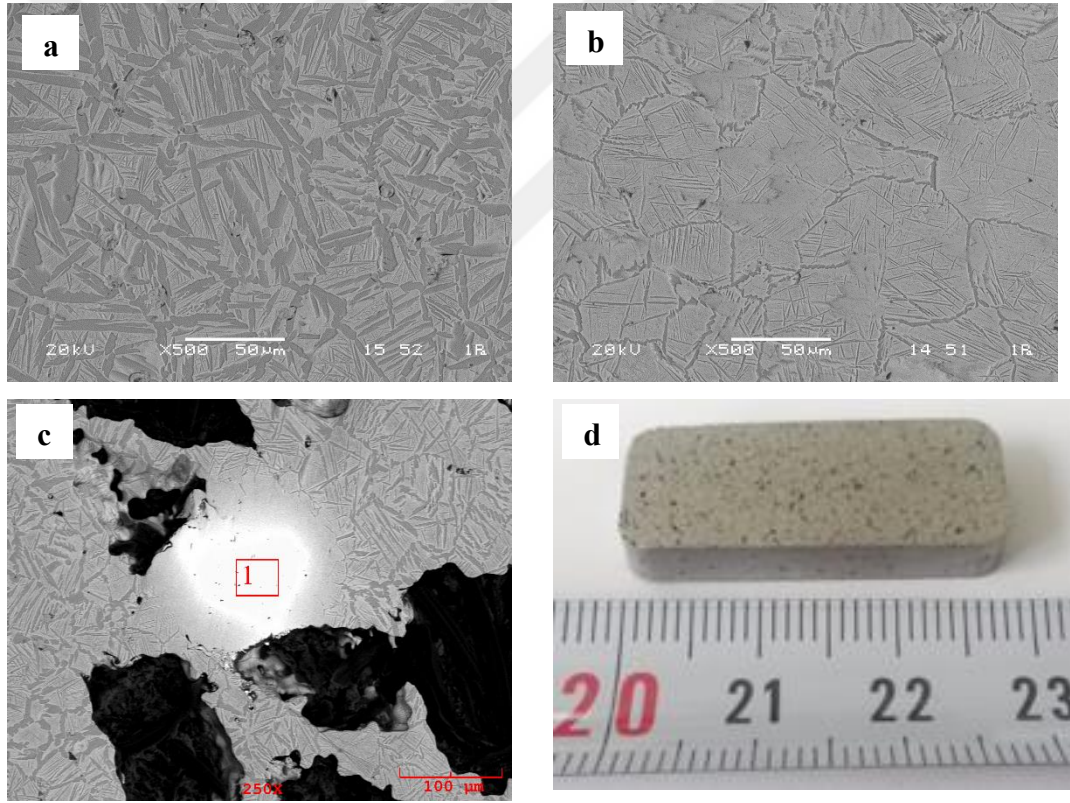
Sonuç olarak, Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımları toz metalürjisi yöntemi ile başarıyla üretilmiştir. Mikroyapı ve XRD analizi incelemelerine göre Ta, β fazı kararlı yapıcı etki yaratmıştır. β fazının artışı mekanik özellikleri düşürmüştür. Elde edilen mekanik özellikler (E: 105-100 GPa, eğme mukavemeti: 1154-815 MPa) kortikal kemiğinkinden yüksek olmasına rağmen, implant uygulamalarında yaygın kullanılan Ti ve Ti6Al4V alaşımından daha avantajlıdır. Ayrıca Ta ilavesi, Ti16Nb10Zr alaşımının korozyon akım yoğunluğunu düşürmüş, polarizasyon direncini arttırmış ve böylece pasif film direncini arttırmıştır.

8.5. Poroz Ti Nb Esaslı Alaşım Çalışmaları

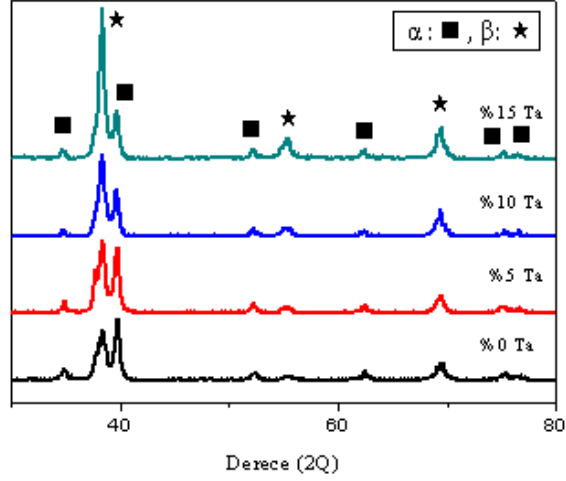
Ti16Nb10Zr alaşımına Ta ilavesi ile mekanik özellikler düşmüş olsada, yine de kemiğin değerlerinin çok üzerindedir. Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının mekanik özelliklerini kemik ile uyumlu hale getirmek için hacimce %50 boşluk tutucu kullanarak poroz üretim gerçekleştirilmiştir.

Poroz Ti16Nb10Zr(0, 5, 10, 15)Ta alaşımları distorsiyona uğramadan boşluk tutucu yöntemi ile başarı ile uygulanmıştır (Şekil 8.50.d). Şekil 8.50.a ve Şekil 8.50.b, sırasıyla Ti16Nb10Zr ve Ti16Nb10Zr15Ta alaşımlarının gözenekleri arasındaki mikroyapı görüntülerini göstermektedir. SEM mikroyapılarında görüldüğü gibi, tüm alaşımlar koyu (gri) ve açık renkli bölgeler içerir. EDS analizlerinde Ti içeriğinin koyu renkli bölgelerde daha yüksek olduğu, açık renkli bölgelerde ise Nb, Ta, Zr'nin arttığı gözlenmiştir. Literatürde bildirildiği gibi, koyu renkli bölgeler sıkı paket hegzagonal (hcp) α fazını temsil ederken, Ti içeriğinin azaldığı açık renkli alanlar hacim merkezli kübik (bcc) β fazını temsil eder [136]. Ti16Nb10Zr alaşımındaki Ta içeriği arttıkça, açık renkli bölgeler genişler (Şekil 8.50.a, 8.50.b) ve β fazı baskın hale gelir. Poroz Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının XRD analizlerinin sonuçları pik şiddetleri haricinde yoğun alaşımlar ile

aynıdır. Ta elementinin β faz kararlı yapıcı etkisi, XRD analizi ile de doğrulanmıştır (Şekil 8.51.). Ti16Nb10Zr alaşımına Ta ilave edildikçe, α faz pikleri bastırılırken, β faz pik şiddeti artar. Ta elementinin β kararlaştırıcı etkisi önceki çalışmalarda belirtilmiştir [130], [137]. Şekil 8.50.c'deki mikroyapı, Ti16Nb10Zr5Ta alaşımına aittir. EDS analizi ile Şekil 8.50.c'deki beyaz bölgenin Ta içeriğinin yüksek olduğu bulunmuştur. 1300°C'de sinterlenmiş gözenekli alaşımlardaki Ta içeriği arttıkça, mikroyapıdaki Ta'ca zengin bölgelerin miktarı artar. Beyaz bölgelerde, sinter sıcaklığında Ta'nın düşük difüzyon katsayısı nedeniyle Ta matriste çözünmemiştir. Liu ve ark. çalışmasında, Ti-Ta alaşımlarında benzer şekilde sinterlenen alaşımlar (1300°C) yetersiz difüzyondan dolayı Ta'ca zengin bölgeler göstermiştir ve sinterleme sıcaklığı arttıkça, Ta çözünmesi ve β faz miktarı artmıştır, Ta'ca zengin bölgeler de kaybolmuştur [130].

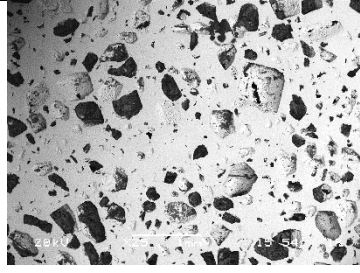


Şekil 8.50. a) Ti16Nb10Zr, b) Ti16Nb10Zr15Ta ve c) Ti16Nb10Zr5Ta alaşımlarının SEM görüntüleri, d) eğme testi numunesi.

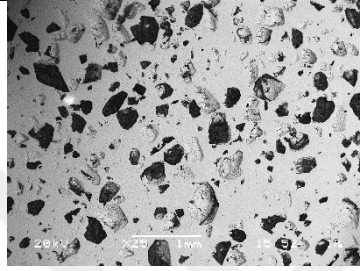
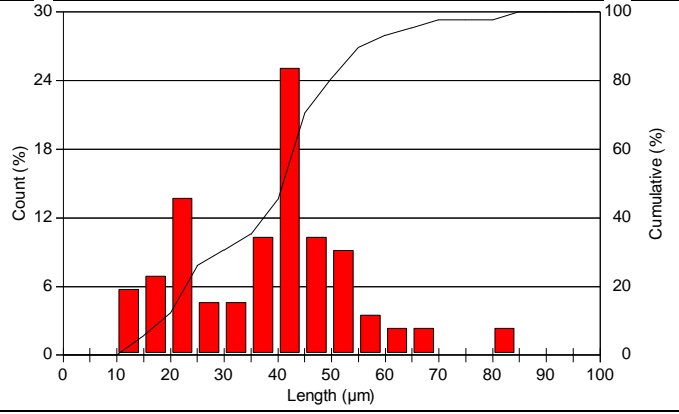


Şekil 8.51. Poroz Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının XRD analizleri.

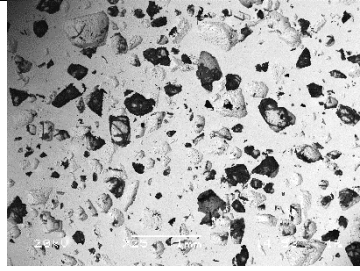
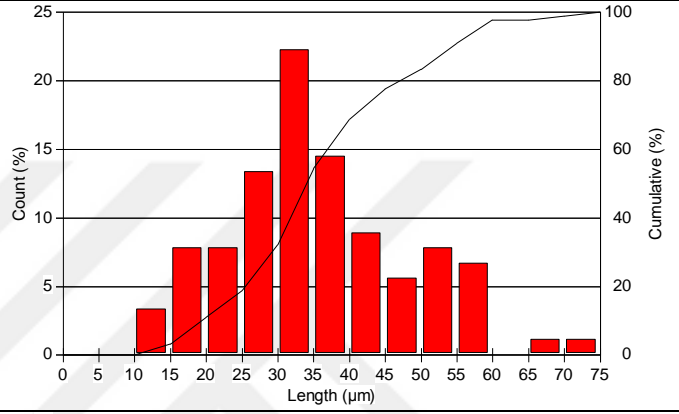
Şekil 8.52.'de görüntü analiz metodu kullanılarak poroz Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının por dağılımı ve morfolojisi gösterilmiştir. Bu ölçümler için yüzlerce gözeneklilik ölçülmüştür. Tüm alaşımlar için por boyut dağılımı ve ortalama por boyutu sırasıyla yaklaşık 9,5-87 μm ve 34-38,6 μm ölçülmüştür. Önceki çalışmalar incelendiğinde, por boyut dağılımı farklılığının normal olduğu gözlenmiştir. Elekten geçirme yoluyla, boşluk tutucunun boyut dağılımı belli bir aralığa daraltılabilir [33]. Ayrıca sinterlenmiş poroz alaşımların relatif yoğunlukları 0,599-0,607 (Tablo 8.11.) aralığında hesaplanmıştır ve alaşımların porozite miktarı yaklaşık % 39,25-40,16'dır. Hacimce %50 boşluk tutucu malzeme kullanılmasına rağmen, sinterlemenin etkisi sonucu bazı porların kapanması nedeniyle yaklaşık % 40 oranında porozite elde edilmiştir. Alves ve ark. çalışmalarında boşluk tutucu olarak %50 oranında üre kullanmışlardır ve sinterleme sonrası %37 \pm 2 porozite elde etmişlerdir. Sinterleme sıcaklığı, boşluk tutucu boyutu ve miktarı, porozite oranını, por boyutu ve şeklini etkileyen ana faktörlerdir. Ta içeriğinin, gözenekliliğin miktarı ve büyüklüğü üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Tüm alaşımlar için genellikle izole şekilli gözenekler elde edilmiştir. Xiong ve ark., poroz Ti alaşımları üzerine yaptıkları çalışmalarında, relatif yoğunluğu 0,6 olan alaşımların bu çalışmada olduğu gibi izole şekilli porlara sahip olduğunu rapor etmişlerdir [5]. Literatürde görüldüğü gibi, izole porlar, porozite seviyesi nispeten düşük (%30-50) olduğunda oluşmaktadır. Boşluk tutucunun miktarı ve boyutu arttıkça, izole porlar birbirlerine bağlantılı porlara dönüşür. Kemik yaşıbağlı olarak % 30-95 oranında bir gözenekliliğe sahiptir. Literatürde, gözenekli alaşımlar için % 20-50 gözenekliliğin implant uygulama çalışmaları için uygun olduğu bulunmuştur [138].



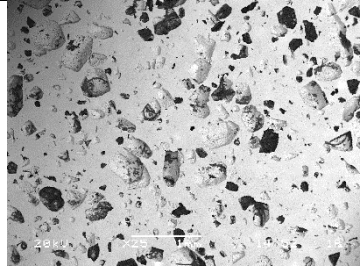
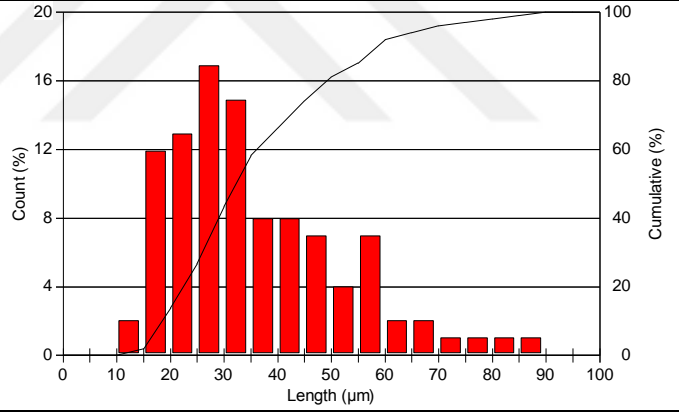
Ti16Nb10Zr



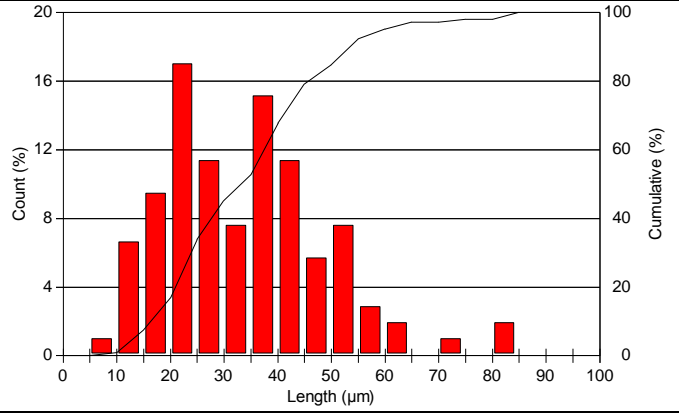
Ti16Nb10Zr5Ta



Ti16Nb10Zr10Ta



Ti16Nb10Zr15Ta



Şekil 8.52. Poroz Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının por morfolojileri ve por boyut dağılımları.

Tablo 8.11., gözenekli Ti16Nb10Zr(0, 5, 10, 15) Ta alaşımlarının mekanik özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Ti alaşımlarında, Ta β kararlı yapıcı etkide bulunmuştur. Ayrıca, Ti-Nb alaşımlarına Ta ilavesi, Ta elementinin atom çapının Nb ve Ti'den daha yüksek olması nedeniyle kafes parametrelerini arttırır [3]. Dahası, Ta elementinin yavaş difüzyonu Kirkendall gözenek oluşumuna neden olur. Tablo 8.11.'de gösterildiği gibi, relatif yoğunluk, Ta ilavesiyle hafifçe azalmıştır. Literatürdeki çalışmalarda da, Ta elementi, gözenekliliğin artmasına neden olmuştur [130]. Ta'nın bu etkileri, atomlar arası bağ kuvvetini zayıflatır ve sonuç olarak mekanik özellikleri azaltır. Ti16Nb10Zr alaşımına %15 Ta ilavesi ile eğme mukavemeti 281 MPa'dan 154 MPa'a düşmüştür. Ti alaşımları üzerine yapılan önceki çalışmalarda, Ta ilavesi çekme mukavemetini azaltmıştır [130]. Tablo 8.11.'de gösterildiği gibi, elastik modül Ta (36.32-38GPa) ilavesiyle neredeyse sabit kalmıştır. Liu ve ark. çalışmalarında toz metalürjisi ile Ti-Ta alaşımları üretmişlerdir, Ti-20Ta alaşımına %5 Ta ilave ettiklerinde çekme mukavemeti düşmüşken, elastik modül 74-76 GPa arasında sabit kalmıştır [130]. Elastik modülün yaklaşık olarak sabit kalması, Ta elementinin mukavemet düşürücü etkilerinin yanında katı eriyik sertleşmesine neden olmasından kaynaklanır.

Gözenekli yapı, osseointegrasyon ve biyolojik aktivite için önemlidir ve ayrıca metalik implant alaşımlarının mekanik özelliklerinin kemiğe yaklaşmasına izin verir. Kemiğ ve implant arasındaki mekanik uyumazlığı gidermek için birçok gözeneklilik çalışması yapılmıştır [139], [140]. Kortikal kemiğin eğme mukavemeti ve elastik modülü sırasıyla 110-184 MPa ve 4-30 GPa'dır [76]. Yoğun Ti16Nb10Zr(0, 5, 10, 15) Ta alaşımlarının elastik modülü 100 ila 105 GPa arasında ölçülmüştür. Ayrıca, bu yoğun alaşımların eğme mukavemetlerinin literatüre göre 1000 MPa civarında olduğu tahmin edilmektedir. Gözeneklilikteki artış, yükü taşıyan etkili alanın azalmasına neden olur ve ayrıca stres konsantrasyonunda bir artışa neden olur. Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının yaklaşık %40 poroziteli (relatif yoğunluk 0,599-0,607) üretmesi ile mekanik özellikler kemiğe yaklaştırılmıştır.

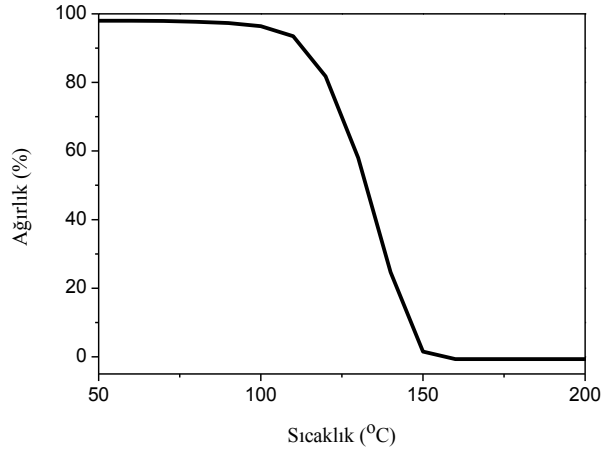
Tablo 8.11. Poroz Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarının yoğunlukları ve mekanik özellikleri.

zellikler	Ti16Nb10Zr (Ta içeriği % ağ.)			
	0	5	10	15
Relatif Yoğunluk (ρ / ρ_s)	0,607	0,600	0,604	0,599
Elastik Modül (GPa)	38	37,90	37,61	36,32
Eğme Mukavemeti (MPa)	281	234	170	154

Sonuç olarak, gözenekli Ti16Nb10Zr(0, 5, 10, 15) Ta alaşımları boşluk tutucu yöntemiyle başarıyla üretilmiştir. Sinterlenmiş gözenekli alaşımların mikroyapıları ve mekanik özellikleri incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.

- Sinterlenen tüm alaşımlar α ve β fazlarından oluşmuştur. Ti16Nb10Zr alaşımına Ta ilavesiyle β faz kararlılığı artmıştır. Ta içeren alaşımlarda sinterleme (1300° C) sonrası mikroyapıda yetersiz difüzyon nedeniyle Ta'ca zengin bölgeler gözlenmiştir.
- Hacimce %50 boşluk tutucu kullanılarak, Ti16Nb10Zr(0-15)Ta alaşımlarında %40 oranında porozite elde edilmiştir. Tüm alaşımlar için por boyut dağılımı ve ortalama por boyutu sırasıyla 9,5-87 μm ve 34-38,6 μm olarak llmştir. Gelecekteki alışmalar için, daha iyi biyolojik aktivite için daha büyük gözeneklilik boyutları oluşturulması tavsiye edilebilir.
- Ti16Nb10Zr alaşımına Ta ilavesiyle, elastik modül yaklaşık olarak sabit kalırken eğme mukavemeti azalmıştır. % 40 poroziteli üretim ile elastik modül ve eğme mukavemeti değerleri sırasıyla 100 GPa'dan 36-38 GPa'ya ve 1000 MPa'dan 281-154 MPa'ya dşmştir. Gözenekli Ti16Nb10Zr(10, 15)Ta alaşımları için mekanik özellikler kortikal kemikle uyumludur.

Diğer bir poroz alaşım çalışmasında ise, Ti16Nb alaşımı sırasıyla %30, 50, 70 boşluk tutucu kullanılarak farklı porozite oranlarında gözenekli üretilmiştir. Şekil 8.53.'deki NH_4HCO_3 'n TGA diyagramında görüldüğü gibi 150°C'de uzaklaşma tamamlanmıştır. Literatürde de NH_4HCO_3 'n 200°C'nin altında uzaklaştığı doğrulanmıştır. Proses sonrası makro porlar boşluk tutucuların uzaklaşmasından kaynaklanmıştır.



