



**GÖZENEKLİ Tİ-ESASLI BİYOMALZEME ÜRETİLMESİ VE
BİYOUYUMLULUĞUNUN İNCELENMESİ**

Mehmet KAYA

**Doktora Tezi
Fizik Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU

MAYIS- 2019

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GÖZENEKLİ Tİ-ESASLI BİYOMALZEME ÜRETİLMESİ VE
BİYOUYUMLULUĞUNUN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Mehmet KAYA
(112114202)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 19 Nisan 2019
Tezin Savunulduğu Tarih: 24 Mayıs 2019**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU (F.Ü.)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Niyazi ÖZDEMİR (F.Ü.)
Prof. Dr. Serdar ALTIN (İ.Ü.)
Prof. Dr. Hüsnü AKSAKAL (K.S.Ü.)
Doç. Dr. Canan AKSU CANBAY (F.Ü.)**

MAYIS-2019

KIZLARIM İPEK, İNCİ ve OĞLUM MEHMET ALİ'ye ...

ÖNSÖZ

Kendim, ailem, ülkem ve bilim adına daha faydalı bir birey olabilmek amacıyla başladığım “**Gözenekli Ti Esaslı Biyomalzeme Üretilmesi ve Biyoyumluluğunun İncelenmesi**” adlı doktora tez çalışmasının her aşamasında fikirlerinden yararlandığım, bilgi ve deneyimleriyle çalışmalarımı yönlendiren, tez çalışmam boyunca sağladığı özgür ve disiplinli çalışma ortamı ile maddi ve manevi desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU’na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez ile ilgili biyoyumluluk çalışmalarında deney hayvanlarının histopatolojik incelemelerinde yardımcı olan Dr. Ebru ELİBOL (Adıyaman Üniversitesi, Tıp Fakültesi Histoloji Anabilim Dalı) ve üretilen implantların rat bacaklarına takılmasını sağlayan Doç. Dr. Mustafa KÖM ile ekibine (Fırat Üniversitesi Veteriner Fakültesi, Cerrahi Anabilim Dalı) teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, numunelerin korozyon dayanımlarının belirlenmesinde yardımcı olan Dr. Ali GÜNEN (İskendurun Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi) ve Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN’a (Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Fakültesi) teşekkür ederim.

Son olarak, tez ile ilgili deneysel çalışmaların sürdürülmesinde maddi olanakların çoğunu sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Projeler Araştırma Birimine (FÜBAP, FF.16.12), çalışmalarım boyunca sabırla huzur ortamı oluşturan sevgili eşim Doç. Dr. Fatma BÖLÜKBAŞ KAYA (İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa) ve kızlarıma, tüm hayatım boyunca beni her konuda destekleyen sevgili aileme ve tüm emeği geçenlere teşekkür ederim.

Mehmet KAYA
ELAZIĞ - 2019

Bu tez çalışması FF.16.12 nolu proje kapsamında Fırat Üniversitesi Bilimsel Projeler Araştırma Birimi tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLOLAR LİSTESİ	X
KISALTMALAR	XI
SEMBOLLER LİSTESİ	XII
1. GİRİŞ	1
2. BİYUYUMLULUK VE BİYOMALZEMELER	4
2.1. Biyoyumluluk	4
2.1.1. In Vitro Ortamda Biyoyumluluk	5
2.1.2. In Vivo Ortamda Biyoyumluluk	5
2.2. Kemiğin Yapısı	6
2.3. Biyomalzemelerin Tarihsel Gelişimi	8
2.4. Biyometalaller	9
2.4.1. Biyometal Olarak Titanyum ve Alaşımları	10
2.4.2. Biyometal Olarak Paslanmaz Çelikler	11
2.4.3. Biyometal Olarak Kobalt-Krom Esaslı Alaşımlar	12
2.5. Biyoseramikler	13
2.6. Biyopolimerler	13
2.7. Biyokompozitler	15
3. TİTANYUM ESASLI BİYOMALZEMELERİN TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLMESİ	17
3.1. Titanyumun Özellikleri	17
3.2. Biyoyumlu Titanyum Alaşımları	18
3.2.1. NiTi Alaşımı	20

3.2.2. Ti-6Al-4V Alaşımı	21
3.2.3. TiNbZr Alaşımı	22
3.3. Toz Metalurjisi	26
3.3.1. Toz Metalurjisinin Avantajları	27
3.3.2. Metal Toz Üretim Yöntemleri	28
3.3.3. Toz Metalurjisi İle Numune Üretim Yöntemleri	29
3.3.4. Toz Metalurjisinin Uygulama Alanları	31
3.4. TiNbZr Alaşımının Toz Metalurji İle Üretimi Üzerine Literatür Araştırılması	31
3.5. TiNbZr Alaşımının Ergitme İle Üretimi Üzerine Literatür Araştırılması	36
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
4.1. Çalışmanın Amacı	40
4.2. Numunelerin Hazırlanması	41
4.3. Karışımda Kullanılan Tozların Yüzdelik Oranlarının Hesaplanması	43
4.4. Gözenek Miktarının Belirlenmesi	44
4.5. Optik Mikroskobu İle Görüntü Analizleri	45
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX = Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray) İle Görüntü Analizleri	45
4.7. X- Işını Difraksiyon (XRD = X-Ray Diffraction) İle Desen Analizleri	45
4.8. Basma Dayanımı Ölçümleri	45
4.9. Korozyon Ölçümleri	46
4.10. Cerrahi Süreç	47
4.10.1. Etik Kurul Raporu	47
4.10.2. Cerrahi Metot	47
4.10.3. Cerrahi Yöntem	47
4.10.4. Operasyon Sonrası Yapılan Uygulamalar	48
4.10.5. Histopatolojik İnceleme	49
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
5.1. Sinterleme Sıcaklığının Gözenek Oluşumu Üzerine Etkisi	51
5.2. Soğuk Presleme Basıncının Gözenek Oluşumu Üzerine Etkisi	54
5.3. Amonyum Bikarbonat Karışımında Gözenek Oluşumu Üzerine Sinterleme Sıcaklığının Etkisi	57

5.4. Mikroyapı Üzerine Sinterleme Sıcaklığının Etkisinin SEM-EDX İle İncelenmesi	60
5.5. Mikroyapı Üzerine Briketleme Basıncının Etkisinin SEM-EDX İle İncelenmesi	68
5.6. Mikroyapı Üzerine Amonyum Bikarbonat Etkisinin SEM-EDX İle İncelenmesi	75
5.7. Mikroyapıdaki Faz Şiddetleri Üzerine Sinterleme Sıcaklığının Etkisinin XRD İle İncelenmesi	83
5.8. Mikroyapıdaki Faz Şiddetleri Üzerine Briketleme Basıncının Etkisinin XRD İle İncelenmesi	86
5.9. Çok Gözenekli Numunelerin Mikroyapılarındaki Faz Şiddetlerinin XRD İle İncelenmesi	89
5.10. Üretilen Numunelerin Basma Dayanımları	92
5.11. Numunelerin Korozyon Dayanımları	101
5.12. Üretilen Numunelerin Histopatolojik İncelenmesi	106
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	118
Ek (Etik Kurulu Kararı)	121
KAYNAKLAR	122
ÖZGEÇMİŞ	132

ÖZET

Bu doktora tez çalışmasında atomik olarak Ti-10Nb-10Zr alaşımı, biyomalzeme olarak kullanılmak amacıyla toz metalurjisi (TM) yöntemlerinden geleneksel sinterleme ile üretildi. Üretim sürecinde yüksek saflıkta elementel Ti (titanyum), Nb (niyobyum) ve Zr (zirkonyum) tozları homojen bir karışım elde etmek için dönen bir kap içerisinde 12 saat süreyle karıştırıldı ve sonrasında gözenekli yapı oluşturmak amacıyla amonyum bikarbonat ile karıştırılarak farklı basınçlarda briketlendi. Briketlenen ham numuneler argon atmosferinde farklı sıcaklıklarda sinterlendi. Böylece %3.6 ile %55.44 aralığında gözenek oranına sahip gözenekli Ti-10Nb-10Zr numuneleri üretildi. Üretilen numunelerin optik görüntülerinde farklı şekilli gözeneklerin oluştuğu, gözenek oranlarının ise briketleme basıncının ve sinterleme sıcaklığının artması ile azaldığı belirlendi. Numunelerin mikroyapılarında α (hcp) ve β (bcc) fazlarının oluştuğu ve fazların homojen dağılımlarının artan briketleme ve sinterleme sıcaklığı ile meydana geldiği SEM-EDX ve XRD analizleri ile anlaşıldı. Üretilen numunelerden gözenek oranının azalması ile basma dayanımlarının arttığı ve numunelerin basma dayanımının kemiğin basma dayanımından daha fazla olduğu belirlendi. Numunelerin korozyon dayanımlarının saf titanyumunkinden daha iyi olduğu, ayrıca yapının homojen olması ile korozyon dayanımının arttığı belirlendi. Son olarak, in vivo ortamda yapılan biyouyumluluk çalışmasında, gözenek oranının artması ile yeni kemik ve fibröz doku oluşumunun arttığı, ayrıca herhangi bir doku nekrozunun oluşmadığı anlaşıldı.

Anahtar Kelimeler: Toz Metalurjisi, Titanium Esaslı Alaşımlar, Biyomalzeme, TiNbZr

SUMMARY

Investigation of Biocompatibility and Fabrication of Ti-Based Porous Biomaterial

In this PhD thesis study, atomic Ti-10Nb-10Zr alloy was fabricated with traditional sintering from powder metallurgy (PM) methods to be used as biomaterials. During the production period, high purity elemental Ti (titanium), Nb (niobium) and Zr (zirconium) powders were firstly mixed for 12 hours in a rotating container to form a homogeneous mixture, and then briquetted at different pressures by mixing with ammonium bicarbonate in order to make porous structure. The briquetted raw specimens were sintered at different temperatures in the argon atmosphere. Thus, porous Ti-10Nb-10Zr samples with a porosity in the range of 3.6% to 55.44% were produced. It was seen that different shaped pores were formed in the optical images of the produced samples and the porosity were decreased with the increasing briquetting pressure and sintering temperature. SEM-EDX and XRD analyzes of the samples showed that α (hcp) and β (bcc) phases were occurred in the microstructures of samples, and the distribution of the phases became more homogeneous with increasing sintering temperature and briquetted pressure. The compressive tests of the samples showed that the compressive strengths increased with decreasing porosity, and their compressive strengthes were higher than that of bones. The corrosion resistance of the samples was better than that of pure Ti, also the corrosion resistance was increased when the microstructure was homogeny. Finally, in biocompatibility studies conducted in vivo, it was found that the increase of the porosity increased the formation of new bone and fibrous tissue and any tissue necrosis was not seen.

Key Words: Powder Metallurgy, Titanium Based Alloys, Biomaterial, TiNbZr

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Sert kemik yapısı.	7
Şekil 3.1. Titanyumun düşük ve yüksek sıcaklıkta kristal yapısı	20
Şekil 3.2. TiNbZr alaşımının ikili ve üçlü faz diyagramları	25
Şekil 3.3. TiNbZr alaşımının ikili ve üçlü faz diyagramları	26
Şekil 4.1. Üretimde kullanılan tozların karıştırılma ve kalıp aparatı.	43
Şekil 4.2. Preslenen ham numunelerin sinterlenme düzeneği.	44
Şekil 4.3. Korozyon test sistemi.	46
Şekil 4.4. İmplant malzemenin defekte yerleştirilme aşamaları.	49
Şekil 5.1. 100 MPa basınçla preslendikten sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin optik görüntüleri, (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C.	53
Şekil 5.2. Farklı basınçlarda preslendikten sonra 1400 °C sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin optik görüntüleri, (a) 200 MPa, (b) 300 MPa, (c) 300 MPa, saf Ti.	56
Şekil 5.3. Amonyum bikarbonat ile karıştırılıp preslendikten sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin optik görüntüleri, (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c-d) 1400 °C....	60
Şekil 5.4. 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1200 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen TiNbZr numunesinin SEM görüntüsü ve EDX desenleri. Yukarıdan aşağı doğru SEM görüntüsü, object1 ; orta bölge, object2; sol bölge ve object3; yukarı bölgelerin EDX desenleridir.	62
Şekil 5.5. 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1300 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen TiNbZr numunesinin SEM görüntüsü ve EDX desenleri, yukarıdan aşağı doğru object1; üst bölge, object2; sol açık bölge, object3; iğne şeklindeki bölge.....	65
Şekil 5.6. 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen TiNbZr numunesinin SEM görüntüsü ve EDX desenleri. Yukarıdan aşağı doğru SEM görüntüsü, object1; sağ bölge, ve object2 üst bölgedir.....	68
Şekil 5.7. 200 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen TiNbZr numunesinin SEM görüntüsü ve EDX desenleri. Yukarıdan aşağı doğru SEM görüntüsü, object1; orta bölge, object2; sağ bölge ve object3 sol bölgedir.....	71
Şekil 5.8. 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen TiNbZr numunesinin SEM görüntüsü ve EDX desenleri. Yukarıdan aşağı doğru SEM görüntüsü, object1; sol bölge, object2; üst bölge ve object3; sağ bölgedir.....	73
Şekil 5.9. 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen saf Ti numunesinin SEM görüntüsü ve EDX desenleri. Yukarıdan aşağı doğru SEM görüntüsü, object1; üst bölge, object2; alt bölge ve object3; üst sol bölgedir.	75

- Şekil 5.10. Amonyum bikarbonatla karıştırılan TiNbZr toz karışımının 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1200 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunesinin SEM görüntüsü ve EDX desenleri. Yukarıdan aşağı doğru SEM görüntüsü, object1; orta bölge, object2; sağ bölge ve object3; sol bölgedir.....78
- Şekil 5.11. Amonyum bikarbonatla karıştırılan TiNbZr toz karışımının 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1300 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen TiNbZr numunesinin SEM görüntüsü ve EDX desenleri. Yukarıdan aşağı doğru SEM görüntüsü, object1; alt bölge, object2; orta sol, object3; orta sağ ve object4; üst sağ bölgedir.80
- Şekil 5.12. Amonyum bikarbonatla karıştırılan TiNbZr toz karışımının 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenerek elde edilen numunenin SEM görüntüsü ve EDX desenleri. Yukarıdan aşağı doğru SEM görüntüsü, object1; sol bölge, object2; sağ bölge ve object3; üst bölgedir.....83
- Şekil 5.13. 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra farklı sıcaklıklarda (yukarıdan aşağı sırasıyla 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C) sinterlenen TiNbZr numunelerinin parça difraksiyon desenleri.85
- Şekil 5.14. Farklı basınçlarda (sırasıyla yukarıdan aşağı 200 MPa ve 300 MPa) kompaktlandıktan sonra 1400 °C sinterlenen TiNbZr numunelerinin parça difraksiyon desenleri. Ayrıca kıyaslama amacıyla 300 MPa basınçla kompaktlanan ve 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen saf Ti numunesinin difraksiyon deseni de ayrı ve birlikte gösterilmektedir.88
- Şekil 5.15. Amonyum bikarbonat ile karıştırıldıktan sonra 300 MPa basınçla kompaktlanan ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen çok gözenekli TiNbZr numunelerinin parça difraksiyon desenleri. Yukarıdan aşağıya doğru sırasıyla; 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C ve birlikte gösterimi.91
- Şekil 5.16. 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin basma dayanımları. (a), (b) ve (c) sırasıyla 1200, 1300 ve 1400 °C’de sinterlenen numunelerin basma dayanımları.93
- Şekil 5.17. Farklı basınçlarda soğuk kompaktlandıktan sonra 1400 °C de sinterlenen TiNbZr numunelerinin basma dayanımları. (a) ve (b) sırasıyla 200 ve 300 MPa basınçla soğuk preslenen numunelerin basma dayanımları, (c) 300 MPa, saf Ti.95
- Şekil 5.18. Amonyum bikarbonat ile karıştırıldıktan sonra 300 MPa basınçla kompaktlanan ve sırasıyla (a) 1200 °C, (b) 1300 °C ve (c) 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen TiNbZr numunelerin basma dayanımları, (d) her üçünün karşılaştırılması, (e) çok gözenekli saf Ti.97
- Şekil 5.19. Korozif ortamda numunelerin potansiyel değişimi polarizasyon eğrileri. (a) Amonyum bikarbonat ile karıştırıldıktan sonra 300 MPa basınçla preslendikten sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenen çok gözenekli numuneler, 1 numara, 1400 °C, 2 numara; 1300 °C, 3 numara; 1200 °C, ve 7 numara 300 MPa basınçla preslendikten sonra 1400 °C’de sinterlenen az gözenekli saf Ti, (b) Farklı basınçlar ile preslendikten sonra 1400 °C de sinterlenen az gözenekli numuneler, 4 numara; 100 MPa, 5 numara; 200 MPa, 6 numara; 300 MPa, ve 7 numara; saf Ti, (c) Çok gözenekli, az gözenekli ve saf Ti numunelerinin karşılaştırılması104
- Şekil 5.20. Grup 1’e (çok gözenekli TiNbZr, 300 MPa, 1400 °C) ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen görüntüleri. a, b, c ve d: Hematoksilen & Eozin boyama,

sırasıyla X4, X10, X10, X40'lık büyütmeleere ait görüntüler. e, f, g ve h: Masson-Goldner trichrome boyama, sırasıyla X4, X10, X10 ve X40'lık büyütmeleere ait görüntüler. impt: İmplant bölgesi, T: kemik trabekülü, d: damar, os: osteosit, ob: osteoblast, * : yeni kemik oluşumu108

Şekil 5.21. Grup 2'e (az gözenekli TiNbZr, 300 MPa, 1400 °C) ait kemik dokusunun farklı büyütmeleerde çekilen görüntüleri. a, b, c ve d: Hematoksilen & Eozin boyama, sırasıyla X4, X10, X10, X40'lık büyütmeleere ait görüntüler. e, f, g ve h: Masson-Goldner trichrome boyama, sırasıyla X4, X10, X10 ve X40'lık büyütmeleere ait görüntüler. impt: İmplant bölgesi, T: kemik trabekülü, d: damar, os: osteosit, ob: osteoblast, * : yeni kemik oluşumu109

Şekil 5.22. Grup 3'e (çok gözenekli TiNbZr, 300 MPa, 1200 °C) ait kemik dokusunun farklı büyütmeleerde çekilen görüntüleri. a, b ve c: Hematoksilen & Eozin boyama, sırasıyla X4, X10, X40'lık büyütmeleere ait görüntüler. d, e ve f: Masson-Goldner trichrome boyama, sırasıyla X4, X10 ve X40'lık büyütmeleere ait görüntüler. impt: İmplant bölgesi, T: kemik trabekülü, d: damar, os: osteosit, ob: osteoblast, * : yeni kemik oluşumu.110

Şekil 5.23. Grup 4'e (az gözenekli Ti, 300 MPa, 1400 °C) ait kemik dokusunun farklı büyütmeleerde çekilen görüntüleri. a, b ve c: Hematoksilen & Eozin boyama, sırasıyla X4, X10, X40'lık büyütmeleere ait görüntüler. d, e ve f: Masson-Goldner trichrome boyama, sırasıyla X4, X10 ve X40'lık büyütmeleere ait görüntüler. impt: İmplant bölgesi, T: kemik trabekülü, d: damar, os: osteosit, ob: osteoblast, *:yeni kemik oluşumu.112

Şekil 5.24. Grup 5'e (çok gözenekli Ti, 300 MPa, 1400 °C) ait kemik dokusunun farklı büyütmeleerde çekilen görüntüleri. a, b, c ve d: Hematoksilen & Eozin boyama, sırasıyla X4, X10, X10, X40'lık büyütmeleere ait görüntüler. e, f, g ve h: Masson-Goldner trichrome boyama, sırasıyla X4, X10, X10 ve X40'lık büyütmeleere ait görüntüler. impt: İmplant bölgesi, T: kemik trabekülü, d: damar, os: osteosit, ob: osteoblast, * : yeni kemik oluşumu114

Şekil 5.25 . Grup 1'e (çok gözenekli TiNbZr, 300 MPa, 1400 °C) ait kemik dokusunun farklı büyütmeleerde çekilen görüntüleri. 1a, 1b ve 1c; Grup 5'e (çok gözenekli Ti, 300 MPa, 1400 °C) ait kemik dokusunun farklı büyütmeleerde çekilen görüntüleri. 2a, 2b ve 2c; H&E: Hematoksilen-Eosin boyama, MG: Masson Goldner Trichrome boyama, impt: İmplant bölgesi, inf: İnflamasyon alanı, siyah ok : yeni kemik oluşumu 115

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. İmplant malzemesi olarak kullanılan bazı alaşımlar ve örnekleri	12
Tablo 3.1. Elementlerin periyodik cetveli	18
Tablo 3.2. Titanyumun bazı özellikleri	19
Tablo 3.3. Titanyum alaşımında faz yapısına etki eden elementler	20
Tablo 3.4. Ti, Nb ve Zr metallerinin bazı özellikleri	23
Tablo 4.1. Bu çalışmada sentezlenen numunelerin üretim parametreleri	42
Tablo 5.1. Üretilen gözenekli TiNbZr numunelerinin gözenek oranlarına göre basma dayanımları ve elastik modülleri.	98
Tablo 5.2. Numunelerin potansiyel ve akım değişimlerine göre korozyon dirençleri.....	104

KISALTMALAR

bcc	: Body center cubik (Hacim merkezli kübik)
cph	: Close packed hegzagonal (Sıkı paketli hegzagonal)
DNA	: Genetik materyal
DSC	: Differansial scanning calorimetry (Diferansiyel taramalı kalorimetre)
EDX	: Energy disperssive X-ray (Enerji dağılım X-ışını)
GPa	: Giga paskal
HA	: Hidroksiapatit
HCl	: Hidroklorik asit
HMK	: Hacim merkezli kübik
MPa	: Mega paskal
PE	: Polietilen
PET	: Polietilenteraftalat
PGA	: Poliglikolik asit
PLA	: Poliaktik asit
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PS	: Polisülfon
PTFE	: Politetrasoroetilen
PU	: Poliüretan
SPH	: Sıkı paketli hegzagonal
SR	: Silikon kauçuk
SEM	: Scanning electron microscopy (Taramalı elektron mikroskobu)
ŞHA	: Şekil hatırlamalı alaşımlar
TEM	: Transformation electron microscopy (Geçirmeli elektron mikroskobu)
TM	: Toz metalurjisi
XRD	: X ray diffraction (X Işın Difraksiyonu)

SEMBOLLER LİSTESİ

Al	: Alüminyum
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
H	: Hidrojen
Hf	: Hafniyum
Mo	: Molibden
Mn	: Mangan
Nb	: Niyobyum
Ni	: Nikel
P	: Fosfor
S	: Kükürt
Si	: Silisyum
Ti	: Titanyum
Ta	: Tantalum
V	: Vanadyum
W	: Tungsten
Zr	: Zirkonyum
α	: Alfa fazı (Hegzagonal sıkı paketli; hcp)
β	: Hacim merkezli kübik (bcc)
α'	: Hegzagonal martensit (hcp)
α''	: Ortorombik martensit

1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisinde kullanılan birçok makine veya takım; farklı parçaların bir araya getirilerek oluşturdukları bir sistemden ibarettir. Sistemi oluşturan elamanlardan bazılarının hasar görmesi durumunda sistem işlevini tam olarak yerine getiremez. Sistemin işlevini sürdürebilmesi için hasar gören parçanın değiştirilmesi gerekir. İnsan vücudunu da birçok organdan oluşan bir sistem olarak düşündüğümüzde vücudun fonksiyonlarını devam ettirebilmesi için organların hasar görmemesi gerektiğini hepimiz biliriz. Makine elamanları gibi, insan vücudunda hasar gören organ veya dokunun işlevlerini yerine getirebilmek ya da desteklemek amacıyla insan vücuduna yerleştirilen canlı olmayan doğal ya da yapay malzemeler “biyomalzeme” olarak adlandırılır. Bu biyomalzemeler insan organı üzerine monte edilebileceği gibi bazı durumlardan da tamamen değiştirilebilir. Bu malzemelerden aranan özellikler biyolojik uyumlu olması, toksik olmaması, kimyasal açıdan kararlı olması, yeterli dayanıma sahip olması, uygun ağırlıkta olması ve üretiminin kolay ve ucuz olması gibi özelliklerdir.

Modern tıbbın ve biyomedikal mühendisliğinin bugün üzerinde en çok çalıştığı konulardan biri; hastalıkların tedavisinde kullanılan uygun materyalleri seçme, oluşturma veya onları uygun hale getirme çabalarıdır. Kullanılan malzeme, yerini aldığı organın fonksiyonunu yerine getirebilir özellikte olmalıdır. Ayrıca, vücut koşulları içinde korozyona dayanıklı, biyoyumlu, dokularda alerjik reaksiyon oluşturmaması, vücut ağırlığı göz önüne alındığında fiziksel olarak basma ve çekme dayanımlarının vücut tarafından iletilen yükleri taşıyacak düzeyde bulunması gerekmektedir. Yani kullanılacak malzeme, insan vücudu göz önünde tutulduğunda, 37 °C’de ve 7.25 pH’lık bir değerde koordinasyonunu yitirmeden, bulunduğu dokuya zıt bir reaksiyon göstermeden, mekanik kuvvetlere karşı kırılmadan, eğilip bükülmeden direnebilmelidir [Khorasani vd., 2015; Kaya, 2018].

İnsan vücudunda doğal veya yapay biyomalzemelerin kullanımı eski tarihlere kadar dayanmakla birlikte günümüzde yaygın olarak yapay biyomalzemeler kullanılmaktadır. Bunlar; seramikler, metaller, polimerler ve bazı kompozit malzemeler içerisinde vücut için uygun olanları biyomalzeme olarak kullanılabilir. Biyoseramikler, kemik ve dişlerde bir kaza sonucu meydana gelen veya enfeksiyon sonucu oluşan hasarların giderilmesi için kullanılan yüksek korozyon direncine sahip biyoinert malzemelerdir. Kalsiyum fosfatlar ve biyocamlar gibi biyoseramik malzemeler, inertlik özelliklerinin yanı sıra, vücut tarafından

kendi dokusu gibi algılanarak iyileşmeyi hızlandırıcı bir etkiye sebep olduklarından biyoaktif malzemeler olarak değerlendirilirler. Kalsiyum fosfat içerikli biyoseramikler elementel kompozisyon olarak kemik ve dişte bulunan minerallerle büyük benzerlik göstermeleri ve vücut içerisinde yüksek biyouyumluluğa sahip olmalarından dolayı yoğun bir şekilde tıpta sert ve yumuşak doku uygulamalarında kullanılmaktadır. Ancak, kalsiyum fosfatların kırılma tokluklarının düşük olmaları nedeniyle aşırı yüklerle karşı dayanıksızdırlar. Bu nedenle fazla yük taşınması gerekmeyen bölgelerde kullanılmaları daha uygundur [Demirel, 2012]. Vücut içerisinde fazla yüke maruz kalan yerlerde biyomalzeme olarak bazı metal ve alaşımlar implant olarak kullanılır. Sert doku implantı olarak kullanılacak malzemenin basma dayanımı ve elastik modülü kemikle uyumlu olmalıdır. Kemikten çok sert malzeme kemikle birleştirildiğinde kemiğin aşınmasına neden olurken, kemikten daha yumuşak malzeme kullanıldığında ise işlevini uygun olarak yerine getiremeyeceği gerçektir [Khorasani vd., 2015].

Titanyum ve titanyum-bazlı alaşımlar, özellikle saf titanyum, alüminyum (Al) ve vanadyumun (V) titanyum ile bileşimi (Ti-6Al-4V), Ti-6Al-7Nb, Ti-Ni (titanyum-nikel) alaşımları üstün bio-uyumlulukları, üstün mekanik özellikleri ve fizyolojik ortamda yüksek korozyon dirençlerine sahip olmalarından dolayı biyomedikal alanlarda yaygın şekilde dental ve ortopedik implant malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ancak, vanadyumun toksikliği, nikelin alerjik durum göstermesi ve alüminyumun zihinsel bozukluğa yol açmasından dolayı Ti esaslı alaşımlarda toksikliliği önlemek için birçok çalışma yapılmaktadır. Toksik oluşturmayan hafniyum (Hf), tantalyum (Ta), molipden (Mo) ile bileşimlerden Ti-Hf, Ti-Ta, Ti-Mo, Ti-Zr gibi birkaç öncü çalışma rapor edilmektedir. Son zamanlarda keşfedilen Ti-Nb ve Ti-Zr alaşımları düşük elastik modülü ve şekil hatırlama etkisinden dolayı TiNi alaşımının yerini alabilecek muhtemel biyomalzemelerdir [Bottino vd., 2009; Cui vd., 2010; Oliveira vd., 2015].

Son yıllarda, gözenekli NiTi Şekil Hatırlamalı Alaşımlar (ŞHA'lar) implant malzeme olarak kullanılmak için farklı toz metalurji yöntemleri ile yaygın olarak üretilmektedir. Bu alaşımların gözenekli materyal olarak üretimi, doğal biyo-materyallere benzer olağanüstü mekaniksel karakteristiklerinden dolayı sert doku implantları için büyük ilgi çekmektedir. Alaşımın açık gözenekli yapısı canlı dokunun ilerlemesine, vücut içerisinde besin değişimine ve taşınmasına izin vermektedir. Ayrıca alaşımın hafifliği, süperelastikliği ve ayarlanabilir mekaniksel özellikleri kemik ve implant arasındaki sertlik uyumsuzluğunu azaltmaktadır, yani yoğun NiTi alaşımına göre daha düşük elastik (Young's) modülüne

sahiptir. İmplant ile kemik arasındaki sertlik uyumsuzluğu implantın gevşemesine neden olmaktadır. Ancak, üretim esnasında alaşım oluşturmeyen saf Ni fizyolojik ortamda sorun teşkil etmektedir. Diğer taraftan Nb ve Zr elementleri fizyolojik ortamda mükemmel bir durum sergilemektedirler. Son zamanlarda döküm yöntemi ile üretilen TiNb alaşımının fizyolojik ortamda iyi bir uyum sağladığı ve şekil hatırlama etkisi sergilediği tespit edilmiştir. Ancak Ni yerine Nb kullanılması ile üretilen TiNb alaşımında Nb oranının artması ile numunelerin basma dayanımları azalmaktadır. Benzer olarak TiZr alaşımının da TiNi alaşımına göre daha iyi biyouyumlu olduğu tespit edilmiştir. Zr elementinin Nb elementine göre yüksek mukavemetli olması dikkate alındığında Ti, Nb ve Zr elementlerinin oluşturacağı alaşımın basma dayanımının ve elastik modülünün kemik yapısı için daha iyi olacağı bir gerçektir [Khorasani vd., 2015; Oliveira vd., 2015; Ruan vd., 2016; Kaya, 2018].

Bu çalışmada, sert-doku implant malzemesi olarak kullanılmak için, Nb ve Zr elementlerinin üstün özellikleri göz önünde bulundurularak gözenekli Ti-Nb-Zr alaşımı toz metalürjisi yöntemlerinden geleneksel sinterleme ile üretildi. Üretilen alaşımın metalürjik ve mekanik özellikleri incelenerek sıçan bacağına yerleştirilmeleri sonucu biyouyumlulukları incelendi.

2. BİYOUYUMLULUK VE BİYOMALZEMELER

2.1. Biyouyumluluk

Canlı vücudunda herhangi bir organın görevine destek olmak veya hasarlı organın görevini karşılamak amacıyla kullanılan biyomalzemelerde aranan ilk özellik onların biyouyumlu olmasıdır. Biyouyumluluk; bir biyomalzemenin en önemli özelliği olup vücut ile uyuşabilirliktir. Başka bir ifadeyle biyouyumluluk; canlı vücudu ile temas halinde olan bir malzemenin kendisini çevreleyen dokuların normal süreçlerine engel olmadan ve herhangi bir olumsuz etkiye (iltihaplanma, pıhtı oluşumu vb.) sebep olmadan kullanım amacına uygun fonksiyon gösterme kabiliyetidir. Biyomalzemelerin biyouyumluluğuna birçok faktör etki edebilir. Bu faktörler; malzemenin fiziksel ve kimyasal yapısı, doku ile temas şekli, dokunun özellikleri ve kullanım yeridir. Bir biyomalzemenin doku ile olan biyouyumu, yapısal olarak organın mekanik özelliklerini yerine getirmesi ve yüzeysel olarak da fiziksel, biyolojik ve kimyasal özelliklere karşı uyumlu olmasıdır. Bir biyomalzeme hasarlı bir organın yerine kullanıldığında organın görevlerini ne kadar iyi yerine getirebilir ve çevresi ile iyi uyumlu ise o kadar iyi biyouyumludur demektir (Cengiz, 2007; Sarıgöl, 2007; Korsacılar, 2012; Çakmak, 2017).

Bir malzemenin biyouyumluluğu, vücudun hastalanmasına ve yaşlanmasına bağlı olarak korozyon ve yorulmanın etkisiyle değişebilir. Başlangıçta iyi biyouyum özelliği gösteren malzeme vücut içerisinde zamanla değişim sonucu uyumsuz hale gelebilir. Bu nedenle biyomalzeme uzun ömürlü olmalıdır. Ortopedik amaçlı kullanılacak implant alaşımının biyouyumluluk özelliği; alaşımın cinsi, kimyasal kompozisyonu ve imalat yöntemi ile doğrudan ilişkilidir. Metalik biyomalzemeler; pH değeri 1-9 arasında değişen farklı vücut doku ve akışkanları ile sürekli veya zaman zaman temas halindedir. İyi mekanik özellik, biyouyumluluk, korozyona dayanım, üstün sürtünme ve aşınma dayanımı biyomalzemelerden beklenen özelliklerdir. Ayrıca, biyomalzemeler alerjik reaksiyonlara neden olmamalı, zehirli ürünler salgılamamalı, kolay şekillendirilebilir olmalı ve sterilizasyon işlemlerinde özelliklerini kaybetmemelidirler. Biyomalzemelerin; üstün mekanik özelliklere ve biyouyumluluğa sahip olmaları gerektiğinden, kullanım yerlerine göre uygun özellikleri taşıması açısından seçimleri büyük önem arz etmektedir. İmplant malzemelerde biyouyumluluğun yanı sıra, malzemenin elastiklik modülünün, tokluk değerinin, sertlik oranının, aşınma-yorulma dayanımının ve çekme dayanımı gibi

mekaniksel özelliklerinin kemik dokusuyla uyumlu olması istenir ([Korsacılar, 2012](#); [İstanbulu, 2016](#); [Yolun, 2016](#)).

2.1.1. In Vitro Ortamda Biyouyumluluk

Canlı vücudunda kullanılmak istenen bir biyomalzemenin biyouyumluluğunun test edilmesi gerekir. Bunun için in vitro ve in vivo ortamlar kullanılır. Biyolojik uyumluluğun in vitro ortamda test edilmesinde kullanılacak biyomalzeme hücre kültürünün bulunduğu bir test tüpü içerisinde yapılır. In vitro test ortamı; canlı vücuduna benzer yapay ortamlarda parazit, virüs ve bakteri gibi canlıların korunup geliştirildiği ortamdır. In vitro test metodunda implant malzeme ile hücre arasında herhangi bir bariyer olmadan kullanılabilindiği gibi küçük bir bariyer yerleştirilerek dolaylı bir şekilde de uygulanabilir. Bu tür testlerde implant malzemenin biyouyumluluğu, malzeme ile temas ettirilen hücrelerin büyüme oranı, sayıca canlılık oranı, metabolik fonksiyonları veya diğer hücresel fonksiyonları ölçülerek yapılır. Hücre kültürü olarak çeşitli canlıların (insan, maymun, fare, tavşan gibi) bazı dokuları (böbrek, akciğer, tümör, amniyon zarları) önce parçalanarak tek tek hücrelere ayrılırlar. Bu hücreler çeşitli tuzlar, aminoasitler, vitaminler, dana veya at serumu içeren besleyici sıvılarda süspansiyon ederek steril tüp veya şişelere koyulur. Bu hücre süspansiyonu 36 °C’de bekletildiğinde hücreler kabın çeperine yapışarak ürerler. Üreme sonucunda oluşan yapıya hücre kültürü adı verilir. Hücre kültürünün bulunduğu ortamda biyomalzeme ile olan ilişkisi malzemenin biyouyumluluğu hakkında bilgi verir ([Demirel, 2012](#); [Yolun, 2016](#); [Çakmak, 2017](#)).

2.1.2. In Vivo Ortamda Biyouyumluluk

Biyoyumluluğun canlı ortamda test edilmesi in vivo ortam olarak adlandırılır. Kullanılacak malzeme doğrudan canlı üzerinden test edilir. Bunun için fare, rat, tavşan gibi farklı deney hayvanları kullanılır. Test edilmek istenen biyomalzeme canlı vücuduna yerleştirilir ve hayvan cinsine göre bir zaman dilimi (fare ve ratlar için 1 veya 2 ay) sonucu malzemenin çevresindeki dokular ile uyumu araştırılır. Bunun için biyomalzeme çevresinden alınan doku örneklerinin morfolojik incelemesi, biyomalzemenin biyolojik uyumluluğu hakkında fikir edinilir ([Er, 2008](#); [Demirel, 2012](#); [Yolun, 2016](#)). Biyomalzemenin in vivo ortamında uzun vadeli biyouyumluluğunun araştırılması için

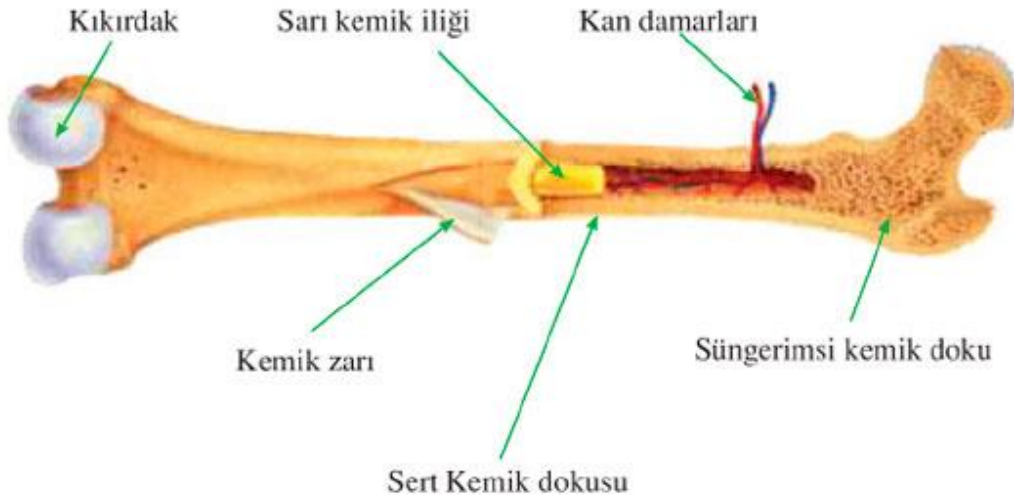
biyomalzeme yerleştirilen canlı vücutunda belirli periyotlarda kan değerlerinin ve karaciğer örneklerinin alınması daha sonraki uygulamalar için daha faydalı olacağını belirtir.

2.2. Kemiğin Yapısı

Kemik katı halde olup vücut sıvısı ile dinamik denge içinde inorganik ve organik maddelerden oluşan canlı dokudur. Kemik bileşenleri başlıca kollajen ve hidroksiapatitten oluşan ilginç bir seramik kompozittir. Kemik % 69 kalsiyum fosfat, % 20 kollajen, % 9 su ve % 2 organik madde içermektedir. Kollajen; kemik, deri ve bağ dokunun ana bileşeni olan jelatinimsi bir proteindir (Er, 2008).

Kemik, vücutun iskelet sistemini meydana getiren, yüzeyine tutunan kaslarla beraber vücuda hareketlilik sağlayan ve iç organlarımızı koruyan sert bir dokudur. Yetişkin bir insanda irili-ufaklı yaklaşık 206 adet kemik bulunmakla birlikte bunlar şekillerine göre uzun, kısa ve yassı olarak sınıflandırılmaktadır. Kemiğin dokusunda çeşitli tipte hücreler (osteosit, osteoblast, osteoklast) ve hücrelerarası madde (matriks) bulunmaktadır. Osteositler: Klasik kemik hücrelerinin yaklaşık %90'ını oluştururlar. Kemik gelişimini regüle eden büyüme faktörlerini salgıladığına inanılmaktadır. Osteoblastlar: kemiği oluşturan bağ dokusu matriksini sentezlerler. Osteoklastlar: kemik matriksini sindirme kapasitesi olan çok çekirdekli hücrelerdir. Kemikte yıkım ve yeniden şekillenme sürecinde görev alırlar. Matriks: su, protein, mineral, tuz, lipid, glikoprotein ve proteoglikan gibi maddeleri içerir. Yapısında bulunan protein ve mineraller sayesinde kemiğin olgunlaşmasına ve güçlenmesine katkı sağlar (Er, 2008; Demirel, 2012).

İnsan kemik yapısını inceleyecek olursak sert kemik ve süngerimsi kemik olmak üzere iki ana yapı ile karşılaşırız. Sert kemik yapısı; iskeletin büyük bir kısmını oluşturur. Kemik yapısının daha çok vücuda destek olmak, sertlik kazandırmak gibi sorumluluklarını yerine getirir. Kol ve bacak kemikleri gibi uzun kemikler, bunların haricindeki hemen her kemiğin dış kısımları sert kemik yapısı içerir. Süngerimsi kemik yapısı; sert kemik yapısına göre daha yumuşaktır. İçinde kırmızı kemik iliği bulunur. Sert kemik yapısından oluşan uzun kemiklerin uçları ve diğer kemiklerin iç kısımları süngerimsi kemik yapısındadır. Sert ve süngerimsi yapının yanında tipik bir kemik; kemik zarı, kırmızı veya sarı kemik iliği, kan damarları ve eklem kıkırdağı adı verilen bölümlerden oluşur (şekil 2.1).



Şekil 2.1. Sert kemik yapısı

Kemik zarı; kemik yapısının en dış ve en iç yüzeyleri olmak üzere iki yerde bulunur. Dışarıdaki kemik zarı kemik yapısını dış ortamdan ayırır, madde giriş çıkışını kontrol eder. Aynı zamanda kemiklerin enine büyümesini ve kemiğin yaşla orantılı olarak gelişmesini sağlar. Kemiğin iç kısmındaki zar ise kemik dokusuyla kemik ilikleri arasında bulunur. Madde geçişinden sorumlu olmakla birlikte kemik iliklerinin kan üretimi ve kan hücrelerinin dağıtımını gibi görevleri üstlenir. Kırmızı kemik iliği; süngerimsi kemik yapısının içinde bulunur. Kanın en önemli bileşenlerinden olan alyuvarları üreterek vücudun alyuvar ihtiyacının karşılanmasını sağlar. Kemik yapısının kan dolaşımıyla ilgili görevlerini üstlenir. Sarı kemik iliği; sert kemik dokusunda bulunur. Vücuttaki yağların bir kısmı sarı kemik iliğinde depolanır. Kırmızı kemik iliği kadar olmasa da yer yer kan hücresi de üretir. Kan damarları; iliklerde üretilen kan hücrelerinin vücuda taşınmasından sorumludur. Kemik yapısının dış ortamla bağlantısını sağlayan bölüm olduğunu da söyleyebiliriz. Eklem kıkırdağı; kemiklerin uçlarında bulunur. Kemik yapılarının eklemlerle birbirine bağlanması, hareket kabiliyetinin sağlıklı bir şekilde yerine getirilmesine ve kemiğin boyca büyümesine katkıda bulunur (Ömerlioğlu, 2010; Demirel, 2012; Yolun, 2016).

Kemik farklı büyüklüklerde boşluklar içeren gözenekli bir yapıya sahiptir. Kemiğin gözenekliliği % 5 ile % 95 arasında değişir. Uzun kemik uçları sıkı yapıda olup düşük gözenekli yapıya sahiptir. Omurga kemiği ise sünger yapıda olup yüksek gözeneklidir. Kemik kendini onarabilen ve yenileyebilen viskoelastik bir maddedir. Kemiğin mekanik özellikleri gözenekliliği, mineralizasyon derecesi, kollajen lif dizilimi ve diğer yapısal detaylarla belirlenir. Günlük aktivitelerimiz sırasında kemiklerimiz yaklaşık 4 MPa, iskelet

kirişleri ise 40-80 MPa değerinde gerilime maruz kalır. Bir kalça eklemindeki ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına kadar çıkabilir; sıçrama gibi faaliyetler sırasında bu değer vücut ağırlığının 10 katı kadar olabilir. Kol ve bacak kemiklerinin elastik modülü 18 GPa, kopma dayanımı 148 MPa ve basma dayanımı da 168 MPa dır. Kemiğin elastik modülü kuru ve ıslak olmasına göre değişir. Kuru kemiğin elastik modülü yüksek ve şekil değiştirme kabiliyeti düşük iken ıslak kemiğin tokluğu ve şekil değiştirme kabiliyeti daha yüksektir (Er, 2008; Korsacılar, 2012; Demirel, 2012).

Kemiğin bütünlüğünün ve devamının bozulması kırılma olarak adlandırılır. Kırılmanın nedeni dışarıdan kaynaklanan zorlanmalar olabileceği gibi içeriden kaynaklanan zorlanmalar da olabilir. Yaşlanma ve yıpranan kaslarla birlikte kemiğe binen yük artar. Tekrar eden hareketler durumunda kaslar daha da zayıflayarak kemiğe binen yük daha da artar ve metal yorulması gibi kırıklar oluşur. Kırıkların iyileşmesi kemiğin yaşına, cinsine ve beslenmesine göre zaman alır.

2.3. Biyomalzemelerin Tarihsel Gelişimi

Vücudun zarar gören veya işlevini yitiren doku ve organların işlevlerini kısmen veya tamamen yerine getirmek üzere tasarlanmış malzemelerin tümüne “biyomalzeme” denildiği giriş bölümünde belirtilmişti. Bir başka ifadeyle, biyomalzemeler; insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da yapay malzemelerdir. Vücut koşulları içinde korozyona dayanıklı, biyouyumlu, dokularda alerjik reaksiyon oluşturmaması, vücut ağırlığı göz önüne alındığında fiziksel olarak basma ve çekme dayanımlarının vücut tarafından iletilen yükleri taşıyacak düzeyde bulunması gibi özellikler biyomalzemeler için aranan başlıca özelliklerdir. Biyomalzemeler bilimsel anlamda yeni bir alan olmasına karşın, uygulama açısından kullanımı tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Mısırlılar günümüzden 3000 yıl önce bir ayak protezi kullandığı gibi, Romalılar, Çinliler ve Aztekler de günümüzden 2000 yıl önce diş implantlarının ilk uygulamalarını gerçekleştirmişlerdir. Mayalılar ise milattan sonra 600’lü yıllarda; bugün kullanılan osseointegrasyonun temelini oluşturan uygulamayı gerçekleştirmişlerdir (Chung vd., 2004; Osman vd., 2015).

1860’larda Dr. Lister’in cerrahi tekniğini geliştirerek biyomalzemelerin pratik olarak kullanılmasına imkân sağlamıştır. Başarılı olan ilk biyomalzeme uygulaması günümüz uygulamalarının da büyük bir kısmını oluşturan iskelet sistemi uygulamasıdır. 1930’larda

tanıılan kobalt-krom alaşımları, paslanmaz çelik ve titanyum kemik kırıklarının tedavisinde ve eklem değişimlerinde kullanılmıştır. Malzeme ve cerrahi tekniğin geliştirilmesinin ardından 1950'lerde kan damarları protezi, 1960'larda ise kalp kapağı protezi geliştirilmiştir. 1970'lerde alümina ve zirkonya vücutta biyolojik olumsuzluk oluşturmadığı için kullanılmasına rağmen implant-doku etkileşiminde zayıf kalmıştır. Ancak biyocam ve hidroksiapatit gibi biyoaktif seramik malzemelerin geliştirilmesiyle bu problemler büyük oranda giderilmiştir. 2000'li yıllardan itibaren bilim ve teknoloji alanındaki ilerlemeler ile birlikte bu gelişmeler devam etmektedir (Osman vd., 2015; Elden, 2016; Çakmak, 2017).

Genel olarak biyomalzemeler metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olarak dört ana grupta toplanabilir. Ortopedik ve dental implantları, genellikle metal ve seramik malzemelerden hazırlanırken, kalp damar sistemi ve genel plastik cerrahi malzemeleri, polimerlerden üretilmektedir. Ayrıca, metal-polimer veya polimer-metal kompozit biyomalzemeler de farklı tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeleri sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak da iki grupta toplamak mümkündür (Dikici, 2016).

2.4. Biyometaller

İmalat sektöründe en büyük paya sahip malzemeler metaller ve alaşımlardır. Metaller doğada yalın halde bulunmazlar, farklı elementlerle özellikle ametallerle birleşerek cevher halinde bulunurlar. Cevher içerisinde farklı metaller bulunabilir. Metallerin sanayi sektöründe kullanılması için cevherden ayrılarak saflaştırılması gerekmektedir. Ancak yüksek saflıktaki metallerin çoğunun yalın halde kullanılması korozyon ve mekanik açıdan pek uygun değildir. Bu nedenle çoğu metal az veya büyük oranda alaşımlandırılır. Alaşımlar iki veya daha fazla metalden belli özellikler elde edilmesi için atomik düzeyde karıştırılması ile oluşur.

Metalik biyomalzemeler sahip oldukları güçlü metalik bağlar ve üstün mekanik özellikler nedeniyle kas-iskelet sistemimizin mekanik koşullarına en iyi uyum gösteren malzemelerin başında gelirler. Metal alaşımları ortopedik uygulamalarda eklem protez implantı, diş implantı ve kalp-damar cerrahisinde kateter, vana, kalp kapakçığı olarak da kullanılmaktadırlar. Metallerin biyomalzeme pazarındaki en büyük payını ise teşhis ve tedavi amaçlı aygıtların metalik aksamaları oluşturmaktadır. Metallerin biyomalzeme olarak

kullanımı Çinliler ve Aztekler tarafından asırlar önce altının dışılıkte kullanılmasına dayanmaktadır. Metalik biyomalzemeler saf metal veya alaşım elemanlarına göre sınıflandırılırlar (Aslan, 2011; Yolun, 2016). En yaygın olarak kullanılan saf ya da alaşım halindeki biyometaller; Co (kobalt), Ti, V, Al, Cr (krom), W (tungsten), Mo ve Ni'in farklı kombinasyonundaki alaşımları ile saf titanyum ve paslanmaz çelik çeşitleridir. Metallerin saf haldeki kullanımının uygunluğu çoğu alaşımlarına göre iyi değildir. Yüksek saflıkta bir metalin tek başına sağlayamadığı bazı özellikler, başka metallerin katkısıyla oluşturulabileceğinden onların yalın halleri yerine alaşım olarak kullanımı tercih edilir. Buna rağmen, istenilen özelliklerin tümü tam olarak alaşımlarda da bulunmayabilir. Günümüzde başlıca üç metal grubu ve bunların değişik türevleri ortopedi ameliyatlarında protez malzemesi olarak kullanılmaktadır (Er, 2008). Bunlar;

- Titanyum ve alaşımları
- Paslanmaz çelikler
- Kobalt-krom esaslı alaşımları, gibi sınıflandırılabilir.