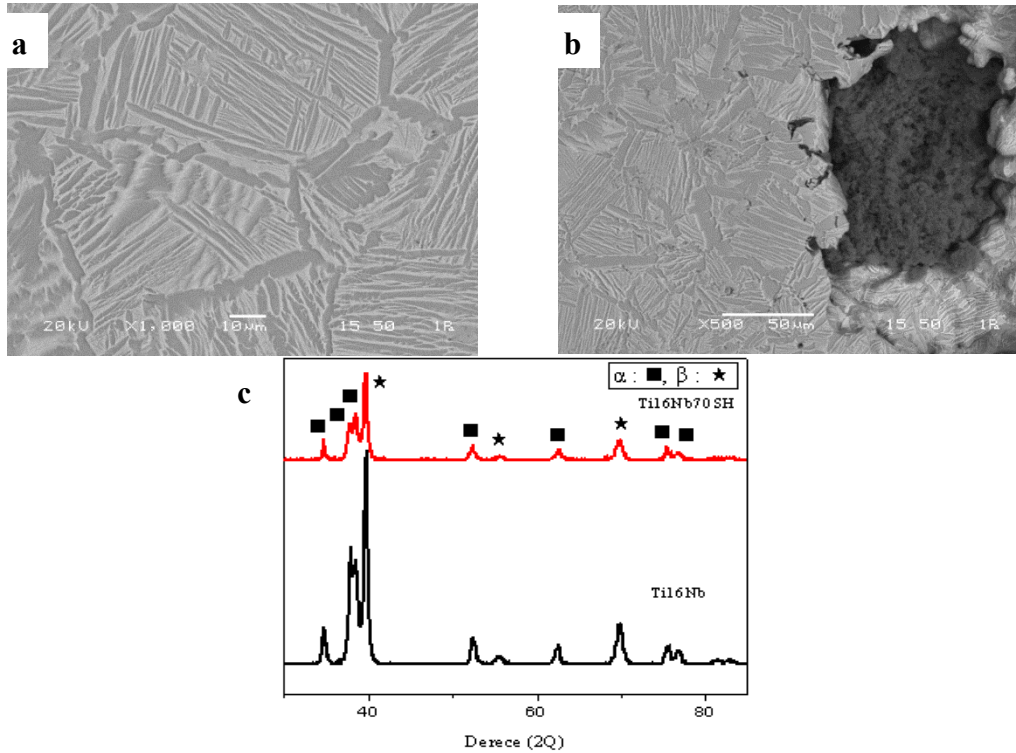
Şekil 8.53. Boşluk tutucu malzemenin TGA analizi.

Tablo 8.12.'de sinterlenmiş tüm numunelerin yoğunlukları ve porozite bilgileri yer almaktadır. Sinterleme sırasında partiküller arasında boyun vermenin gelişimi, difüzyonun yol açtığı mikro porların giderilmesi ve yoğunlaşmadan dolayı toz kompakta büzülme meydana gelmiştir (%37,72-39,58). Boşluk oluşturucu içermeyen sinterlenmiş Ti16Nb alaşımında düşük sinter sıcaklığından ve ham peletin içindeki orijinal porlardan kaynaklı %4,05 porozite ölçülmüştür. Poroziteli Ti16Nb alaşımlarında ise NH_4HCO_3 'ün hacimce %30'dan %70'e artması ile porozite oranı %23,38'den %60,79'a yükselmiştir. Ayrıca poroz alaşımların boşluk oluşturucu içeriğinin uzaklaşmasına bağlı olarak sinterleme sonrası, presleme sonrasına kıyasla % 9,06- 37,14 arasında kütle azalması gözlenmiştir. Hacimce %70 NH_4HCO_3 ilavesi yapılmış sinterlenmiş poroz Ti16Nb alaşımının yoğunluk değeri ($1,91 \text{ g/cm}^3$), insan kortikal kemiğine ($1,85 \text{ g/cm}^3$) yakın elde edilmiştir [13]. Tablo 8.12.'de görüldüğü gibi sinterlenen bütün alaşım örnekleri için, sinterleme sonrası büzülmeye bağlı olarak porozite düşüşü nedeni ile boşluk oluşturucu içeriğinden daha az oranda porozite değerleri ölçülmüştür. Aynı neden ile Alves ve ark.'larının poroz Ti üzerine yaptıkları çalışmada sinterlenmiş numunelerde, kullanılan boşluk oluşturucu içeriğinden daha düşük oranlarda porozite değerleri ölçülmüştür [141].

Tablo 8.12. Farklı boşluk oluşturucu içeriğine bağlı yoğunluklar ve porozite değerleri.

Boşluk tutucu miktarı (%hacimce)	Relatif yoğunluk (ρ/ρ_s)	Ölçülen yoğunluk (g/cm^3)	Porozite (%)
0	0,95	4,67	4,05
30	0,76	3,73	23,38
50	0,58	2,83	41,87
70	0,39	1,91	60,79

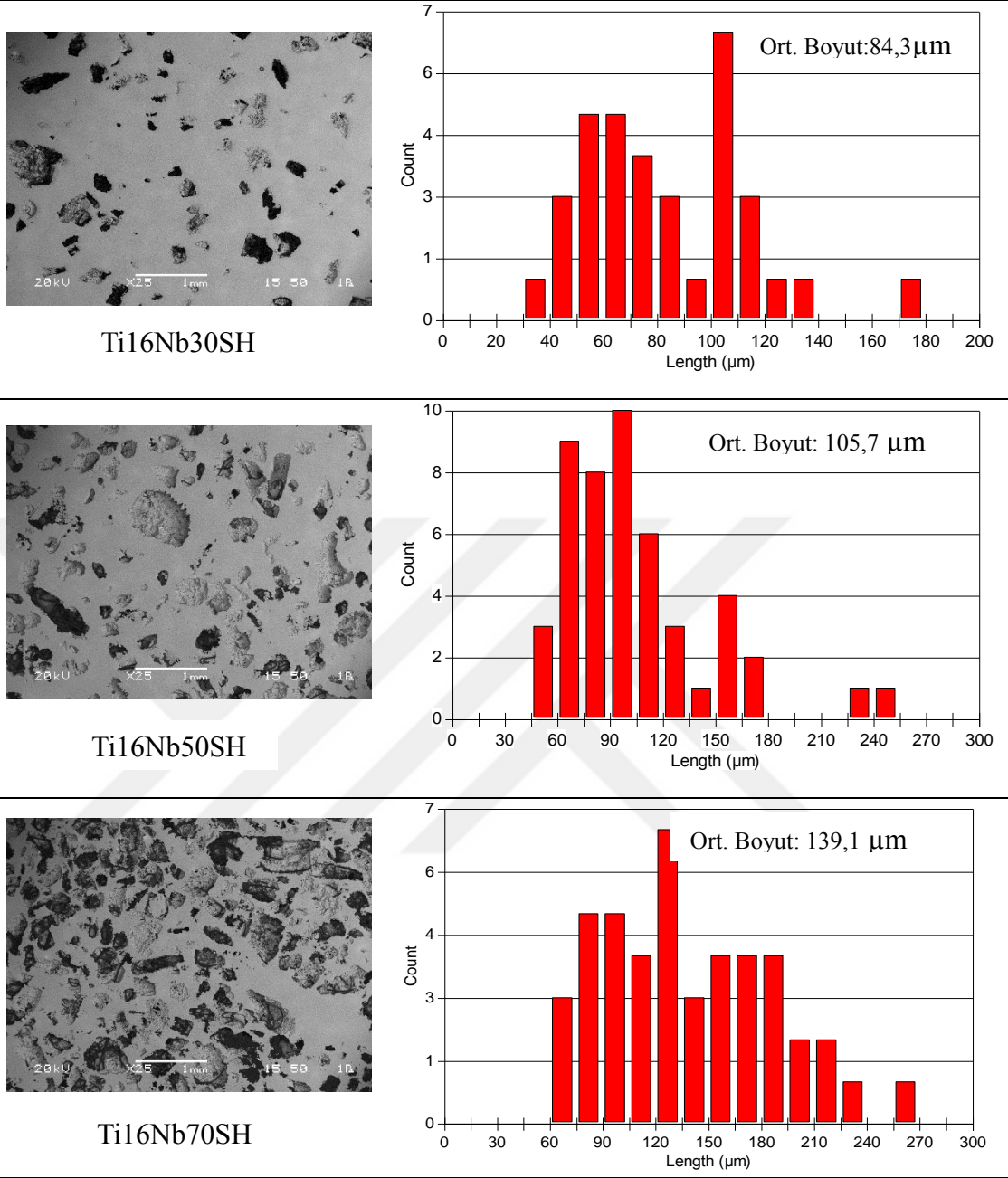
Şekil 8.54.a'da sinterlenen boşluk oluşturucu içermeyen Ti16Nb alaşımının SEM görüntüsü verilmiştir, ortalama tane boyutu 83,6µm ölçülmüştür ve mikro sertlik ortalama 341 HV ölçülmüştür. Görüldüğü gibi mikroyapı açık ve koyu renk olmak üzere iki fazdan oluşmuştur. Poroz Ti16Nb70SH numunesinin mikroyapısı da aynı fazlar içermektedir (Şekil 8.54.b). Şekil 8.54.c'deki XRD paternlerine de bakıldığında bu fazların α (JPCDS no: 44-1294) ve β (JPCDS no: 44-1288) fazları olduğu tespit edilmiştir. TiNb esaslı alaşımlar ile yapılmış önceki çalışmalarda da benzer yapılar rapor edilmiştir ve mikroyapıdaki açık renkli bölgenin Nb'ca daha zengin β fazını, Ti içeriğinin yüksek olduğu koyu renkli bölgenin ise α fazını temsil ettiği bahsedilmiştir [70], [142]. Alaşımdaki β fazı kararlı yapıcı Nb miktarı artışı ve Nb'nin matrikste daha fazla çözülmesine yol açan daha yüksek sinter sıcaklıkları, β fazı içeriğini arttıran nedenlerdir. Bu çalışmada 1200°C'de sinterlenen farklı porozite oranlarına sahip numunelerin hepsinde baskın faz α fazıdır, minör faz ise β fazıdır. Şekil 8.54.c'de boşluk oluşturucu içermeyen ve %70 içeren sinterlenmiş örnekler için 2 teta açılarına karşılık aynı pikler elde edilse de, yüksek poroziteli numunede pik şiddetleri daha küçük elde edilmiştir. Bunun nedeni olarak poroz numunedeki yüzey pürüzlüğü ve NH₄HCO₃ artışının alaşım elementleri difüzyonunu sınırlaması düşünülmektedir [138].



Şekil 8.54. a) Ti16Nb, b) Ti1670SH alaşımlarının SEM görüntüleri ve c) bu alaşımların XRD sonuçları.

Şekil 8.55.'de hacimce %30 (Ti16Nb30SH), %50 (Ti16Nb50SH) ve %70 NH₄HCO₃ (Ti16Nb70SH) içeren sinterlenmiş Ti16Nb alaşımlarının por morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri ve görüntü analiz tekniği ile elde edilen por boyut dağılımları yer almaktadır. Por boyutunu etkileyen en önemli faktör boşluk tutucu partiküllerinin boyutudur [143]. Buna göre SEM görüntülerinde porozitelerin homojen dağıldığı ve iki çeşit porozite tipi oluşturduğu gözlenmiştir. Yüksek relatif yoğunluklu (ρ/ρ_s : poroz alaşım yoğunluğu / yoğun alaşım yoğunluğu) numunede (0,76) izole porlar gözlenmişken, relatif yoğunluğun düşmesi ile (0,39) izole porların büyüüp birleşmesi sonucu birbirine bağlı porlar oluşmuştur. Şekil 8.55.'de gösterildiği gibi boşluk oluşturucu içeriğinin hacimce %30'dan %70'e artışı ile ortalama por boyutu 84,3µm'dan 139,1µm'a artmıştır. Şekil 8.55.'deki poroziteli alaşımların porozite boyut dağılımları literatür ile uyumludur [5]. Önceki yapılan çalışmalarda boşluk oluşturucu partiküllerinin elekten geçirilmesi ile por boyut dağılımının daraltılması sağlanmış ve mukavemette artış rapor edilmiştir.

Hacimce %50 ve %70 boşluk oluşturucu ilave edilen Ti16Nb alaşımlarındaki birbirine bağlı porozite morfolojisi, uygun porozite oranı(%40'ın üzerinde) ve uygun por boyutu (100µm üzeri), vücut sıvısı ve besinlerin geçişine imkan tanır ve yeni kemik dokularının içe büyümesini teşvik ederek osseointegrasyon özelliğini geliştirir [31].

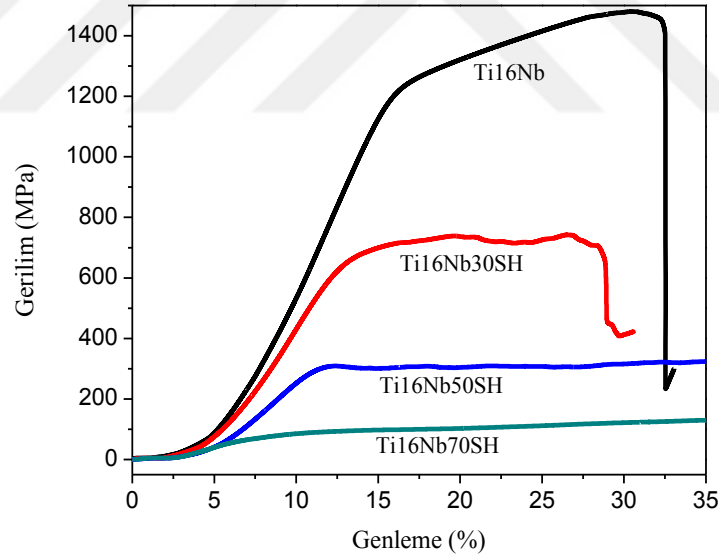


Şekil 8.55. Farklı boşluk tutucu miktarlarındaki por morfolojileri ve por boyut dağılımları.

İmplant malzemesinin kemik ile uyumlu mekanik özelliklere sahip olması istenir [144]. İmplantın mekanik özellikleri kemiğin çok üstünde olduğunda ‘stress shielding’ etkisi oluşur, düşük olduğunda ise implant kırılması problemi meydana gelebilir. Şekil 8.56.’da farklı NH_4HCO_3 içeriğindeki poroz Ti16Nb alaşımlarının basma gerilme-genleme eğrileri verilmiştir. Tablo 8.13.’de ise bu poroz Ti16Nb alaşımlarının basma ve eğme mukavemetleri ve elastik modülleri yer almaktadır. Buna göre boşluk oluşturuçu içeriği

arttıkça relatif yoğunluk ile beraber mekanik özellikler de düşer. Boşluk oluşturuıcı içeriği ve por boyutu arttıkça yükü taşıyan etkili alan azalır, ayrıca gerilim konsantrasyonunun artışına neden olur [138].

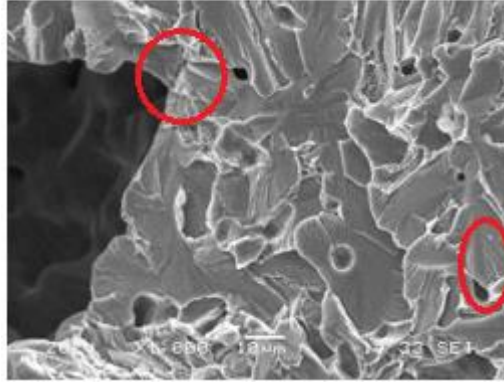
Ayrıca eğme sonrası kırık yüzey incelemelerinde por kenarlarında çatlak oluşumları gözlenmiştir (Şekil 8.57.). Basma veya eğme proseslerinde çatlak ucu etrafında deformasyon oluşur ve por duvarları kırılır, sonunda parçanın kırılması ile sonuçlanır. Bunun yanısıra kırılma morfolojisi incelendiğinde gevrek kırılmayı temsil eden klivaj adımları ve nehir paternleri görülmektedir. Şekil 8.57.'de porozite kenarındaki çatlak ve kırık yüzeydeki nehir paternleri kırmızı daire ile gösterilmiştir. Homojen partikül boyut dağılımına sahip ve pürüzsüz por yüzeyi oluşturan, yapı iskelesinde keskin kenarların azalmasını sağlayan küresel morfolojideki boşluk oluşturuıcı malzeme kullanımı mekanik özellikleri arttırabilir [145]. Li ve ark. yaptığı poroz TiNbZrFe alaşımlarının kırık yüzey inceleme çalışmasında da gevrek kırılma görülmüştür [138].



Şekil 8.56. Farklı boşluk tutucu miktarlarındaki Ti16Nb alaşımlarının basma testi eğrileri.

Tablo 8.13. Farklı relatif yoğunluklardaki Ti16Nb alaşımlarının mekanik özellikleri.

Relatif Yoğunluk (ρ / ρ_s)	Basma Mukavemeti (MPa)	Elastik Modül (GPa)	Eğme Mukavemeti (MPa)
0,95	1450	96	1173
0,76	700	61	455
0,58	300	35	264
0,39	100	15	97



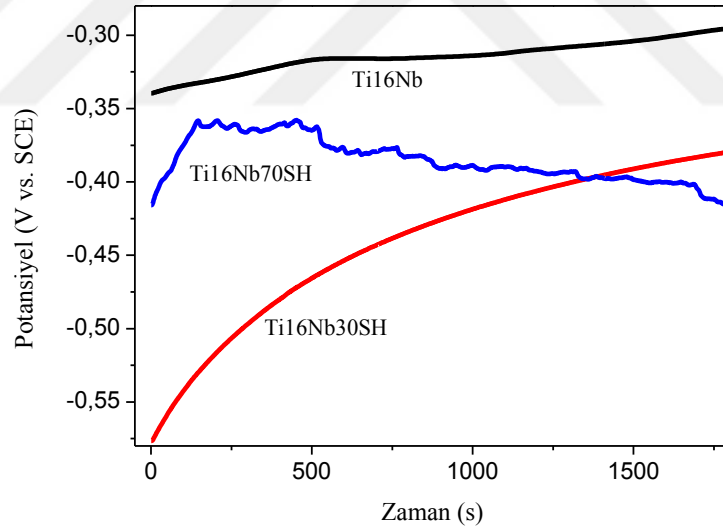
Şekil 8.57. Ti16Nb50SH alaşımının kırık yüzey SEM görüntüsü.

Yoğun TiNb esaslı alaşımlar ile ilgili yapılan önceki çalışmalardaki rapor edilen mekanik özellikler, çalışmamızdaki boşluk oluşturucu içermeyen Ti16Nb alaşımı ile uyumludur [69], [146]. Yoğun Ti16Nb alaşımının elastik modülü, basma mukavemeti ve eğme mukavemeti (96GPa, 1450 MPa, 1173 MPa), %50 ve %70 boşluk oluşturucu ilavesi ile sırasıyla 35-15 GPa, 300-100 MPa ve 264-97 MPa değerlerine düşürülmüştür. Relatif yoğunlukları düşük (0,58-0,39) bu poroz Ti16Nb alaşımının mekanik özellikleri kortikal kemiğin mekanik özelliklerine (elastik modül: 10-30GPa, basma mukavemeti: 114-195 MPa, eğme mukavemeti:110-184 MPa) yakındır [146], [147] ve bu şekilde poroziteli üretim ile implant malzemesi ve kemik arasındaki mekanik uyumsuzluk giderilmiştir ve implant gevşemesi olasılığı düşürülmüştür. Literatürde yapılan poroz Ti alaşımları çalışmalarında da benzer relatif yoğunluklarda kemiğin mekanik özelliklerine yaklaşmıştır [5].

Yukarıda açıklandığı gibi poroz Ti alaşımı implantları ile mekanik uyumsuzluk azaltılır, yeni kemik dokusunun içe büyümesi geliştirilerek mekanik kenetlenme ile kemik / implant biyolojik sabitlenmesine izin verilir, vücut sıvısının taşınımı sağlanabilir. Ancak poroz implantların ana kaygısı korozyon direnci ile ilgilidir. Porozitenin, malzemenin korozyon davranışını değiştirebileceği çalışmalarda gösterilmiştir [148], [149]. Vücut sıvısı klorür gibi çok sayıda erozif türler içeren komplike elektrolit ortamıdır. Metal iyonu salınımı, kemik iyileşmesi ve çevredeki dokular üzerinde olumsuz etkilere sahiptir [42]. Poroz alaşımların korozyon direnci, alaşım içeriğine, ortama, porozite oranı ve por karakteristiğine bağlıdır. Bu çalışmada boşluk oluşturucu içermeyen, hacimce %30

boşluk oluşturuucu içeren izole porlara sahip ve hacimce %70 boşluk oluşturuucu içeren birbirine bağlı porlar içeren Ti16Nb alaşımlarının korozyon davranışları incelenmiştir.

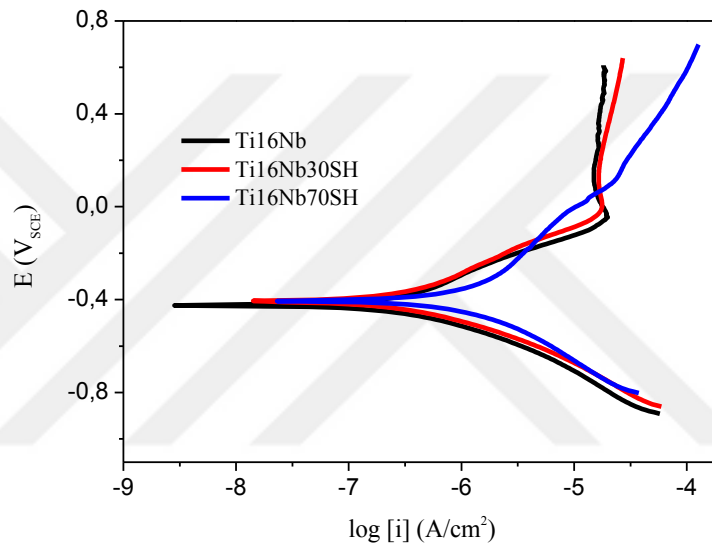
Şekil 8.58.'de SBF içinde daldırma zamanının fonksiyonu olarak 0,95, 0,76, 0,39 relatif yoğunluklarına sahip Ti16Nb alaşımlarının açık devre potansiyeli değişimleri (OCP) gösterilmiştir. Zaman ilerledikçe Ti16Nb ve Ti16Nb30SH alaşımlarının OCP eğrileri pozitif potansiyel değerlerine kaymıştır. Bu davranış yüzeyde oksit oluşumunu belirtmektedir. SBF içinde benzer OCP eğrisi davranışı, Ti ve alaşımlarının korozyon davranışlarının incelendiği çalışmalarda görülmüştür [150]. Birbirine bağlantılı poroziteler içeren Ti16Nb70SH alaşımında ise zaman ilerledikçe potansiyel negatif değerlere kaymıştır. Daha yüksek OCP değerleri daha kalın oksit tabakası oluşumunu önerirken, potansiyel değerlerinin düşmesi pasif tabakanın çözüldüğünü belirtir [128]. Yani boşluk oluşturuucu içermeyen Ti16Nb alaşımının yüzeyindeki oksit filmin daha kararlı olduğu söylenebilir.