En yaygın olarak kullanılan saf ya da alaşım halindeki protezler ise; Co-Cr-Mo, Co-Ni-Cr-Mo-Ti, Co-Cr-W-Ni, Ti-Al-V alaşımları ile saf titanyum ve paslanmaz çelik çeşitleridir.

2.4.1. Biyometal Olarak Titanyum ve Alaşımları

Günümüzde en yaygın implant malzeme olarak kullanılan titanyumun biyomalzeme olarak kullanımı 1930'lu yılların sonlarına dayanmaktadır. Fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren titanyum, 316 paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir. Özgül ağırlığı; 4.5 gr/cm³, erime sıcaklığı 1680 °C' dir. Titanyum iki allotropik formda bulunmaktadır. Düşük sıcaklıklarda α olarak adlandırılan sıkı paketli hekzagonal yapıya (close packed hekzagonal; cph) sahip olurken, 882 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda β olarak adlandırılan hacim merkezli kübik yapıya (base center cubik; bcc) sahip olmaktadır. Farklı alaşım elementlerinin titanyuma ilavesi farklı özellikler kazandırmaktadır. Günümüzde biyomalzeme olarak en yaygın kullanılan titanyum alaşımı Ti-6Al-4V'dur. Bu alaşım ağırlıkça %5,5-6,5 alüminyum, %3,5-4,5 vanadyum ve geri kalan miktarda titanyumdan oluşmaktadır. Titanyum yapısına ilave edilen alüminyum α fazını stabilize edip α fazından β fazına geçiş sıcaklığını artırırken, ilave edilen vanadyum ise β fazını stabilize etmektedir. Titanyum alaşımlarının en büyük avantajı biyoyumluluğunun ve korozyon direncinin diğer metalik malzemelere göre yüksek olmasıdır. Titanyum ve alaşımlarının,

paslanmaz çelik ve CoCr alaşımlarına göre çok daha düşük elastisite modülüne sahip olması da kemik yapı için bir avantajdır. Titanyum ve alaşımları genel olarak cerrahi splint, protez eklem, dental implant, damar stentleri ve protez yapımında kullanılmaktadır. Şekil 3.1’de titanyum alaşımlarına ait implant malzemeler gösterilmiştir (Liv d., 2014; Çakmak, 2017).

Titanyum yüksek sıcaklıklarda çok reaktif bir malzeme olup oksijenle hızlı bir şekilde reaksiyona girer. Bu yüzden titanyum implantların üretimi için ya inert bir atmosfer şartları ya da vakum ortamı gereklidir. Aksi halde, oksijen hızlı bir şekilde yapı içerisine difüze olur ve yapıyı gevrekleştirir. Titanyum ve alaşımları en fazla kalça ve diz protezlerinin yapımında, vida ve bağlantı elemanlarında, diş hekimliğinde ve kalp damarlarının açılmasında stent olarak kullanılmaktadır. Günümüzde implant olarak saf titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımın yanında, NiTi (nitinol) alaşımı da çarpık dişlerin düzeltilmesinde ve damar tıkanıklığının açılmasında stent olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Kaya, 2008; Yıldız, 2010). Titanyum alaşımlarının kullanımı ile ilgili literatür bilgisi ileriki sayfalarda detaylı olarak açıklanacaktır.

2.4.2. Biyometal Olarak Paslanmaz Çelikler

Çelik; çoğunluğu demirden oluşan demir-karbon alaşımı olmakla beraber içerisinde farklı alaşım elementleri de bulunabilir. İçerisinde % 1’den daha az alaşım elementi (silisyum, mangenez, fosfor, kükürt vb) varsa sade karbonlu çelik diye adlandırılır. İçerisindeki alaşım elementi (krom, nikel, alüminyum, kobalt, vb) %1’den fazla ise alaşımlı çelik diye adlandırılır. İmplant malzeme olarak kullanılan çelik türü yüksek alaşımlı (alaşım element oranı %5’den büyük) çelik sınıfında olup paslanmaz çelik türündendir. Alaşımlı çelikler; içerisinden bulunan krom ve nikelden dolayı paslanmazlık özelliği kazanır ve korozyona karşı dayanıklıdırlar. Paslanmaz çelikler genel olarak %11’den fazla krom içerirler. Korozyon dayanımları iyi olduğu için 316L sınıfı paslanmaz çelikler implant malzeme olarak kullanılmaktadırlar. 316 sayısal tanımlama olup alaşımın östenitik paslanmaz çelik sınıfına dahil olduğunu, L ise karbon içeriğinin düşük ($C < 0,003$) olduğunu belirtmektedir. Ana alaşım elementleri Cr-Ni-Mo olmakla beraber düşük miktarda Mn-P-S-Si da bulunabilir. Alaşım içerisindeki krom metal yüzeyinde krom-oksit bileşiği oluşturarak korozyon dayanımını arttırır. Bu tür paslanmaz çelik iyi korozyon direncine sahip olmasına rağmen vücut ortamında gerilmeli ve aralık korozyonuna maruz kalmaları uzun süreli kullanımını sınırlandırmaktadır. Uzun süreli kullanımı sınırlı olduğundan vücutta kırıkların

birleştirilmesi amacıyla bağlantı elamanı olarak kullanımı ve iyileşme sonunda vücutta çıkartılması olarak kullanılması tercih edilmiştir. Bunun yanında kalça protezi olarak da kullanımı gerçekleştirilmiştir (Er, 2008; Korsacılar, 2012).

2.4.3. Biyometal Olarak Kobalt-Krom Esaslı Alaşımlar

Bu alaşım %65 kobalt ve kromdan oluşmakla birlikte molibden ve nikelde içerebilmektedir. Krom korozyon direncini arttırmak için kullanılırken molibden ince taneli yapı oluşturarak alaşımın mukavemetini arttırmak için kullanılır. Bu alaşımlardan Co-Cr-Mo dökümle üretilip ve dişçilikte kullanılmaktadır. Co-Cr-Mo-Ni alaşımı ise sıcak haddeleme ile üretilip ve kol-bacak eklemlerinde biyomalzeme olarak kullanılmaktadır.

İmplant malzemesi olarak kullanılan bazı metal alaşımlarının mekanik özellikleri Tablo 2.1’de görülmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi bütün metal alaşımlarının dayanımları ve elastik modülleri kemik yapısına göre hayli fazladır. Ancak NiTi alaşımının elastik modülü nispeten kemik yapısına daha yakındır.

Tablo 2.1. İmplant malzemesi olarak kullanılan bazı alaşımlar ve örnekleri (Songur, 2015).

<i>Malzeme</i>	<i>Elastisite Modülü (GPa)</i>	<i>Max Çekme Dayanımı (MPa)</i>	<i>Kırılma Tokluğu (MPa√m)</i>
CoCrMo alaşımları	240	900-1540	~ 100
316 L Paslanmaz Çeliği	200	540-1000	~ 100
Titanyum alaşımları	105-125	900	~ 80
Magnezyum Alaşımları	40-45	100-250	15-40
NiTi alaşımı	30-50	1355	30-60
Kortikal Kemik	10-30	130-150	2-12

2.5. Biyoseramikler

Seramikler; metal veya yarımetallerin metal olmayan elementlerle yaptığı inorganik bileşiklerdir. Kil, kaolin ve benzeri maddelerin yüksek sıcaklıkta pişirilmesiyle elde edilirler. Kimyasal açıdan inorganik özellikler taşırlar. Atomlar arası iyonik, kovalent veya kısmen metalik bağ olabilir. Sert, kırılğan, yüksek ergime derecesine sahip, kimyasal açıdan kararlı, iyi korozyon dayanımı ve yüksek basma dayanımına sahip, ısı ve elektrik iletimi düşük, genel olarak biyoyumlu malzemelerdir. Seramiklerin insan yaşamında oluşturduğu büyük gelişme ise, geçtiğimiz 40 yıl içinde vücudun zarar gören veya işlevini yitiren organlarının onarımı, yeniden yapılandırılması veya yerini alması için özel tasarımı seramiklerin geliştirilmesi ve kullanımıyla gerçekleşmiştir. Vücudun hasara uğramış doku ya da organlarının yeniden yapılandırılması amacıyla kullanılan seramik esaslı malzemeler biyoseramik olarak adlandırılır. Biyoseramiklerin korozyona karşı dayanıklılık göstermesi, alerjik veya kanserojen olmaması, üstün biyoyumluluk değerlerine sahip olması, kimyasal yapılarının kararlı olması, oksitlenme riskinin bulunmaması ve oldukça da hafif olmaları sebebiyle biyomalzeme olarak kullanımları yaygındır [Osman vd., 2015; Çağlayan, 2016].

Biyoseramikler; ortopedi ve diş hekimliğinde diz, kalça ve kas değişimi, çenenin yeniden yapılandırılması, çene kemiğinin sabitleştirilmesi ve omurga kemiği protezlerinde kemik dolgu maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Biyoseramikler; doku ile etkileşim sonucu meydana gelen değişikliklere göre biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur olmak üzere gruplandırılırlar. Biyoinert seramikler, örneğin alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2) canlı dokuyu değiştirmeden doku ile mekanik bir bağ yapmaktadırlar. Bu tarz seramikler yüksek dayanımlarından dolayı sert doku implantı olarak kullanılır. Biyoaktif seramikler, örneğin Hidroksi Apatit (HA) ve biyocam seramikler (silika, SiO_2 esaslı) kemikle ya da canlı organizmanın yumuşak dokusu ile kimyasal bağ yapma özelliği göstermektedirler. Bu nedenle genellikle metalik malzemeler üzerine kaplama olarak kullanılırlar. Biyobozunur seramikler, örneğin kalsiyum-fosfat içeren seramikler biyolojik olarak bozularak zamanla doku ile yer değiştirmektedirler [Kükürtcü, 2008; Li vd., 2014; Elden, 2016].

2.6. Biyopolimerler

Polimerler; genel olarak doğal ve yapay (sentetik) polimerler olarak iki gruba ayrılırlar. Nişasta, selüloz, doğal kauçuk ve DNA (genetik materyal), doğal polimerler

grubuna girerler. Günümüzde çok sayıda sentetik polimer de bulunur. Sentetik polimerlere örnek olarak polietilen (PE), poliüretan (PU), politetrasoroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET), silikon kauçuk (SR), polisülfon (PS), poliaktik asit (PLA) ve poliglolik asit (PGA) gibi çok sayıda polimer örnek gösterilebilir (Yetim, 2009).

Plastik sektörünü oluşturan polimerler; tekrarlanabilir küçük birimlerin oluşturduğu uzun zincirli moleküllerdir. Tekrarlanan birimler, “mer” olarak adlandırılır. Senteze başlarken kullanılan küçük molekül ağırlıklı birimlere ise “monomer” adı verilir. Polimerizasyon sırasında, monomerler doymuş hale gelerek (zincir polimerizasyonu) veya küçük moleküllerin yapıdan ayrılmasıyla (H_2O veya HCl) değişir ve “mer” halinde zincire katılırlar. Zincir molekülleri çok uzun ve esnek olduklarından, birbirleriyle kolayca bağlanabilirler ve kristal olmayan yapılar meydana getirebilirler [Bulut, 2014].

Polimerler canlı dokularına benzer fiziksel özelliklere sahip olduğundan biyomalzeme olarak yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. En çok kullanılan polimerik biyomalzeme türleri polietilen (PE), polimetil metakrilat (PMMA) ve yüksek moleküler ağırlığa sahip polietilen (UHMWPE)'dir. PMMA doğrusal yapıda bir zincir polimeridir. Oda sıcaklığında camsı halde bulunur. Işık geçirgenliği, sertliği ve kararlılığı nedeniyle kontakt lenslerin yapımında kullanılır. UHMWPE özellikle ortopedik uygulamalarda kullanılmakla kalça protezinin baş kısmında kolay şekil verilmesinden dolayı sıkça tercih edilirler. Bu polimer türü sahip olduğu uzun zincir yapısından dolayı diğer tip polimer malzemelere kıyasla daha iyi mekanik özellik, oksidasyon direnci ve sürünme özelliği göstermektedir. UHMWPE'in aşınma özellikleri iyileştirilse de genel olarak polimerler düşük aşınma direncine sahiptirler. Polimerlerin en önemli özelliği çok değişik bileşimlerde ve şekillerde hazırlanabilmeleridir. Ancak bazı uygulamalar için özellikle ortopedik uygulamalarda mekanik dayanımlarının zayıf olması, vücut sıvılarını emerek şişme tehlikeleri ve zehirli ürünler salgılama ihtimallerinin yüksek oluşu ayrıca sterilizasyon işlemlerinin polimer özelliklerini etkilemesi polimerlerin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır [Yetim, 2009; Liv d., 2014].

Metal ya da seramik malzemelere göre polimerik malzemelerin başlıca özellikleri çeşitli şekillerde üretim kolaylığı (film, levha, fiber gibi), düşük maliyet, ikinci defa işlenebilme kolaylığı sağlamalarıdır. Özellikle esnek olmaları nedeniyle yumuşak doku ve kıkırdak gibi yerlerde en çok kullanılan malzemelerdir. Ancak bazı uygulamalar için örneğin; ortopedik alanda mekanik dayanımları yetersiz kalır, sıvıları yapısına alarak

şışabilir ya da istenmeyen zehirli ürünler (monomerler, antioksidanlar gibi) salgılayabilirler [Elden, 2016].

2.7. Biyokompozitler

İnsanoğlu, ilk çağlardan beri kırılğan malzemelerin içine bitkisel veya hayvansal lifler koyarak kırılğanlık özelliğini gidermeye çalışmıştır. Bu konuda en iyi örnek kerpiçtir. Kerpiç üretiminde, killi çamur içine katılan saman, sarmaşık dalları gibi sap ve lifler kerpicingin mukavemetini artırmaktadır. Kimyasal yapıları farklı iki veya daha fazla malzemenin birbiri içerisinde çözünmeyecek şekilde makro düzeyde birleştirilmesi sonucu kendi özelliklerini kaybetmeden oluşturdukları malzemeler kompozit malzeme olarak adlandırılmaktadır. Malzemeler birbiri içerisinde çözünürse ve atom seviyesinde bir karışım olursa bu tür malzemeler alaşım olarak adlandırılır. Karışım nanometre seviyesinde partiküller düzeyinde olursa bu tür kompozitler nanokompozit olarak adlandırılır. Bu tür malzemelerin üretim amacı genel olarak daha hafif ve daha sağlam malzemeler üretmektir. Kompozit malzeme, “matris” olarak tanımlanan malzeme içerisine çeşitli güçlendirici malzemelerin ilavesiyle elde edilir. Matris olarak çeşitli polimerler, güçlendirici olarak ise polimer lifler, cam, karbon, mika ve toz seramikler kullanılabilir. Bu iki malzeme grubundan, takviye malzemesi kompozit malzemenin mukavemet ve yük taşıma özelliğini, matris malzeme ise plastik deformasyona geçişte oluşabilecek çatlak ilerlemelerini önleyici rol oynamakta ve kompozit malzemenin kopmasını geciktirmektedir.

Kompozit malzemeler doğada bulunma şekillerine göre doğal ve yapay olarak adlandırılır. Ahşap ve kemik gibi malzemeler doğal kompozit malzemelere örnek olarak verilebilir. Yapay kompozit malzemeler ise kullanılan matrisin çeşidine göre metal matrisli, seramik matrisli ve polimer matrisli diye adlandırılır. Metal matrisli kompozitler genel olarak seramik takviye içerir, seramik matrisli kompozitler de genel olarak seramik takviye içerir, polimer matrisli kompozitler ise takviye olarak polimer veya seramik içermektedir. Seramik malzemelerin seramik fiberler ile takviye edilmesi durumunda, mukavemetleri yükselmekte ve toklukları da artmaktadır. Alümina ve zirkonya esaslı seramik kompozitler üzerine yapılan son yıllardaki çalışmalar, bu malzemelerin tokluklarının artırılması ile birlikte sadece roket başlığı ve uzay araçları gibi uygulamalarda değil aynı zamanda insan vücudunda da biyomalzeme olarak kullanılmaya başlanmasına sebebiyet vermiştir.

İnsan vücudunda bulunan kemik yapı; metal ve seramik tarzı malzemelere oranla oldukça (10-20 kat) yumuşak bir yapıya sahiptir. Ortopedik cerrahide karşılaşılan en önemli problemlerden biri de kemik yerine kullanılacak metal ya da seramik implantın sertlik derecesinin birbirini tutmamasıdır. Kemikten daha sert bir malzemenin implant olarak kullanılması durumunda implantın esnememesinden dolayı temas yüzeyi kemiğin zamanla aşınmasına neden olacağı bir gerçektir. Bu nedenle implantın sertlik derecesinin, temasta olduğu dokularla eşdeğer olacak şekilde ayarlanması gerekmektedir. Kullanımdaki tüm bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak amacıyla, liflerle güçlendirilmiş polimer kompozitler alternatif olarak sunulmaktadır [Li vd., 2014; Osman vd., 2015; İstanbullu, 2016].

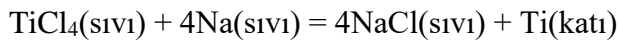
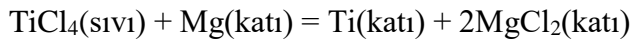
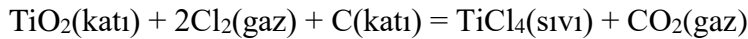


3. TİTANYUM ESASLI BİYOMALZEMELERİN TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLMESİ

3.1. Titanyumun Özellikleri

Titanyum, dünyada alüminyum ve demirden sonra en çok rastlanan metallere en çok rastlanan metallerden biri olup yer kabuğunda en çok bulunan altıncı elementtir. Titanyum metalinin adı, mitolojide dünyanın ilk oğulları anlamına gelen “Titan” kelimesinden almıştır. 1791 yılında bir maden bilimci olan Gregor tarafından keşfedilmiş ve 1795 yılında Alman kimyacı Klaproth tarafından isimlendirilmiştir. Nilson ve Petterson, saf olmayan titanyumu 1887 yılında üretmiş ancak % 99 saflıktaki metalini 1919 yılında Hunter, çelik pota içinde $TiCl_4$ ve sodyum ile birlikte pişirerek elde etmiştir. En önemli mineral kaynakları ilmenit ($FeTiO_3$) ve rutil (TiO_2)’dir (Yıldız, 2010; Dikici, 2016).


Titanyumun ilmenit cevherinden ayrıştırılması için cevher öğütülür ve manyetik alandan geçirilir, böylece demiroksitten arındırılır ve ardından uygulanan çöktürme ile diğer yabancı maddeler uzaklaştırılır. Geriye kalan TiO_2 sülfirik asitle reaksiyona sokularak titanil sülfirik asit elde edilir. Sonrasında bu asitin sıcak su ile karıştırılması sonucu TiO_2 çöker ve filtre ile süzülerek alınır. Titanyum cevheri 1000 °C’de kömür ve klor gazıyla karıştırılarak titanyum tetraklorür elde edilir. Elde edilen $TiCl_4$ 800 °C üzerinde magnezyum veya sodyumla redüklenerek titanyum elde edilir. Olayın tepkime denklemleri aşağıdaki gibidir.



Titanyum periyodik cetvelde (Tablo 3.1.) dördüncü periyotta yer alıp 4B geçiş metalleri grubundadır. Simgesi Ti olup bazı özellikleri Tablo 3.2’de gösterilmektedir. Saf haldeki Ti, parlak ve gümüşü beyaz bir metaldir. Düşük yoğunluğa, yüksek mukavemete, mükemmel korozyon direncine sahip olup kolay üretilir. İngot, çubuk, sac, kabuk, sünger ve toz gibi değişik ürün formlarında üretilmektedir. Doğal Ti atomik ağırlığı 46-50 olan 5 izotopa sahip olup, bunların tümü kararlıdır. Titanyum çelik kadar güçlü ancak çelikten %45 daha hafiftir. Alüminyuma göre ise %60 daha ağır olup alüminyumdan iki kat daha güçlüdür. Titanyum ve alaşımları termodinamik olarak kararlı oksit tabakası oluşturma özelliği sayesinde mükemmel korozyon dayanımına sahip olmaktadır. Titanyumun

yüzeyinde kalınlığı angström mertebelerinde olan bu kararlı oksit tabakasını oluşturarak yaklaşık 10-9 saniye gibi bir sürede tekrar pasifleşmektedir. Titanyum yüzeyinde oluşan oksit tabakası nedeni ile seramiklere benzetilmektedir. Ticari saflıktaki titanyum, az miktarda oksijen, demir, karbon, azot ve hidrojen elementlerini içerir. Çünkü üretim esnasında bu elementlerle reaksiyona girme eğilimi vardır. Kimyasal bileşimdeki bu küçük yapıların, malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Azot, karbon, hidrojen ve demir gibi elementler, mekanik ve fizikokimyasal özellikleri iyileştirir. Titanyum yüksek korozyon dayanımı ve hafifliğinden dolayı ağırlıkça önem arz eden uçak konstrüksiyonlarında ve implant uygulamalarında tercih edilen bir malzemedir. Bunun yanında otomotiv, kimya ve petrokimya, spor aletleri, diş hekimliği ve medikal endüstrisinde yaygınca kullanılır (Moffat vd., 1988; Yıldız, 2010, Yalçın, 2007).

Tablo 3.1. Elementlerin periyodik cetveli


Periyodik Tablo

1	2											3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000
---	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	--------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

Diğer Ametaller Yarı Metaller Alkali Toprak Metaller
 Holojenler Alkali Metaller Ara Geçiş Metalleri
 Soygazlar Geçiş Metalleri

Lantanit(57-71) La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
 Aktinit(89-103) Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

3.2. Biyouyumlu Titanyum Alaşımları

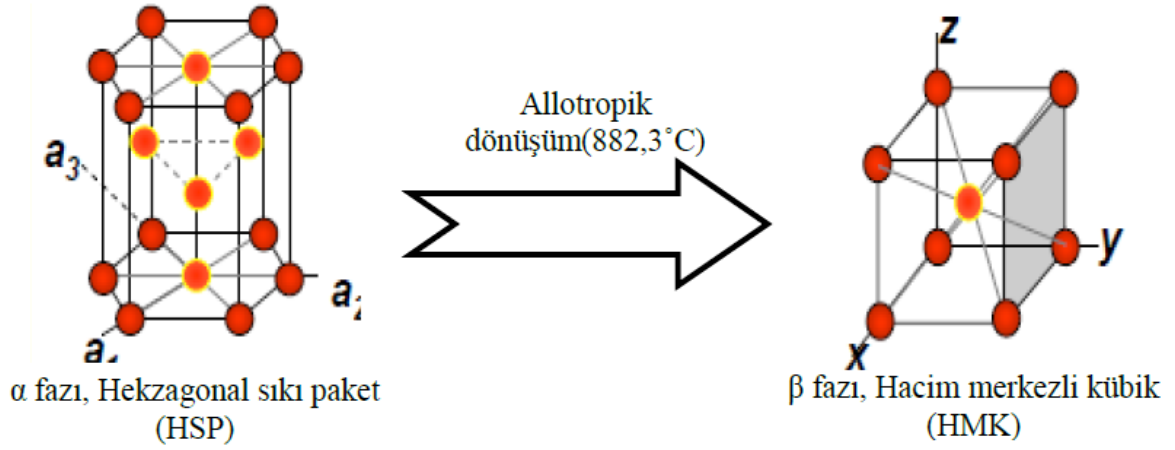
Titanyum hafifliği, iyi mekanik ve kimyasal özelliklere sahip olmasından dolayı implant uygulamaları için en dikkat çekici özelliklere sahiptir. Ayrıca diğer metallere nazaran daha iyi biyouyumluluk özelliğine sahiptir. İmplant üretimi için titanyumun kullanımı 1930'ların öncesine dayanmaktadır. Titanyumun korozyon dayanımının ve

biyoyumluluğunun iyi olmasına rağmen mekanik özelliği ve tribolojik davranışı nedeniyle yüksek yüke maruz kalan sert doku implantı ve aşınmaya maruz kalan uygulamalar açısından kullanımı kısıtlanmaktadır. Kullanımının yaygınlaştırılması için saf titanyum yerine farklı metallerle alaşımlandırılması yapılmaktadır (Moffat vd., 1988).

Tablo 3.2. Titanyumun bazı özellikleri

Kimyasal özellikleri		Fiziksel ve mekanik özellikleri	
Simgesi	Ti	Yoğunluğu	4.51 gr/cm ³
Periyodik cetveldeki yeri	4. periyot, 4B grubu geçiş metali	Ergime noktası	1668 °C
Atom numarası	22	Kaynama noktası	3287 °C
Atom ağırlığı	47.87 gr/mol	Buharlaşma ısısı	421 kJ/mol
Atomik yarıçapı	2 Anstrom	Isı kapasitesi	0.2 J/gr.K
Oda sıcaklığında kristal yapısı	Sıkı paketli hegzagonal (SPH, α fazı)	Elektrik iletkenliği	0.0234x106/ohm.cm
Yüksek sıcaklıkta (882 °C) kristal yapısı	Hacim merkezli kübik (HMK, β fazı)	Isıl iletkenliği	0.219 W/cm.K
Elektron dağılımı	1S ² , 2S ² , 2P ⁶ , 3S ² , 3P ⁶ , 4S ² , 3d ²	Özgül ısısı	0.520 J /gr.K
Yüksek basınçta kristal yapı	Hegzagonal (ω fazı)	Çekme dayanımı	540-740 MPa, alaşımlarının yüksek
Manyetiklik	Antimanyetik	Elastik modülü	105-110 GPa

Titanyum allotropik bir yapıya sahip olup sıcaklığa göre Şekil 3.1’de ki gibi iki farklı kristal yapıya sahiptir. Allotropik dönüşüm sıcaklığı ilave edilen alaşım elementleri ile değişebilir. İlave edilen alaşım elementlerine göre titanyumun mikroyapısı Tablo 3.3’deki gibi α ve β fazlarından ibaret olur. Ayrıca alaşım elementlerinin oranlarına göre her iki faz da bir arada bulunabilir. Alaşımın α -fazı sıkı paketli hegzagonal yapıya sahip olup kayma sistemi sayısının az olmasından dolayı β -fazına göre daha serttir. Alaşım yüksek mukavemetli uygulamalarda kullanılmak istenirse α -fazına sahip olması istenir ve bunun için α -faz dengeleyici elementler ile alaşımlandırılır. Alaşım daha sünek uygulamalar için kullanılmak istenirse β -fazı dengeleyici metaller ile alaşımlandırılır. α -fazına sahip alaşımın ısı-ışlemlerle sertleştirilmesi zordur. Bu tür yapıya sahip titanyum alaşımları azda olsa soğuk deformasyonla veya α -faz dengeleyici elementlerin katkı miktarları ile sertleştirilebilirler. Soğuk deformasyonla sertleştirilenler ısı-ışlemlerle gerilim giderme tavlmasına tabi tutulabilirler (Liu vd., 2013).



Şekil 3.1. Titanyumun düşük ve yüksek sıcaklıkta kristal yapısı

Tablo 3.3. Titanyum alaşımında faz yapısına etki eden elementler

Faz yapısı	Etki eden element	Faz dönüşümüne etkisi
α kararlı	Al, O, N, B, Ga, Ge	Faz dönüşüm sıcaklığını arttırarak α fazını dengeler
β kararlı	Nb, Ta, Mo, V, Mg, W, Fe, Cr, Co, Ni, Mn, Cu	Faz dönüşüm sıcaklığını düşürerek β fazını dengeler
Nötr	Zr, Sn, Si	Faz dönüşüm sıcaklığında etki etmez

3.2.1. NiTi Alaşımı

Eşatomlu NiTi alaşımının yegane özelliği olan şekil hatırlama etkisi 1960'larda Buehler ve arkadaşları tarafından Amerika Birleşik Devletlerinde Naval Ordnance Laboratuar'ında keşfedilmiştir. Bu alaşım Nitinol (Nikel Titanyum Naval Ordnance Laboratuar) adında ticarileştirilmiştir. 1968 yılında NiTi alaşımının değeri Johnson ve Alicandri tarafından implant malzemesi olarak kullanılması ile değeri daha da artmıştır. NiTi alaşımının biyomalzeme olarak kullanımı iyi biyouyumluluk ve krozyon dayanımının yanında, geleneksel metal alaşımlarında olmayan ısıl şekil hatırlama etkisi ve superelastiklik özelliklerinden dolayıdır. NiTi alaşımı 1980'lerde dişlerin düzeltilmesi ve deneysel ortopedik uygulamalarda destek amaçlı olmak üzere ve 1990'ların ortasında tıpta stent uygulamalarında kullanılmıştır. Ancak NiTi alaşımında ayrılan nikel iyonları vücuda toksik etkisi yapmaktadır (Reyhanen, 1999; Kaya 2008).

NiTi alaşımı şekil hatırlama etkisine ilaveten iyi enerji absorbe etme yeteneğine ve yüksek korozyon direncine de sahiptir. Ayrıca NiTi alaşımı austenit faz üzerindeki bir

sıcaklıkta basınç uygulanması ve kaldırılması ile defalarca şekil değiştirebilerek süperelastik özelliği de göstermektedir. Bu olayın temeli de martensitik dönüşüme dayanmaktadır. NiTi alaşımı şekil hatırlama, süperelastik ve biyouyumluluk özelliklerinden dolayı elektrik konnektörleri, bağlantı elemanları, cep telefonu antenleri, gözlük camı çerçeveleri, aktuatörler ve sensörler, sonda kılavuz telleri, hava ayar ventillerinde, sıcaklık kontrolünde, otomotiv sanayisinde, F-14 savaş uçaklarında hidrolik boruların birleştirilmesinde bağlantı elemanı gibi alanlarda kullanılmaktadır. Eşatomlu NiTi alaşımının genel olarak düşük sıcaklıktaki kristal yapısı monoklinik olup martensit faz olarak adlandırılır, yüksek sıcaklıktaki kristal yapısı ise austenit faz olup hacim merkezli kübik yapıdadır. Yüksek sıcaklıkta soğutma etkisi ile gerçekleşen martensit faz kayma mekanizması değil de ikizlenme mekanizması ile meydana geldiği için düşük sıcaklıktaki faz yüksek sıcaklıktaki yapıya göre daha yumuşaktır (Otsuka ve Ren, 1999).

3.2.2. Ti-6Al-4V Alaşımı

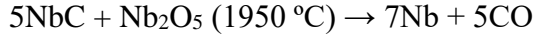
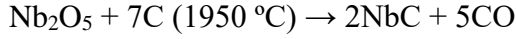
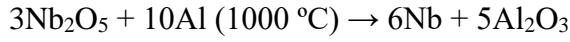
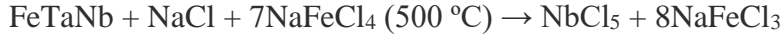
İlk olarak uzay uygulamalarında kullanılmak üzere geliştirilen Ti-6Al-4V alaşımı $\alpha+\beta$ faz yapısına sahip olup dünya çapında en çok kullanılan titanyum alaşımıdır. Bu alaşım implant olarak üretilip kullanılmasına rağmen, yapılan çalışmalar vanadyumun insan dokusuyla etkileşime girebileceğini göstermiştir. Buna ek olarak, alüminyumun da Alzheimerla bir bağlantısının olabileceği düşünülmektedir. Vanadyumun bu potansiyel zehirlenme etkisinin üstesinden gelebilmek için 1980'li yıllarda iki yeni vanadyumsuz $\alpha+\beta$ alaşımı geliştirilmiştir. β fazını kararlı hale getiren bir element olan vanadyumun, niyobyum ve demirle değiştirilmesiyle Ti-6Al-7Nb ve Ti-5Al-2,5Fe $\alpha+\beta$ adı verilen alaşımlar elde edilmiştir. Bu yeni alaşımlar vanadyum içermemelerine ve mekanik ve metalürjik özellikler olarak Ti-6Al-4V ile yarışabilmelerine rağmen halen yapılarında zararlı olan Al elementini barındırmaktadırlar (Vangölü, 2011).

Ti-6Al-4V alaşımının olumsuz etkilerinden ve α -fazına sahip titanyum alaşımlarının yetersiz mekanik özelliklerinden dolayı son on yıl içerisinde β -fazına sahip titanyum alaşımları üzerine çalışmalar yoğunlaşmaktadır. Birkaç uygun ısıl işlem sonrasında bu tip alaşımlar düşük elastik modülü, çok iyi korozyon dayanımı, uygun mekanik özellikler ve iyi biyouyumluluk gösterebilmektedir.

3.2.3. TiNbZr Alaşımı

Bu alaşım henüz çok yeni olmasına rağmen araştırmacılar tarafından büyük ilgi çekmektedir. Titanyum metaline niyobyum, molibden, tantalyum gibi geçiş metallерinin ilave edilmesi ile β -faz alaşımları elde edilmektedir. Bunlar arasından Ti-Nb alaşımları; düşük elastisite modülüne sahip olmaları, yüksek mekanik dayanım göstermeleri, şekil hafıza ve süperelastik özelliklerinin olması ve yüksek biyouyumluluk sergilemeleri nedeniyle üzerinde yoğun çalışmalar yapılan Ti alaşım grubudur. Zirkonyum metalinin β -fazının oluşumuna bir katkısı olmamasına rağmen iyi bir biyouyumlu malzemedir. Ti-Nb alaşım grubuna ilave edilen zirkonyum alaşımın basma dayanımını arttırmaktadır. TiNbZr alaşımının mikroyapısında her iki faz (α ve β) birlikte bulunur. Nb miktarına bağlı olarak ısıl-işlem ve hızlı soğutma ile β -faz miktarı daha da artar (Bottino vd., 2009; Brailovski vd., 2011; Wu vd., 2017; Wang vd., 2018).

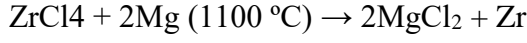
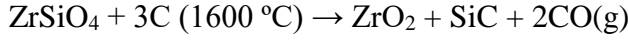
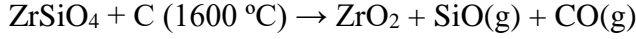
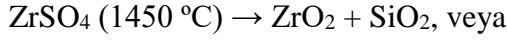
Niyobyum, semboli Nb ve atom numarası 41 olan birçok alaşımda oldukça faydalı işlevleri olan bir metaldir. Niyobyum kolombiyum olarak da bilinmesine rağmen bilim dünyasındaki adı niyobyumdur. Adını, Yunan mitolojisi tanrılarında Tantalos'un kızı Niobe'den alır. Niyobyum, 1801 yılında İngiliz kimyager Charles Hatchett tarafından keşfedilmiştir. Niyobyum periyodik cetvelin V ve B grubunda yer alan bir geçiş metalidir. Doğada en fazla görülen niyobit ve niobit tantalit mineralleri içerisinde bulunur. Tantalit minerallerinde bulunan tantal ve niyobyumun kimyasal özellikleri birbirine benzediği için ayrışması zordur. Katışıksız halde iken yumuşak ve sünek bir metal olarak niyobyumun görünümü gümüşi beyazdır ve parlatıldığı zaman platini andırır. Ayrıca dövülebilir özelliği ile uzayan bir element olup, kolayca eriyebilir ve parlaklığını asla yitirmez. Yüksek sıcaklıklarda bile oksijen, karbon, halojen, azot, sülfür ve diğer metallерle birlikte reaksiyona geçer. Korozyon dayanımının yüksek olması ve elik içerisine katılması nedeniyle elik boruların yapımı gibi alanlarda kullanımı tercih edilmektedir. Bazı zellikleri Tablo 3.4'de titanyum ve zirkonyum ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Niyobyum doğada en fazla pyrochlore $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$ ve columbite $((\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6)$ cevherleri şeklinde bulunur. Bu cevherler güçlü sülfürik asitle çözündürülüp filtreden geçirilerek Nb_2O_5 ve FeTaNb elde edilir. Sonrasında niyobyum metalinin elde edilmesi aşağıdaki denklemlerde belirtildiği gibi gerçekleştirilmektedir (Murray, 1981; Moffat vd., 1988; Kayıkçı 2013).



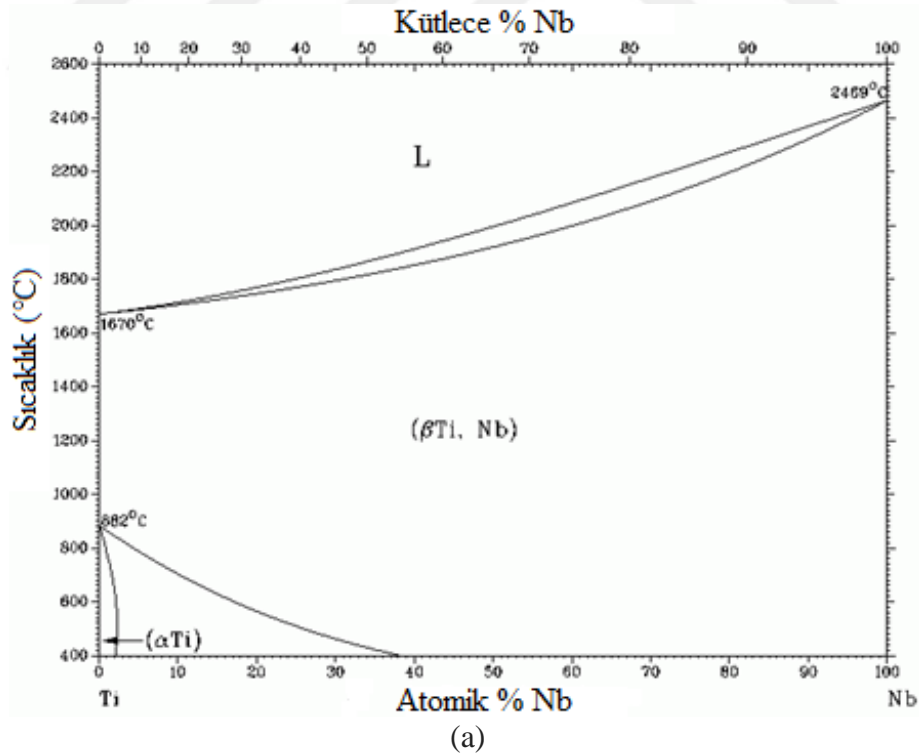
Tablo 3.4. Ti, Nb ve Zr metallerinin bazı özellikleri

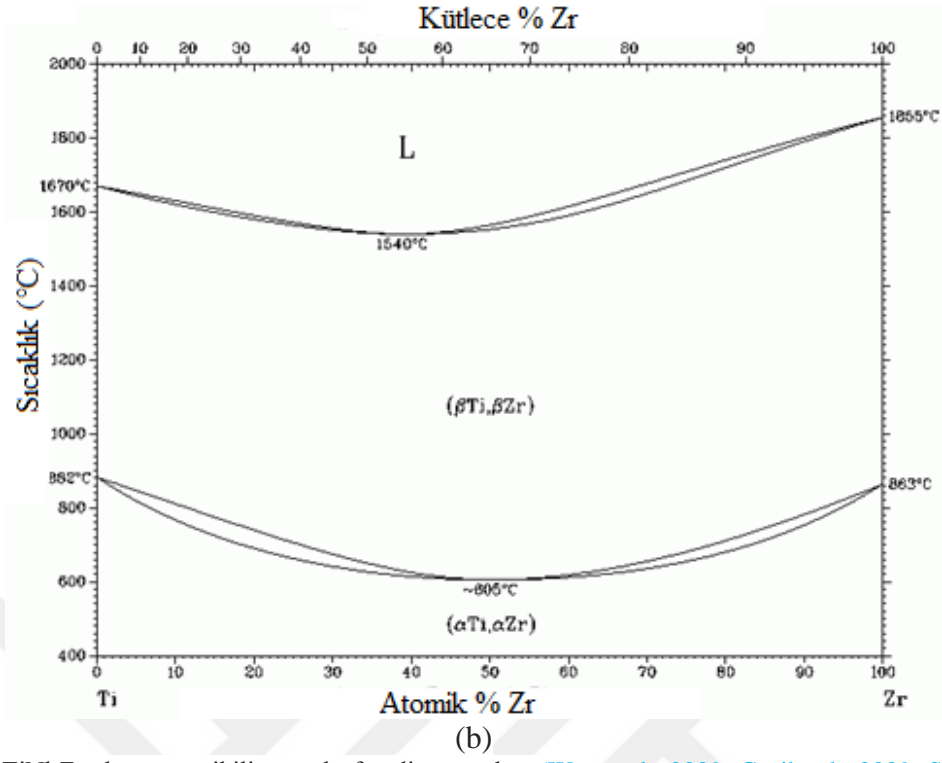
Element özellikleri	Metal		
	Ti	Nb	Zr
Periyodik cetveldeki yeri	4	5	4
Atom numarası	22	41	40
Atom ağırlığı (g/mol)	47.87	92.90	91.22
Yoğunluk	4.5	8.6	6.49
Atom yarıçapı (Å)	2	145 am	2.16 Å
Erime noktası (°C)	1668	2468	1855
Kristal yapısı	SPH (oda sıcaklığı)	HMK	SPH
Çekme dayanımı (MPa)	540-740	330-585	>330
Elastik modülü (GPa)	105-110	104	68

Zirkonyum; kimyasal simgesi Zr olan bir geçiş metalidir. Farsça kökenli “altın gibi” anlamındaki “zargun” kelimesinden türetilen bir kelimedir. Grimsi beyaz sünek bir metaldir. 1789 yılında Alman kimyager Martin Heinrich Klapoth tarafından keşfedilmiştir. Zamanla İsveçli kimyager Jöns Jakob Berzelius ise 1824 yılında potasyum, zirkonyum ve florür karışımını ısıtarak ayırmıştır. 1892 yılında Joseph Baddeley, Sri Lanka’da önemli zirkonyum minerali olan ve soyadından esinlenerek “baddeleyit” adı verilen minerali keşfetti. Bilinen minareli zirkon (ZrSO_4) ve baddeleyittir (ZrO_2). 1925 yılında Hollandalı kimyagerler Anton Eduard van Arkel ve Jan Hendrik de Boer tarafından uygulanan termal işlemlerle beyaz, yumuşak, dövülebilir zirkonyum tetrayodid metali elde edilmiştir. Zirkonyum üretimi genel olarak klor, magnezyum ve kalsiyum indirgenmesi ile yapılır. İçerisinde hafniyum bulunur ve yüksek saflıkta zirkonyumda bile az miktarda hafniyum bulunabilir. Isıya ve korozyona son derece dayanıklıdır. Düşük sıcaklıkta süper iletken özellik göstermesinden dolayı niyobyum ile alaşımlandırılarak mıknatıs yapımında kullanılır. Dişçilikte yaygın olarak kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda reaktif haline gelir ve böylece havada ve sıvıda oksitlenerek korozyona karşı direnç kazanır. Zr metalinin eldesi aşağıdaki denklemlerde gösterildiği gibi elde edilmektedir (Murray, 1981; Kljajevic vd., 2011; Cengiz, 2013).

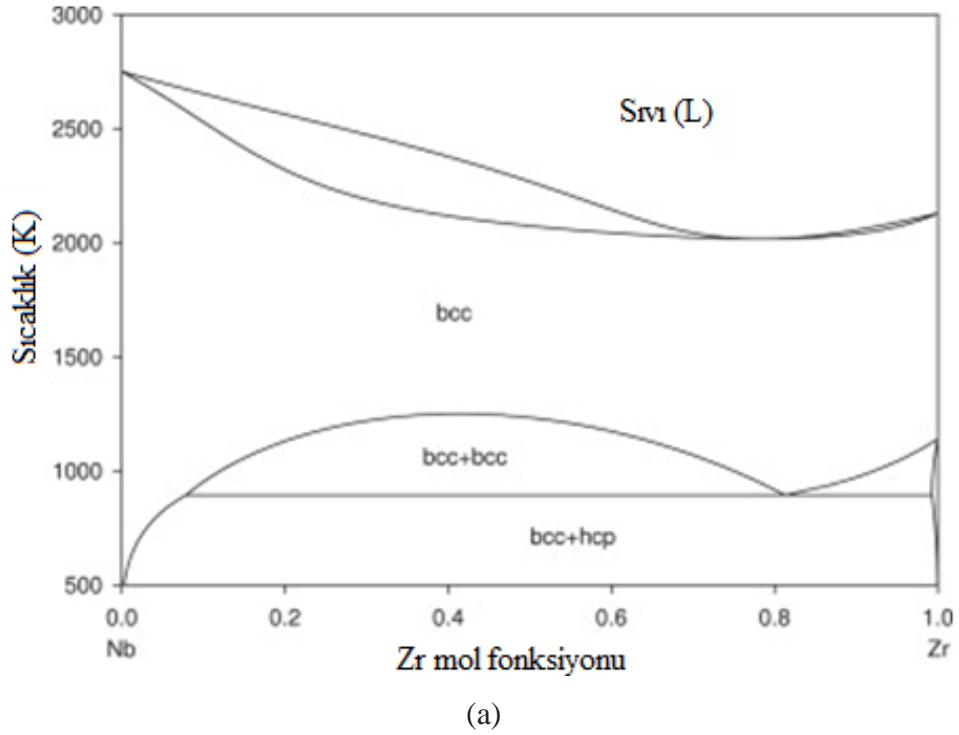


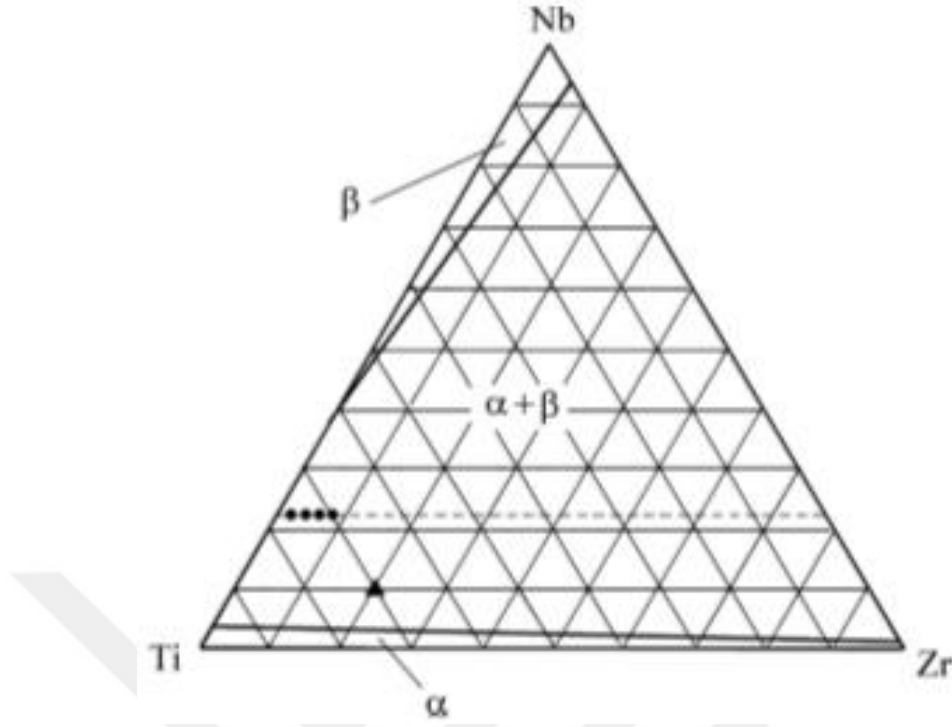
TiNbZr alaşımının ikili ve üçlü faz diyagramları Şekil 3.2’de gösterilmektedir. Şekil 3.2(a)’da Ti-Nb ikili faz diyagramına bakıldığında artan Nb miktarı ile oda sıcaklığında β -fazının olduğu görölmektedir. β -fazı HMK yapıya sahip olup kayma sistemlerinin çok olması nedeniyle SPH yapılı α -fazına nazaran daha sünektir. Şekil 3.2(b)’de ikili Ti-Zr denge diyagramı gösterilmektedir. Diyagramda düşük sıcaklıkta yapının tamamen α -fazından ibaret olduğu görölmekte ve Zr oranının faz yapısı üzerinden pek etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Şekil 3.3(a)’de ikili Zr-Nb denge diyagramı görölmekte olup oda sıcaklığında yapı bcc ve hcp yapıdadır. Şekil 3.3(b)’den ise üçlü denge diyagramı gösterilmektedir (Cui vd., 2010).





Şekil 3.2. TiNbZr alaşımının ikili ve üçlü faz diyagramları (Wang vd., 2009; Gasik vd., 2009; Solokar vd., 2012; Isaenkova vd., 2016).





(b)
Şekil 3.3. TiNbZr alaşımının ikili ve üçlü faz diyagramları (Wang vd., 2009; Cui vd., 2010; Solokar vd., 2012; Isaenkova vd., 2016).

3.3. Toz Metalurjisi

Toz metalurjisi; çeşitli metal veya seramik tozların üretilmesi ve karakterizasyonu ile bu tozların ısı ve basınç uygulanarak birleştirilip kullanışlı parça haline getirilmesini içeren bir üretim prosesidir. Bu proses; toz üretimini, istenilen tozların homojen şekilde karıştırılması, toz karışımın kalıp içerisinde sıkıştırılması ve sıkıştırılan toz parçalarının birbirleriyle bağ oluşturmaları için uygun ortamda ısıtılarak sinterlenmesi işleminden oluşmaktadır. Sıkıştırma esnasında gerekirse yağlayıcı ve sinterleme esnasında ise argon gazı kullanılabilir. Kullanılan tozların boyutu 1 mm'den daha küçük olup genel olarak metaliktir. Bunun yanında seramik ve plastik malzemeler de kullanılır. Bir tozun en önemli karakteristiği yüzey alanının hacmine göre daha büyük olmasıdır (Kaya, 2008).