Şekil 8.58. Ti16Nb, Ti16Nb30SH ve Ti16Nb70SH alaşımlarının OCP eğrileri.

Şekil 8.59.'da 0,95, 0,76 ve 0,39 relatif yoğunluklarına sahip Ti-16Nb alaşımlarının SBF içindeki polarizasyon eğrileri verilmiştir. Ti16Nb ve Ti16Nb30SH alaşımları sırasıyla yaklaşık -0,04V ve -0,007V değerlerinin üzerinde pasivasyon özelliği göstermişlerdir. Ti16Nb70SH alaşımı ise iç gözenek üzerinde oluşan oksit filmin heterojenliği veya oksit filmin yetersiz kalınlaşması ile ilişkili olarak iyi tanımlanmış pasivasyon platosu

göstermemiştir. Oksit tabakasının oluşum hızı iç gözeneklerde farklılık gösterebilir. Ayrıca, poroziteler arasından elektrolit penetrasyonunun ve oksijen difüzyonunun zorluğu nedeniyle oksit tabakası kalınlığı farklı olabilir [135]. Literatürdeki poroz Ti alaşımı çalışmalarında da düşük poroziteli alaşımlar tafel bölgesinde doğrudan pasif bölgeye geçmiştir, kendiliğinden pasifleşme karakterizasyonu göstermiştir [149], [151]. Şekil 8.59. ve Tablo 8.14. dikkate alındığında porozite oranı arttıkça, korozyon akım yoğunluğunun $0,275 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'den $2,21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'ye yükseldiği, korozyon hızının $166,2 \cdot 10^{-3} \text{ mpy}$ 'den $2,789 \text{ mpy}$ 'ye arttığı görülmektedir.



Şekil 8.59. Ti16Nb, Ti16Nb30SH ve Ti16Nb70SH alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Xie ve ark. Ti-Mo alaşımlarının korozyon davranışlarını inceledikleri çalışmada, %55 poroziteli Ti-4Mo alaşımında ve %58 poroziteli Ti-6Mo alaşımlarında elde edilen korozyon akım yoğunlukları ve korozyon potansiyelleri ($2,10$ - $2,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 400 - 484 mV) çalışmamızdaki $0,39$ relatif yoğunluğa sahip Ti-16Nb alaşımının değerlerine yakındır [151]. Porozite miktarı arttıkça korozyon direnci düşmüştür. Bunun nedenlerinden biri poroz numunelerde elektrolite, geniş yüzey alanının maruz kalması sonucu korozyona duyarlılığının artmasıdır. Ayrıca poroziteler, elektroliti hapsederek lokal korozyona neden olabilir. Fojt ve ark. poroz Ti-39Nb alaşımının korozyon davranışını inceledikleri çalışmalarında %24 ve %33 porozite içeriklerinde lokal korozyon oluşumu kanıtlanmıştır [148]. Yüksek poroziteli ve birbirine bağlı porlar içeren alaşımların elektroliti yakalamak

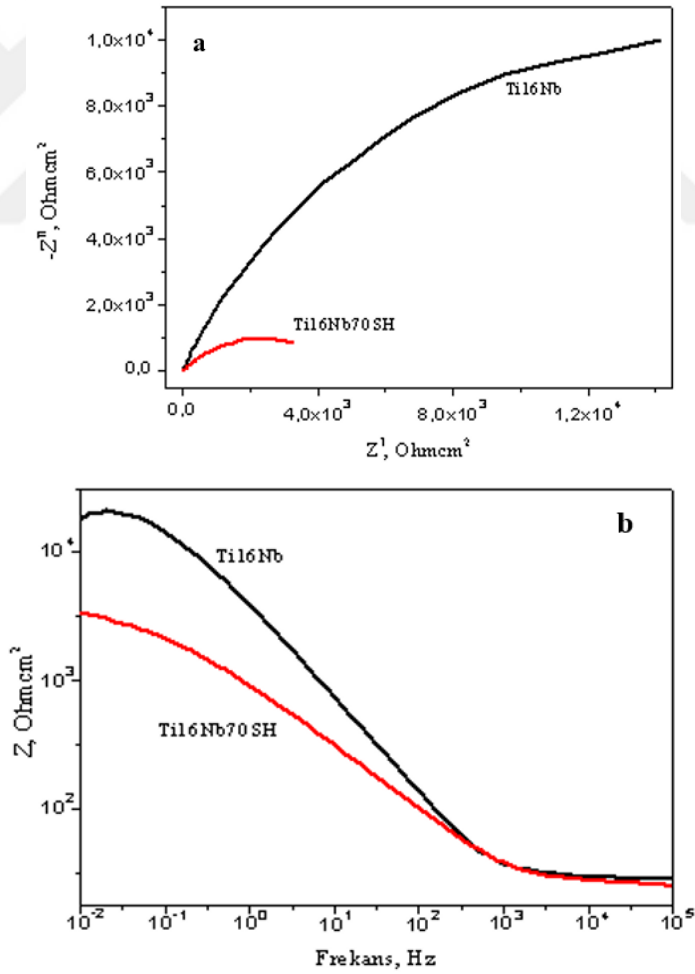
için bol miktarda yer temin edebildiği ve aralık korozyonu oluşumunu uyardığı literatürde rapor edilmiştir [151].

Tablo 8.14. Ti16Nb, Ti16Nb30SH ve Ti16Nb70SH alaşımlarının korozyon parametreleri.

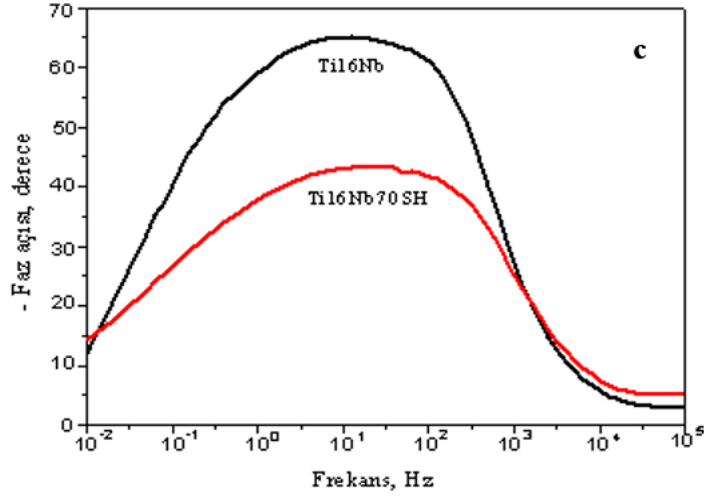
NH ₄ HCO ₃ (%hacimce)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA/cm ²)	Korozyon hızı (mpy)	Beta A (V/dec)	Beta C (V/dec)
0	-424	0,275	166,2.10 ⁻³	221,8.10 ⁻³	157,8.10 ⁻³
30	-407	0,351	257,6.10 ⁻³	247,7.10 ⁻³	168,5.10 ⁻³
70	-405	2,21	2,789	711,1.10 ⁻³	376,7.10 ⁻³

Porozitenin korozyon davranışı üzerindeki etkisini daha detaylı çalışmak için, en düşük poroziteli (%4,05) ve en yüksek poroziteli (%60,79) alaşımların elektrokimyasal empedans spektrum (EIS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.60.'da bu alaşımların Nyquist ve Bode eğrileri verilmiştir. Her iki alaşımın Nyquist eğrileri, literatürdeki Ti alaşımı korozyon çalışmalarında olduğu gibi yarı daire şeklindedir (Şekil 8.60.a) [83]. Porozite miktarı düşüştü ile yarı daire çapı artmıştır, daha soy elektrokimyasal davranış sergilenmiştir. Düşük poroziteli alaşım (%4,05) için; düşük ve orta frekanslarda empedans spektrumu eğimi yaklaşık -1'dir, bu pasif filmin kapasitif davranışını karakterize eder (Şekil 8.60.b) [85]. Şekil 8.60.a-b ve Tablo 8.15.'de görüldüğü gibi porozitenin %4,05'den %60,79'a yükselmesi ile empedans değeri 2,492. 10⁴ Ω'dan 3801 Ω'a düşmüştür. Düşük poroziteli (%4,05) alaşımın faz açısı-frekans eğrisine bakıldığında; yüksek frekansta elektrolit direnci nedeniyle faz açısı 0°'ye yaklaşır, orta frekans bölgesinde pasif filmin kapasitif davranış tepkisine karşılık -64° civarındadır. Düşük frekans bölgesinde pasif film direnci katkısı nedeniyle faz açısı düşer (Şekil 8.58.c). Yüksek poroziteli alaşım için ise düşük orta frekans aralıklarında faz açısı (-43°) daha düşüktür. Daha yüksek empedans değerleri ve daha yüksek faz açısı değerleri, daha soy elektrokimyasal davranış ile ilişkilidir. Tablo 8.15.'de yer alan empedans parametreleri, Şekil 8.61.'deki eşdeğer devreler yardımı ile deneysel empedans verilerinin fit edilmesiyle elde edilmiştir. Şekil 8.61.a'daki model NH₄HCO₃ içermeyen düşük poroziteli Ti16Nb alaşımı için kullanılmıştır, bu model üzerinde tek film tabakası bulunduran Ti alaşımlarının fit edilmesi için yaygın kullanılmaktadır. Burada R_s, R_p, Q (veya CPE) sırasıyla elektrolit direncini, pasif film direncini (polarizasyon direnci) ve sabit faz elemanını temsil etmektedir. Sabit faz elemanının empedansı (Z_{CPE}), 1/[Q (jω)ⁿ] oranına eşit olarak tanımlanır. Bu formülde; ω açısal frekanstır, Q oksit tabakanın

kapasitansdır. Üssel n , yüzey pürüzlülüğü ve kusurları nedeniyle denge dışı akım dağılımı ile ilişkilidir, 1 ve -1 arası değer alabilir. $n=1$ için CPE ideal kapasitör, $n=0$ için ideal resistor ve $n=-1$ için ise saf indüktördür [150]. Tablo 8.15.'de görüldüğü gibi farklı NH_4HCO_3 içeriklerindeki (%0, 70) Ti16Nb alaşımlarının n değerleri sırasıyla 0,7624 ve (0,5942-0,6627)'dir. Bu nedenle bu numunelerin CPE'leri ideal kapasitör olarak tanımlanamaz. Yüksek poroziteli Ti16Nb alaşımı için ise Şekil 8.61.b'deki eşdeğer devre kullanılmıştır, burada poroz dış tabaka ve iç bariyer tabakasından oluşan oksit oluşumu varsayılmaktadır. R_1 ve R_2 poroz ve bariyer tabaka dirençleridir. Q_1 ve Q_2 poroz ve bariyer tabaka kapasitanslarıdır. Tablo 8.15.'deki verilere bakıldığında porozite artışı ile polarizasyon direnci azalırken, kapasitans artmıştır. Yüksek polarizasyon direnci ve düşük kapasitans pasif filmin iyi kalitesini gösterir [151]. Elektrokimyasal empedans spektrum analizlerinin sonuçları, polarizasyon ve OCP eğrilerini doğrulamıştır.



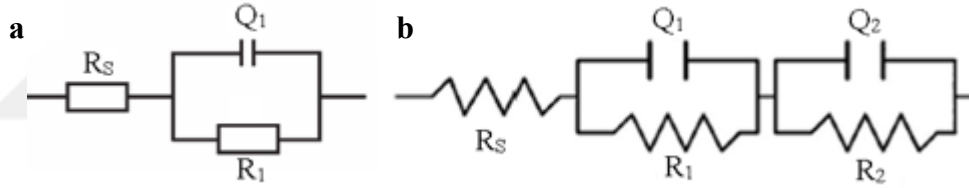
Şekil 8.60. Ti16Nb ve Ti16Nb70SH alaşımlarının elektrokimyasal empedans spektrumları.



Şekil 8.60. (Devamı)

Tablo 8.15. Ti16Nb ve Ti16Nb70SH alaşımlarının empedans parametreleri.

NH ₄ HCO ₃ (%hacimce)	R _s (Ω)	Q ₁ (Ss ⁻ⁿ)	n (0<n1)	R ₁ (Ω)	Q ₂ (Ss ⁻ⁿ)	n (0<n1)	R ₂ (Ω)
0	27,61	6,02.10 ⁻⁵	0,7624	2,492.10 ⁴	-	-	-
70	24,51	4,31.10 ⁻⁴	0,5942	3801	4,03.10 ⁻⁴	0,6627	267,5



Şekil 8.61. Empedans spektrumu değerlendirmeleri için kullanılan eş değer devreler.

Sonuç olarak, farklı oranlarda boşluk oluşturucu NH₄HCO₃ kullanılarak toz metalürjisi yöntemi ile poroz Ti16Nb alaşımları başarıyla üretilmiştir. Bu alaşımların mikroyapıları, por karakteristikleri, mekanik özellikleri ve SBF içindeki korozyon davranışları incelenmiştir.

Ti16Nb alaşımına hacimce %30, 50, 70 boşluk oluşturucu ilavesi ile sırasıyla % 23,38, %41,87 ve %60,79 porozite oranlarında alaşımlar elde edilmiştir. NH₄HCO₃ içeriğinin artışı ile porozite boyutu ve miktarı artmıştır, poroziteler izole formdan birbirlerine bağlantılı forma dönüşmüştür. % 50 ve %70 NH₄HCO₃ ilaveli poroz Ti-16Nb alaşımlarında 100 µm üzeri ortalama por boyutu ve %40'ın üzerinde porozite miktarı elde edilerek, yeni kemik gelişimi, vaskülerizasyon ve mineralizasyon gibi biyolojik faaliyetlere imkan sağlanmıştır. Ayrıca porozite miktarının %60,79'a ulaşması ile poroz

Ti16Nb alaşımının yoğunluğu (1,91g/cm³), kortikal kemiğin yoğunluğuna (1,85 g/cm³) yaklaşmıştır.

Boşluk oluşturucu ilavesinin artması ile poroz Ti16Nb alaşımların mekanik özellikleri kortikal kemiğinki ile uyumlu hale gelmiştir, 'stress shielding' etkisi giderilmiştir. %50 ve %70 boşluk oluşturucu Ti-16Nb alaşımlarının elastik modülü 35-15 GPa, basma mukavemeti 300-100 MPa, eğme mukavemeti 264-97 MPa bulunmuştur. Bu veriler implant malzemesinin gereksinimlerini karşılayabilir.

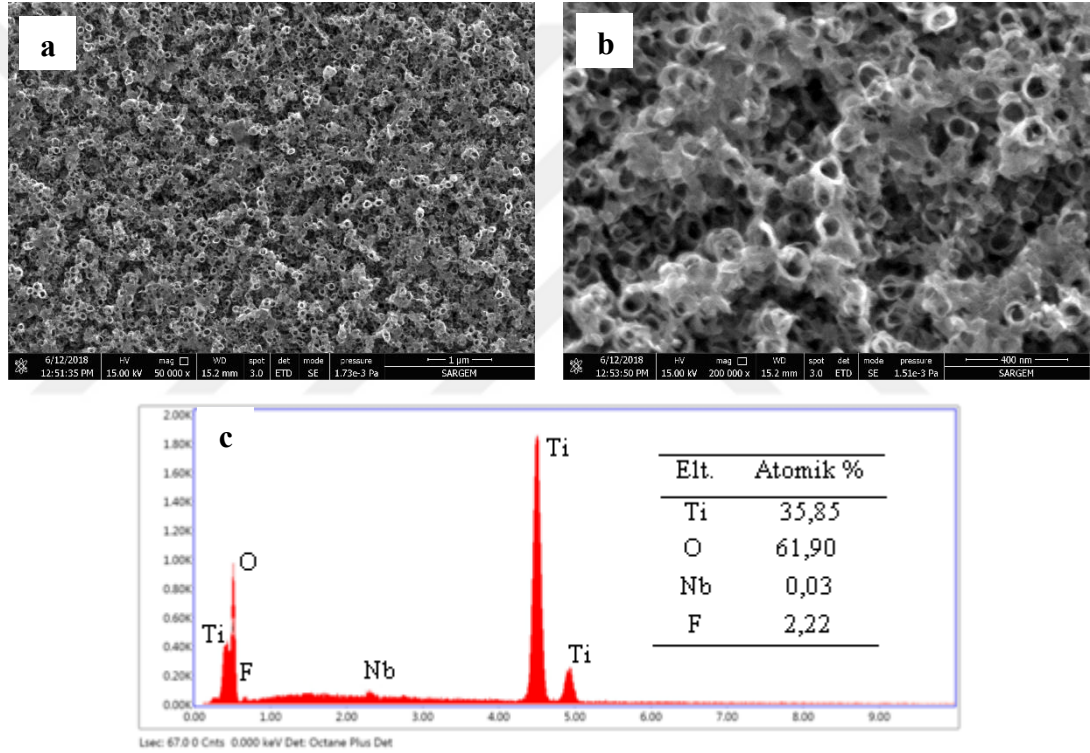
Porozite miktarının artışıyla, heterojen oksit filmi veya poroziteler arasından elektrolit penetrasyonunun ve oksijen difüzyonun zorluğu nedeniyle oksit filmin yetersiz kalınlığı ve elektrolit yüzeyine geniş yüzey alanının maruz kalması gibi nedenlerden dolayı korozyon direnci düşmüştür.

8.6. Yüzey İşlemleri alışmaları

Poroz TiNb esaslı alaşımların üretimiyle kemik ile olan mekanik uyumsuzluk giderilmiştir. Fakat korozyon direncinde düşüş yaşanmıştır. Ayrıca biyoinert özellikteki yüzey nedeniyle yeni kemik hyesi oluşumu ve osseointegrasyon gibi sorunlar devam etmektedir. Bu sorunların aşılması için Ti16Nb alaşımı yüzeyine anodizasyon ve elektro kaplama gibi yüzey işlemleri çalışılmıştır.

Anodizasyon işlemi ve alkali + ısıl işlem sonrası Ti yüzeyinde TiO₂ esaslı nanotüpler oluşmuştur (şekil 8.62.a-b). EDS analiziyle de yüzeyde oksijen varlığı ve O / Ti oranı oksit oluşumunu kanıtlamıştır (şekil 8.62.c). Nanotüplerin çapları ortalama 60nm civarında ölçülmüştür. Literatürde de aynı volt değerinde benzer çaplar elde edilmiştir [152]. İntegrin kümelenmesi ve merkez adhezyonu için 70 nm ye kadar nanotüp çaplarının uygun olduğu rapor edilmiştir, çapın daha büyük olması durumunda merkez adhezyonu için bağlanma bölgeleri sınırlanabilmektedir. Nanotüplerin çaplarının uygulanan voltaj ile 15-800nm aralığında doğrusal değiştiği bilinmektedir. Nanotüplerin duvar kalınlığı ve yoğunluğu ise elektrolit bileşimi, sıcaklık, pH, voltaj gibi parametreler ile ayarlanabilir. Alaşım elementlerinin artmasının nanotüp oluşumunu zorlaştırdığı

literatürde belirtilmiştir. Ti16Nb alaşımı bu açıdan bir sorun teşkil etmemiştir. Ti alaşımı anodizasyonunda, Ti^{+4} 'ün yanında alaşım iyonları da oksit /elektrolit arayüzeyine ilerler ve alaşım elementlerin yapısına bağlı olarak iyonlar TiO_2 ile birlikte kararlı oksit oluşturabilir veya elektrolit içinde çözülebilir. Örneğin yapılan önceki çalışmalarda Ti6Al4V anodizasyonu sonrası, karışım oksit filmi oluşurken (Al/Ti = 0,17 ve V/Ti= 0,07), V en dış yüzeyde yoktur. Aynı durum eş atomik NiTi alaşımında ortaya çıkmıştır, Ni'in tercihli çözünmesinden dolayı TiO_2 esaslı oksit filmi oluştuğu rapor edilmiştir [35]. Bu çalışmada da Nb elementinin büyük kısmının çözüldüğü sonucuna varılabilir (Şekil 8.60.c).



Şekil 8.62. a) ve b) TiO_2 FESEM görüntüsü, c) TiO_2 EDS analizi.