Sümerler 4000 yıl önce alet ve silah yapımında TM yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntemle karmaşık şekilli parçaların üretimi ve sinterlenmesi ise ilk olarak 19. yüzyılda başlamıştır. Wollaston'un 1829 yılında, amonyak-platin klorürün çözelti içerisinde çökmesi sonucu platin sünger tozundan son ürün olarak kompakt platin üretimini yapması modern toz metalurjisinin başlangıcı olarak kabul edilmektedir. 1830 yılında ise Osann'ın parayı TM yöntemini kullanarak presleme ve sinterleme işlemi yapmasıyla tarihi bir gelişme

yaşanmıştır. 1910 yılında Coolidge, preslenen tungsten tozunu yüksek sıcaklıklarda sinterledikten sonra tel şekline getirmiş ve bu materyalin daha düşük sıcaklıklarda çalışmasını sağlamıştır. İkinci dünya savaşının başlarında otomotiv endüstrisindeki gelişmelerle birlikte demir tozu kullanımının artmasıyla TM yöntemi de dünya genelinde büyük bir ilgi haline gelmiştir (Ramakrishnan, 1983; Söyler, 2007, Çakmak, 2017).

3.3.1. Toz Metalürjisinin Avantajları

Malzeme üretim yöntemlerinde her yöntemin avantajları ve dezavantajları vardır. Toz metalürjisinin avantajları da aşağıda ki gibi sıralanabilir.

Üretimde kullanılan malzeme kaybı çok azdır,

- Ergime gerekmediğinden cüruf oluşumu ve farklı reaksiyon gibi kayıplar söz konusu değildir,
- Nihai şekilde ürün üretimi kolay olup istenilen şekilde parça üretimi gerçekleştirilebilir.
- Düzgün yüzey kalitesine sahip parçalar elde edilebilir,
- Üretilen ürünlerde talaşlı işlem gerekmez, düzgün yüzey kalitesine sahip parçalar elde edilebilir,
- Seri üretime uygundur,
- Metal döküm yönteminde görülebilen segragasyonlar oluşmaz,
- İstenilen değerlere uygun gözenek oranına sahip ürünler üretilebilir,
- İstenilen yoğunluk değerlerinde parçalar üretilebilir,
- Farklı yoğunluk ve ergime sıcaklıklarına sahip alaşımlar üretilebilir,
- Metal olmayan malzemeler, metal asıllı ürünler içinde homojen bir şekilde dağıtılarak kompozit malzemeler üretilebilir,
- Genel olarak üretim kolay ve ucuzdur.

Toz metalürjisinin dezavantajları:

- Metal tozların maliyeti yüksektir,
- Elde edilecek malzemenin boyutları sınırlıdır,
- Büyük kalıp yapımı masraflı olup özel presler gerekir,
- Yoğunlukları farklı olan metal tozlarının homojen karıştırılması zaman alır,
- Bazı karmaşık şekilli parçaların üretimi zordur (Kaya 2008).

3.3.2. Metal Toz Üretim Yöntemleri

Toz metalürjisi ile başarılı bir ürün elde edebilmek için başlangıç malzemeleri çok önemlidir. Tozların kimyasal bileşimi ve saflığının yanında partikül boyutu, partikül boyut dağılımı, partikül şekli ve tozların yüzey yapısı da dikkat edilmesi gereken konulardır. Toz metalürjisi yöntemi ile numune üretiminin ilk aşamasını oluşturan metal tozlarının boyutları genellikle mikron mertebesinde olup nano veya milimetre mertebesinde tozlar da kullanılabilir. Metal tozlarının üretiminde kullanılan temel yöntemler; mekanik yöntem, kimyasal yöntem (elektroliz veya ısıl ayrışma) ve atomizasyon gibi yöntemlerdir. Metal tozlarının şekilleri üretim yöntemine göre küreselden karmaşık yapıya kadar değişebilir. Yine tozların saflığı üretim yöntemine göre değişmektedir.

Mekanik yöntem; kırılma ve gevrek yapıya sahip malzemelerin kırma, çarpma ve öğütme gibi işlemlerle toz haline getirilmesi işlemidir. Bu işlem için kırıcılar ve öğütücüler olarak adlandırılan makine parçaları kullanılır. Toz olarak üretilmek istenen metal parçaları genelde bilyalı bir fiççi içerisine konur ve aşınmaya dayanıklı bilyeler ile parçacıklar çarpışarak toz haline gelir. Parçalanmış parçacıklar elekten geçirilerek mikron mertebesinde metal tozları elde edilebilir. Elde edilen tozların şekli pul puldur, bu yüzden kullanılmadan önce tavlansak geriliminin giderilmesi gerekmektedir. Sünük malzemelerin kırılması ve öğütülmesi zor olduğu için bu yöntem ile üretilmesi zordur. Ancak sünük malzemeler sıvı azot ile gevrekleştirilerek öğütme işlemine uygun hale getirilebilir. Bu yöntem ile üretilen başlıca metal tozları; Al, Cu (bakır), Sn (kalay), Pb (kurşun), Mn (mangan), Zn (çinko), Fe (demir) ve pirinçtir (Kondoh, 2012; Çakmak, 2017).

Kimyasal yöntemlerden elektroliz olayında toz haline dönüştürülecek olan malzeme anot olarak elektrolitik banyo içerisine yerleştirilir. Daha sonra uygulanan gerilim ile anottaki malzeme elektrolitik banyoda çözünür ve katotta toplanır. Elde edilen metal parçacıkları yıkanır, kurutulur ve öğütülür. Elektroliz yönteminde % 99,99 gibi yüksek saflık değerinde tozlar üretilebilir. Üretilen yüksek saflıktaki tozlar iyi sinterlenebilme ve preslenebilme özelliğine sahiptir. Bu yöntem ile en çok bakır tozu üretilmekle birlikte demir, nikel, kobalt, krom ve magnezyum da üretilebilir (Chang ve Zhao, 2013; Çakmak, 2017).

Diğer kimyasal yöntemlerden ısıl bozunmada; toz olarak üretilmek istenen metal karbonmonoksit ile reaksiyona girer ve sıvılaştırılır, sonrasında damıtma ile saflaştırılır, ısıtılarak buharlaştırılıp toz haline dönüştürülür. Bu yöntem ile üretilen en yaygın örnekler demir karbonil ve nikel karbonildir. Yine kimyasal yöntemlerden katının gazla bozunması yönteminde üretiminin geleneksel şekli oksit indirgemesidir. Bu işlem manyetik olarak

ayrıştırılmış ve ince oksit tozlar şeklinde öğütülmüş metal oksitlerdeki gibi saflaştırılmış bir oksit ile başlar. Oksit, kireç taşı ve grafit gibi indirgeyiciler ile karıştırılarak ısıtılır. Karışımdan ortaya çıkan karbon monoksit gibi gazları içeren tepkimeler ile oksit indirgenir. Gaz haline dönüştürülen metalden oksitten oksijenin hidrojenle tepkimeye sokulması sonucu yüksek saflıkta metal tozları üretilebilir. Bu yöntemle molibden, zirkonyum, nikel, titanyum, niyobyum ve vanadyum gibi metallerin üretimi mümkündür (German, 2007; Çakmak, 2017).

Aatomizasyon yönteminde sıvı veya gaz kullanılabilir. Genel olarak ergimiş bir metal su veya gaz sprey ile aniden soğutulur toz haline getirilir. Su atomizasyonunda sıvı metal çok hızlı soğutulur bu sebeple daha düzensiz şekilli parçalar elde edilir. Su aynı zamanda bazı metalleri oksitler. Gaz atomizasyonunda; ergimiş metale inert bir gaz püskürtülür oksit içermeyen daha yuvarlak şekilli tozlar elde edilebilir. Bir başka gaz atomizasyon yönteminde de ergimiş metal dönen bir disk üzerine dökülür ve ortamın inert olması sağlanırsa oksitlenme olmaz. Sıvı metal malzeme dönen diskten fırlayarak kabın duvarlarına yapışır ve toz elde edilir.

Üretilen metal tozlarının boyut analizi için en yaygın kullanılan yöntemler; eleme, görüntü analizi, sedimentasyon ve X-ışın kırınım teknikleridir. Eleme ile metal tozları ince eleklerden geçirilerek boyut analizi yapılabilir. Görüntü analizinde optik mikroskobu, SEM (scanning electron microscopy; taramalı elektron mikroskobu) ve TEM (transformation electron microscopy; geçirmeli elektron mikroskobu) yardımı ile toz boyutu ve şekli analiz edilebilir. Sedimentasyon yönteminde metal tozları bir sıvı veya gaz içerisinde parçacık olarak dağıtılır ve sonrasında çöktürülmesi veya bir aralıktan geçirilmesinin takibi ile boyut analizi yapılabilir. X-ışın kırınım tekniklerinde difraksiyon pik genişliğinin, kırınım açısı ve dalga boyutu yardımı ile kristal boyutu ve parçacık boyutu belirlenebilir. Bunların haricinde elektriksel alan algılanması ve ışık engellenmesi gibi tekniklerde kullanılabilir.

3.3.3. Toz Metalurjisi İle Numune Üretim Yöntemleri

Toz metalürjisi ile nihai ürün üretim yöntemlerinin en geneli geleneksel sinterleme yöntemidir. Bunun yanında zamanla spark plazma sinterleme, sıcak izostatik presleme, mekanik alaşımlama ve kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi gibi yöntemlerde gelişmiştir.

Geleneksel sinterleme yönteminde; metal tozları özel olarak tasarlanmış bir kalıp içerisinde istenilen değerlerde preslendikten sonra briketlenen ham numuneler belirli sıcaklık ve

sürelerde sinterlenir. Sinterleme işlemi duruma göre koruyucu gaz atmosferinde ve erime sıcaklığının altındaki değerlerde gerçekleştirilir. Sinterleme sıcaklığı artarsa daha az süreye, sıcaklık düşerse daha fazla süreye ihtiyaç duyulur. Numunelerin gözenekliliği presleme basıncı ve sinterleme sıcaklığı ile ayarlanabilir. Genel olarak presleme basıncı ve sinterleme sıcaklığı artarsa daha yoğun numuneler elde edilir. Ayrıca briketleme esnasında uçucu malzemeler kullanılarak yüksek gözenekli numuneler elde edilebilir.

Spark plazma sinterlemede; sıkıştırılan toz parçacıklarına elektrik enerjisinin aralıklı olarak verilerek spark plazmaların oluşturulması ile sinterleme olayının gerçekleştirilmesidir. Sinterleme işlemi diğer sinterleme yöntemlerine göre daha kısa sürede gerçekleşir ancak sistemin parçası olan güç jeneratörü pahalıdır. Spark plazma sinterleme yönteminin temel çalışma prensibi, bir grafit kalıp sistemi içerisinde bulunan sıkıştırılmış tozun içerisinden yüksek elektrik akımının geçirilmesi olayıdır. Bu yöntem ile termoelektrik yarı iletken ve biyomedikal malzemeler gibi ürünler üretilebilmektedir.

Sıcak izostatik presleme yönteminde kullanılmak istenen metal tozları bir kalıp içerisinde sıkıştırılarak yüksek sıcaklıklarda sinterlenir. Sistem geleneksel sinterleme yöntemine benzer olup ancak düzeneğin kurulması zor ve masraflıdır. Mekanik alaşımlama yönteminde farklı metal tozları bilyeli bir kap içerisinde döndürülerek sert bilyelerin çarpma etkisi sonucu alaşımlandırılır, ancak bu ürün nihai ürün değildir. Kısmen alaşımlandırılan metal tozları diğer sinterleme yöntemleri ile devam ettirilerek şekillendirilir.

Kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ile numune üretiminin gerçekleştirilebilmesi birbirleri ile reaksiyona girebilecek element tozlarının kullanılması gerekmektedir. Birbirleri ile reaksiyona girebilecek metal tozları karıştırılıp preslendikten sonra argon gazı korumalı bir fırın içerisinde ön ısıtma yapılarak ham numuneler tutuşturulur ve tutuşma sonrası numune boyunca bir ekzotermik reaksiyon gerçekleşerek numune sentezlenir. Bu yöntemde tutuşma sonucu reaksiyonun çok hızlı bir şekilde kendiliğinden ilerlemesinden dolayı yüksek enerji ihtiyacına gereksinim duyulmamaktadır. Düzeneğin kurulması basit olup masraf gerektirmez ve kısa sürede fazla gözenekli numuneler üretilebilir. Yönteminin en büyük dezavantajları, reaksiyonun tamamlanamaması, patlayıcı niteliği, kontrolünün zor olması ve elde edilen ürünün yüksek porozite içermesidir. Reaksiyon karışımları olarak nikel ve titanyum elementlerinden NiTi alaşımlarının üretilmesi en güzel örnektir. Bunların haricinde metal dışı elementlerin kullanımı ile de numune üretmek mümkündür. Üretim için yegane şart kullanılan karışımların etkileşim ile birlikte ekzotermik reaksiyon oluşturarak yüksek ısı açığa çıkarabilmeleridir (Kaya, 2008).

3.3.4. Toz Metalurjisinin Uygulama Alanları

Toz metalurjisinin uygulama alanları oldukça geniştir. Özellikle hafif parçaların üretimi nedeniyle implant malzemesi, otomotiv ve uzay sanayisi gibi alanlarda kullanılan malzemelerin üretiminde tercih edilmektedir. Toz metalürjisi ile ampullerde kullanılan tungsten teller, diş dolguları, kendinden yağlamalı yataklar, otomotiv güç aktarma dişlileri, zırh delici mermiler, elektrik kontaktları ve fırçaları, mıknatıslar, nükleer güç yakıt elemanları, ortopedik protezler, iş makinesi parçaları, yüksek sıcaklık filtreleri, şarj edilebilir piller ve jet motoru parçaları gibi malzemeler üretilmektedir. Ayrıca boyalar, patlayıcılar, kaynak elektrotları, roket yakıtları, mürekkepler, sert lehim bileşikleri ve katalizörlerde toz metalürjisi uygulanmaktadır. Toz metalürjisi savunma sanayisinde de kullanılmaktadır. Havai ve işaret fişeklerinin yapımında kullanılan tozlar da toz metalürjisinin uygulama alanlarındadır. Bu fişeklerin oluşmasını sağlayan piroteknik reaksiyonlar çok yüksek sıcaklık oluşturduklarından aydınlatmaya yol açmaktadırlar (Kaya, 2008).

3.4. TiNbZr Alaşımlarının Toz Metalurji İle Üretimi Üzerine Literatür Araştırılması

Titanyum esaslı alaşımlar iyi korozyon dirençleri, mekaniksel özellikleri ve özellikle mükemmel biyouyumlulukları gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda implant malzemesi olarak kullanılmak için toz metalürjisi ile gözenekli malzeme olarak üretilmektedir. Çünkü gözenekli malzeme hem canlı dokuların büyümesine imkân sağlar hem de hafiftir. Ayrıca gözenekli malzemeler çarpma ile gerçekleşen darbeleri de kolayca emer. Ti esaslı alaşımlardan TiNi alaşımlarının gözenekli malzeme olarak üretimi üzerine on binlerce bilimsel çalışma olmasına rağmen TiNbZr alaşımları üzerine henüz birkaç tane bilimsel çalışma bulunmaktadır.

Wang ve arkadaşları (2009) toz metalürjisi yöntemlerinden geleneksel sinterleme ile gözenekli Ti-10Nb-10Zr (kütle oranında) alaşımını üretilen alaşımın mikroyapısını, mekanik özelliklerini ve in vitro ortamında biyouyumluluk özelliklerini incelemişlerdir. Üretimde gözenek oranının artırılması için farklı oranlarda amonyum bikarbonat kullanılmıştır. Amonyum bikarbonatlı ham numuneler 175 °C de 2 saat süreyle bekletildikten sonra 1200 °C de 10 saat kadar bekletilerek sinterlenip farklı gözenek oranlarına sahip numuneler üretilmiştir. Amonyum bikarbonat oranının artması ile gözenek oranının arttığı belirlenmiştir. Benzer şekilde gözenek oranının artması ile numunelerin basma dayanımlarının azaldığı belirlenmiştir. Gözenek oranı ve basma dayanımları dikkate

alındığında % 42-50 arasında gözenekliliğe ve 235-368 MPa basınca sahip numunelerin ideal implant malzemesi olarak kullanılacağı belirtilmiştir. Gözenek oranının %4 olması durumunda 1438 MPa basma dayanımına ve 68 GPa elastik modülüne sahip numuneler üretilmiştir. Numunelerin mikro görüntülerinde 300-800 µm aralığında büyük gözenekler, yapıda iki farklı fazın varlığı SEM görüntüleri ile anlaşılmaktadır. Numunelerin EDX analizi yapılmamıştır, ancak α ve β fazlarının varlığı XRD (X-ray diffraction; X-ışın difraksiyonu) analizleri ile belirlenmiştir. İn vitro ortamında yapılan 14 gün boyunca hücre kültürünün incelenmesi ile hücre yaşamının ve büyümesinin katı TiNbZr alaşımına göre üç kat daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Brailovski ve arkadaşları (2011) tarafından ergitme ile atomik olarak yaklaşık Ti-17Nb-5Zr alaşımı üretilmiş ve sonrasında elde edilen alaşımdan atomozasyon yöntemi ile tozlar yapıp düşük sıcaklıkta uçucu polimer ile karıştırılarak gözenekli TiNbZr alaşımı üretilmiştir. Üretimde boşluk yapıcı polimer 425 °C'de argon atmosferi içeren ortamda giderildikten sonra numuneler vakum altında 1400 °C de 1 ve 4 saat aralığında sinterlenmiştir. Ergitme ile elde edilen yoğun numunelerin 450 ve 900 °C de tavlama sonucu numunelerin mikroyapılarında α , β ve α'' fazları XRD analizi ile belirlenmiştir. Gözenekli numunelerde gözenek oranının artması ile numunelerin basma dayanımlarının azaldığı ve %47.11 gözenek oranına sahip numuneler için basma dayanımı genişçe bir plato bölgesinden sonra yaklaşık 400 MPa civarından ve 3,4 GPa elastik modülü belirlenmiştir.

Brailovski ve arkadaşlarının (2013) başka bir çalışmasında, Ti-20.8Nb-5.5Zr ve Ti-20.5Nb-5.6Zr atomik oranında alaşımlar ark ergitme yöntemi ile üretilmiş ve sonrasında üretilen alaşımlardan atomozasyon yöntemi ile tozlar elde edilerek %46 gözenekli TiNbZr numuneleri üretilmiştir. Üretilen gözenekli numunelerin 600 °C de quartz tüp içerisinde 30 dakika tavlama ve hızlı soğutulması sonucu yapıda sadece β fazının (austenit faz) varlığı XRD analizi ile belirlenmiştir. Tavlama numunelerin basma testi sırasında basınç uygulanması ve kaldırılması ile β fazından α'' fazına basınç etkili martensitik dönüşümün gerçekleştiği yapının süperelastik özelliği gösterdiği belirtilmiştir.

Rao ve arkadaşları (2014) tarafından TiH₂, Nb, Zr tozları ve amonyum bikarbonat kullanarak geleneksel sinterleme ile gözenekli TiNbZr alaşımı üretilmiştir. Üretim kütle olarak Ti-20Nb-15Zr, Ti-35Nb-15Zr kompozisyonu dikkate alınarak preslenen ham numuneler 120 °C'de 2 saat ve sonrasında 1200 ve 1400 °C sıcaklıkta 4 saat kadar bekletilerek sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin mikroyapılarında α ve β fazlarının varlığı XRD analizi ile belirlenmiştir. Alaşım içerisinde ki Nb miktarının artması ile β

fazının miktarının arttığı belirtilmiştir. Benzer şekilde sinterleme sıcaklığının artması ile β fazının varlığı artmıştır. Sinterleme sıcaklığının artması ile β fazı matrisi içerisinde lameller şeklinde α fazı çökeltilerinin (tipik Widmanstätten yapısı) oluştuğu belirtilmektedir. Sinterlenen numuneler fırın içerisinde çok yavaş soğutulduğu için β fazının tane sınırlarında α fazının oluşmaya başlayarak zamanla lamelli yapının oluştuğunu belirtmektedirler. Sinterleme sıcaklığı arttığı zaman soğuma kısmen hızlı olduğu için β fazının α fazına dönüşümünün azaldığı ve yapının başlıca β fazından ibaret olduğu belirtilmektedir. Numunelerin basma dayanımları incelendiğinde amonyum bikarbonat içermeyen az gözenekli (% 6 gözenekli) Ti-20Nb-15Zr alaşımının basma dayanımının yaklaşık 1600 MPa civarından olduğu belirtilmiştir. Gözenek oranının yaklaşık %38 olduğu durumda numunelerin basma dayanımlarının 500 MPa civarında olduğu, gözenek oranının artması ile basma dayanımlarının da azaldığı belirtilmiştir.

Lai ve arkadaşları (2014) tarafından atomik olarak Ti-22Nb-6Zr alaşımı toz metalürjisi yöntemlerinden geleneksel sinterleme ile üretilmiştir. Üretimde yüksek saflıktaki element tozları karıştırıldıktan sonra bir çelik kap içerisinde 4 saat kadar mekaniksel alaşımlama yapılmış 600 MPa basınçla preslendikten sonra 1400 °C de 10 saat bekletilerek sinterlenmiştir. Üretimde boşluk yapıcı malzeme kullanılmamıştır. Üretilen numunelerin mikroyapılarında α ve β fazların varlığı XRD analizi ile belirlenmiştir. Numunelerin optik görüntülerinde taneler şeklinde görülen açık gri bölgelerin β fazına ve tane sınırlarında iğne şeklinde koyu yapıların ise α fazına ait olduğu XRD desenleri aracılığıyla belirtilmiştir. Isıtma ve soğutma (-70 °C ile 400 °C arası) sırasında DSC eğrilerinde herhangi bir pik görülmemiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan basma testlerinde 16 °C de yapılan test için yaklaşık 1200 MPa basma dayanımı ve test sıcaklığının düşmesi ile genel olarak basma dayanımlarının 2200 MPa'a kadar arttığı belirtilmektedir.

Hussein ve arkadaşları (2015) tarafından gözenekli TiNbZr alaşımı üretilmiştir. Üretimde yüksek saflıkta element tozları Ti-20Nb-13Zr atomik olarak dönen bir kap içerisinde argon ortamında ilk önce mekanik alaşımlama yapılmış ve sonrasında spark plazma sinterleme ile farklı sıcaklıklarda (800-1200 °C) sentezlenmiştir. Spark plazma sinterleme süresinin artması ile numunelerin sertliklerinin (620-660 HV) ve görünür yoğunluk değerlerinin arttığı belirtilmektedir. Üretilen numunelerin mikroyapılarında α , β ve α'' (ortorombik martensit) fazlarının varlığı ve sinterleme sıcaklığının artması ile β fazının miktarının arttığı XRD analizi ile belirtilmiştir. TEM görüntülerinde açık renkli β matris faz içerisinde koyu renkli α fazının varlığı belirtilmektedir.

Mendes ve arkadaşları (2016) tarafından Ti-27Nb-13Zr alaşımını TiH, NbH ve ZrH tozları kullanılarak üretilmiştir. Üretimde ZrH (zirkonyum hidrojen) ve NbH tozlarında 650 ve 700 °C de 30 dakika bekletilerek hidrojen uzaklaştırılmış ve bu tozlar 40 mesh büyüklüğünde ayarlanmıştır. Elde edilen Nb ve Zr tozları TiH tozları ile farklı sürelerde (2, 6, 10 saat) mekanik alaşımlama yapılarak preslendikten sonra 500 °C'de 1 saat ve 1300 °C de 3 saat süreyle vakum altında sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin mikroyapılarında homojen dağılımın olmadığı, mekanik alaşımlama süresinin artması ile yapının daha homojen olduğu, yapının başlıca β fazından ibaret olduğu bunun yanında α fazının da varlığı belirtilmiştir. SEM görüntülerinde α fazının koyu renkte olduğu, β fazının ise açık gri renkte olduğu, bazı açık bölgelerde Nb oranlarının koyu bölgelere göre fazla olduğu, homojen dağılım olmadığı belirtilmiştir. Ayrıca XRD analizi sonucu, mekanik alaşımlama süresinin artması ile numunelerin yapısında α'' fazının oluştuğu ancak α fazının miktarının da arttığı belirtilmiştir. Mikrosertlik (400-650 HV) ve elastik modüllerinin (35-70 GPa) de mekanik alaşımlama süresinin artması ile gerçekleşen α fazından dolayı arttığı belirtilmiştir. Normal olarak Ti alaşımlarında elastik modülleri $\beta < \alpha'' < \alpha$ fazına doğru artar. Ortorombik yapıya sahip α'' martensit yapının varlığı alaşımdaki Nb oranının %20 üzerine çıkması durumunda gerçekleşir. İn vitro ortamında incelenen 3-15 günlük hücre kültürü sonucu numunelerin biyoyumlu olduğu belirtilmiştir.