Şekil 8.63.'de farklı büyütmelemlerde HA, HA-GO ve HA-GO-COL kaplamalarının FESEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 8.63.a-b'de görüldüğü gibi HA kaplama morfolojileri levha benzeri (plate like) yapıya sahiptir. Literatürde HA morfolojilerinin tekdüze isimlendirilmesi söz konusu değildir. Elektrolit içeriği, pH, sıcaklık gibi kaplama parametresi değişkenlerine bağlı olarak çubuk-çiçek-levha benzeri morfolojiler oluşabilmektedir [35]. Schmidt ve ark. elektrokimyasal yöntem ile Ti40Nb alaşımı üzerine HA kaplamışlardır [153]. Çalışmalarında 333K'de yaptıkları kaplamada levha

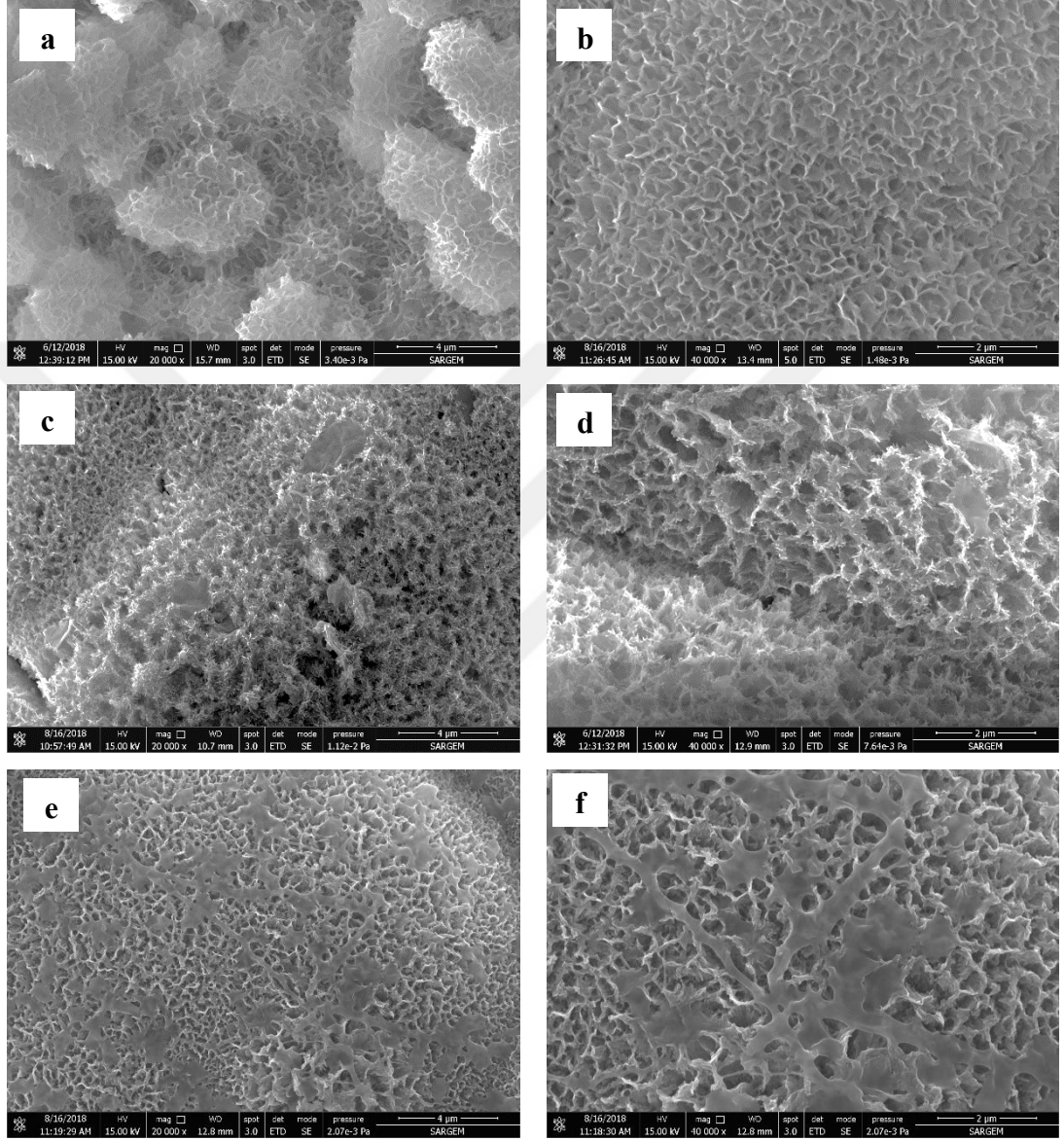
benzeri morfoloji elde etmişlerken, kaplama sıcaklığını 353K'e çıkardıklarında çubuk benzeri morfoloji gözlemlenmiştir. İstenen biyomedikal uygulamalar için en yararlı olabilecek HA morfolojisi tam olarak açıklığa kavuşmamıştır.

Şekil 8.63.c-d'deki HA-GO kaplamaları görüntülerinde, levha benzeri HA matriksinin yansırı buruşuk tabaka benzeri morfolojideki GO varlığı görünmektedir. Mikroyapıdaki ayırt edilemeyen GO tabakalarının ise HA kristalleri tarafından kaplandığı düşünülmektedir, benzer yorum Fathyunes ve ark. HA-GO kaplama çalışmalarında yer almaktadır [37]. Ayrıca aynı büyütme oranları için Şekil 8.63.c'deki HA-GO kaplama yapısının, Şekil 8.63.a'daki HA kaplama yapısına göre daha kompakt olduğu görülmektedir. Hidroksil (OH⁻), karboksil (-COOH veya COO⁻) gibi GO'nun oksijen içerikli fonksiyonel grupları, elektrostatik etkileşim sayesinde pozitif yüklü Ca⁺² iyonlarının adsorbe edilmesinde önemli rol oynar. Bu koşullar altında, GO tabakaları üzerinde HA gibi kalsiyum fosfat kristallerinin yerinde çekirdeklenmesi ve gelişmesi, adsorbe Ca⁺² iyonları ile PO₄⁻³ iyonlarının elektrovalent (iyonik) bağlanması ile gerçekleşir. Bundan dolayı, GO tabakaları; elektro biriktirme sırasında HA kristallerinin çekirdeklenmesi ve elektrokristalizasyonu için önemli sayıda aktif merkez sağlayarak GO-HA kompozit kaplamanın kompaktlığında bir artışa yol açar.

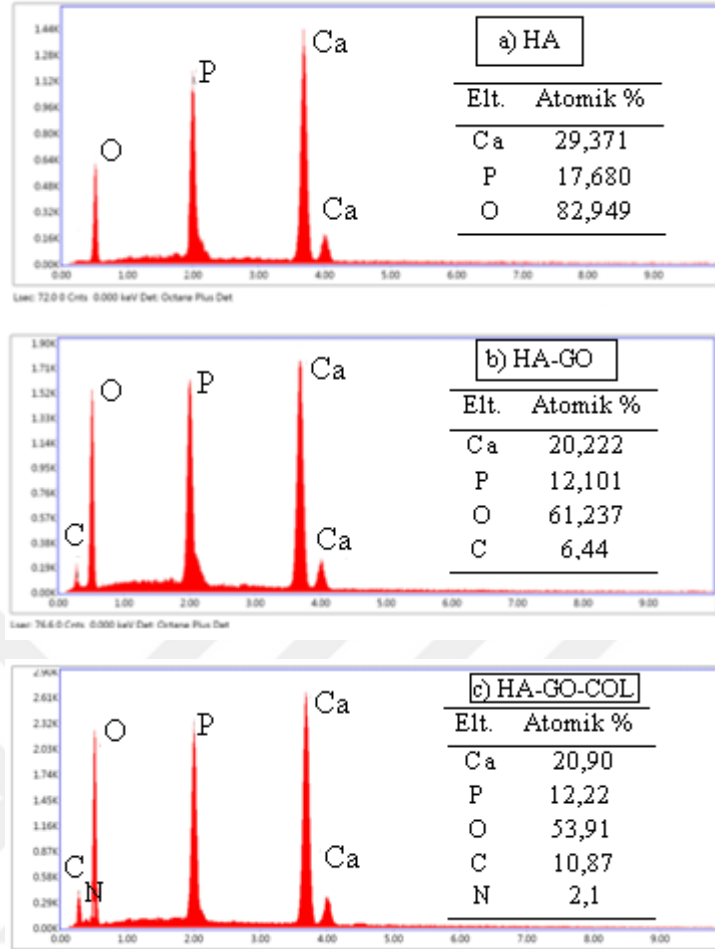
Şekil 8.63.e-f'de görüldüğü gibi elektro biriktirme ile elde edilen HA-GO kaplama üzerine kollajen içerikli SBF'de bekletme yolu ile yaklaşık 260 nm çapındaki kollajen fiberler, HA-GO matriks üzerinde homojen olarak oluşturulmuştur.

HA, HA-GO ve HA-GO-COL kaplaması yapılan yüzeylerin elementel kompozisyonu EDS analizi ile incelenmiştir (Şekil 8.64.). HA oluşumuna ait Ca, P, O içerikleri her üç kaplama çeşitinde de görülmüştür. HA'ya GO ilavesi ile GO'ya ait C piki ortaya çıkmıştır, ayrıca GO'nun hidroksil, karboksil gibi oksijen içerikli gruplarından dolayı O içeriğinin, HA kaplamaninkinden yüksek olduğu düşünülmektedir (Şekil 8.64.b). HA-GO-COL kaplamanın EDS analizinde, diğer kaplamaların aksine, azot elementi kollajen içeriği nedeniyle tespit edilmiştir (Şekil 8.64.c). Her üç kaplama çeşitinin de Ca/P oranı stokiometrik HA'nın oranı (1,67) ile uyumlu elde edilmiştir. Ca/P oranının HA üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalarda 1,67 oranının en iyi özellikler (yüksek sertlik ve kırılma

tokluğu) gösterdiği bulunmuştur [154]. Zhao ve ark. yapmış oldukları çalışmada, 1,67 Ca/P oranından düşük elde edilen HA kaplamalar, SBF'de bekletilerek bu oran yakalanmıştır [36]. Bu çalışmada herhangi bir ek işleme gerek duyulmamıştır.



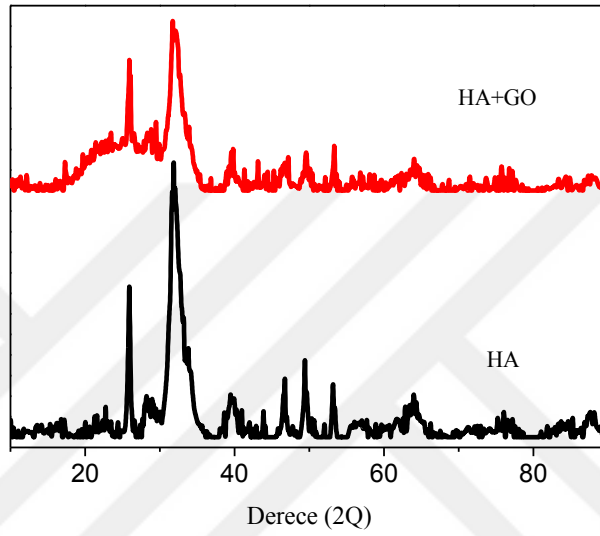
Şekil 8.63. Ha [a] 20.000x, b) 40.000x], HA-GO [c] 20.000x, d) 40.000x], HA-GO-COL [e] 20.000x, f) 40.000x] kaplamalarının FESEM görüntüleri.



Şekil 8.64. a) HA, b) HA-GO ve c) HA-GO-COL kaplamaların EDS analizleri.

XRD analizi sonuçları HA kaplamanın SEM ve EDS analizlerini doğrulamıştır (Şekil 8.65.). HA kaplama numunesi için tüm difraksiyon pikleri JCPDS 01-084-1998 (HA) kart numarası ile eşleşmektedir. En şiddetli pikin $2Q = 31,85^\circ$ açısına karşılık geldiği görülmektedir. Literatürde HA'nın XRD analizi sonuçlarında, karakteristik pikin $2Q = 31-33^\circ$ açılarında olduğu ortaya konmuştur [155]. Bu çalışmada kaplamanın yeterli kalınlığından (0,19mm) dolayı altlık malzemeye ait pikler (TiO_2) görünmemiştir. Kaplamanın kalınlığı, elektro biriktirme işleminin parametrelerine bağlı olarak 0,05 – 0,5 mm arasında değişebildiği literatürde bildirilmiştir [156]. HA-GO kaplama numunesinde ise GO'nun $2Q = 10-11^\circ$ arasındaki karakteristik piki gözlenmemiştir. Buna karşılık yaklaşık $2Q = 26^\circ$ 'de indirgenmiş grafen oksit (rGO) varlığına ait pik ortaya çıkmıştır [157]. Bu oluşum, ön işlem aşamasında tanik asit muamelesinden geçirilen malzemenin GO ile reaksiyona girip, GO'nun indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. GO indirgenmesine rağmen yine belli bir miktar oksijen grupları içerir. Ayrıca tanik asit

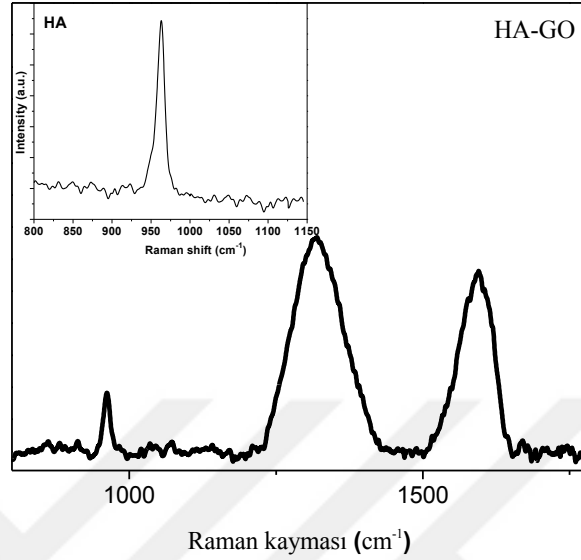
muamelesi de numune yüzeyinde hidroksil grupları varlığını sağlar. Tanik asit burada, GO içerikli kaplama ile altlık malzemesi olan Ti16Nb alaşımı yüzeyi arasındaki bağlanmayı gerçekleştirmek için kullanılmıştır. GO oksit ile rGO'nun SEM morfolojileri birbirlerine benzerdir. GO'nun indirgendiği XRD analizi ile tespit edilmiştir. Ayrıca HA-GO kaplamasına ait XRD spektrumunda rGO'ya ait pikin haricindeki diğer pikler HA'ya aittir.



Şekil 8.65. HA ve HA-GO kaplamaların XRD analizleri.

FTIR, Raman, TGA analizleri için kaplama tabakaları yüzeyden sıyrılarak incelemeler yapılmıştır. HA ve HA-GO kaplamaların Raman analizi sonuçları Şekil 8.66.'da verilmiştir. Şekil 8.66.'nın içindeki resim HA kaplamasına aittir. HA fazının oluşumunu gösteren 962 cm^{-1} deki pik, $\nu_1\text{ PO}_4^{3-}$ simetrik germe modu (P-O) ile ilişkilidir [158]. HA-GO kaplaması için ise; yine HA oluşumunu gösteren 962 cm^{-1} deki pike ilave olarak rGO varlığını gösteren pikler 1350 cm^{-1} 'de (D bandı) ve 1595 cm^{-1} 'de (G bandı) görülmüştür. G bandı; tüm sp^2 karbon oluşumları içindir, C-C bağından kaynaklanır, düzenli / aromatik yapıları ifade eder. D bandı (sp^3) ise; karbon yapının düzensizliklerini, amorf yapıları ve oksidasyon sonucunda bozulan yapıları göstermektedir. D bandı şiddetinin G bandı şiddetine oranı (I_D / I_G) ile düzensizlik belirlenir. GO'nun indirgenmesi ile D bandı şiddetinin düşmesi, indirgenme reaksiyonu sonucu uzaklaşan fonksiyonel grupların yerine sp^2 yapılarının oluşması ve düzenli yapı miktarının artması beklenir. Literatürde rGO için D ve G bandı şiddetleri birbirlerine yakındır (I_D / I_G : 0,93) [159]. Fakat bu

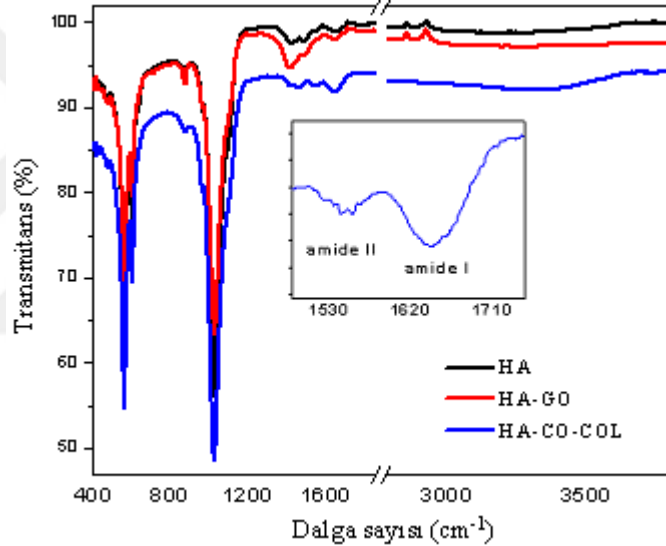
çalışmada oran 1,17 bulunmuştur. Bunun nedeni olarak tanik asitin oksijen grupları içeriği etkisi düşünülmektedir.



Şekil 8.66. HA ve HA-GO kaplamaların Raman spektrumları.

HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplamaların FTIR spektrum analizlerinde, moleküller arasındaki bağ yapısı ve fonksiyonel gruplar incelenmiştir (Şekil 8.67.). Her üç kaplama için de 3112-3433 cm^{-1} deki geniş bant adsorbe suyu ifade eder. HA, HA-GO ve HA-GO-COL kaplamalarının FTIR spektrumlarının hepsinde 560 cm^{-1} (ν_4 ; PO_4^{-3} ; asimetrik O-P-O eğme), 600 cm^{-1} (ν_4 ; PO_4^{-3} ; asimetrik O-P-O eğme) ve 1030 cm^{-1} (ν_3 ; PO_4^{-3} ; asimetrik P-O gerilme) deki fosfat grupları (PO_4^{-3}) bantları, HA fazı oluşumunu doğrular. Yaklaşık 1640 cm^{-1} deki bant adsorbe suyun OH gruplarının germe ve eğme titreşimini belirtir. Ayrıca yaklaşık 1418 cm^{-1} ve 1485 cm^{-1} de karbonat (CO_3^{-2}) bantları gözlenmiştir, bu HA yapısı içinde CO_3^{-2} gruplarının kısmi ikamesinin kanıtıdır. Aslında HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ kimyasal formülüne sahiptir. Karbonat iyonları, HA yapısındaki fosfat (PO_4^{-3}) veya hidroksil (OH^-) gruplarının yerine geçebilir. A tipi veya B tibi karbonatlı HA oluşur (CHA). Bu karbonatlar biriktirme işlemi sırasında, elektrolit içinde atmosferik CO_2 nin çözünmesinden kaynaklanır. Doğal kemik apatitinde de karbonat içeriği bulunmaktadır. Bu nedenle oluşan karbonatlı HA implant malzemelerinde uygun faz olarak kabul edilebilir. Üç çeşit kaplamanın FTIR spektrumları genel olarak birbirlerine yakındır. Fathyunes ve ark.'nın HA ve HA-GO kaplamalar ile ilgili çalışmalarında da; GO içeren kaplamaların FTIR spektrumları, GO içermeyenler ile neredeyse aynı elde edilmiştir,

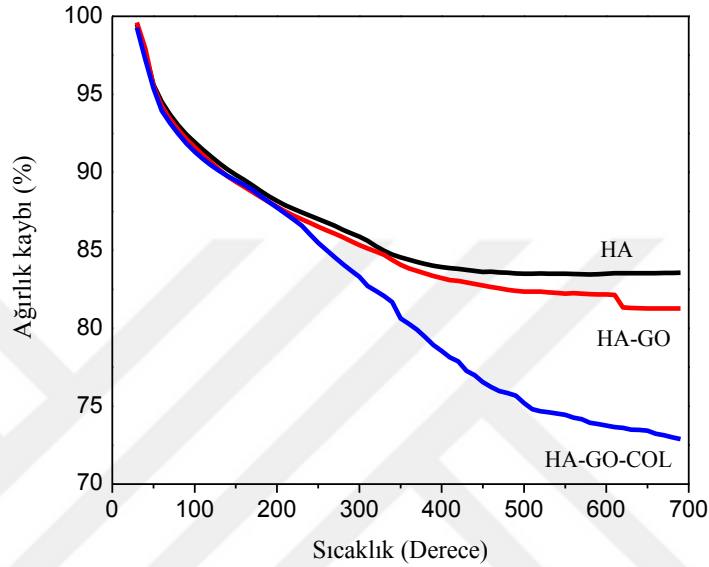
sadece GO içerikli numunede karbonata ait pik daha belirgindir [37]. Çalışmamızda da literatür ile uyumlu olarak HA-GO kaplamanın FTIR spektrumu, HA kaplama ile kıyaslandığında görülen ufak fark C ve O içeriğine bağlı olarak yaklaşık 1414 cm^{-1} deki karbonat pikinin daha belirgin olmasıdır. İlave olarak, HA-GO kaplaması için yaklaşık 1090 cm^{-1} de ufak bir C=O gerilme titreşim bandı oluşmuştur. 1000 cm^{-1} de oluşması beklenen C-O gerilme titreşimi bandının, fosfat grubu bantları ile çakıştığı tahmin edilmektedir. HA-GO-COL kaplama örneği için ise; yaklaşık 3300 cm^{-1} de diğer kolojensiz kaplamalara kıyasla daha belirgin geniş band görülmektedir. Bu band, amide A'yı temsil eder. Ayrıca kollajen içeriğini kanıtlayan, sırasıyla 1640 cm^{-1} ve 1543 cm^{-1} 'de amide I ve amide II bantları görülmektedir [160].



Şekil 8.67. HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplamaların FTIR spektrumları.

Üç çeşit kaplama; azot atmosferinde $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ hızda 700°C 'ye kadar ısıtılmıştır ve sıcaklığa bağlı kütle değişimleri incelenmiştir (Şekil 8.68.). 100°C sıcaklığa gelindiğinde her üç eğri için de adsorbe suyun uzaklaşması nedeniyle hızlı bir şekilde kütle kaybı (%9) yaşanmıştır. HA tozlarının 700°C 'ye kadar ısıtılması ile latis suyunun da uzaklaşması ile toplamda % 16 kütle kaybı yaşanmıştır. $400\text{-}700^{\circ}\text{C}$ arasında neredeyse kütle değişimi olmamıştır. Garskaite ve ark. karbonatlı kalsiyum HA özelliklerini incelediği çalışmalarında da benzer sonuç ortaya çıkmıştır [161]. HA-GO kaplaması örneğine bakıldığında, HA'ya kıyasla yaklaşık %2'lik daha fazla kütle kaybı oksijen fonksiyonel gruplarının uzaklaşması, CO ve CO_2 salınımından kaynaklanmaktadır. Literatür ile de

uyumlu olarak yaklaşık 600°C sonrası GO kütlesi kalmamaktadır [162]. HA-GO-COL kaplaması örneğinde ise özellikle 200-300°C aralığındaki keskin düşüş kollajenin hidroksil grubunun kaybına atfedilir [163]. HA-GO kaplamasına kıyasla, HA-GO-COL kaplamasındaki 700°C sonundaki kütle kaybı farklı (%9) kollajen içeriğinden kaynaklanır.



Şekil 8.68. HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplamalarının TGA analizleri.

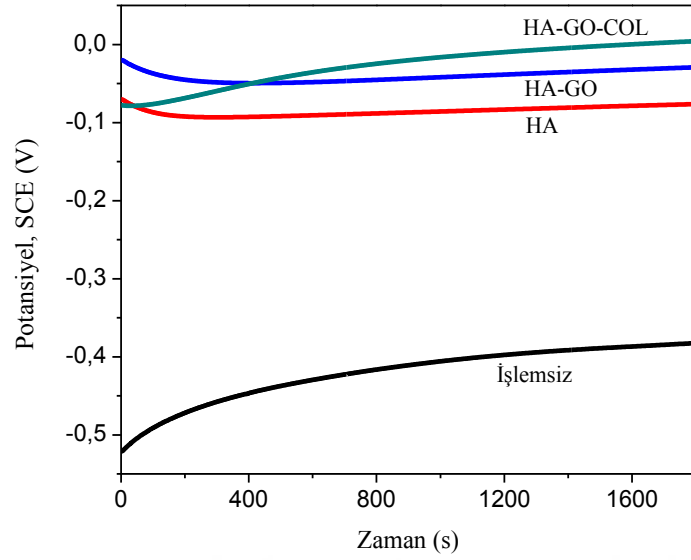
İmplant uygulamalarında uzun ömürlü kullanım için gerekli en önemli özellik korozyon davranışdır. İmplant uygulamalarında düşük korozyon dirençli malzeme kullanımında metal iyonları, çevreleyen dokuya yayılır, alerjik ve toksik reaksiyonlara yol açar. Titanyumun korozyon direncini arttırmak için alaşımlama ve çeşitli yüzey modifikasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Biyolojik özelliklerin geliştirilmesi için yapılan HA esaslı kaplamalar korozyon direncini arttırmada da etkilidir. Literatürde HA kaplamalara GO, karbon nano tüp (CNT) ve kollajen gibi ilaveler yapılarak kompozit kaplamalar oluşturulmuştur. Kompozit kaplamalar, iyon difüzyon sürecini engelleyerek korozyon hızını düşürmüşlerdir [164], [165]. Kompozit kaplamaların korozyon çalışmalarında iki bileşen çalışılmıştır.

Bu çalışmada HA kaplamaya sırasıyla GO ve kollojen ilavesi ile elde edilen kompozit kaplamanın korozyon davranışı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 8.69.'da potansiyodinamik polarizasyon öncesi, SBF içinde zamana bağlı olarak kaplamaların açık

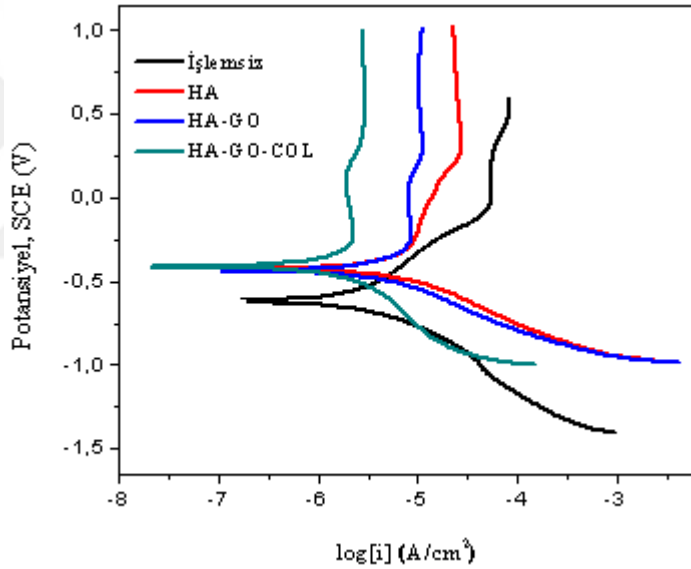
devre potansiyelleri (OCP) değişimi verilmiştir. Ayrıca, korozyon incelemelerinde karşılaştırma amacıyla kaplanmamış Ti16Nb alaşımı da kullanılmıştır. OCP eğrilerinin zamana karşılık daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir. Bu davranış, alaşım üzerinde daha koruyucu bir tabakanın oluştuğunu göstermektedir. Li ve ark.'nın HA-GO kompozit kaplama çalışmasında da HA kaplamasına GO ilavesi ile OCP değeri, çalışmamızdaki değerlere yakın pozitif değerlere kaymıştır [8].

Şekil 8.70.'de SBF içindeki Ti16Nb alaşımı ve HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplanmış Ti16Nb alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri verilmiştir. Bütün numuneler için, anodik eğri boyunca önce oksidasyon (korozyon), ardından pasifleşme gerçekleşmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin tafel bölgelerinden korozyon akım yoğunlukları hesaplanmıştır. Tablo 8.16.'da görüldüğü gibi sırasıyla, Ti16Nb alaşımı ve HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplanmış Ti16Nb alaşımlarının korozyon akım yoğunlukları 1,53 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 1,068 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 812 nA/cm^2 ve 761 nA/cm^2 dir. Ayrıca pasifleşme akım yoğunlukları da korozyon akım yoğunlukları ile uyumlu değişmiştir.

Korozyon testlerinin sonuçları özetlendiğinde numunelerin korozyon direnç sıraları; HA-GO-COL > HA-GO > HA > işlemsiz Ti16Nb olarak belirlenmiştir. HA kaplama, Ti16Nb alaşımı üzerinde yalıtım bariyeri olarak görev yapmıştır. HA kaplamaya GO ve kollajen ilave edilerek elde edilen kompozit kaplamalar ile daha kompakt ve homojen yüzey eldesi sağlanarak elektrolit (SBF) ile kaplama yüzeyi arasındaki elektron transferi bloke edilmiştir. Bai ve ark. çalışmalarında Ti'ye HA-CNT kompozit kaplayarak korozyon direncini arttırmışlardır [165], bu çalışmaya kıyasla, çalışmamızdaki korozyon akım yoğunluğu değerleri, GO-COL etkisi ve kaplama kalınlığımızın daha fazla olması nedeniyle daha düşüktür, yani elde ettiğimiz HA-GO-COL kompozit kaplamaların korozyon dirençleri daha yüksektir.



Şekil 8.69. SBF içindeki Ti16Nb alaşımı ve HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplanmış Ti16Nb alaşımlarının OCP eğrileri.



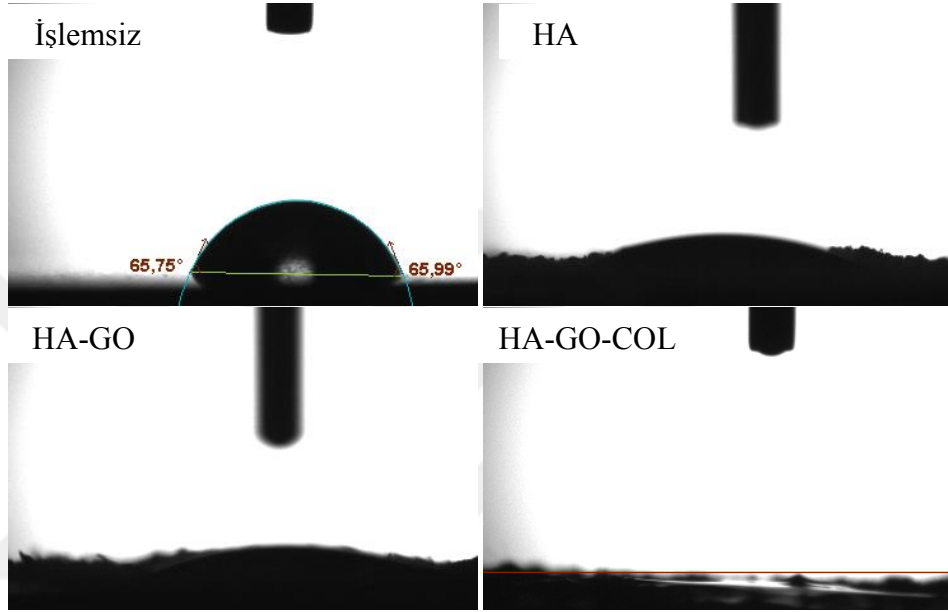
Şekil 8.70. SBF içindeki Ti16Nb alaşımı ve HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplanmış Ti16Nb alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Tablo 8.16. SBF içindeki Ti16Nb alaşımı ve HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplanmış Ti16Nb alaşımlarının korozyon parametreleri.

	İşlemsiz	HA	HA-GO	HA-GO-COL
Pasivasyon 1	54,70 μ A	9,41 μ A	8,71 μ A	2,22 μ A
Pasivasyon 2	84,26 μ A	27,59 μ A	11,22 μ A	2,93 μ A
E_{corr}	-613,9mV	-426,3 mV	-427,3 mV	-408,8 mV
I_{corr}	1,53 μ A/cm ²	1,068 μ A/cm ²	812nA/cm ²	761 nA/cm ²

Yüzey ıslanabilirliği, hücrelerin, dokuların veya proteinlerin biyomalzemelerin yüzeyine adsorpsiyonunda önemli bir rol oynar. Yüzey ıslanabilirliğinin gelişmesi ile osteoblast

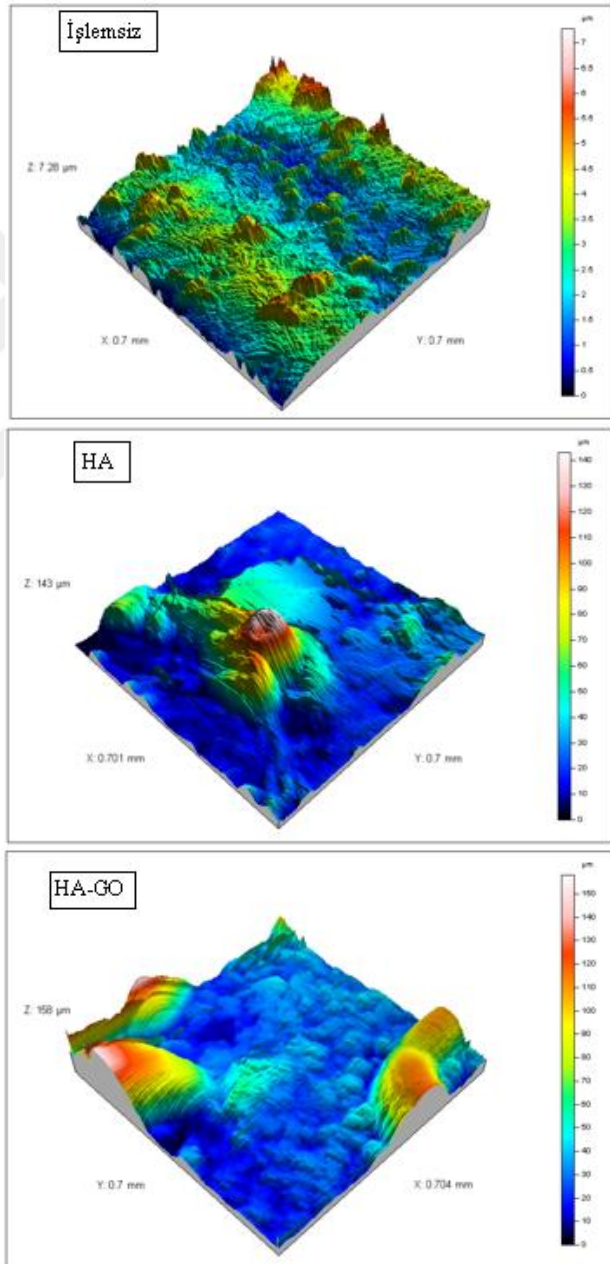
adhezyonu ve gelişimi uyarılır. Ti16Nb alaşımının yüzeyine yapılan HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplamalar ile yüzey hidrofobik özellikten, hidrofilik özelliğe değişmiştir (Şekil 8.71.). Bu değişimde uygulanan kaplamalar ile yüzeyde oluşan hidroksil grupları etkili olmuştur, yüzey enerjisini arttırarak, temas açısını düşürmüştür [166]. Literatürde de Ti alaşımları yüzeyine HA, HA-GO ve kollajen kaplama uygulamaları yüzey ıslanabilirliğini arttırmıştır [164], [167].



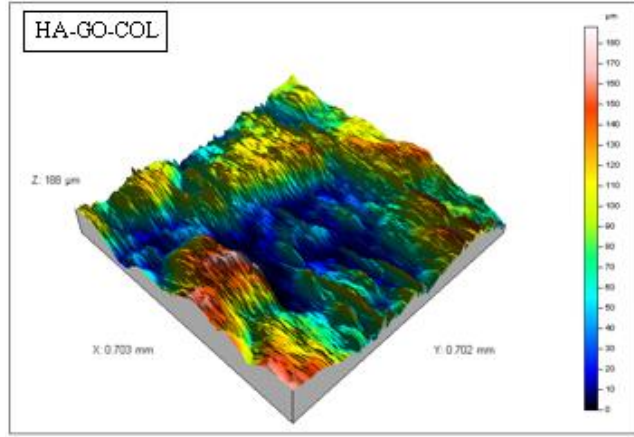
Şekil 8.71. Kaplanmamış Ti16Nb alaşımı ve HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplamaların temas açıları.

Yüzey pürüzlülüğü, implant ve biyolojik dokular arasında olumlu etkileşimin sağlanması için önemlidir. Pürüzsüz yüzeylere kıyasla, pürüzlü implant yüzeyi kemik ile bütünleşmek (oseointegrasyon) için daha fazla yüzey alanı sergiler. Pürüzlü yüzeyler ayrıca dokuların içe gelişimine izin verir. Kemik dokusu 1-100 µm arası düzensizliklere uyum sağlayabilir [168]. Kaplama yapılmamış Ti16Nb alaşımı yüzeyi ve kaplama yapılmış yüzeyler, yüzey profilometresi ile incelenmiştir (Şekil 8.72.). Elektro biriktirme işlemlerinde uygulanan voltaj ve kaplama süresi yüzey pürüzlülüğünü etkilemektedir. Yüksek voltaj katotta hidrojen oluşturarak kaplamanın gözenekliliğini artırır [165]. Yapılan ön işlemler ve kaplama adımları Ti16Nb alaşımının yüzey pürüzlülüğünü arttırmıştır. HA-GO kaplamada, HA kaplamaya kıyasla yüzey pürüzlülüğü artmıştır ve yüzeyde bazı kısımlarda daha yüksek pik noktalarına (158µm) ulaşılmıştır. Şekil 8.72.'ye bakıldığında (bazı ara pik çıkıntılar haricinde) işlemsiz Ti16Nb alaşımının yüzey pürüzlülüğü ortalama 1-3µm arası iken, HA kaplama 10-30µm, GO kaplama ise 40-50µm

arası pürüzlülük sergilemiştir. Kırıksık GO tabakaları yüzey pürüzlülüğün artışında etken olmuştur, Ca ve P çekirdeklenmesi için daha fazla temas noktaları sağlamıştır. Literatürde de Ti altlık malzemesinin HA-GO kompozitiyle kaplanması ile yüzey pürüzlülüğünün arttığı bildirilmiştir [169]. En son HA-GO kaplama yüzeyine biyomimetik yöntemle kollajen kaplaması gerçekleştirildiğinde, kollajen fiberlerin kaplama yüzeyinde varlığı nedeniyle daha yüksek pürüzlülük değerlerine ulaşılmıştır (180 μ m). Genel olarak kaplama çalışmaları sonucunda yüzey pürüzlülüğü ortalama 20-110 μ m arası değişmiştir.

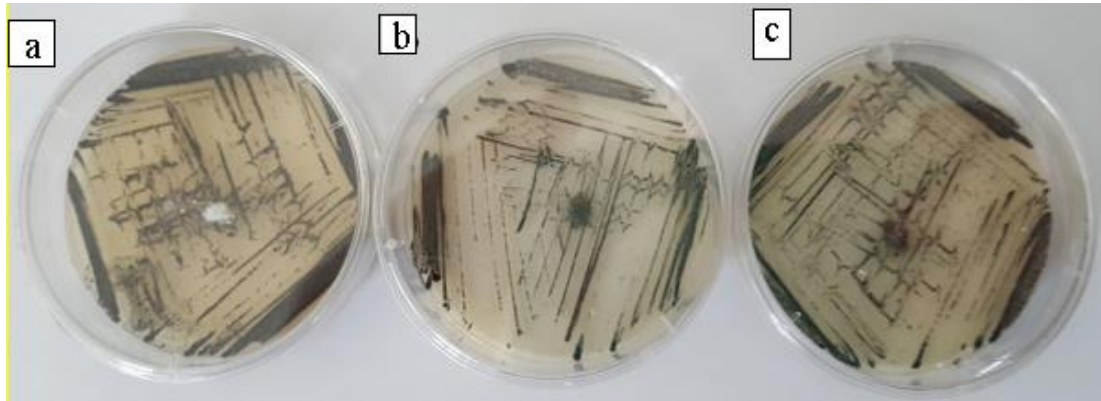


Şekil 8.72. Ti16Nb alaşımı ve HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplanmış Ti16Nb alaşımlarının yüzey profilometresi analizleri.



Şekil 8.72. (Devamı)

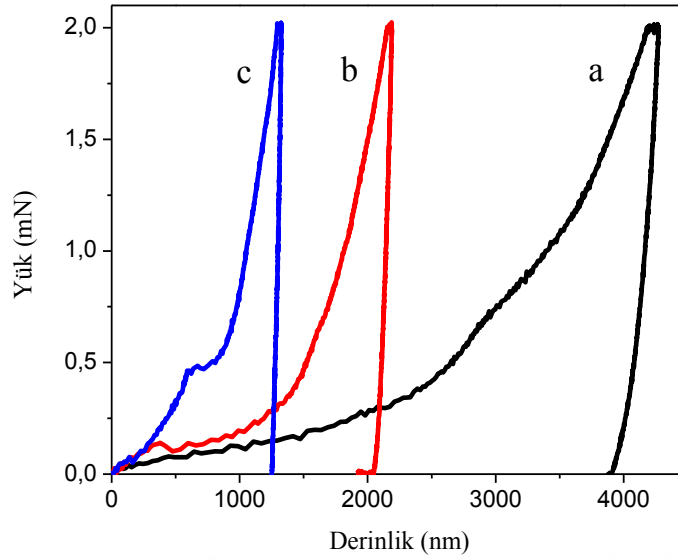
Staphylococcus aureus (S.aureus) bakterilerinin 24 saatlik kültürlenme sonrası oluşumu ve gelişimi 37 ° C'de incelenmiştir. Şekil 8.73.'de görüldüğü gibi, HA tozu (beyaz renk) çevresinde S. aureus bakterilerinin (siyah renk) oluşumu GO içeren tozlardan (koyu gri renk) daha yoğundur. Bununla birlikte, GO literatürde belirtildiği gibi gümüş nanopartiküller gibi güçlü antibakteriyel etkiler yaratmamıştır. Özellikle, toplam eklem artroplastisinin sabitleme yüzeylerini kaplamak için güçlü bir anti-adhezif katman kullanılamaz, çünkü konakçı kemik osseointegrasyonunu önleyebilir ve erken mekanik hasara yol açabilir [170]. GO'nun bakteri öldürücü etkisinin bu bulguda rol oynadığı düşünülmektedir. GO katmanları, hücre zarlarını delici olarak davranabilir. Özellikle, GO'nun keskin kenarları bakteriyel membranın mekanik olarak tahrip olmasına yol açabilir, bunun sonucunda hücre içi sitoplazmanın sızması meydana gelir ve hücre ölümüne neden olur [171].



Şekil 8.73. a) HA, b) HA-GO, c) HA-GO-COL kaplamaların bakterilere karşı davranışı.

Kaplamaların mekanik incelemeleri nanoindentasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.74.'de, kaplamaların yük-penetrasyon derinliği eğrileri, nanoindentasyon testi sonucu verilmiştir. Tablo 8.17., her numune için ölçülen elastik modül ve sertlik değerlerini göstermektedir. HA, HA-GO ve HA-GO-COL kaplamaların elastik modülü ve sertliği sırasıyla 2,9 GPa, 6,5 GPa, 7,99 GPa ve 43,03 MPa, 54 MPa ve 59 MPa olarak ölçülmüştür. Ayrıca, 2mN yük altında, HA, HA-GO ve HA-GO-COL kaplamaların penetrasyon derinlikleri sırasıyla yaklaşık olarak 4.10^3 , 2.10^3 ve $1,3.10^3$ nm'dir. Sertlik arttıkça penetrasyon derinliği azalır [172]. Oluşturulan kaplamalar arasında, HA-GO-COL kaplama, indentasyona karşı en dayanıklı olanıdır. Sertlik, elastik modül ve tokluğun HA'ya GO ilavesiyle arttığı bildirilmiştir [173], [174]. GO'nun yüksek spesifik yüzey alanı ve elektriksel özellikleri, matris fazı (HA) ile güçlü arayüzey bağlanması sağlar. Sonuç olarak, GO ve HA arasındaki bağ kuvveti artar. Aynı zamanda, Şekil 8.63.'de gösterildiği gibi, GO içeren kaplamaların (HA-GO, HA-GO-COL) mikroyapı morfolojileri HA kaplamasınınkinden daha incedir (kompakt) ve bu da mukavemeti artırır. Ek olarak GO, çatlak sapması, çatlak ucu koruması ve GO arayüzlerinde çatlak köprülenmesi gibi ana mukavemetlendirme rejimleri nedeniyle kaplamaların gücünü artırabilir [172].

Son olarak, yüzey kaplamasına kolajen eklendiğinde en yüksek mekanik özellikler elde edilmiştir. Mukavemetteki bu artış, mikron altı morfolojideki kolajen konjugasyonunun artan etkisi ile ilişkilidir (Şekil 8.63.). Liang Ou ve ark., kolajen ilavesinin HA kaplaması üzerindeki etkisini incelemiş ve bu çalışmaya yakın elastik modül değerleri elde etmişlerdir (3,6-7,5 GPa) [175]. Elde edilen elastik modül değerleri kortikal kemik değerleriyle (3-30GPa) uyumludur. Ek olarak, HA-GO-COL kompozit kaplamanın sertliği ve elastik modülündeki artış, aşınma direncinin artmasına neden olabilir.



Şekil 8.74. a) HA, b) HA-GO, c) HA-GO-COL kaplamaların yük-penetrasyon derinliği eğrileri.

Tablo 8.17. HA, HA-GO, HA-GO-COL kaplamaların mekanik özellikleri.

Kaplama	Elastik Modül (GPa)	Sertlik (MPa)
HA	2,9±1,19	43,03±8
HA-GO	6,5±1,3	54±5
HA-GO-COL	7,99±	59±6

Yüzey topografyası, yüzey kimyası ve yüzey enerjisi gibi malzemelerin yüzey özellikleri, hücrelerin biyomalzeme yüzeyine yapışmasında önemli bir rol oynar. Osteoblast adezyonu, hücre / malzeme etkileşimlerinin ilk aşamasıdır. Bu adımın kalitesi, hücre çoğalmasını ve hücrenin implant ile temas halinde kendisini farklılaştırma kapasitesini etkileyecektir. Hücre dışı proteinler, hücre iskeleti proteinleri ve adhezyon molekülleri, hücre adhezyonu açısından büyük önem taşımaktadır. Kemik hücre dışı matrisinin % 90-95'i kollajenik proteinlerden oluşurken, % 5-10'u osteokalsin, osteonektin, kemik sialoproteinler, proteoglikanlar, osteopontin ve fibronektin gibi kollajenik olmayan proteinlerden oluşur [176].