He ve arkadaşları (2017) tarafından Ti-35Nb-7Zr-xHA alaşımına farklı oranlarda (0-20) hidroksiapatit (HA) eklenerek üretilmiştir. Üretimde yüksek saflıkta metal tozları dönen çelik bir kap içerisinde çelik bilyeler ile 10 saat süreyle mekanik alaşımlama yapılmıştır. Sonra karıştırılan toz içerisine farklı oranlarda (5, 10, 15, 20) hidroksiapatit ilave edilerek 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Hidroksiapatit ilave edilerek karıştırılan numuneler grafit kalıp içerisinde 40 MPa basınç altında ve 1050 °C sıcaklıkta 5 dakika süreyle spark plazma sinterleme yapılarak üretilmiştir. Hidroksiapatit ilave edilen numunelerin yoğunluklarının azaldığı belirtilmektedir. Numunelerin SEM görüntülerinde α ve β fazlarının varlığı, ayrıca koyu renkte titanyum, açık renkte niyobyum zengin bölgeler ve metal seramik yapıların varlığı belirtilmektedir. Hidroksiapatit ilave edilmeyen numunenin basma dayanımının yaklaşık 1200 MPa değerinden sonra uzunca bir akma bölgesi sergileyerek 1990 MPa ve % 25 birim şekil değiştirme değerine sahip olduğu belirtilmektedir. Hidroksiapatit ilave edilen numunelerin ise daha gevrek olduğu, basma dayanımlarının ilave edilen hidroksiapatit miktarı %5 olması durumunda 1850 MPa, %10 olması durumunda ise 1405 MPa, hidroksiapatit miktarının %15 ve %20 olması durumunda ise basma dayanımlarının tekrar

1600 ve 1630 MPa çıktığı, birim şekil değiştirme değerlerinin ise %5'den daha az olduğu belirtilmektedir. Hidroksiapatit içermeyen numunelerin elastik modüllerinin 43 GPa olduğu ve ilave edilen hidroksiapatit miktarı ile gevrekleşerek 65 GPa kadar arttığı belirtilmektedir. Hidroksiapatit ilave edilen numunelerin korozyon dayanımlarının arttığı belirtilmiş olmakla artan hidroksiapatit içeriği ile tekrar azaldığı belirtilmektedir.

Wu ve arkadaşları (2017) tarafından Ti-13Nb-(0-6)Zr alaşımları geleneksel toz metalürjisi ile üretilmiştir. Üretimde; Ti-13Nb içerisine farklı atomik oranlarda (0, 2, 4, 6) Zr ilave edilmiştir. Belirlenen oranlarda tozlar 4 saat süreyle mekanik alaşımlama yapıldıktan sonra toz karışımları 660 MPa basınç ile preslenerek ham numuneler elde edilmiştir. Kompaktlanan numunelerin etrafı yaklaşık 20 gram TiH_2 tozları ile oksitlenmeden korumak amacıyla örtülmüş ve 1400 °C de 10 saat süreyle argon atmosferinde sinterlenmiş ve fırında soğutulmuştur. Üretilen numunelerin gözenek oranlarının ilave edilen Zr miktarlarına göre %5 ile %9 arasında değiştiği belirtilmektedir. Üretilen numunelerin atomik kompozisyonlarında Nb ve Zr oranlarının çok az azaldığı belirtilmektedir. Numunelerin XRD desenlerinde α , β ve α'' fazlarının varlığı belirtilmektedir. Numunelerin SEM görüntülerinde yapının genelini β fazında ve matris içerisinde koyu renkte α ve benzer şekilde α'' ortorombik martensit çökeltilerinin varlığı belirtilmektedir. Alaşım içerisinde artan Zr miktarı ile martensit dönüşüm sıcaklığının azaldığı (yaklaşık %1 Zr atomik oranına göre 10 °C) belirtilmektedir. Ti-13Nb alaşımının basma dayanımının 1330 MPa ve birim şekil değiştirme değerinin %25 olduğu belirtilmektedir. İlave edilen Zr miktarı %2 (Ti-13Nb-2Zr) olması durumunda basma dayanımının 1376 MPa, artan Zr miktarı ile basma dayanımlarının Ti-13Nb-4Zr için 1158 MPa, Ti-13Nb-6Zr için 1087 MPa olduğu ve birim şekil değiştirme değerlerinin azaldığı belirtilmektedir. Zr miktarının artması ile yapıda α fazının azalması ve daha yumuşak olan β fazının oluşması böylece basma dayanımlarının ilave edilen Zr oranı ile tekrardan azaldığı düşünülmüştür. Ayrıca ilave edilen Zr oranı ile şekil hatırlama yüzdesinin azaldığı belirtilmektedir.

3.5. TiNbZr Alaşımlarının Ergitme İle Üretimi Üzerine Literatür Araştırılması

Ti esaslı alaşımların ergitmeyle yoğun malzeme olarak üretimi üzerine birçok çalışma yapılmış ve halen de devam etmektedir. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmektedir.

Qu ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan çalışmada yoğun Ti-30Zr-xNb alaşımları ark ergitme yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen numuneler 900 °C de 6 saat kadar bekletip

homojenleştirildikten sonra havada soğutulmuş ve sonrasında soğuk haddelenerek %80 inceltilip 1 mm kalınlığına getirildikten sonra 600 °C de yarım saat tavlanaarak suda soğutulmuştur. Alaşımında ki Nb oranı %5 olduğu zaman yapının α' hcp yapıdan ibaret olduğu, Nb oranı %7-9 olduğu zaman yapının α'' ortorombik martensit yapıdan ibaret olduğu, alaşım içerisindeki Nb oranı %13 olduğu zaman da yapının tamamen β fazından ibaret olduğu belirtilmiştir. Elbette β fazının korunmasında Nb'dan ziyade soğutma hızı etkilidir. Alaşımın austenit ve martensit faz dönüşüm sıcaklıkları 500 °C üzerinde olmakla beraber artan Nb miktarı ile faz dönüşüm sıcaklıklarının da azaldığı belirtilmektedir. Ayrıca numunelerin çekme dayanımlarının artan Nb miktarı ile genel olarak azaldığı (<700 MPa) belirtilmektedir.

Zhang ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan çalışmada Ti-20Zr-10Nb-xAl (x; 1-4) alaşımı vakum ergitme yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen numuneler 900 °C de 2 saat homojenleştirildikten sonra suda soğutulmuştur. Sonrasında 600 °C de yarım saat tavlama yapıldıktan sonra suda soğutulmuştur. Numunelerin mikroyapılarında tamamen α'' ortorombik martensit fazının varlığı XRD analizi ile belirlenmiştir. DSC analizi ile ısıtma sırasında 260 °C üzerinde endotermik dönüşümün gerçekleştiği ancak soğutma sırasında herhangi bir dönüşümün görülmediği belirtilmektedir. Alaşım içerisinde artan Al miktarı ile austenit faz dönüşüm sıcaklığının azaldığı ancak çekme dayanımlarının arttığı (<782 MPa) belirtilmektedir.

Yu ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan çalışmada Ti-25Nb-xZr (x; 0-6) alaşımları vakum ark ergitme ile üretilmiştir. Üretilen numuneler 900 °C de 1 saat homojenleştirildikten sonra suda soğutulmuştur. Numunelerin DSC (differential scanning calorimetry; diferansiyel taramalı kalorimetre) eğrilerinde ısıtma sırasında yaklaşık 500 °C de endotermik faz dönüşümlerinin oluştuğu ve artan Zr miktarı ile faz dönüşüm sıcaklıklarının azaldığı belirtilmektedir. XRD analizlerinde yapıda başlıca β fazının varlığı ve çok az miktarda α'' ortorombik martensit fazının da varlığı gösterilmektedir. Ayrıca artan Zr miktarı ile numunelerin çekme dayanımlarının (775 MPa) arttığı buna karşın birim şekil değiştirme (<%24) değerlerinin azaldığı belirtilmektedir. Alaşımında ki Zr oranı %2-3 olduğu zaman numunelerin çekme testleri sonucu deformasyon etkili martensitik dönüşümün oluştuğu belirtilmektedir.

Zhang ve arkadaşları (2013) tarafından Ti-(26-x)Nb-xZr (x; 0-10 atomik) alaşımları ark ergitme ile üretilmiştir. Üretilen numuneler 900 °C de homojenleştirildikten sonra suda soğutulmuş ve soğuk haddelene ile ince çekme numuneleri elde edilmiştir. Çekme

numunelerinde ki deformasyonun kaldırılması amacıyla 900 °C de tekrar ısıl işlem yapılmış ve soğutulmuştur. Numunelerin optik görüntülerinde Ti-24Nb-2Zr ve Ti-20Nb-6Zr numuneleri için yapının tek fazdan (β fazı) oluştuğu, Ti-18Nb-8Zr ve Ti-16-Nb-10Zr numuneleri için β fazının yanında iğne şeklinde α'' ortorombik martensit fazının da varlığı XRD analizi yardımı ile belirlenmiştir. Numunelerin çekme testleri sonucunda artan Zr miktarı ile akma ve maksimum dayanımlarının arttığı belirtilmektedir. Ayrıca çekme testi eğrilerinin düzlemsel bölgesinde deformasyon etkili martensitik fazın oluştuğu belirtilmektedir.

[Martins ve arkadaşları \(2008\)](#) tarafından yapılan çalışmada dökümle üretilen TiNbZr alaşımlarında Zr oranının mikroyapı ve korozyon direnci üzerine etkisi incelenmiştir. Üretimde ergitme ile Ti-30Nb, Ti-30Nb-7.5Zr ve Ti-30Nb-15Zr (kütle olarak) alaşımları üretilmiş, artan Zr oranı ile birlikte yapının başlıca β fazından ibaret olduğu belirtilmektedir. Zr içeren alaşımların mikroyapılarında homojen dağılımdan dolayı ince dentritik yapıların oluştuğu ve böylece kaba dentritik yapıya (Ti-30Nb) oranla korozyon direncinin arttığı belirtilmektedir. Üretilen numunelerin yüzeylerinde oluşan pasiv oksit tabaka implant cihazlarının üretimi için muhtemel kaynak olabileceği belirtilmektedir.

[You and Song tarafından \(2012\)](#) yapılan çalışmada ergitmeyle üretilen TiNb alaşımına artan oranlarda Zr ilave edilmesi suda soğutulması sonucu yapıda başlıca β fazının oluştuğu ve XRD desenlerinde fazın oluşum açısının daha düşük açılarda gerçekleştiği belirtilmektedir. Ayrıca Zr oranının fazla artması (Ti-6Nb-53Zr) ile yapıda α' hegzagonal martensit fazının da meydana geldiği, Ti-70Zr alaşımında ise yapının tamamen α' hegzagonal martensit yapıdan meydana geldiği belirtilmektedir.

[Meng ve arkadaşları tarafından \(2014\)](#) Ti-36Nb-5Zr (% ağırlık) alaşımı ark ergitme yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen numuneler 950 °C de 5 saat homojenleştirildikten sonra suda soğutulmuş ve sonrasında soğuk haddelenerek 1 mm kalınlığına kadar inceltmiştir. Soğuk haddelenmiş bazı numuneler 800 °C de ısıl işlem yapıp suda soğutulmuş ve bir kısmı da 425 °C de yaşlandırılma yapılmış suda soğutulmuştur. Soğuk haddelenme yapıldıktan sonra düşük sıcaklıkta yaşlandırılan numunelerin XRD analizlerinde α ve β fazların oluştuğu belirtilmiştir. Soğuk haddelenerek inceltilen numunelerde yapının başlıca α'' ortorombik martensit yapıdan oluştuğu belirtilmektedir. Isıl-işlem gören numunelerin çekme dayanımlarının 500 MPa civarında olduğu, soğuk haddelenerek inceltilenlerin 600 MPa civarında ve soğuk haddelenmeden sonra yaşlandırılan numunelerin çekme dayanımlarının

ise 800 MPa civarında olduğu belirtilmektedir. Numunelerin birim şekil değiştirme değerleri ise % 3'den 20'ye kadar değiştiği belirtilmektedir.

Liu ve arkadaşları (2013) tarafından yapılan çalışmada Ti-(5,10,15)Nb-9Zr (kütlece) alaşımları ark ergitme ile üretilmiştir. Üretilen numuneler 950 °C de 5 saat homojenleştirildikten sonra suda soğutulmuş ve sonrasında 1 mm kalınlığına kadar soğuk haddelenerek inceltirilmiştir. Haddelenme işleminden sonra 900 °C de 1 saat ısıl işlem yapılmış ve suda soğutulmuştur. Isıl işlem gören numunelerin yapılarında XRD analizi sonucu tamamen α'' ortorombik martensit fazının oluştuğu belirtilmektedir. Yine ısıl işlen gören Ti-15Nb-9Zr numunesinin optik görüntüsünde iğnemsiz şekilde martensitik fazların farklı yönelimlerde varlığı belirtilmektedir. Ayrıca ısıl işlem gören numunelerin çekme dayanımlarının 700 MPa civarında olduğu, artan Nb miktarı ile azaldığı (600 MPa), soğuk haddelenmiş numunelerin çekme dayanımlarının 900 MPa civarında olduğu ve artan Nb miktarı ile azaldığı (800 MPa) belirtilmektedir.

Sheremetyev ve arkadaşları (2018) tarafından ergitmeyle üretilen Ti-18Zr-14Nb alaşımının farklı sıcaklıklarında (450-750 °C) yarım saat yaşlandırma sonucu yapıda α ve β fazlarının varlığı belirtilmektedir. Yaşlandırma sıcaklığı 450 °C iken basma dayanımı yaklaşık 900 MPa ve birim şekil değiştirme değerinin de yaklaşık %4 olduğu belirtilmektedir. Yaşlandırma sıcaklığının artması ile mikroyapıda β fazının miktarının arttığı ve basma dayanımlarının azaldığı (yaklaşık 550 MPa, birim şekil değiştirme %9) belirtilmektedir.

Wang ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan çalışmada Ti-xZr-10Nb-4Ta (x = 16, 18, 19, 19.5% atomik) alaşımları ark ergitmeyle üretilmiş ve 900 °C de 2 saat süreyle homojenleştirme yapılmıştır. Numuneler şerit şeklinde soğuk haddelendikten sonra 600 °C de yarım saat ısıl işlem yapılmış ve suda soğutulmuştur. Ti-16Zr-10Nb-4Ta numunesi için yapının tamamen α'' ortorombik martensit fazından ibaret olduğu, Zr oranının artması ile yapıda β fazında meydana geldiği belirtilmektedir. Artan Zr oranı ile birlikte austenit başlama sıcaklığının azaldığı ancak soğutma esnasında martensit dönüşüm pikinin görülmediği belirtilmektedir. Ayrıca, numunelerin çekme dayanımlarının artan Zr oranı ile birlikte genel olarak arttığı belirtilmektedir. Benzer şekilde TiMoSnZr alaşımlarında artan Zr oranı ile birlikte ısıtma sırasında austenit dönüşüm sıcaklığının azaldığı Endoh ve arkadaşları (2017) tarafından da belirtilmektedir.

Ozan ve arkadaşları (2018) tarafından Ti-28Nb-35Zr alaşımını kütlece ergitme yöntemi ile üretilmiş ve 890 °C de 1 saat süreyle homojenleştirmeden sonra suda soğutulup

ve soğuk haddeleme ile farklı kalınlıklarda inceltilerek çekme numuneleri hazırlanıp çekme testleri yapılmıştır. Numunelerin yapılarında β fazı, α'' ortorombik martensit fazı ve deformasyon etkili ω fazlarının oluştuğu belirtilmektedir. Fazla inceltilen numunelerin (%86 inceltirme) çekme mukavemetlerinin ve elastik modüllerinin daha fazla olduğu (941 MPa, 70 GPa), ancak birim şekil değiştirme kabiliyetlerinin az olduğu (%4) belirlenmiştir. Fakat inceltilen numunelerin bir kısmı tekrar homojenleştirme yapıldıklarında deformasyon etkili ω martensit fazının giderilmesi ile çekme mukavemetlerinin ve elastik modüllerinin azaldığı (633 MPa, 63 GPa) buna karşın birim şekil değiştirme kabiliyetlerinin arttığı (%13) belirtilmektedir.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada kullanılan Ti-esaslı TiNbZr alaşımları toz metalurjisi yöntemlerinden geleneksel sinterleme ile gözenekli malzeme olarak üretildi. Böylece sert doku implantları için kemik yapıya uygun, besin ve kan geçişine imkan sağlayan, kemiklerin aşınmasına neden olmayan düşük elastik modüllü implant malzemeler üretilmeye çalışıldı.

Günümüzde ihtiyaç duyulan sert doku implantları için farklı alaşım türlerinin üretimi üzerine yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Bunun için üretilen alaşımın vücutta herhangi bir alerjik reaksiyon oluşturmaması, korozyon dayanımının yüksek olması ve vücutla iyi bir uyum sağlaması arzu edilmektedir. Son 20 yıldır NiTi ve Ti6Al4V alaşımları biyomedikal uygulamalarda yaygın şekilde kullanılmaktadır (Zhu ve vd., 2004; Xiong ve vd., 2010). Ancak, vanadyumun toksikliği, nikelin alerjik durum göstermesi ve alüminyumun zihinsel bozukluğa yol açmasından dolayı Ti esaslı alaşımlarda bu olumsuzlukları önlemek için birçok çalışma yapılmaktadır. Toksik özelliği olmayan Nb, Ta, Zr ve Sn gibi bazı metaller titanyum içerisine ilave edilerek implant malzemesi üretimi için araştırılmaktadır. İmplant olarak üretilen malzemelerde aranan özelliklerden bir tanesi de vücutun neresinde kullanılırsa kullanılsın yumuşak veya sert doku ile uyumlu bir mekanik ilişki kurabilmesidir. Saf Ti oda sıcaklığında α fazına sahip olup sert ve implant olarak kullanıldığında kemiğin aşınmasına neden olmaktadır. Ti içerisine ilave edilen Nb, Sn, Ta ve Zr gibi metaller ikili veya üçlü alaşım yaptıklarında alaşım oda sıcaklığında β fazına sahip olup daha yumuşak olarak kemikle daha uyumlu olacağı düşünülmektedir. Ti içerisine ilave edilen Nb alaşımın β fazına dönüşmesine katkı sağlarken, Zr ilavesi tek başına β fazının oluşumuna katkı sağlamaz ancak üçlü alaşım olarak β fazına katkı sağlayabilir, ayrıca Zr ilavesi kan akışını hızlandırır ve korozyon direncini artırır (Liu vd., 2013; Correa vd., 2014; Inaekyan vd., 2015; Wang vd., 2018).

Son yıllarda, Ti esaslı alaşımlar farklı toz metalurjisi yöntemleri ile implant malzemesi olarak kullanılmak için yaygın olarak üretilip araştırılmaktadır. Toz metalurjisi ile üretilen bu alaşımların mekanik özelliklerinin üretim sırasında ayarlanabilir olmasından dolayı doku implant arasındaki uyumsuzluklar da giderilebilmektedir (Xiong ve vd., 2008). Sert doku implantı olarak kullanılacak malzemenin basma dayanımı ve elastik modülü kemikle uyumlu olmalıdır. Kemikten çok sert malzeme kemikle birleştirildiğinde kemiğin

aşınmasına neden olurken, kemikten daha yumuşak malzeme kullanıldığında ise işlevini uygun olarak yerine getirememektedir (Chung ve vd., 2004). İmplant malzemenin sertliği kullanılan alaşımın cinsine göre değişmekle birlikte alaşımın gözenekli olarak üretilmesi ile de kontrol edilebilmektedir. Ti alaşımları gözenekli yapıya sahip oldukları zaman doku implant uyumunda büyük öneme sahip olacağı bir gerçektir. Ayrıca implant olarak kullanılacak malzeme gözenekli olarak üretilmesi durumunda vücut içerisinde besin ve doku taşınmasına da imkân sağlayacaktır.

TiNbZr alaşımın hafifliği, süperelastikliği ve ayarlanabilir mekaniksel özellikleri kemik ve implant arasındaki sertlik uyumsuzluğunu azaltır. Bu çalışmada Ti, Nb ve Zr tozlarının üstün biyouyumluluk özellikleri göz önüne alındığında hem biyouyumluluk hem de mekanik açıdan iyi bir implant malzemenin üretilmesi için toz metalürjisi ile gözenekli malzeme olarak Ti-10Nb-10Zr alaşımının üretimi, metalürjik, mekanik ve biyouyumluluk özelliklerinin incelenmesi hedeflendi. Üretilen alaşımın, ideal implant malzeme için gerekli olan gözenek oranına (% 30-90) ve basma dayanımına (170-193 MPa) sahip olması arzu edilmektedir. Alaşım gözenekli malzeme olarak üretildiğinde basma dayanımının azalacağı bir gerçektir. Ancak belirtilen atomik oranlarda alaşım üretildiği zaman yapıda sadece β fazı değil, α fazı da mevcut olacağından yapının elastik modülünün kemiğinkine yakın ve basma dayanımının ise kemikten fazla olması arzu edilmektedir.

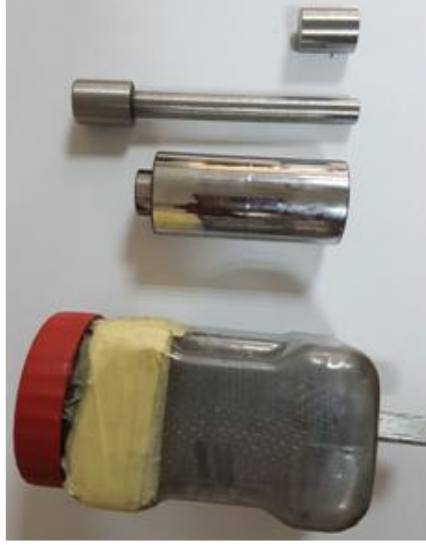
4.2. Numunelerin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında üretilen alaşım için kullanılan Ti, Nb ve Zr metal tozları Alfa Aesar (Almanya) firmasına ait olup yurt içi alım ile temin edildi. Kullanılan tozlarının kütlece yüzde saflıkları sırasıyla 99.5, 99.8 ve 99.8 dir. Tozların büyüklükleri sırasıyla 44.5, 44.5 ve 44 mikrometredir. Tozlar hassas bir terazi (0.0001 gr duyarlı) ile tartıldıktan sonra homojen bir karışım elde edebilmek amacıyla tasarlanıp yapılan özel bir karıştırıcı içerisinde % 20 doluluk oranı ile 24 devir/dakika hızında 12 saat süreyle torna tezgahında karıştırıldı. Şekil 4.1.a'da toz karıştırıcı ve basma kalıbı görülmektedir. Karıştırılan tozlar özel olarak imal edilen çelik kalıp vasıtasıyla farklı basınçlarda 0.2 mm/dakika ilerleme hızı ile preslendi. Toz karışımının bir kısmı numunelerin gözenek oranını arttırmak amacıyla %30 amonyum bikarbonat (NH_4HCO_3) ile karıştırılarak preslendi. Presleme sonrası elde edilen ham numunelerin çapları 10 mm olup boylarının da 15 mm olmasına dikkat edildi. Preslenen ham numuneler argon gazlı ortamda farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemine tabi tutuldu.

Amonyum bikarbonatlı numuneler için sinterleme işlemi ön ısıtma yapılarak gerçekleştirildi. Ham numuneler içerisinde sıkıştırılmış olarak bulunan amonyum bikarbonatın uzaklaştırılması için numuneler 180 °C de 2 saat süreyle bekletildi, sonrasında yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemi yapıldı. Böylece fazla gözenekli numuneler elde edilmiş oldu. Üretilen numuneler için kullanılan fırın düzeneği Şekil 4.2’ gösterilmektedir. Üretilen numunelerin implant malzemesi olarak kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla gözenek oranı, mekanik özellikleri, mikroyapısı ve faz özellikleri incelendi. Üretilen biyomalzemelerin üretim parametreleri ve biyoyumluluğu araştırılacak olan numuneler Tablo 4.1’de gösterilmektedir.