Adhezyon molekülleri, spesifik bir ligand ile etkileşime girme kabiliyetleri ile karakterize edilir. Bu ligandlar, komşu hücrelerin zarına veya hücre dışı matris proteinlerine yerleşebilir. Osteoblastik hücrelerde cadherin ve integrinler adhezyon molekülleri olarak tanımlanmaktadır. Hücre zarını kaplayan integrin molekülü, hücre içi ve hücre dışı bölmeler arasında bir arayüz görevi görür. Dış ligandları, yapışma, çoğalma veya hücre

göçü gibi iç bilgilere ve sonuç olarak hücre büyümesini ve farklılaşmasını düzenleyen iç bilgiye dönüştürür. Cadherin ise, hücre-hücre etkileşimi içinde yer alır.

Biyomalzeme yüzeyi ve doku kültür hücreleri arasındaki adhezyon bölgesine fokal temas denir. Fokal temaslarının dış yüzeyleri, integrinler gibi spesifik reseptör proteinleri sağlar. Adhezyon bölgesindeki birçok protein, vinculin ve talin gibi aynı yerlerde bulunur. Bu proteinler sinyal iletiminde rol oynar. Fokal temasların oluşumu temel olarak düşük hareketliliğe sahip hücrelerde meydana gelir ve fibronektin veya vitronektin gibi hücre dışı matriks proteinleri tarafından in vitro olarak desteklenir [177].

Hem malzeme hem de topografik değişiklikler implant yüzeyinde oluşan kemik miktarını değiştirebilir. Önceki çalışmalar, biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan hidroksiapatit kaplamasıyla implant yüzeyinin tamamında erken kemik oluşumunun desteklendiğini göstermiştir [178]. HA gibi kalsiyum fosfat malzemeleri biyoaktif ve osteokondüktiftir ve kemiğe doğrudan hücre bağlanmasını destekler. Kemik dokusu ile entegrasyon, metal implant yüzeyi üzerinde bir kalsiyum fosfat kaplamanın varlığı ile geliştirilebilir ve hızlandırılabilir. Kalsiyum fosfat kaplama, serumdaki spesifik albümini etkin bir şekilde absorplar, osteoblastların yapışmasını ve farklılaşmasını artırır, fibrinojen üretimini artırır ve osteoblast proliferasyonunu hızlandırır. Ek olarak, bu kalsiyum içeren bileşikler yavaş yavaş kalsiyum iyonu serbest bırakabilir ve hücre farklılaşmasını teşvik etmek için hücre adhezyon molekülü cadherin oluşumunu destekleyebilir [179].

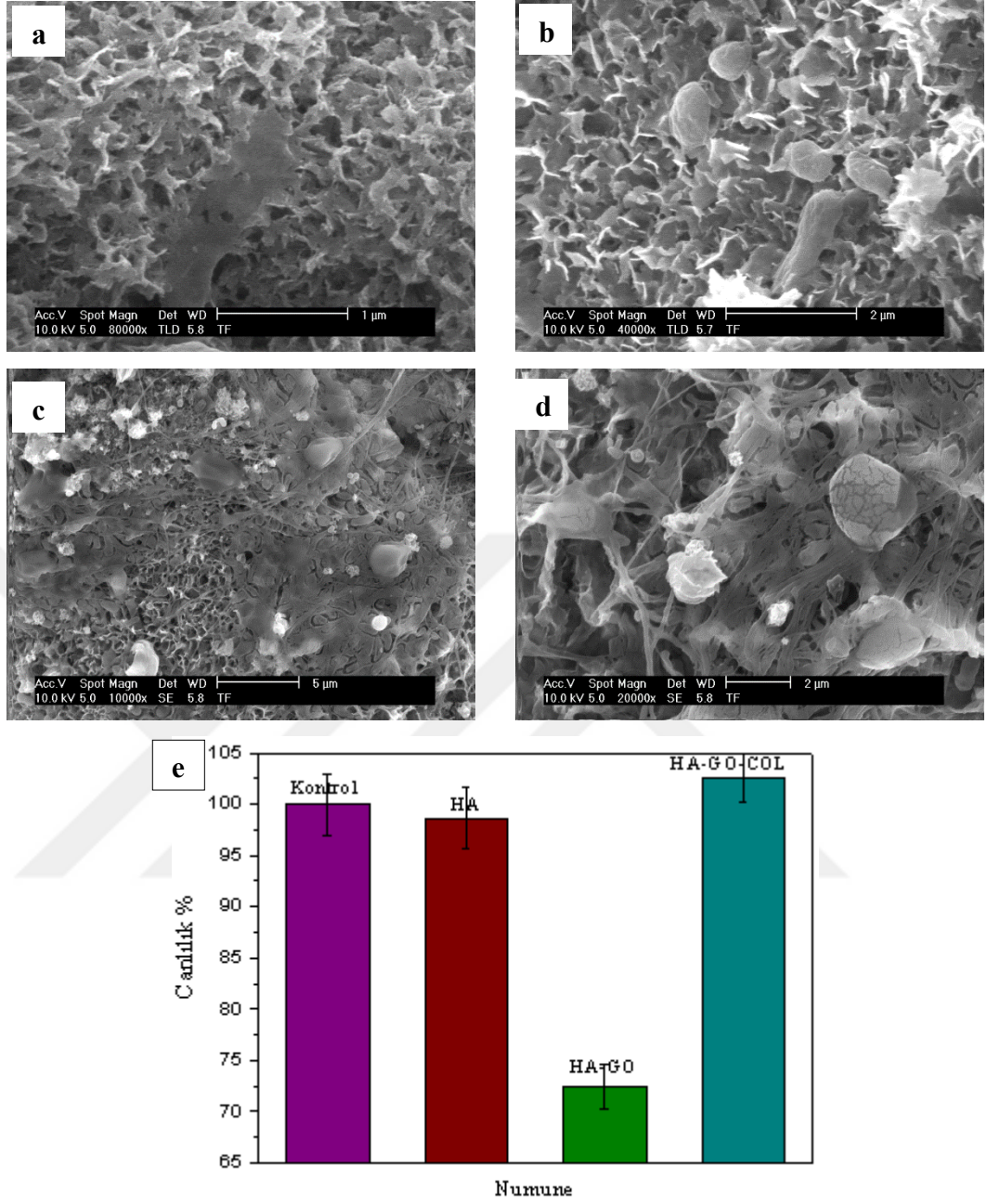
Hücre ve doku reaksiyonlarını uyarmak için peptitler, enzimler ve proteinler gibi organik moleküllerin dahil edilmesiyle implant yüzeylerinin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Örneğin, hücre ilavesini geliştirmek ve hızlı osteoblast adhezyonu için metalik implant üzerine yapılan kolajen kaplamalar, biyomolekül taşıyıcı olarak davranır. Literatürde, biyoaktif kaplama malzemeleri olarak hidroksiapatit ve kollajen kullanımı sonucunda hücrelerin bağlanmasının, çoğalmasının ve osseointegrasyonunun arttığı bildirilmiştir [180]. Bu çalışmalara ek olarak, grafen ve türevlerinin hücre davranışı üzerindeki etkilerini araştıran çalışmalar son yıllarda artmıştır [174], [181] Grafen ve türevlerinin hücre adezyonu, çoğalması ve farklılaşması üzerindeki etkisine ilişkin

çelişkili sonuçlar bildirilmiştir. Bu çalışmada, ilk kez hidroksiapatit-kollajen-grafen oksit kaplama kompozit çalışılmıştır.

Hücrelerin HA, HA-GO ve HA-GO-COL kaplamalarına yapışma yetenekleri, Şekil 8.75.'de SEM ile gözlenmiştir. HA-GO kaplaması üzerinde kültürlenmiş hücreler, hücre yapışmasının erken evresini gösteren küre şeklini gösterirken, HA ve HA-GO-COL kaplamalarında daha iyi hücre çoğalmasını (yayılmasını) gösteren iç hücre morfolojileri gözlenmiştir. Şekil 8.75.'deki SEM morfolojileri (a, b, c, d), hücre canlılık oranlarıyla tutarlıdır (Şekil 8.75.e).

Nano ölçekli hidroksiapatit partikülleri, serum proteinleri ve büyüme faktörleri ile hücre adhezyonu ve gelişimini uyarabilen etkili bağlanma kabiliyetine sahiptir [182]. 3T3 fibroblast hücrelerinin aktivitesi, HA kaplama ile gelişmiştir (Şekil 8.75.a-e). HA kaplamasına 10 mg / mL GO dahil edildiğinde, hücrelerin hayatta kalması ve yayılması olumsuz yönde etkilenmiştir (Şekil 8.75.b-e). Literatürde belirtildiği gibi, GO'nun hücre davranışları üzerindeki etkisi doza bağlı olarak değişmektedir [183]. Biyomedikal kaplamalar için düşük GO içeriğinde (0,1-0,5 ug / mL), GO'nun hidrofilikliği ve negatif yükü sayesinde veya karboksil grubunun osteoblastlar ve malzeme arasındaki yüksek etkileşimini teşvik ederek osteoblast proliferasyonunu desteklediği vurgulanmıştır. [184]. Bu çalışmada olduğu gibi yüksek miktarda GO durumunda, GO büyük kümeler ayrılır, GO'nun keskin kenarları hücre ölümüne neden olarak hücre zarını parçalayabilir ve reaktif oksijen türleri üreterek oksidatif stres üretebilir [183]. Bu aynı zamanda GO'nun antibakteriyel etkisiyle de gösterilmiştir (Şekil 8.73.). Literatürdeki çalışmalar da GO içeriğinin artmasıyla hücre canlılığının azaldığını bildirmiştir [171].

HA-GO kaplamasına kolajen ilave edildiğinde, hücrelerin hayatta kalma ve yayılması önemli ölçüde artmıştır (Şekil 8.75.d-e). GO'nun olumsuz etkisi tolere edilmiştir. Kolajen, protein kemik dokusunun organik matrisinin% 90-95'ini oluşturur ve çeşitli osteoblastik aktivitelere aracılık eder [185]. Ek olarak, kolajen, amin grubu içeriği nedeniyle osteoblastların farklılaşmasına ve mineralleşmesine neden olan yüksek bir fibronektin afinitesine sahiptir [180]. Ayrıca, Şekil 8.63., HA kaplamasına GO ilavesiyle daha ince mikroyapı morfolojisinin elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 8.75. a) HA, b) HA-GO, c) HA-GO-COL kaplamaları üzerine eklenen hücrelerin SEM görüntüleri, d) 6 gün süre ile kültürlenmiş kaplamaların 3T3 fibroblast hücre canlılıkları.

HA-GO kaplamasına kolajen ilavesiyle yüzey nanotopografyası değişmemiştir (Şekil 8.75.c). Yüzey modifikasyonları sonucu oluşan nanoyapı modelleri, osteoblast tepkilerini erken aşamadan farklılaşmanın son aşamasına kadar ayarlayabilir. Önceki çalışmalar, nanotopografya ve kollajen kaplamanın kombinasyonunun, osteogenezin in vitro erken-orta-son aşamalarını uyardığını bildirmiştir [186]. HA-GO-COL kaplamadaki hücrelerin pozitif tepkisinin bir başka nedeni de, yüzey pürüzlülüğünün, hücre yapışmasına katkıda

bulunmasıdır. Daha önceki mevcut çalışmalarda yüksek yüzey pürüzlülüğü ile (> 10µm) hücre bağlanması artmıştır [180]. Ek olarak, yüzey ıslanabilirliği osteoblastik hücrelerin ilk bağlanmasına katkıda bulunmuştur. Özellikle, hidrofilik yüzeyler hücre adhezyon fibronektin proteininin adsorpsiyonunda önemlidir [187]. Sonuç olarak, HA-GO-COL kompozit kaplama, yüksek mekanik özellik, yüksek korozyon direnci, antibakteriyel aktivite, hücre yapışması ve yüksek hücre canlılığı ile tasarlanmıştır.

Özetle, Ti16Nb alaşımının korozyon direncini arttırmak ve biyofonksiyonel özelliklerini geliştirmek için biyoaktif kaplama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, ön işlem ve anodizasyon sonrası elektrobiriktirme yöntemiyle Ti16Nb yüzeyine HA, HA-GO ve HA-GO-COL kaplamaları uygulanmıştır.

Kaplama kalitesini arttırmak için ön işlemler ve anodizasyon yapılmıştır. Hazırlanan ortalama 60 nm çaplı TiO₂ nanotüpler, katodik proses sırasında HA çekirdeklenmesini ve kaplama sağlamlığını arttırmak için yeterlidir. Elektrobiriktirme ile elde edilen HA, HA-GO ve HA-GO-COL kaplamaların morfolojisinde sırasıyla HA, HA-GO ve COL varlığını kanıtlayan lameller, kırışıklıklar ve fiber benzeri görüntüler gözlenmiştir. İlave olarak, bu fazların oluşumu XRD, RAMAN, FTIR ve TGA analizleri ile doğrulanmıştır. Kaplamaların Ca / P oranları, mekanik özellikler ve biyouyumluluk açısından önemli olan kemiğinki ile aynı elde edilmiştir. HA-GO ve HA-GO-COL kaplamalar, HA kaplamalara kıyasla daha kompakt yapıya sahiptirler, çünkü TA ve GO'nun HA çekirdekleyici etkisi mevcuttur. Özetle;

- HA'nın Ti16Nb alaşımını yüzeyine kaplanmasıyla, yüzeyde bir bariyer tabakası oluşarak korozyon direnci artmıştır. Daha kompakt morfolojideki HA-GO-COL kaplaması, elektronların numune yüzeyi ile elektrolit arasında transferini önleyerek korozyon direncini daha da geliştirmiştir.
- HA-GO-COL kaplama hücre yapışması ve gelişimi için uygun olan bir hidrofilik yüzey sağlamıştır. Ayrıca, yüzey pürüzlülüğü artırılarak ve kemik-implant entegrasyonu için daha fazla yüzey alanı oluşturulmuştur. HA kaplama, GO içeren biyo-kompozit kaplamalara kıyasla S.aureus'a karşı daha fazla duyarlılığa sahiptir. GO içeren kompozit kaplamalar, farkedilebilir antibakteriyel aktivite

göstermişlerdir. Antibakteriyel etkiye yol açan GO özellikleri, hücre difüzyonunu önler ve HA-GO kaplamanın hücre canlılığını düşürür. HA-GO kaplamaya kolajen ilavesiyle hücre davranışı olumlu yönde iyileşmiştir.

- GO ve kolajenin HA kaplamaya ilavesi, sertliği ve elastik modül değerlerini arttırmıştır. Bu etki aynı zamanda yük taşıyan implantlar için aşınma direncini de artırabilir. Ayrıca, elde edilen elastik modül değeri kortikal kemikle uyumludur.
- Yeni HA-GO-COL kompozit kaplamanın imal edilmesiyle, yüksek korozyon direncine sahip, yüzeyde yeni kemik hücrelerinin gelişmesine izin veren ve kemik - implant teması gelişimine izin veren biyomalzeme elde edilmiştir. Ayrıca, geliştirilen kaplamadaki antibakteriyel özellik ile olası enfeksiyonlardan kaçınılabilir. Dahası, geliştirilmiş HA-GO-COL kaplama, iyi hücre adezyonu, yayılması ve yüksek hücre canlılığı sağlar.

8.7. Öneriler

Bu tezde Titanyum esaslı implant uygulamaları için temel olarak üç konu ele alınmıştır. Bunlardan ilki, Nb, Zr, Ta ve Sn gibi biyouyumlu elementlerin Titanyumun mikroyapısı, yoğunluğu, mekanik özellikleri ve korozyon özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesidir. İkincisi Ti-Nb esaslı alaşımların mekanik özelliklerinin kemik ile uyumlu hale getirilmesi için, poroziteli üretimi ile por morfolojisi ve por oranının özellikler üzerindeki etkisinin incelenmesidir. Diğer konu ise bu alaşımların biyoözelliklerinin gelişimi için elektrobiriktirme ile biyoaktif hidroksiapatit esaslı kaplamalarının gerçekleştirilmesi ve karakterizasyonudur. Tez sonucunda elde edilen bulguların ve karakterizasyonların geliştirilmesi için şunlar önerilebilir;

- Kemik yapısı (içi yüksek poroziteli süngerimsi kemik, dışı yoğun kortikal kemik) taklit edilerek üretilecek numuneler için, uygun bir kalıp tasarımı gerçekleştirilebilir. Bu şekilde numunelerin içi %70-90 poroziteli, dış katmanı %1-30 poroziteli, kemiğe benzer elde edilebilir. Ayrıca bu katmanlı yapının dış kısmı için biyouyumluluğu sağlayan hidroksiapatit gibi bir malzeme, iç kısmı için mukavemet gerekliliklerini sağlayan Ti alaşımı kullanılabilir.

- Biyoaktif kaplama çalışmalarında doğada midyenin ıslak kayalara yapışmasını taklit eden dopamin vb. malzemeler kullanılabilir. Bu sayede elektrobiriktirme kaplamalardaki dezavantaj olan bağlanma mukavemeti iyileştirilebilir. Ayrıca yine kitosan vb. kimyasalların kaplamaya dahil edilmesi ile antibakteriyel özellikleri geliştirici çalışmalar yapılabilir. Hem kemik hücresinin oluşumunu ve yayılımını teşvik eden, hem de antibakteriyel özellik barındıran yüzeyler tasarlanabilir.
- İmplant numuneleri ile ilgili implant ömrünün tayininde önemli olan yorulma ve aşınma testleri üzerine çalışmalar yapılabilir.
- Canlı içinde in vivo hayvan testleri, implantın canlı ortam içinde tepkisini görmek için tavsiye edilir. Çok disiplinli bir çalışma grubu içinde bu testler yürütülebilir. Bu testler geliştirilen implant malzemesinin ürüne dönüşmesi için tavsiye edilir.

KAYNAKLAR

- [1] Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R. ve Gogia, A. K. “Ti based biomaterials , the ultimate choice for orthopaedic implants – A review,” *Prog Mater Sci*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009.
- [2] Narayan, R. 2009. *Biomedical materials*.
- [3] Liu, J., Chang, L., Liu, H., Li, Y., Yang, H. ve Ruan, J. “Microstructure , mechanical behavior and biocompatibility of powder metallurgy Nb-Ti-Ta alloys as biomedical material,” *Mater Sci Eng C*, vol. 71, pp. 512–519, 2017.
- [4] Rao, X., Chu, C. L. ve Zheng, Y. Y. “Phase composition , microstructure , and mechanical properties of porous Ti – Nb – Zr alloys prepared by a two-step foaming powder metallurgy method,” *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 34, pp. 27–36, 2014.
- [5] Xiong, J., Li, Y., Wang, X., Hodgson, P. ve Wen, C. “Mechanical properties and bioactive surface modification via alkali-heat treatment of a porous Ti – 18Nb – 4Sn alloy for biomedical applications,” *Acta Biomater*, vol. 4, no. 6, pp. 1963–1968, 2008.
- [6] Gopi, D., Kavitha, L., Ramya, S. ve Rajeswari, D. “Chemical and green routes for the synthesis of multifunctional pure and substituted nanohydroxyapatite for biomedical applications,” *Eng Nanobiomaterials*, pp. 485–521, Jan. 2016.
- [7] Gopi, D., Shinyjoy, E., Sekar, M., Surendiran, M., Kavitha, L. ve Sampath Kumar, T.S. “Development of carbon nanotubes reinforced hydroxyapatite composite coatings on titanium by electrodeposition method,” *Corros Sci*, vol. 73, pp. 321–330, 2013.
- [8] Li, M., Liu, Q., Jia, Z., Xu, X., Cheng, Y., Zheng, Y.... Wei, S. “Graphene oxide/hydroxyapatite composite coatings fabricated by electrophoretic nanotechnology for biological applications,” *Carbon N Y*, vol. 67, pp. 185–197, 2014.
- [9] Alghazali, K.M., Nima, Z. A., Hamzah, R. N., Dhar, M. S., Anderson, D. E. ve Biris, A. S. “Bone-tissue engineering: Complex tunable structural and biological responses to injury, drug delivery, and cell-based therapies,” *Drug Metab Rev*, vol. 47, no. 4, pp. 431–454, 2015.

- [10] Nam, N. H. ve Kampa, N. "Bone Cell Function: A Review," *Thai J Vet Med*, vol. 43, no. 3, pp. 329–336, 2014.
- [11] Florencio-silva, R., Rodrigues, G., Sasso-cerri, E., Simões, M. J., Cerri, P. S. ve Cells, B. "Biology of Bone Tissue: Structure, Function, and Factors That Influence Bone Cells," *Hindawi Publ Corp BioMed Res Int*, vol. 2015, pp. 1–17, 2015.
- [12] Mariana, M.P., Bernardes, F.F. ve Pereira, L.C. ve Dorta, D.J. "Biomimetic Porous Titanium Scaffolds for Orthopedic and Dental Applications," *Intech open*, vol. 2, p. 64, 2015.
- [13] Shade, D.M. ve Johnson, A.T. "Source : Standad Handbook of Biomedical Engineering and Design," *Most*, pp. 1–30, 2004.
- [14] Sulkowski, B., Lewandowska, M., Chrominski, W., Pukenas, A., Zehetbauer, M., Panigrahi, A. ... Horky, J. "Mechanical properties, structural and texture evolution of biocompatible Ti–45Nb alloy processed by severe plastic deformation," *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 62, pp. 93–105, 2016.
- [15] Hussein, M.A., Mohammed, A.S., ve Al-Aqeeli, N. "Wear characteristics of metallic biomaterials: A review," *Materials (Basel)*, vol. 8, no. 5, pp. 2749–2768, 2015.
- [16] Monika Saini, K.J., Singh, Y., Arora, P., Arora, V. "Implant biomaterials: A comprehensive review," *World J Clin Cases*, vol. 3, no. 1, p. 52, 2015.
- [17] Sun, J., Yao, Q., Xing, H. ve Guo, W.Y. "Elastic properties of β , α' and ω metastable phases in Ti-Nb alloy from first-principles," *J Phys Condens Matter*, vol. 19, no. 48, 2007.
- [18] You, L. ve Song, X. "A study of low Young's modulus Ti-Nb-Zr alloys using d electrons alloy theory," *Scr Mater*, vol. 67, no. 1, pp. 57–60, 2012.
- [19] Banumathy, S., Prasad, K.S. Mandal, R. K. ve Singh, A.K. "Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti–Nb alloys," *Bull Mater Sci*, vol. 34, pp. 1421–1434, 2011.
- [20] Ou, K., Weng, C., Lin, Y. ve Huang, M. "A promising of alloying modified beta-type Titanium-Niobium implant for biomedical applications: Microstructural characteristics, in vitro biocompatibility and antibacterial performance," *J Alloys Compd*, vol. 697, pp. 231–238, 2017.
- [21] Wang, X., Chen, Y., Xu, L., Liu, Z. ve Do Woo, K. "Effects of Sn content on the microstructure, mechanical properties and biocompatibility of Ti-Nb-Sn/hydroxyapatite biocomposites synthesized by powder metallurgy," *Mater Des*, vol. 49, pp. 511–519, 2013.
- [22] Batista, W.W., De Blas, J.C.G., De Souza Sá, D.H.G., Pereira, L.C. ve Griza, S. "Microstructure and mechanical properties of hot rolled TiNbSn alloys," *Mater Des*, vol. 56, pp. 200–208, 2013.