Tablo 4.1. Bu çalışmada sentezlenen numunelerin üretim parametreleri

Atomik kompozisyon	Toz presleme basıncı (MPa)	Sinterleme sıcaklığı (°C)	Korozyon çalışması	Biyoyumluluk çalışması
Saf Ti	300	1400	X	X
Saf Ti (%70) + amonyum (%30)	300	1400		X
Ti-10Nb-10Zr	100	1200		
Ti-10Nb-10Zr	100	1300		
Ti-10Nb-10Zr	100	1400	X	
Ti-10Nb-10Zr	200	1400		
Ti-10Nb-10Zr	300	1400	X	X
Ti-10Nb-10Zr (%70) + amonyum (%30)	300	1200	X	X
Ti-10Nb-10Zr (%70) + amonyum (%30)	300	1300	X	
Ti-10Nb-10Zr (%70) + amonyum (%30)	300	1400	X	X



Şekil 4.1. Üretimde kullanılan tozların karıştırılma ve kalıp aparatı



Şekil 4.2. Preslenen ham numunelerin sinterlenme düzeneği

4.3. Karışımda Kullanılan Tozların Yüzdelik Oranlarının Hesaplanması

Toz metalurjisi ile numune üretiminin ilk basamağı olan toz karıştırma işleminde, atomik oranlarında verilen değerlerin kütle oranlara çevirmek amacıyla Denklem 4.1 kullanıldı.

$$\begin{aligned}
 X_{Ti} &= \frac{M_{Ti} \cdot A_{Ti}}{N} & \%X_{Ti} &= \frac{X_{Ti}}{X_{Ti} + Y_{Nb} + Z_{Zr}} * 100 \\
 Y_{Nb} &= \frac{M_{Nb} \cdot A_{Nb}}{N} & \%Y_{Nb} &= \frac{Y_{Nb}}{X_{Ti} + Y_{Nb} + Z_{Zr}} * 100 \\
 Z_{Zr} &= \frac{M_{Zr} \cdot A_{Zr}}{N} & \%Z_{Zr} &= \frac{Z_{Zr}}{X_{Ti} + Y_{Nb} + Z_{Zr}} * 100
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

Denklemlerde gösterilen X, Y, Z elementlerin alaşım içerisindeki oranları ile ilgili katsayılar, A; elementlerin atom ağırlığı, M; elementlerin alaşım içerisindeki atom oranları, m; elementlerin kütle oranları, N; avagadro (6.02×10^{23}) sayısıdır. Eğer alaşım içerisindeki elementlerin kütle oranları biliniyorsa aşağıdaki denklemler yardımı ile alaşımı oluşturan her bir elementin atomik oranı da Denklem 4.2 ile belirlenebilir.

$$\begin{aligned}
 X_{Ti} &= \frac{m_{Ti} * N}{A_{Ti}} & \%X_{Ti} &= \frac{X_{Ti}}{X_{Ti} + Y_{Nb} + Z_{Zr}} * 100 \\
 Y_{Nb} &= \frac{m_{Nb} * N}{A_{Nb}} & \%Y_{Nb} &= \frac{Y_{Nb}}{X_{Ti} + Y_{Nb} + Z_{Zr}} * 100 \\
 Z_{Zr} &= \frac{m_{Zr} * N}{A_{Zr}} & \%Z_{Zr} &= \frac{Z_{Zr}}{X_{Ti} + Y_{Nb} + Z_{Zr}} * 100
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

4.4. Gözenek Miktarının Belirlenmesi

Numunelerin gözenek oranlarını (ε) belirlemek amacıyla sinterleneen numunelerin teorik ve görünür yoğunlukları belirlendi. Teorik yoğunluk (ρ_o) karışımdaki atomik oranlara göre, görünür yoğunluk (ρ) ise üretilen numunelerin kütle ve hacimleri dikkate alınarak aşağıdaki yoğunluk formülleri ile belirlendi. Ardından, üretilen her numunenin % gözeneklilik miktarı matematiksel olarak Denklem 4.3 ve Denklem 4.4 ile hesaplandı (Kaya, 2008). Denklemlerde m; kütle (gr), V; hacim (cm^3), ρ ; ölçülen yoğunluk (gr/cm^3), ρ_o ; teorik yoğunluk (gr/cm^3), ε ; gözeneklilik oranı (%) olarak adlandırılmaktadır. Bu çalışmada her bir gruptan çok sayıda numune üretildi ve kullanılan numunelerin gözenek oranlarını hesaplamak için üretilen her gruptaki numuneden 3'er tane numune kullanılarak gözenek oranları hesaplanıp ortalamaları ile Tablo 4.1'e ilave edildi.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{ve} \quad \rho_o = \frac{m_{Ti} + m_{Nb} + m_{Zr}}{V_{Ti} + V_{Nb} + V_{Zr}} \tag{4.3}$$

$$\varepsilon = \left[1 - \left(1 - \frac{\rho}{\rho_o} \right) \right] * 100 \tag{4.4}$$

4.5. Optik Mikroskobu İle Görüntü Analizleri

Geleneksel sinterleme yöntemiyle üretilen az gözenekli ve çok gözenekli numunelerin mikro yapılarını, gözenek dağılımlarını analiz etmek için optik mikroskobu

görüntü analizleri yapıldı. Sentezlenmiş numuneler sırası ile 320, 500, 800, 1000 ve 1200 mesh'lik zımparalar ile aşındırıldı. Akabinde aşındırılan numuneler 3 µm ve 1 µm boyutundaki elmas süspansiyon kullanılarak çuha ile parlatıldı. Parlatılan numuneler Kroll çözeltisinden (3 mL HF, 6 mL HNO₃ ve 100 mL H₂O) oluşan homojen bir karışım ile 10-15 saniye süreyle dağlandı (Oliveira vd., 2015). Optik mikroskop görüntüleri Leica DM 750M marka cihaz kullanılarak elde edildi.

4.6.Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM-EDX = Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray) İle Görüntü Analizleri

Üretilen numunelerin yapılarında oluşan fazların elementer içeriklerini belirlemek ve mikro yapılarını incelemek amacıyla Evo-40Vp model SEM elektron mikroskobu ile birlikte Röntec marka EDX cihazı kullanıldı. Optik mikroskobu görüntü analizleri için hazırlanan numuneler SEM-EDX ile görüntü ve faz analizleri için de kullanıldı.

4.7. X- Işını Difraksiyon (XRD = X-Ray Diffraction) İle Desen Analizleri

Sinterleme sonrası elde edilen numunelerin fazlarını belirlemek amacıyla X-ışını kütle difraksiyon analizleri kullanıldı. XRD analizleri İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında difraksiyon desenleri alınarak yapıldı. X-ışını difraksiyonu çalışmalarında Rigakö Rad-B D-Max 2000 XRD cihazı kullanıldı. X-ışını olarak kullanılan Cu K α ışının dalga boyu 1.54046 Å ve tarama hızı 6°/dakika olacak şekilde ayarlandı.

4.8. Basma Dayanımı Ölçümleri

Sert doku implantı olarak kullanılmak amacıyla üretilen numunelerin basma dayanımlarını ve elastik modüllerini belirlemek için basma testi yapıldı. Basma testine tabi tutulan numunelerin çapları 10 mm ve boylarının da yaklaşık 15 mm olmasına özen gösterildi. Böylece basma numunelerinin boyutları TS 6936 EN 24506 standardına göre hazırlanmış oldu. Malzemelerin basma dayanımları Adıyaman Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan bilgisayar destekli çekme-basma cihazı ile belirlendi. Basma testi sırasında yükün ilerleme hızı, birim şekil değiştirme değerinin 0,1 mm/dakika

olmasına özen gösterilerek belirlendi. Elde edilen sonuçlar kemik ve ortopedik alanda kullanılan implant malzemeleri ile kıyaslandı.

4.9. Korozyon Ölçümleri

Korozyon testleri için, numuneler kaba ve ince su zımparası (400-1000 mesh) ile zımparalanıp ultrasonik banyoda temizlendi. Ölçümler, Referans 3000 Potentiostat / Galvanostat / ZRA korozyon sistemi kullanılarak yapıldı (Şekil 4.3). Korozyon deneyleri, numuneler oda sıcaklığında (25 °C), ağırlıkça % 3.5'lik bir NaCl solüsyonunda (pH 3) 1 saat bekletildikten sonra gerçekleştirildi. Tüm elektrokimyasal ölçümler için geleneksel üç elektrodlu hücre kullanıldı (Şekil 4.3). Bir doymuş kalomel elektrodu (SCE) referans elektrot olarak, platin folyoyu karşı elektrot olarak kullanıldı. Potansiyodinamik süpürme, E_{ocp} 'ye göre ± 0.25 V potansiyel aralığında 1 mV/s süpürme hızı ile gerçekleştirildi. Korozyon hızlarını belirlemek ve korozyon potansiyelleri için ekpolasyon yapan anodik ve katodik Tafel bölgeleri kullanıldı. Polarizasyon direnci değerleri korozyon potansiyeline yakın akım-potansiyel eğrilerinin lineer bölgelerinden hesaplandı.



Şekil 4.3. Korozyon test sistemi

4.10. Cerrahi Süreç

4.10.1. Etik Kurul Raporu

Bu çalışmada üretilen numunelerin kemik dokusu ile uyumluluklarının belirlenmesi için 24 adet Spraque Dawley cinsi sıçan deney hayvanı “Fırat Üniversitesi deney hayvanları araştırma merkezinde (FÜDAM)” kullanıldı. Deney hayvanlarının kullanılabilmesi amacıyla etik kurul raporu hazırlanarak Fırat Üniversitesi Deney Hayvanları Araştırma Merkezine (FÜDAM) bağlı Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu Başkanlığınca etik kurul raporu (Toplantı Tarihi: 31/03/2017, Toplantı Sayısı 2017/07, Karar No: 86, Protokol No: 2015/14) raporun kabulü alındı. Alınan etik kurul rapor örneği tezin sonunda ekte sunulmaktadır.

4.10.2. Cerrahi Metot

Deney hayvanı olarak 250-300 gr ağırlığında 6 aylık 30 adet Spraque Dawley cinsi dişi sıçan kullanıldı. Deney hayvanları beş gruba ayrıldı. Birinci grupta kütlece %30 amonyum bikarbonat ile karıştırıldıktan sonra 300 MPa basınçla kompaktlanan ve 1400 °C’de 2 saat süreyle sinterlenerek üretilen çok gözenekli TiNbZr numunesi, ikinci grupta 300 MPa basınçla preslendikten sonra 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen az gözenekli TiNbZr numunesi, üçüncü grupta %30 amonyum bikarbonat ile karıştırıldıktan sonra 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen çok gözenekli TiNbZr numunesi, dördüncü grupta 300 MPa basınçla preslendikten sonra 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen az gözenekli saf Ti numunesi, beşinci grupta ise %30 amonyum bikarbonat ile karıştırıldıktan sonra 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen çok gözenekli saf Ti numuneleri kullanıldı. İmplant amaçlı kullanılan numuneler yaklaşık 2 mm ebatlarında ve 30 mg olarak kesilerek ayarlandı.

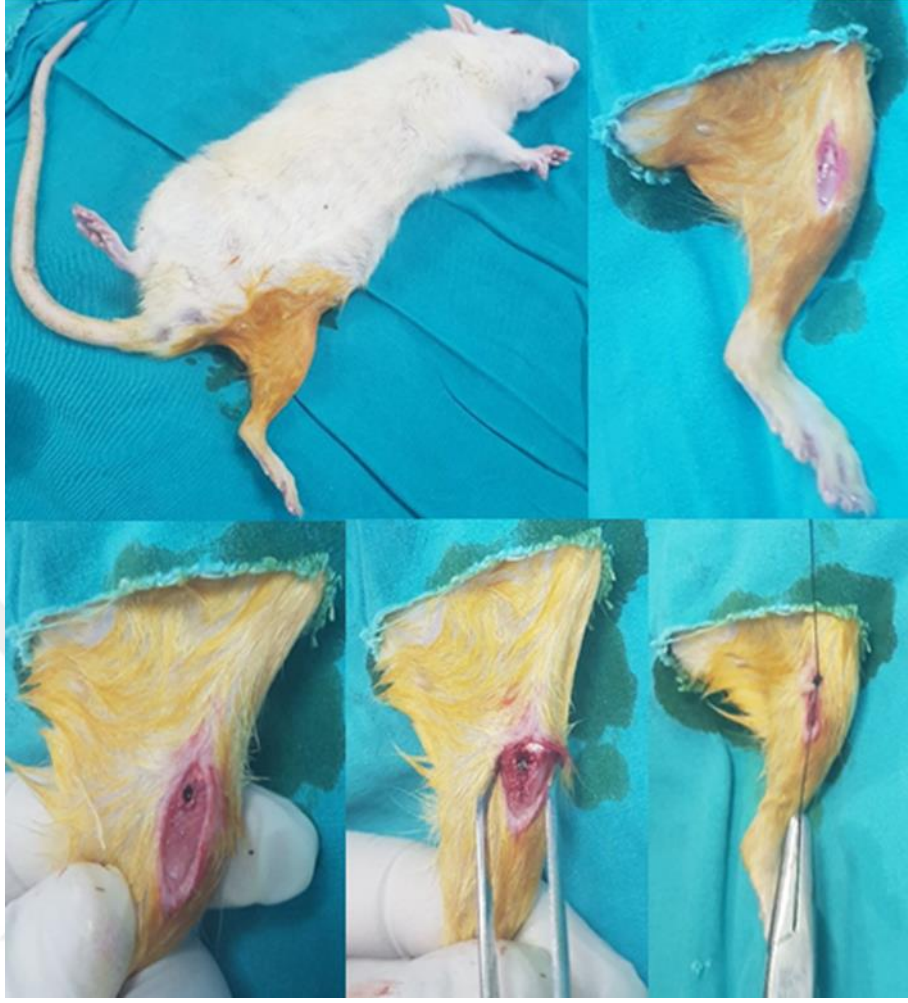
4.10.3. Cerrahi Yöntem

Üretilen numunelerin hayvan bacaklarına yerleştirilmesi için gruplar anestezi edilerek uyutuldu. Anestezi, 1.5 ml/10 kg dozunda Rompun’un (Bayer, Xylazine hydrochloride 23.32 mg/ml) intramusküler enjeksiyonundan yaklaşık 5 dakika sonra, 15 mg/kg dozunda İnamusküler Ketalar (Parke- Davis, Ketamin hydrochlorur 50 mg/ml) enjeksiyonu ile gerçekleştirildi. Operasyonlar sırasında asepsi ve antisepsi kurallarına dikkatli bir şekilde uyuldu. Operasyon için hazırlıklar yapıldıktan sonra, her bir deney

hayvanı operasyon masası üzerinde uygun bir pozisyonda ve sağ bacak alta gelecek şekilde sırt üstü yatırıldı. İmplantları uygulamak için, arka sol bacağın tibiası seçildi. Deri ensizyonu, tuberositas tibia düzeyinden crista tibialis'in distal sınırına kadar sürdürüldü. Deri ve subkutan doku ekarte edildikten sonra periost 1-2 cm uzunluğunda bir ensizyon yapılarak kaldırıldı. Sonra kemik korteksi 2.7 mm Steinman pin yardımıyla delindi. Delme aşamasında hayvan bacağının fazla zarar görmemesi için kemik üzerine serum sıkıldı. Hayvan bacağının kemiğinde açılan deliklere implantlar tamamen girecek şekilde yerleştirildi. Üretilen alaşım numunelerinden önceden kesilerek elde edilen yaklaşık 2 mm ebatlarında ve 30 mg ağırlıklarında implantlar alkol, aseton ve serum ile dezefekte edildikten sonra tibianın proksimal metafizine yerleştirildi. İmplantlar yerleştirildikten sonra operasyon yarası, kaslar ve derinin altı bağ dokusu 2/0 numara krome katgüt, deri ise 1 numara ipek iplik kullanılarak kapatıldı. Şekil 4.4'de implant malzemenin sıçan bacağına yerleştirilme aşamaları gösterilmektedir. Şekilde sırasıyla, bayıltılmış olarak deney hayvanı, deney hayvanın sol bacağının kesilmesi, bacağın ince uçlu steril matkapla delinmesi, sterilize edilmiş metal numune yerleştirilmesi ve hayvan bacağının dikim aşamalarını göstermektedir.

4.10.4. Operasyon Sonrası Yapılan Uygulamalar

Gözenekli olarak üretilen implant malzemelerin sıçan bacağına yerleştirme işleminin ardından hayvanlara ilaçlar ve ağrı kesiciler uygulanarak 45 gün boyunca kontrol altında tutuldu. 45 günlük sürenin tamamlanmasının ardından hayvanlar ötenazi edilerek implantların yerleştirildiği bölgeler cerrahi işlem ile titizlikle alındı. Alınan tibialardan greft uygulanan bölgeyi içinde bulunduracak şekilde kemik parçası çıkarılarak koruma amaçlı formaldehit çözeltisi (%10) içerisine konuldu. Daha sonra, çözelti içerisinde bulunan hayvan bacakları histopatolojik analizlerin yapılması için Adıyaman Üniversitesi Araştırma ve Uygulama Hastanesi bünyesindeki Histoloji laboratuvarına gönderildi.



Şekil 4.4. İmplant malzemenin defekte yerleştirilme aşamaları

4.10.5. Histopatolojik İnceleme

Kemik doku içerisine yerleştirilen implantların doku uyumuna ait histopatolojik incelemeler Adıyaman Üniversitesi Tıp Fakültesi Histoloji ve Embriyoloji Anabilim Dalında yapıldı. Sakrifiye edilen hayvanlardan alınan kemik örnekleri diseke edildikten sonra kimyasal tespit için %10'luk nötral formaldehitte yaklaşık 3 gün bekletildi. Daha sonrasında numuneler dekalsifikasyon işlemi için %20'lik formik asit ve hidroklorik asit karışımından oluşan solüsyon içerisine konuldu. Her 2 günde bir solüsyon yenilenirken, her gün dekalsifikasyon işleminin tamamlanıp tamamlandığı bir toplu iğne batırılarak kontrol edildi. Dokular için yaklaşık bir ay dekalsifiye süresi geçirildikten sonra rutin histolojik doku takibi yapılarak parafin bloklar hazırlandı. Dekalsifiye olan kemik dokular, 12 saatlik yıkama periyodunun ardından dehidratasyon ve saydamlaştırma işlemleri yapılarak parafin

bloklara gömüldü. Parafin bloklardan 5 µm kalınlığında alınan kesitler Hematoksilen-Eosin ve Masson-Goldner Trichrome boyama kitleri ile boyandı. İncelemeye hazır hale gelen kesitler kamera ataçmanlı ışık mikroskobu (Carl Zeiss marka Axiocam ERc5) altında incelenerek ilgili gruplara ait fotoğraflar çekildi ve histopatolojik değerlendirmeler yapıldı. Bu değerlendirmelerde dokudaki perifer alanlarda yeni kemik doku yapımı, kemik gövdeleri çevresindeki osteoblastik hücre aktiviteleri, damarlanma oranında artış ya da azalma, kollajen lifler ve fibroblast hücrelerinin yoğun olarak bulunduğu bağ doku alanları dikkate alındı.



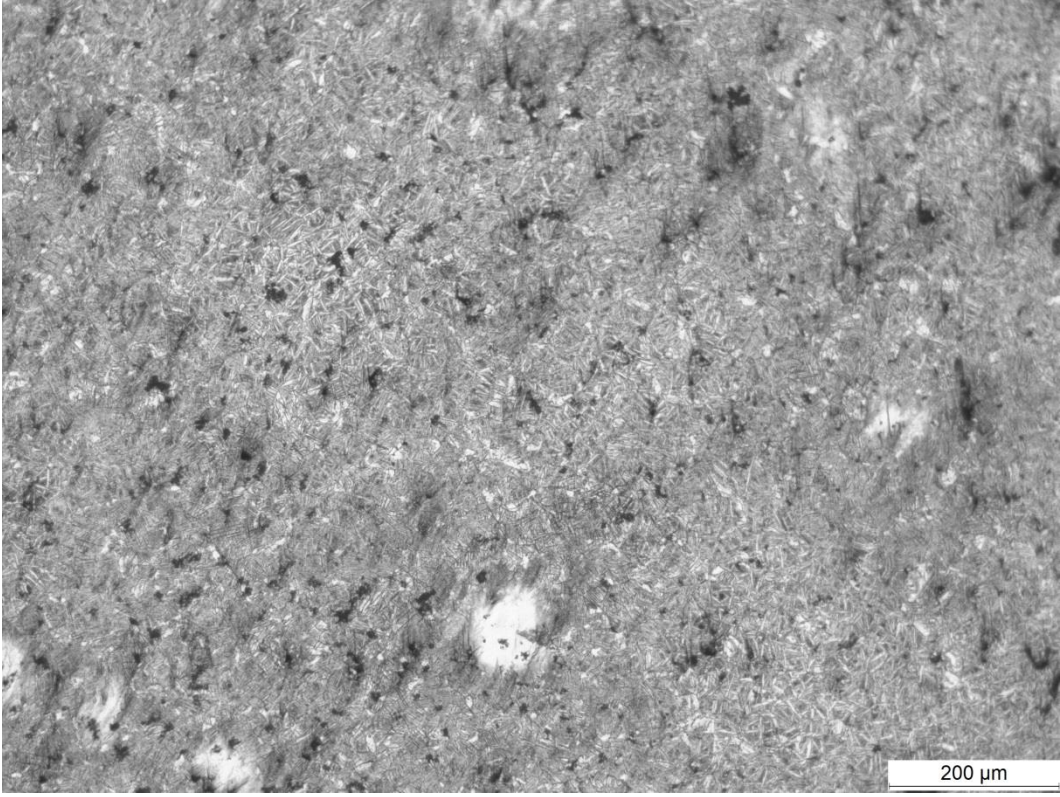
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Sinterleme Sıcaklığının Gözenek Oluşumu Üzerine Etkisi

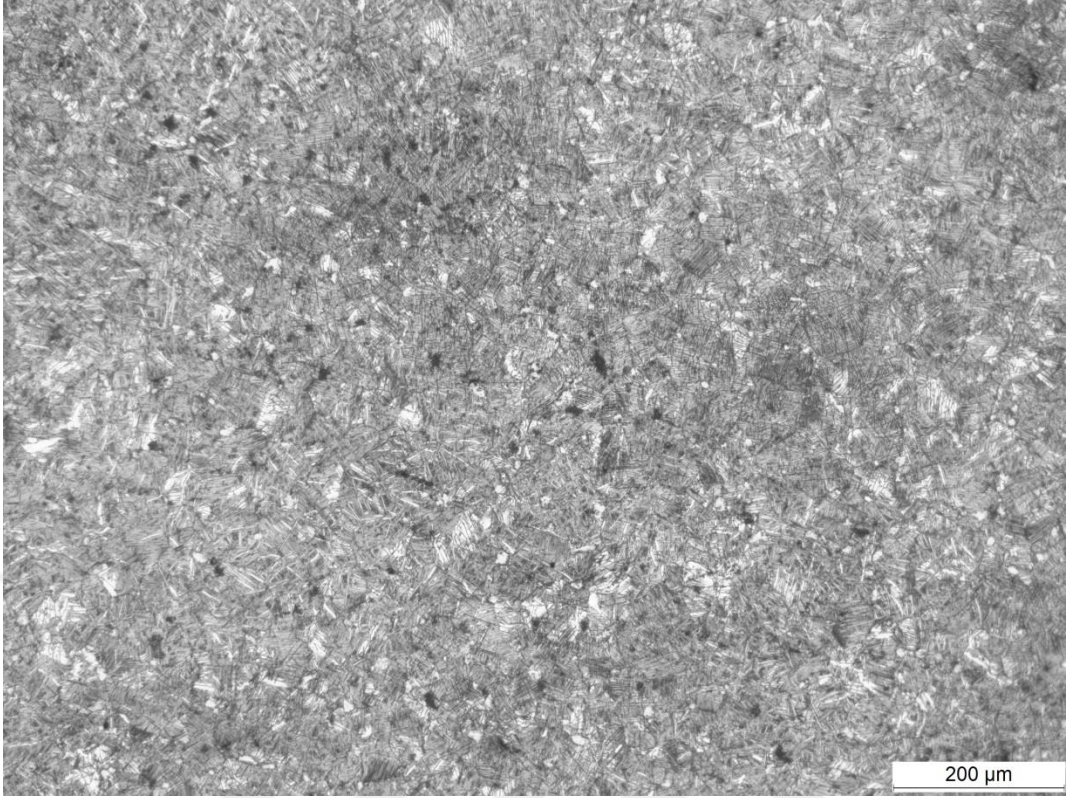
Ti esaslı farklı alaşımların toz metalürjisi ile üretimi “özellikle NiTi alaşımları” üzerine çok sayıda bilimsel çalışma olmasına rağmen TiNbZr alaşımlarının toz metalürjisi ile üretimi üzerine sınırlı sayıda bilimsel çalışma bulunmaktadır. Geleneksel sinterlemeyle üretilen alaşımlarda gözenek oluşumu genel olarak soğuk presleme basıncı, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresi ile ters orantılıdır. Alaşımlarda daha fazla gözenek oluşturmak amacıyla toz karışımı içerisine düşük sıcaklıktan ısıtıldığında numune içerisinde çıkıp gidebilen veya numuneler sinterlendikten sonra su ve benzeri sıvı ile çözünebilen gözenek oluşturucu maddeler kullanılmaktadır.