- [23] Hsu, H.C., Wu, S.C., Hsu, S.K., Syu, J.Y. ve Ho, W.F. “The structure and mechanical properties of as-cast Ti-25Nb-xSn alloys for biomedical applications,” *Mater Sci Eng A*, vol. 568, pp. 1–7, 2013.
- [24] Ebel, T., Friederici, V., Imgrund, P. ve Hartwig, T., *Metal injection molding of titanium*. Elsevier Inc., 2015.
- [25] Ebel, T. “Metal injection molding (MIM) of titanium and titanium alloys,” *Handb Met Inject Molding*, no. Mim, pp. 415–445, 2012.
- [26] Huang, B., Liang, S. ve Qu, X. “The rheology of metal injection molding,” *J Mater Process Technol*, vol. 137, pp. 132–137, 2003.
- [27] Nor, N. H. M., Muhamad, N., Ismail, M. H., Jamaludin, K. R., Ahmad, S. ve Ibrahim, M.H.I. “Flow Behaviour to Determine the Defects of Green Part in Metal Injection Molding,” *Int J Mech Mater Eng*, vol. 4, no. 1, pp. 70–75, 2009.
- [28] Li, Y., Li, L. ve Khalil, K.A. “Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels,” *J Mater Process Technol*, vol. 183, no. 2–3, pp. 432–439, 2007.
- [29] Wen, G., Cao, P., Gabbitas, B., Zhang, D. ve Edmonds, N. “Development and Design of Binder Systems for Titanium Metal Injection Molding : An Overview,” *Metall Mater Trans A*, vol. 44A, pp. 153–1547, 2013.
- [30] German, R.M. “Progress in titanium metal powder injection molding,” *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 8, pp. 3641–3662, 2013.
- [31] Dabrowski, B., Swieszkowski, W., Godlinski, D. ve Kurzydowski, K.J. “Highly porous titanium scaffolds for orthopaedic applications,” *J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater*, vol. 95, no. 1, pp. 53–61, 2010.
- [32] Rivard, J., Brailovski, V., Dubinskiy, S. ve Prokoshkin, S. “Fabrication, morphology and mechanical properties of Ti and metastable Ti-based alloy foams for biomedical applications,” *Mater Sci Eng C*, vol. 45, pp. 421–433, 2014.
- [33] Arifvianto, B. ve Zhou, J. “Fabrication of metallic biomedical scaffolds with the space holder method: A review,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 5, pp. 3588–3622, 2014.
- [34] Kokubo, T. ve Yamaguchi, S. “Novel bioactive materials developed by simulated body fluid evaluation: Surface-modified Ti metal and its alloys,” *Acta Biomater*, vol. 44, pp. 16–30, 2016.
- [35] Gao, A., Hang, R., Bai, L., Tang, B. ve Chu, P.K. “Electrochemical surface engineering of titanium-based alloys for biomedical application,” *Electrochim Acta*, vol. 271, pp. 699–718, 2018.
- [36] Zhao, X., Yang, L., Zuo, Y. ve Xiong, J. “Hydroxyapatite Coatings on Titanium Prepared by Electrodeposition in a Modified Simulated Body Fluid,” *Chinese J Chem Eng*, vol. 17, no. 4, pp. 667–671, 2009.

- [37] Fathyunes, L., Khalil-Allafi, J., Sheykholeslami, S.O.R. ve Moosavifar, M. "Biocompatibility assessment of graphene oxide-hydroxyapatite coating applied on TiO₂nanotubes by ultrasound-assisted pulse electrodeposition," *Mater Sci Eng C*, vol. 87, no. December 2017, pp. 10–21, 2018.
- [38] Hu, C., Yu, L. ve Wei, M. "Sectioning studies of biomimetic collagen-hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V substrates using focused ion beam," *Appl Surf Sci*, vol. 444, pp. 590–597, 2018.
- [39] Zaaba, N.I., Foo, K.L., Hashim, U., Tan, S.J., Liu, W.W. ve Voon, C.H. "Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence," *Procedia Eng*, vol. 184, pp. 469–477, 2017.
- [40] Kokubo, T. ve Takadama, H. "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?," *Biomaterials*, vol. 27, pp. 2907–2915, 2006.
- [41] Zhao, D., Chang, K., Ebel, T., Nie, H., Willumeit, R. ve Pyczak, F. "Sintering behavior and mechanical properties of a metal injection molded Ti-Nb binary alloy as biomaterial," *J Alloys Compd*, vol. 640, pp. 393–400, 2015.
- [42] Yılmaz, E., Gökçe, A., Findik, F., Gulsoy, H.O. ve İyibilgin, O. "Mechanical properties and electrochemical behavior of porous Ti-Nb biomaterials," *J Mech Behav Biomed Mater*, 2018.
- [43] Shi, Z., Cao, F., Song, G.L. ve Atrens, A. "Low apparent valence of Mg during corrosion," *Corros Sci*, vol. 88, no. July, pp. 434–443, 2014.
- [44] Yezer, B.A., Khair, A.S., Sides, P.J. ve Prieve, D.C. "Determination of charge carrier concentration in doped nonpolar liquids by impedance spectroscopy in the presence of charge adsorption," *J Colloid Interface Sci*, vol. 469, pp. 325–337, 2016.
- [45] Xie, M., Lei, H., Zhang, Y., Xu, Y., Shen, S., Ge, Y.... Xie, J. "Non-covalent modification of graphene oxide nanocomposites with chitosan/dextran and its application in drug delivery," *RSC Adv*, vol. 6, no. 11, pp. 9328–9337, 2016.
- [46] Mohamad Nor, N.H., Muhamad, N., Ismail, M.H., Jamaludin, K.R., Ahmad, S. ve Ibrahim, M.H.I. "Flow behaviour to determine the defects of green part in metal injection molding," *Int J Mech Mater Eng*, vol. 4, no. 1, pp. 70–75, 2009.
- [47] Huang, B., Liang, S. ve Qu, X. "The rheology of metal injection molding," *J Mater Process Technol*, vol. 137, no. 1–3, pp. 132–137, 2003.
- [48] Hausnerova, B., Marcanikova, L., Filip, P. ve Saha, P. "Rheological Characterization of Powder Injection Moulding using Feedstock Based on Aluminium Oxide and Multicomponent Water-Soluble Polymer Binder," pp. 245–250.

- [49] Gülsoy, H.Ö., Özgün, Ö. ve Bilketay, S. “Materials Science & Engineering A Powder injection molding of Stellite 6 powder : Sintering , microstructural and mechanical properties,” *Mater Sci Eng A*, vol. 651, pp. 914–924, 2016.
- [50] Sidambe, A.T. “Biocompatibility of advanced manufactured titanium implants-A review,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 12, pp. 8168–8188, 2014.
- [51] Jamaludin, K.R., Muhamad, N. ve Yulis, S. “Metal Injection Molding (Mim) Feedstock Preparation With Dry And Wet Mixing: A Rheological Behaviour Investigation,” *Adv Mech Manuf Mater Eng*, no. Mim, pp. 76–93, 2010.
- [52] Porter, M. “Effects of binder systems for metal injection moulding,” pp. 1–80, 2003.
- [53] Matula, G. ve Krzysteczko, J. “Porous material produced by ceramic injection molding,” *J Achiev Mater Manuf Eng*, vol. 71, no. 1, pp. 14–21, 2015.
- [54] Loh, R.M. ve German, N.H. “Statistical analysis of shrinkage variation for powder injection molding,” *J Mater Process Technol*, vol. 59, pp. 278–284, 1996.
- [55] Zhao, D., Chang, K., Ebel, T., Qian, M., Willumeit, R., Yan, M. ... Pyczak, F. “Microstructure ve mechanical behavior of metal injection molded Ti – Nb binary alloys as biomedical material,” *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 28, pp. 171–182, 2013.
- [56] Bidaux, J., Closuit, C. ve Zufferey, D. “Metal injection moulding of low modulus Ti – Nb alloys for biomedical applications,” *Powder Metall*, vol. 56, no. 4, pp. 263–266, 2013.
- [57] Mohamad Nor, N. H., Muhamad, N., Ismail, M. H., Jamaludin, K. R., Ahmad, S. ve Ibrahim, M. H. I. “Flow behaviour to determine the defects of green part in metal injection molding,” *Int J Mech Mater Eng*, vol. 4, no. 1, pp. 70–75, 2009.
- [58] Dehghan-Manshadi, A., Bermingham, M. J., Dargusch, M. S., StJohn, D. H. ve Qian, M. “Metal injection moulding of titanium ve titanium alloys: Challenges ve recent development,” *Powder Technol*, vol. 319, pp. 289–301, 2017.
- [59] German, R. M. *Sintering Theory ve Practice*. Wiley, 1996.
- [60] Yılmaz, E., Gökçe, A., Findik, F., ve Gulsoy, H. Ö. “Assessment of Ti–16Nb–xZr alloys produced via PIM for implant applications,” *J Therm Anal Calorim*, vol. 134, pp. 1–8, 2017.
- [61] Nagaram, A. B. ve Ebel, T. “Development of Ti-22Nb-xZr using Metal Injection Moulding for Biomedical Applications,” *Trans Tech Publ*, vol. 704, pp. 334–342, 2016.
- [62] Bousson, C.V.B., Meunier, A. ve Parlier-cuau, J.-D. Caroline, Laval-Jeantet, Anne-Marie, Laredo, “CT of the Middiaphyseal Femur : Cortical Bone Mineral,” *Radiology*, vol. 217, no. 10, pp. 179–187, 2000.

- [63] Kafkas, F. ve Ebel, T. “Metallurgical ve mechanical properties of Ti – 24Nb – 4Zr – 8Sn alloy fabricated by metal injection molding,” *J Alloys Compd*, vol. 617, pp. 359–366, 2014.
- [64] Woldemedhin, M. T., Raabe, D. ve Hassel, A. W. “Characterization of thin anodic oxides of Ti-Nb alloys by electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochim Acta*, vol. 82, pp. 324–332, 2012.
- [65] Yahaya, M., Salehudin, S. S., Sulaiman, M., Hidayatul, N., Elmi, N., Shah, A.... Ismail, M.H. “Microstructures ve Mechanical Properties Of Ti-Nb Alloy at Different Composition of Nb Produced Via Powder Metallurgy Route,” *Mater Sci Forum*, vol. 863, pp. 14–18, 2016.
- [66] Machado, J. P. B., Martins, G. V., Silva, C. R. M., Nunes, C. A., Borges, L. A. ve Henriques, V.A.R. “Microstructural Evolution of Ti-10NB ve Ti-15NB Alloys Produced by the Blended Elemental Technique,” *Mater Sci Forum*, vol. 660–661, pp. 152–157, 2010.
- [67] Song, H.-J., Han, M.-K., Kim, J.-Y., Park, Y.-J. ve Hwang, M.-J. “Effect of Nb on the Microstructure, Mechanical Properties, Corrosion Behavior, ve Cytotoxicity of Ti-Nb Alloys,” *Materials (Basel)*, vol. 8, no. 9, pp. 5986–6003, 2015.
- [68] Yılmaz, E., Gökçe, A., Findik, F. ve Gulsoy, H. O. “Characterization of biomedical Ti-16Nb- (0 -4) Sn alloys produced by Powder Injection Molding,” *Vacuum*, vol. 142, pp. 164–174, 2017.
- [69] Nazari, K. A., Nouri, A. ve Hilditch, T. “Mechanical properties and microstructure of powder metallurgy Ti-xNb-yMo alloys for implant materials,” *Mater Des*, vol. 88, pp. 1164–1174, 2015.
- [70] Nazari, K. A., Nouri, A. ve Hilditch, T. “Mechanical properties and microstructure of powder metallurgy Ti-xNb-yMo alloys for implant materials,” *Mater Des*, vol. 88, pp. 1164–1174, 2015.
- [71] Lai, M., Gao, Y., Yuan, B. ve Zhu, M. “Remarkable superelasticity of sintered Ti-Nb alloys by Ms adjustment via oxygen regulation,” *Mater Des*, vol. 87, pp. 466–472, 2015.
- [72] Chang, J. H., Liu, J. F., Sun, Y. S., Wu, C. P., Huang, H. H. ve Han, Y. “Mesoporous surface topography promotes bone cell differentiation on low elastic modulus Ti–25Nb–25Zr alloys for bone implant applications,” *J Alloys Compd*, vol. 707, pp. 220–226, 2017.
- [73] Biesiekierski, A., Wang, J., Gepreel, M. A. ve Wen, C. “Acta Biomaterialia A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys,” *Acta Biomater*, vol. 8, no. 5, pp. 1661–1669, 2012.
- [74] Ehtemam-Haghighi, S., Liu, Y., Cao, G. ve Zhang, L. C. “Influence of Nb on the $\beta \rightarrow \alpha$ martensitic phase transformation and properties of the newly designed Ti-Fe-Nb alloys,” *Mater Sci Eng C*, vol. 60, pp. 503–510, 2016.

- [75] Santos, D. R., Pereira, M. S., Cairo, C. A. A., Grac, M. L. A. ve Henriques, V. A. R. "Isochronal sintering of the blended elemental Ti – 35Nb alloy," *Mater Sci Eng A*, vol. 472, pp. 193–197, 2008.
- [76] Li, Y., Yang, C., Zhao, H., Qu, S., Li, X. ve Li, Y. "New developments of ti-based alloys for biomedical applications," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 3, pp. 1709–1800, 2014.
- [77] Yalçın, B. "Sinterlenmiş Titanyum Alaşımlarının Aşınma Determination of the Wear Performance and Some Mechanical Properties of Sintered Titanium Alloys," *J Fac Eng Arch Gazi Univ*, vol. 24, no. 1, pp. 63–72, 2009.
- [78] Tsutsumi, Y., Bartakova, S., Prachar, P., Migita, S., Doi, H., Nomura, N. ... Hanawa, T. "Long-Term Corrosion Behavior of Biocompatible β -Type Ti Alloy in Simulated Body Fluid," *J Electrochem Soc*, vol. 159, no. 10, pp. 435–440, 2012.
- [79] Robin, A. ve Carvalho, O.A.S. "Influence of pH and fluoride species on the corrosion behavior of ti-xnb-13zr alloys in ringer's solution," *Adv Mater Sci Eng*, vol. 2013, pp. 1–10, 2013.
- [80] Moraes, P. E. L., Contieri, R. J., Lopes, E. S. N., Robin, A. ve Caram, R. "Effects of Sn addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti-Nb-Sn alloys," *Mater Charact*, vol. 96, pp. 273–281, 2014.
- [81] Padova, S.D.I. ve Nucleare, D. I. F. "Attempts for the electrodeposition of niobium from ionic liquids," *Univ Degli Studi Di Padova*, no. Master Thesis, pp. 1–63, 2010.
- [82] Gebert, A., Oswald, S., Helth, A., Voss, A., Flaviu, P., Rohnke, M. ... Eckert, J. "Applied Surface Science Effect of indium (In) on corrosion and passivity of a beta-type Ti – Nb alloy in Ringer ' s solution," *Appl Surf Sci*, vol. 335, pp. 213–222, 2015.
- [83] Wang, B. L., Zheng, Y. F. ve Zhao, L. C. "Electrochemical corrosion behavior of biomedical Ti – 22Nb and Ti – 22Nb – 6Zr alloys in saline medium," *Mater Corros*, no. 10, pp. 788–794, 2009.
- [84] Martins, D. Q., Osório, W. R., Souza, M. E. P., Caram, R. ve Garcia, A. "Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications," *Electrochim Acta*, vol. 53, no. 6, pp. 2809–2817, 2008.
- [85] Hwang, M. J., Choi, H. R., Kook, M. S., Song, H. J. ve Park, Y. J. "Investigation of passivation and galvanic corrosion of Ti-Nb alloys and pure titanium," *Mater Corros*, no. 8, pp. 783–789, 2014.
- [86] Ratner, P., Brunette, D.B., Tengvall, D.M., Textor, P. ve Thomsen, M. *Titanium in Medicine*. 2008.

- [87] Hussein, A. H., Gepreel, M. A., Gouda, M. K., Hefnawy, A. M. ve Kandil, S. H. "Biocompatibility of new Ti – Nb – Ta base alloys," *Mater Sci Eng C*, vol. 61, pp. 574–578, 2016.
- [88] Avci, M., Yilmaz, B., Tezcaner, A. ve Evis, Z. "Strontium doped hydroxyapatite biomimetic coatings on Ti6Al4V plates," *Ceram Int*, vol. 43, no. 12, pp. 9431–9436, 2017.
- [89] Carradò, A., Perrin-Schmitt, F., Le, Q.V., Giraudel, M., Fischer, C., Koenig, G. ... Pourroy, G. "Nanoporous hydroxyapatite/sodium titanate bilayer on titanium implants for improved osteointegration," *Dent Mater*, vol. 33, no. 3, pp. 321–332, 2017.
- [90] Türk, S., Altınsoy, G., Çelebiefe, M., Özacar, I.M. ve Bindal, C. "Microwave–assisted biomimetic synthesis of hydroxyapatite using different sources of calcium," *Mater Sci Eng C*, vol. 76, pp. 528–535, 2017.
- [91] Kim, E., Jeong, Y., Choe, H. ve Brantley, W. A. "Preparation of silicon-substituted hydroxyapatite coatings on Ti – 30Nb – xTa alloys using cyclic electrochemical deposition method," *Thin Solid Films*, vol. 572, pp. 99–104, 2014.
- [92] Mardare, D., Yildiz, A., Girtan, M., Manole, A., Dobromir, M., Irimia, M. ... Luca, D. "Surface wettability of titania thin films with increasing Nb content," *J Appl Phys*, vol. 112, no. 7, pp. 1–6, 2012.
- [93] Wang, Q., Han, C., Choma, T., Wei, Q., Yan, C., Song, B. ... Shi, Y. "Materials & Design Effect of Nb content on microstructure, property and in vitro apatite-forming capability of Ti-Nb alloys fabricated via selective laser melting," *Mater Des*, vol. 126, no. January, pp. 268–277, 2017.
- [94] Wang, J., Zhang, L., Tuo, B., Liu, L., Bai, W. ve Wu, D. "Experimental Investigation of the Ti-Nb-Sn Isothermal Section at 1173 K," *Metals (Basel)*, vol. 6, no. 3, p. 60, 2016.
- [95] Yin, F., Tedenac, J.C. ve Gascoin, F. "Thermodynamic modelling of the Ti-Sn system and calculation of the Co-Ti-Sn system," *Calphad Comput Coupling Phase Diagrams Thermochem*, vol. 31, no. 3, pp. 370–379, 2007.
- [96] Malo, M.K.H., Rohrbach, D., Isaksson, H., Töyräs, J., Jurvelin, J.S., Tamminen, I.S. ... Raum, K. "Longitudinal elastic properties and porosity of cortical bone tissue vary with age in human proximal femur," *Bone*, vol. 53, no. 2, pp. 451–458, 2013.
- [97] Gil, J., Ginebra, P., Manero, M. ve Planell, A. "Formation of a-Widmanstätten structure: effects of grain size and cooling rate on the Widmanstätten morphologies and on the mechanical properties in Ti6Al4V alloy," *J Alloys Compd*, vol. 329, pp. 142–152, 2001.

- [98] Fores, (Sam) F.H., Rahim, J., Senkov, O.N., Genc, A. ve Qazi, J.I. "Phase transformations in Ti-6Al-4V-xH alloys," *Metall Mater Trans A*, vol. 32, no. 10, pp. 2453–2463, 2007.
- [99] Covington L.C. ve Schweitzer, P. A. "Titanium," *Corros Corros Prot Handbook, Second Ed*, pp. 187–212, 2017.
- [100] Bottino, M.C., Coelho, P.G., Henriques, V.A.R., Higa, O.Z., Bressiani, A.H.A. ve Bressiani, J.C. "Processing, characterization, and in vitro/in vivo evaluations of powder metallurgy processed Ti-13Nb-13Zr alloys," *J Biomed Mater Res - Part A*, vol. 88, no. 3, pp. 689–696, 2009.
- [101] Henriques, V.A.R., Galvani, E.T., Petroni, S.L.G., Paula, M.S.M. ve Lemos, T.G. "Production of Ti-13Nb-13Zr alloy for surgical implants by powder metallurgy," *J Mater Sci*, vol. 45, no. 21, pp. 5844–5850, 2010.
- [102] Matsumoto, H., Watanabe, S. ve Hanada, S. "Beta TiNbSn Alloys with Low Young's Modulus and High Strength," *Mater Trans*, vol. 46, no. 5, pp. 1070–1078, 2005.
- [103] Ozaki, T., Matsumoto, H., Watanabe, S. ve Hanada, S. "Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus," *Mater Trans*, vol. 45, no. 8, pp. 2776–2779, 2005.
- [104] Dey, S.R., Ameyama, K., Vajpai, S.K., B., Sharma, R.K. ve Niranjana, M.K. "Fabrication of Biocompatible Ti-Nb-Sn Through Powder Metallurgy Route for Orthopedic Implants," *Proc 13th World Conf Titan*, vol. 25, pp. 1691–1693, 2016.
- [105] Ergül, E., Özkan Gülsoy, H. ve Günay, V. "Effect of sintering parameters on mechanical properties of injection moulded Ti-6Al-4V alloys," *Powder Metall*, vol. 52, no. 1, pp. 65–71, 2008.
- [106] German, R. "Titanium powder injection moulding: A review of the current status of materials, processing, properties and applications," *Powder Inject Mould Int*, vol. 3, no. 4, pp. 21–37, 2009.
- [107] Mao, Y. F., Lin, J. G., Yang, S., Wei, M., Zhang, D.C. ve Tan, C.G. "Effect of Sn addition on the microstructure and superelasticity in Ti-Nb-Mo-Sn Alloys," *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 13, pp. 156–165, 2012.
- [108] Zhang, D.C., Lin, J.G., Jiang, W.J., Ma, M. ve Peng, Z.G. "Shape memory and superelastic behavior of Ti-7.5Nb-4Mo-1Sn alloy," *Mater Des*, vol. 32, no. 8–9, pp. 4614–4617, 2011.
- [109] Illarionov, A.G., Popov, A.A., Grib, S.V. ve Elkina, O.A. "Special features of formation of omega-phase in titanium alloys due to hardening," *Met Sci Heat Treat*, vol. 52, no. 9–10, pp. 493–498, 2011.
- [110] George J. ve Dieter, E. "Metallurgy and Metallurgical Engineering Series." pp. 282–293, 1986.

- [111] William, J. ve Callister, D. “Materials Science and Engineering,” pp. 456–471, 2011.
- [112] Buckey, R.L., Donald, H., Kuczkowski, T. ve Johnson, J. *Influence of crystal structure on the friction and wear of titanium and titanium alloys in vacuum*. 1965.
- [113] Hao, Y. L., Li, S. J., Sun, S. Y. ve Yang, R. “Effect of Zr and Sn on Young’s modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys,” *Mater Sci Eng A*, vol. 441, no. 1–2, pp. 112–118, 2006.
- [114] Palazhchenko, O. “Pourbaix diagrams at Elevated Temperatures: A Study of Zn and Sn,” *Pourbaix diagrams Elev Temp A Study Zn Sn*, no. August, p. 14, 2012.
- [115] Dalmau, A., Guiñón Pina, V., Devesa, F., Amigó, V. ve Igual Muñoz, A. “Electrochemical behavior of near-beta titanium biomedical alloys in phosphate buffer saline solution,” *Mater Sci Eng C*, vol. 48, pp. 56–62, 2015.
- [116] Li, Y., Huang, B. ve Qu, X. “Viscosity and melt rheology of metal injection moulding feedstocks,” *Powder Metall*, vol. 42, no. 1, pp. 86–90, 2014.
- [117] Gülsoy, H. Ö., Özgün, Ö. ve Bilketay, S. “Powder injection molding of Stellite 6 powder: Sintering, microstructural and mechanical properties,” *Mater Sci Eng A*, vol. 651, pp. 914–924, 2016.
- [118] Lin, D., Chung, S.T., Kwon, Y.S. ve Park, S.J. “Preparation of Ti-6Al-4V feedstock for titanium powder injection molding †,” *J Mech Sci Technol*, vol. 30, no. 4, pp. 1859–1864, 2016.
- [119] Perez, R.A., Nakajima, H. ve Dymont, F. “Diffusion in alfa-Ti and Zr,” *Mater Trans*, vol. 44, no. 1, pp. 2–13, 2003.
- [120] Ivasyshyn O. M. ve Savvakina, D. H. “Synthesis of zirconium- and titanium-based alloys with the use of their hydrides,” *Mater Sci*, vol. 51, no. 4, pp. 465–474, 2016.
- [121] Yu, Z., Yuxuan, L., Xianjin, Y., Zhenduo, C. ve Shengli, Z. “Influence of Zr content on phase transformation, microstructure and mechanical properties of Ti 75 – x Nb 25 Zr x (x = 0 – 6) alloys,” *J Alloys Compd*, vol. 486, pp. 628–632, 2009.
- [122] Sharma, B. Kumar, S. ve Ameyama, K. “Microstructure and properties of beta Ti e Nb alloy prepared by powder metallurgy route using titanium hydride powder,” *J Alloys Compd*, vol. 656, pp. 978–986, 2016.
- [123] Moffat, D.L. ve Kattner, U.R. “Stable and metastable Ti-Nb phase diagrams,” *Metall Trans A, Phys Metall Mater Sci*, vol. 19 A, no. 10, pp. 2389–2397, 1988.
- [124] Málek, J., Veselý, J., Smola, B., Kola, K., Fojt, J., Vlach, M. ... Kodetová, V. “Materials Science & Engineering A The effect of Zr on the microstructure and properties of Ti-35Nb-XZr alloy,” *Materials Science & Engineering A*, vol. 675, pp. 1–10, 2016.

- [125] Zhang, J., Sun, F., Hao, Y., Gozdecki, N., Lebrun, E., Vermaut, P. ... Laheurte, P. "Materials Science & Engineering A Influence of equiatomic Zr / Nb substitution on superelastic behavior of Ti – Nb – Zr alloy," vol. 563, pp. 78–85, 2013.
- [126] Sungtong W. ve Khantachawana, A. "Effect of Zr Addition on Mechanical Properties of Ti-Nb-Zr Alloys for Biomedical Applications," *Adv Mater Res*, vol. 464, pp. 841–844, 2012.
- [127] Wang, P. *Corrosion Behaviour of Zirconium Alloys in High Temperature Aqueous Environment By Electrochemical Impedance Spectroscopy October 2011*, no. October. 2011.
- [128] Li, K., Li, Y., Huang, X., Gibson, D., Zheng, Y., Liu, J. ... Sun, L. "Applied Surface Science Surface microstructures and corrosion resistance of Ni-Ti-Nb shape memory thin films," *Appl Surf Sci*, vol. 414, pp. 63–67, 2017.
- [129] He, Y., Zhang, Y., Meng, Z., Jiang, Y. ve Zhou, R. "Microstructure evolution , mechanical properties and enhanced bioactivity of Ti-Nb-Zr based biocomposite by bioactive calcium pyrophosphate," *J Alloys Compd*, vol. 720, pp. 567–581, 2017.
- [130] Liu, Y., Li, K., Wu, H., Song, M., Wang, W. ve Li, N. "Synthesis of Ti – Ta alloys with dual structure by incomplete diffusion between elemental powders," *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 51, pp. 302–312, 2015.
- [131] Aguilar, C., Guerra, C., Lascano, S., Guzman, D., Rojas, P.A., Thirumurugan, M. ... Medina, A. "Synthesis and characterization of Ti-Ta-Nb-Mn foams," *Mater Sci Eng C*, vol. 58, pp. 420–431, 2016.
- [132] Yılmaz, E., Gökçe, A., Findik, F. ve Gulsoy, H. Ö. "Assessment of Ti–16Nb–xZr alloys produced via PIM for implant applications," *J Therm Anal Calorim*, pp. 1–8, 2017.
- [133] Zhou Y.L. ve Niinomi, M. "Ti-25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti-Ta alloys for biomedical applications," *Mater Sci Eng C*, vol. 29, no. 3, pp. 1061–1065, 2009.
- [134] Zhou, Y.L., Niinomi, M., Akahori, T., Fukui, H. ve Toda, H. "Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications," *Mater Sci Eng A*, vol. 398, no. 1–2, pp. 28–36, 2005.
- [135] Alves, A.C., Sendão, I., Ariza, E., Toptan, F., Ponthiaux, P. ve Pinto, A.M.P. "Corrosion behaviour of porous Ti intended for biomedical applications," *J Porous Mater*, vol. 23, no. 5, pp. 1261–1268, 2016.
- [136] Robin, A., Gomes, E.A., Nunes, C.A., Coelho, G.C. ve Baldan, C.A. "Preparation and characterization of Ti–Ta alloys for application in corrosive media," *Int J Refract Met Hard Mater*, vol. 35, pp. 90–95, 2012.

- [137] Zhou, Y.L., Niinomi, M. ve Akahori, T. “Effects of Ta content on Young’s modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications,” *Mater Sci Eng A*, vol. 371, no. 1–2, pp. 283–290, 2004.
- [138] Li, Y.H., Yang, C., Kang, L.M., Zhao, H.D., Zhang, W.W. ve Li, Y. Y. “Biomedical porous TiNbZrFe alloys fabricated using NH₄HCO₃ as pore forming agent through powder metallurgy route,” *Powder Metall*, vol. 5899, no. April, 2016.
- [139] Maya, A.E.A., Grana, D.R., Hazarabedian, A., Kokubu, G.A., Luppó, M. I. ve Vigna, G. “Zr-Ti-Nb porous alloys for biomedical application,” *Mater Sci Eng C*, vol. 32, no. 2, pp. 321–329, 2012.
- [140] Kim, D.G., Woo, K.D., Kang, D.S., Lee, T., Lee, M.H., Woo, K.D.... Lee, M.H. “Fabrication and biocompatibility evaluation of porous Ti-Nb-based biomaterials with space holder by rapid sintering Fabrication and biocompatibility evaluation of porous Ti-Nb-based biomaterials with space holder by rapid sintering,” *Mater Res Innov*, vol. 8917, no. July 2017, 2015.
- [141] Alves, A.C., Sendão, I., Ariza, E., Toptan, F., Ponthiaux, P. ve Pinto, A.M.P. “Corrosion behaviour of porous Ti intended for biomedical applications,” *J Porous Mater*, vol. 23, no. 5, pp. 1261–1268, 2016.
- [142] Griza, S., Leite, M.B., Ribeiro, A.A., De Oliveira, M.V. ve De Oliveira, C.S.S. “Study of the porous Ti35Nb alloy processing parameters for implant applications,” *Powder Technol*, vol. 281, pp. 91–98, 2015.
- [143] Singh, R., Lee, P.D., Dashwood, R.J. ve Lindley, T.C. “Titanium foams for biomedical applications: a review,” *Mater Technol*, vol. 25, no. 3–4, pp. 127–136, 2012.
- [144] Do Prado, R.F., Rabêlo, S.B., De Andrade, D.P., Nascimento, R.D., Henriques, V.A.R., Carvalho, Y.R.... De Vasconcellos, L.M.R. “Porous titanium and Ti–35Nb alloy: effects on gene expression of osteoblastic cells derived from human alveolar bone,” *J Mater Sci Mater Med*, vol. 26, no. 11, 2015.
- [145] B. Arifvianto, ve Zhou, J. “Fabrication of metallic biomedical scaffolds with the space holder method: A review,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 5, pp. 3588–3622, 2014.
- [146] Yılmaz, E., Gökçe, A., Findik, F. ve Gulsoy, H.O. “Metallurgical properties and biomimetic HA deposition performance of Ti-Nb PIM alloys,” *J Alloys Compd*, vol. 746, 2018.
- [147] Torres-Sanchez, C., Al Mushref, F.R.A., Norrito, M., Yendall, K., Liu, Y. ve Conway, P. P. “The effect of pore size and porosity on mechanical properties and biological response of porous titanium scaffolds,” *Mater Sci Eng C*, vol. 77, pp. 219–228, 2017.

- [148] Fojt, J., Joska, L. ve Málek, J. “Corrosion behaviour of porous Ti-39Nb alloy for biomedical applications,” *Corros Sci*, vol. 71, pp. 78–83, 2013.
- [149] Li, Y. H., Rao, G. B., Rong, L. J. ve Li, Y. Y. “The influence of porosity on corrosion characteristics of porous NiTi alloy in simulated body fluid,” *Mater Lett*, vol. 57, no. 2, pp. 448–451, 2002.
- [150] Rosalbino, F., MacCiò, D., Scavino, G. ve Saccone, A. “In vitro corrosion behaviour of Ti-Nb-Sn shape memory alloys in Ringer’s physiological solution,” *J Mater Sci Mater Med*, vol. 23, no. 4, pp. 865–871, 2012.
- [151] Xie, F., He, X., Cao, S., Mei, M. ve Qu, X. “Influence of pore characteristics on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of selective laser sintered porous Ti-Mo alloys for biomedical applications,” *Electrochim Acta*, vol. 105, pp. 121–129, 2013.
- [152] Sirivisoot, S. ve Webster, T.J. “Multiwalled carbon nanotubes enhance electrochemical properties of titanium to determine in situ bone formation,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 29, 2008.
- [153] Schmidt, R., Hoffmann, V., Helth, A., Gostin, P. F., Calin, M., Eckert, J... Gebert, A. “Electrochemical deposition of hydroxyapatite on beta-Ti-40Nb,” *Surf Coatings Technol*, vol. 294, pp. 186–193, 2016.
- [154] Ramesh, S., Tan, C.Y., Hamdi, M., Sopyan, I. ve Teng, W.D. “The influence of Ca/P ratio on the properties of hydroxyapatite bioceramics,” no. January 2014, p. 64233A, 2007.
- [155] Ibrahim, A.R., Li, X., Zhou, Y., Huang, Y., Chen, W., Wang, H. ... Li, J. “Synthesis of spongy-like mesoporous hydroxyapatite from raw waste eggshells for enhanced dissolution of ibuprofen loaded via supercritical CO₂,” *Int J Mol Sci*, vol. 16, no. 4, pp. 7960–7975, 2015.
- [156] Harun, W.S.W., Asri, R.I.M., Alias, J., Zulkifli, F.H., Kadirgama, K., Ghani, S.A.C.... Shariffuddin, J.H.M. “A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials,” *Ceram Int*, vol. 44, no. 2, pp. 1250–1268, 2018.
- [157] Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M.H., Ersoy, M.S., Karataş, Ş.... Yazıcı, M. “Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu,” *SAÜ Fen Bilim Enstitüsü Derg*, vol. 20, no. 2, p. 349, 2016.
- [158] Hooshmand, T., Abrishamchian, A., Najafi, F., Mohammadi, M., Najafi, H. ve Tahriri, M., “Development of sol-gel-derived multi-wall carbon nanotube/hydroxyapatite nanocomposite powders for bone substitution,” *J Compos Mater*, vol. 48, no. 4, pp. 483–489, 2014.
- [159] Perumbilavil, S., Sankar, P., Priya Rose, T. ve Philip, R. “White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400-700 nm region,” *Appl Phys Lett*, vol. 107, no. 5, 2015.

- [160] Sadeghi-Avalshahr, A., Nokhasteh, S., Molavi, A.M., Khorsand-Ghayeni, M. ve Mahdavi-Shahri, M. "Synthesis and characterization of collagen/PLGA biodegradable skin scaffold fibers," *Regen Biomater*, vol. 4, no. 5, pp. 309–314, 2017.
- [161] Garskaite, E., Gross, K. A., Yang, S. W., Yang, T. C. K., Yang, J. C. ve Kareiva, A. "Effect of processing conditions on the crystallinity and structure of carbonated calcium hydroxyapatite (CHAp)," *CrystEngComm*, vol. 16, no. 19, pp. 3950–3959, 2014.
- [162] Dave, K., Park, K.H. ve Dhayal, M. "Two-step process for programmable removal of oxygen functionalities of graphene oxide: functional, structural and electrical characteristics," *RSC Adv*, vol. 5, no. 116, pp. 95657–95665, 2015.
- [163] Sadeghi, M. ve Hosseinzadeh, H. "Synthesis and properties of collagen-g-poly(sodium acrylate-co-2-hydroxyethylacrylate) superabsorbent hydrogels," *Brazilian J Chem Eng*, vol. 30, no. 2, pp. 379–389, 2013.
- [164] Sun, T., Lee, W.C. ve Wang, M. "A comparative study of apatite coating and apatite/collagen composite coating fabricated on NiTi shape memory alloy through electrochemical deposition," *Mater Lett*, vol. 65, no. 17–18, pp. 2575–2577, 2011.
- [165] Bai, Y., Neupane, M.P., Park, I.S., Lee, M.H., Bae, T.S., Watari, F. ...Uo, M. "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes-hydroxyapatite nanocomposites on titanium substrate," *Mater Sci Eng C*, vol. 30, no. 7, pp. 1043–1049, 2010.
- [166] Du, J., Wu, Q., Zhong, S., Gu, X., Liu, J., Guo, H. ... Zou, J. "Effect of hydroxyl groups on hydrophilic and photocatalytic activities of rare earth doped titanium dioxide thin films," *J Rare Earths*, vol. 33, no. 2, pp. 148–153, 2015.
- [167] Surmeneva, M., Nikityuk, P., Hans, M. ve Surmenev, R. "Deposition of ultrathin nano-hydroxyapatite films on laser micro-textured titanium surfaces to prepare a multiscale surface topography for improved surface wettability/energy," *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 11, 2016.
- [168] Krishna Alla, R., Ginjupalli, K., Upadhya, N., Shamma, M., Krishna Ravi, R. ve Sekhar, R. "Surface roughness of implants: A review," *Trends Biomater Artif Organs*, vol. 25, no. 3, pp. 112–118, 2011.
- [169] Zhao, C., Lu, X., Zanden, C. ve Liu, J. "The promising application of graphene oxide as coating materials in orthopedic implants: preparation, characterization and cell behavior," *Biomed Mater*, vol. 10, no. 1, p. 015019, 2015.
- [170] Gallo, J., Holinka, M. ve Moucha, C.S. *Antibacterial surface treatment for orthopaedic implants*, vol. 15, no. 8. 2014.
- [171] Chen, H., Gao, D., Wang, B., Palmieri, V., Lauriola, M.C. ve Ciasca, G. "The graphene oxide contradictory effects against human pathogens," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 1, pp. 1–18, 2017.

- [172] Janković, A., Eraković, S., Mitrić, M., Matić, I.Z., Juranić, Z.D., Tsui, G.C.P. ... Park, S.J. "Bioactive hydroxyapatite/graphene composite coating and its corrosion stability in simulated body fluid," *J Alloys Compd*, vol. 624, pp. 148–157, 2015.
- [173] Liu, Y., Huang, J. ve Li, H. "Synthesis of hydroxyapatite-reduced graphite oxide nanocomposites for biomedical applications: Oriented nucleation and epitaxial growth of hydroxyapatite," *J Mater Chem B*, vol. 1, no. 13, pp. 1826–1834, 2013.
- [174] Zhang, L., Liu W., , Yue C., , Zhang, T., Li, P., Xing, Z. ...Chen, Y. "A tough graphene nanosheet/hydroxyapatite composite with improved in vitro biocompatibility," *Carbon N Y*, vol. 61, pp. 105–115, 2013.
- [175] Ou, K.L., Chung, R.J., Tsai, F.Y., Liang, P.Y., Huang, S.W. ve Chang S.Y., "Effect of collagen on the mechanical properties of hydroxyapatite coatings," *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 4, no. 4, pp. 618–624, 2011.
- [176] Florencio-Silva, R., Sasso, G.R.D.S., Sasso-Cerri, E., Simões, M.J. ve Cerri, P.S. "Biology of Bone Tissue: Structure, Function, and Factors That Influence Bone Cells," *Biomed Res Int*, vol. 2015, 2015.
- [177] Anselme, K. "Osteoblast adhesion on biomaterials," *Biomaterials*, vol. 21, pp. 667–681, 2000.
- [178] Cooper, L.F. "Biologic determinants of bone formation for osseointegration: clues for future clinical improvements.," *J Prosthet Dent*, vol. 80, no. 4, pp. 439–449, 1998.
- [179] Zhao, C., Lu, X., Zanden, C. ve Liu, J. "The promising application of graphene oxide as coating materials in orthopedic implants: Preparation, characterization and cell behavior," *Biomed Mater*, vol. 10, no. 1, 2015.
- [180] Tapsir, Z., Jamaludin, F.H., Pinguan-Murphy, B. ve Saidin S., "Immobilisation of hydroxyapatite-collagen on polydopamine grafted stainless steel 316L: Coating adhesion and in vitro cells evaluation," *J Biomater Appl*, vol. 32, no. 7, pp. 987–995, 2018.
- [181] Subramani, R., Elangomannan, S., Louis, K., Kannan, S. ve Gopi, D. "Fabrication of Minerals Substituted Porous Hydroxyapaptite/Poly(3,4-ethylenedioxy pyrrole-co-3,4-ethylenedioxythiophene) Bilayer Coatings on Surgical Grade Stainless Steel and Its Antibacterial and Biological Activities for Orthopedic Applications," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 19, pp. 12404–12421, 2016.
- [182] Zeng, Y., Pei, X., Yang, S., Qin, H., Cai, H., Hu, S.... Wang, J. "Graphene oxide/hydroxyapatite composite coatings fabricated by electrochemical deposition," *Surf Coatings Technol*, vol. 286, pp. 72–79, 2016.
- [183] Lahiri, D., Dua, R., Zhang, C., De Socarraz-Novoa, I., Bhat, A., Ramaswamy, S. ...Agarwal, A. "Graphene nanoplatelet-induced strengthening of ultrahigh molecular weight polyethylene and biocompatibility in vitro," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 4, no. 4, pp. 2234–2241, 2012.

- [184] Tanurat, P. ve Sirivisoot, S. “Osteoblast proliferation on graphene oxide eletrodeposited on anodized titanium,” *BMEiCON 2015 - 8th Biomed Eng Int Conf*, pp. 8–12, 2016.
- [185] Florencio-Silva, R., Sasso, G.R.D.S., Sasso-Cerri, E., Simões, M.J. ve Cerri, P.S. “Biology of Bone Tissue: Structure, Function, and Factors That Influence Bone Cells,” *Biomed Res Int*, vol. 2015, no. August, 2015.
- [186] Costa, D.G., Ferraz, E.P., Abuna, R.P.F., De Oliveira, P.T., Morra, M., Beloti, M.M....Rosa, A.L. “The effect of collagen coating on titanium with nanotopography on in vitro osteogenesis,” *J Biomed Mater Res - Part A*, vol. 105, no. 10, pp. 2783–2788, 2017.
- [187] Wei, J., Igarashi, T., Okumori, N., Igarashi, T., Maetani, T., Liu, B. ...Yoshinari, M. “Influence of surface wettability on competitive protein adsorption and initial attachment of osteoblasts,” *Biomed Mater*, vol. 4, no. 4, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

Eren Yılmaz, 07.01.1983'de Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Ankara'da tamamladı. 2001 yılında Halide Edip Lisesi'nden mezun oldu. 2002 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2006 yılında bölüm üçüncüsü olarak bitirdi. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2008-2011 yılları arasında sanayide üretim ve Ar-Ge mühendisi olarak çalıştı. 2011-2015 yılları arasında Gedik Üniversitesinde Öğretim görevlisi olarak çalıştı, burada Tahribatsız Muayene Programı bölüm başkanlığı görevinde bulundu. 2011 yılında Uluslararası Kaynak Mühendisliği diploması aldı. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde doktora eğitimine başladı. 2015 yılından itibaren Sakarya Üniversitesi Biyomedikal, Manyetik, Yarıiletken Malzemeler Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde öğretim görevlisi olarak görev yapmaktadır.