Şekil 5.1’de toz karışımının 100 MPa basınçla preslendikten sonra farklı sıcaklıklarda (1200, 1300 ve 1400 °C) de 2 saat süreyle sinterlenen numunelerin optik görüntüleri bulunmaktadır. TiNbZr alaşımlarında gözenek oluşumu üzerine sinterleme sıcaklığının etkisi üzerine henüz bir çalışmaya rastlanmamıştır. NiTi alaşımlarının geleneksel sinterleme ile üretiminde sinterleme sıcaklığının artmasıyla gözenek oranının azaldığı farklı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (Yuan vd., 2004; Zhu vd., 2004). Ayrıca, farklı sıcaklıklarda geleneksel sinterleme ile üretilen TiNb ve TiZr alaşımlarında da gözenek oranlarının sinterleme sıcaklığının artması ile azaldığı belirtilmektedir (Yolun, 2016; Akkuş, 2018). Bunun sebebi, sinterleme sıcaklığının artması ile numunelerde büzülmenin gerçekleştiği ve dolayısıyla gözeneklerin azaldığı düşünülebilir (Kaya vd., 2017). Benzer şekilde bu tez çalışmasında da sinterleme sıcaklığının artması ile gözenek oranlarının azaldığı belirlendi. Şekil 5.1’de 100 MPa basınçla soğuk kompaktlandıktan sonra farklı sıcaklıklarda (1200 °C, 1300 °C, 1400 °C) sinterlenen numunelerin optik görüntüleri gösterilmektedir. Optik görüntüleri gösterilen numuneler için genel gözenek oranları sırasıyla %10.3, %6.62, %5.85 olarak hesaplandı. Numunelerde oluşan gözenekler mikron mertebesinde olup daha çok kapalı şekilde olduğundan açık gözenek oranları hesaplanmadı. Sinterleme esnasında toz parçacıkları birbiri ile etkileşerek bağ oluşturmaktadır. Numuneler yüksek sinterleme sıcaklığında sinterlendiğinde parçacıkların difüzyonu ve bağ oluşturmaları daha kolay olmaktadır. Numuneler saf olarak düşünüldüğünde ergime sıcaklıkları daha yüksek olurken bağ yapmaları durumunda ergime sıcaklıkları daha da

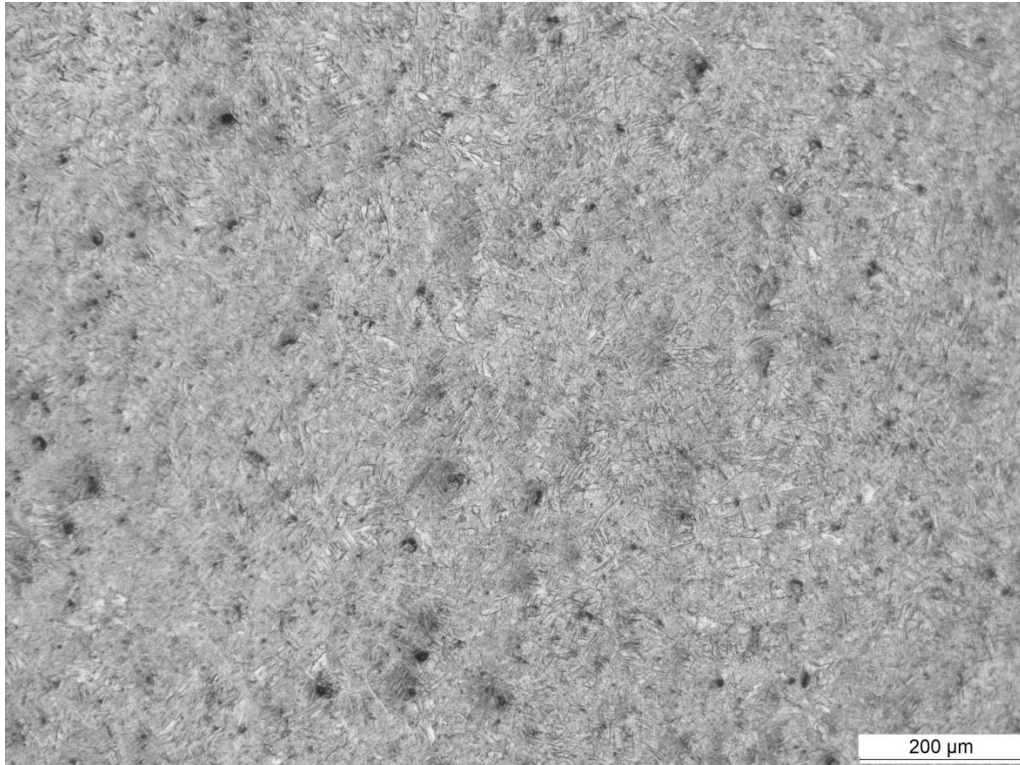
azalabilmektedir. Bu durum ikili denge diyagramlarında da görülebilmektedir. Böylece özellikle yüksek sıcaklıkta sinterleme sırasında toz parçacıklarının bağ yaparak ergimesi sonucu büzülmenin olması da kaçınılmazdır. Böylece gözenek oranları da azalmaktadır. Görüntülerde düşük sıcaklıkta sinterleme durumunda yapıda beyaz ve siyah bölgelerin varlığı görülmektedir. Siyah bölgeler genel olarak gözenek olmakla birlikte Ti olarak zengin α fazına ait yapılar da içermektedir. Diğer taraftan beyaz bölgeler ise Nb ve Zr olarak zengin bölgeleri içermekte olup β fazına ait bölgeleri belirtmektedir. Sinterleme sıcaklığının artması ile yapının daha homojen bir dağılım sergilediği Optik görüntülerde anlaşılmaktadır.



(a)



(b)



(c)

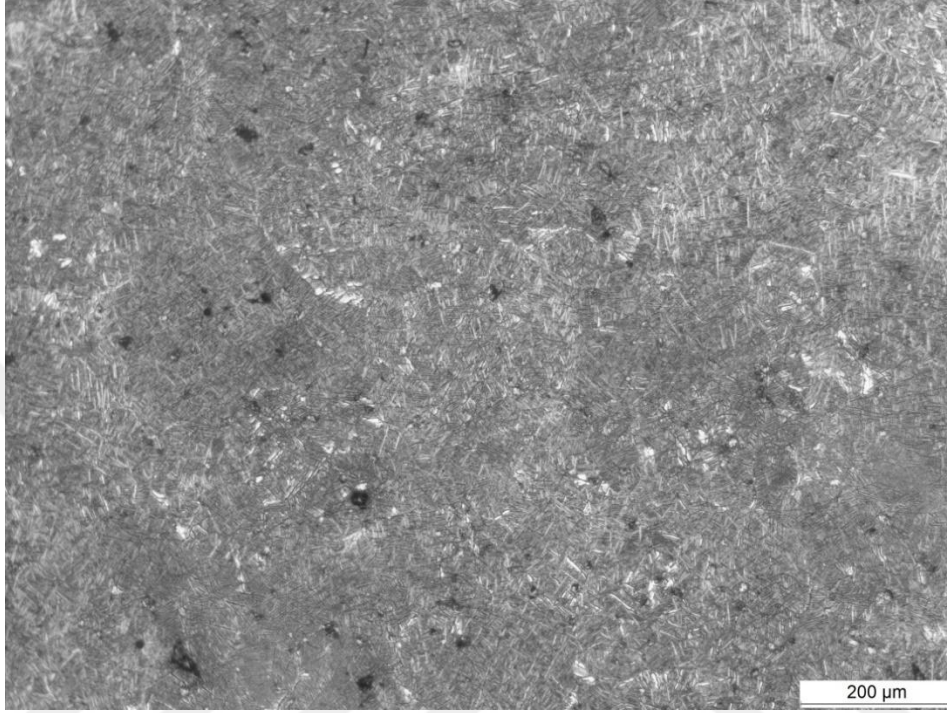
Şekil 5.1. 100 MPa basınçla preslendikten sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin optik görüntüleri, (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C

Sinterleme sıcaklığının gözenek oluşumu ve mikroyapı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla TiH₂, Nb, Zr tozları ve amonyum bikarbonat kullanarak gözenekli TiNbZr alaşımı geleneksel sinterleme ile Rao ve arkadaşları (2014) tarafından üretilmiştir. Üretim kütlesi olarak Ti-20Nb-15Zr, Ti-35Nb-15Zr kompozisyonu dikkate alınarak hazırlanan ham numunelerde H₂ ve amonyum bikarbonatın uzaklaştırılması için, preslenen numuneler 120 °C’de 2 saat ve sonrasında 1200 ve 1400 °C sıcaklıkta 4 saat kadar bekletilerek sinterlenmiştir. Sinterleme sıcaklığının artması ile gözenek oranlarının azaldığı belirtilmektedir. Sinterleme sıcaklığının artması ile numunelerin orta kısımlarının sıcaklığı da artmakta ve dıştan içe doğru büzölmeler oluşarak gözenek oranının azaldığı düşünülebilir.

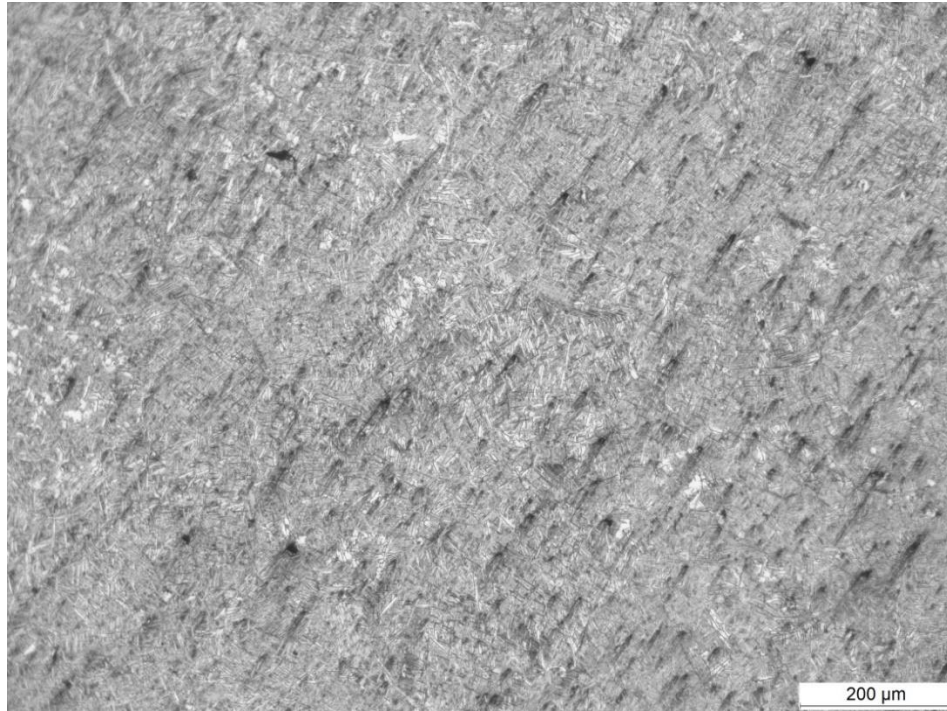
5.2. Soğuk Presleme Basıncının Gözenek Oluşumu Üzerine Etkisi

Bu tez çalışmasında, soğuk presleme basıncının gözenek oluşumu ve mikroyapı üzerindeki etkisini incelemek için farklı basınçlarda 100, 200, 300 MPa basınçla sıkıştırılan ham numuneler 1400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlendi. Metal toz karışımının briketlenmesi esnasında soğuk presleme basıncının artmasıyla toz parçacıklarının temas yüzeyi artarak difüzyon kolaylaşmakta, bunun sonucunda ergime ve büzölmeler artarak gözenek oranları da azalmaktadır. Bu durum Şekil 5.2’de optik görüntülerinde de anlaşılabilir. Bu tez çalışmasında soğuk presleme basıncı 100, 200 ve 300 MPa olarak seçilmesi ve aynı sıcaklıkta 1400 °C sinterlenmesi sonucu numunelerin gözenek oranları sırasıyla %5.85, %4.12 ve %3.6 olarak belirlendi. Ayrıca benzer şartlarda üretilen (300 MPa, 1400 °C) saf Ti için gözenek oranı %3.2 olarak belirlendi. Saf Ti numunesinin mikroyapısında tek faz olmakla siyah görünümde kirliliklerde mevcuttur. Bu kirlilikler aynı numunenin SEM görüntüsünde (Şekil 5.9) temizlenmiş olarak görünmektedir. TiNbZr numunelerinin görüntülerinde yapının iki fazdan ibaret olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum görüntüler büyütüldüğü zaman daha iyi belirginleşmektedir. Presleme basıncı arttığı zaman tanecikler arasında temas yüzeyi arttığından ısı iletimi de artmakta ve böylece kompaktlanmış numunelerin orta kısımlarının da sıcaklığı dış yüzey ile eşitlenmektedir. Sinterleme esnasında numunelerin her tarafına yeterince ısı verildiği zaman atomik difüzyon daha iyi olacağından homojen bir yapının oluşacağı aşikardır. Soğuk presleme basıncının gözenekli TiNbZr alaşımlarının gözenek oluşumu ve mikroyapıları üzerine etkisini inceleyen literatür bilgisine henüz rastlanmamaktadır. Ancak, presleme basıncı farklı alaşımlar için gözenek oluşumu ve mikroyapı üzerindeki etkisi üzerine farklı çalışmalar

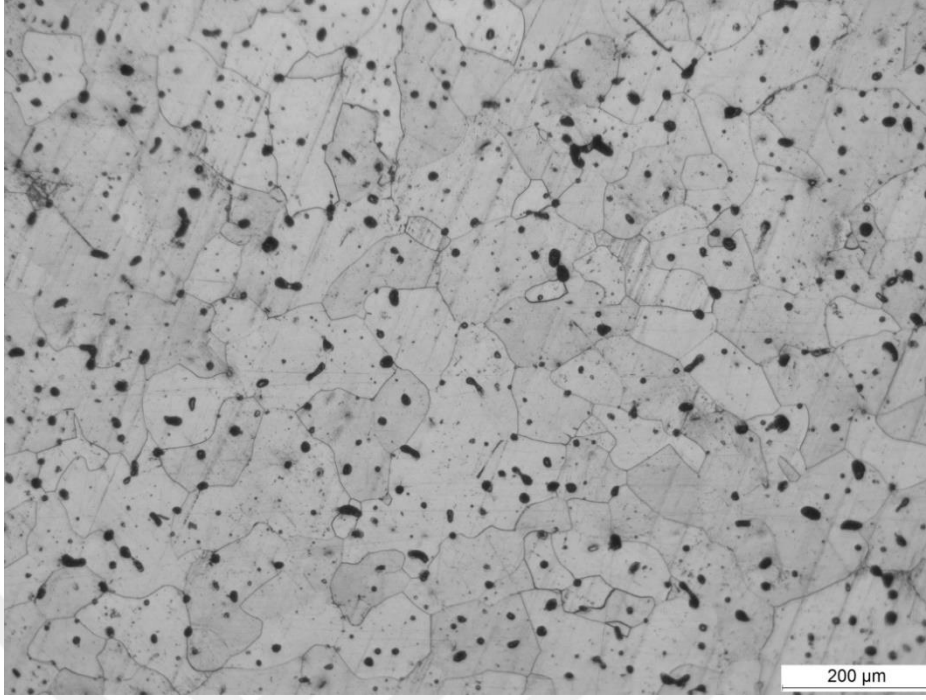
mevcut olup bu çalışma ile benzer sonuçlar belirtilmiştir (Çakmak, 2017; Akkuş, 2018). Yani presleme basıncı artığı zaman gözenek oranının azalması ve homojen bir yapının oluşumu aşıkardır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.2. Farklı basınçlarda preslendikten sonra 1400 °C sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin optik görüntüleri, (a) 200 MPa, (b) 300 MPa, (c) 300 MPa, saf Ti

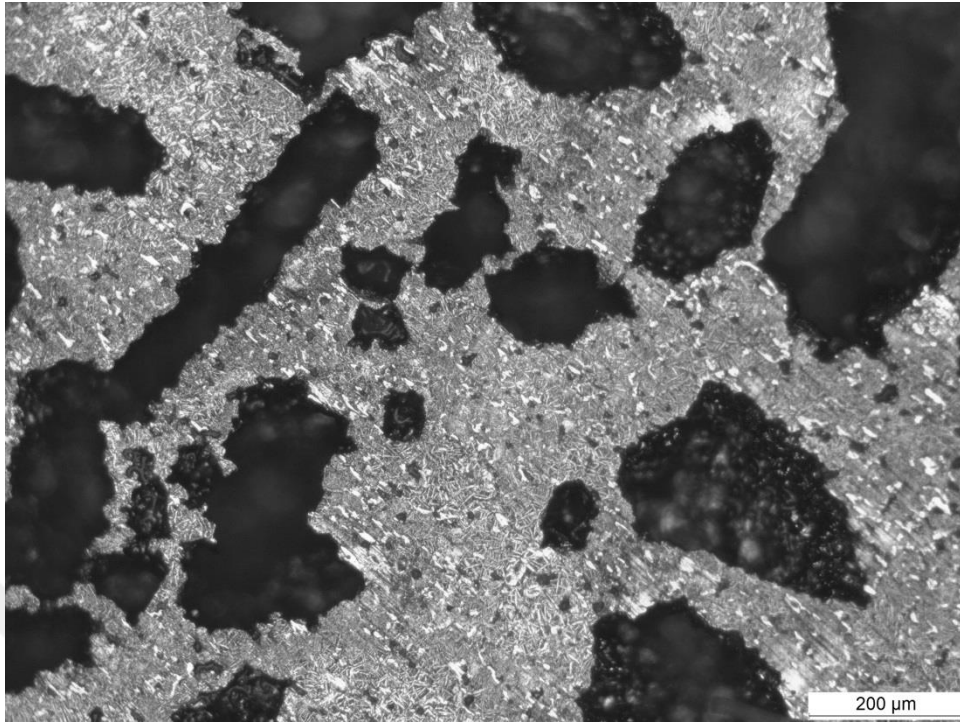
Şekil 5.1 ve 5.2’de görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığının ve soğuk presleme basıncının artması ile numunelerin yapılarının daha homojen olduğu anlaşılabilir. Bu durum daha önce de belirtildiği gibi artan sinterleme sıcaklığı ve presleme basıncı nedeniyle difüzyon olayının daha etkili olmasından kaynaklanmaktadır. Farklı metal tozlarının karıştırılması ile homojen bir yapının elde edilemeyeceği gerçektir. Bu durum; metal toz yoğunluklarının farklı olması, toz büyüklüklerinin farklı olması, sertlik ve sürtünme özelliklerini farklı olması gibi nedenlerden kaynaklanabilir. Toz karışımı yeterince homojen olmayınca düşük presleme basıncı sonucu veya düşük sıcaklıkta sinterlenmeleri sonucunda da homojen olmamaları kaçınılmazdır.

Şekil 5.2 (c) yüksek saflıkta titanyum tozlarının 300 MPa basınçla preslendikten sonra 1400 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin optik görüntüsünü göstermektedir. Optik görüntüsünde yapının tek fazdan ibaret olduğu anlaşılmaktadır. Titanyum oda sıcaklığında α fazında bulunur. Görüntüde çökelti gibi görünen siyah noktalar gözenek ve kirliliklerden oluşmaktadır. Yapıda tane sınırları belirgindir, yani yapının kristalleştiği anlaşılmaktadır. Aynı şartlarda üretilen ancak TiNbZr karışımında oluşan numunenin optik görüntüsüne (Şekil 5.2-b) bakıldığında yapıda iğnemişi şeklinde ikinci fazların varlığı görülmektedir. TiNbZr içeren numunelerin mikroyapılarında α ve β olarak

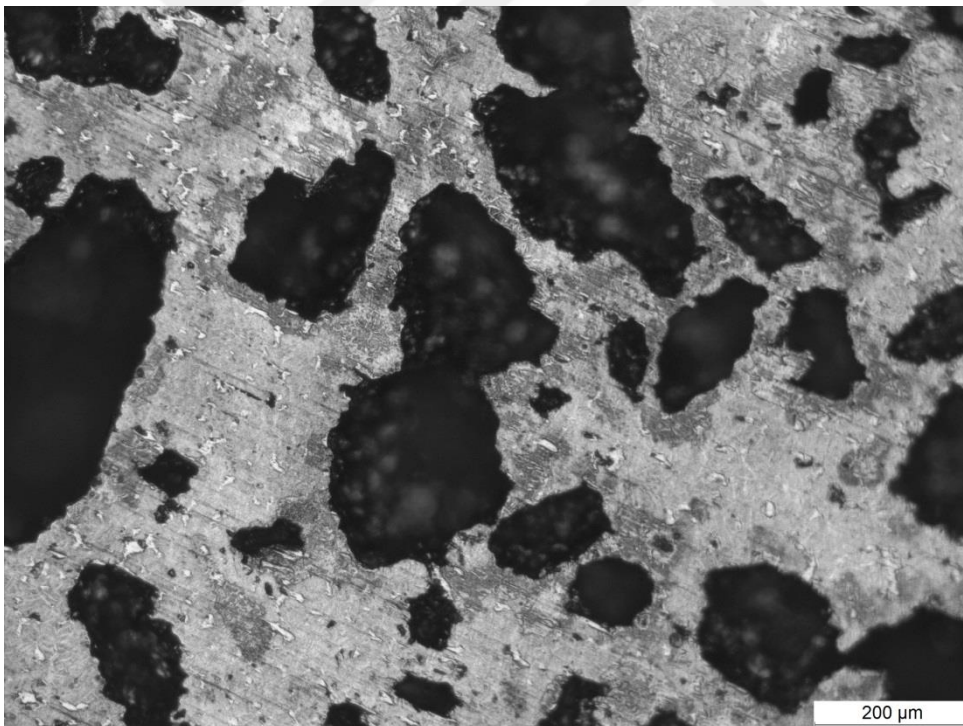
iki fazın varlığı SEM-EDX ve XRD çalışmaları ile anlaşılmaktadır. Benzer görüntüler farklı çalışmalar ile de elde edilmiş ve ergitme ile üretilen numunelerin yüksek sıcaklıkta hızlı soğutma sonucu yapıda α' (sıkı paketli hegzagonal martensit) ve α'' (ortorombik martensit) fazlarının da oluştuğu belirtilmiştir (Qu vd., 2016; Sheremetyev vd., 2018).

5.3. Amonyum Bikarbonat Karışımında Gözenek Oluşumu Üzerine Sinterleme Sıcaklığının Etkisi

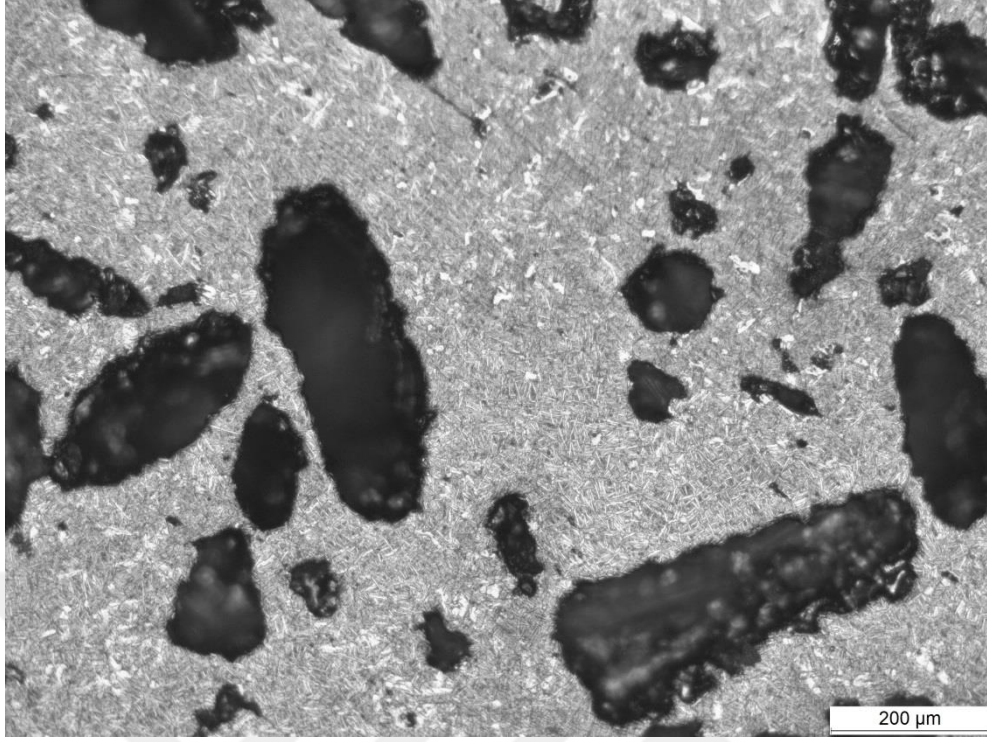
Amonyum bikarbonat ile karıştırıldıktan sonra 300 MPa basınçla soğuk preslenen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin optik görüntüleri Şekil 5.3'de görülmektedir. Görüntülerde birkaç mikrondan yaklaşık 1 mm (1000 μm) ebatlarına kadar değişen büyüklüklerde gözenekler görülmektedir. Ancak gözeneklerin çoğunluğunun büyüklükleri 300-500 μm arasında değişmektedir. Artan sinterleme sıcaklığına göre azalan gözenek oranları 1200, 1300 ve 1400 °C de sinterlenen numuneler için sırasıyla %55.44, %50.42 ve %42.44 olarak hesaplandı. Benzer şekilde amonyum bikarbonat karıştırılarak 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 C de sinterlenerek üretilen saf Ti için genel gözenek oranı %43.34 olarak belirlendi. Bu değerler amonyum bikarbonat içermeyen ve aynı şartlarda üretilen numuneler ile kıyaslandığında TiNbZr toz karışımına amonyum bikarbonat ilave edildiği zaman numunelerin gözenek oranlarının belirgin şekilde arttığı anlaşılmaktadır. Toz karışımına ilave edilen amonyum bikarbonatın miktarının artması ile gözenek oranının arttığı Wang ve arkadaşları (2009) tarafından belirtilmiştir. Bu tez çalışmasında kütle olarak %30 amonyum bikarbonat ilave edilerek sinterlenen numunelerin gözenek oranları ideal bir implant için uygundur. Kemığın farklı büyüklüklerde gözenek içerdiği ve insan vücudunda bulunduğu kemik türüne göre % 5 ile % 95 arasında gözenekli bir yapıya sahip olduğu bilinmektedir. Örneğin uzun kemiklerin uçları daha sıkı yapıda iken, omurga kemiği süngerimsi yapıda olup daha fazla gözenek içermektedir (Er, 2008, Demirel, 2012; Hsu vd., 2015). İdeal bir implant malzemesi olarak kullanılacak malzeme %30 üzerinde gözenek içermesi durumunda kemikle daha iyi bağ oluşturacağı ve besin, kan gibi madde taşınmasına imkan sağlayacağı aşikardır (He vd., 2017; Manam vd., 2017; Schmidt vd., 2017).



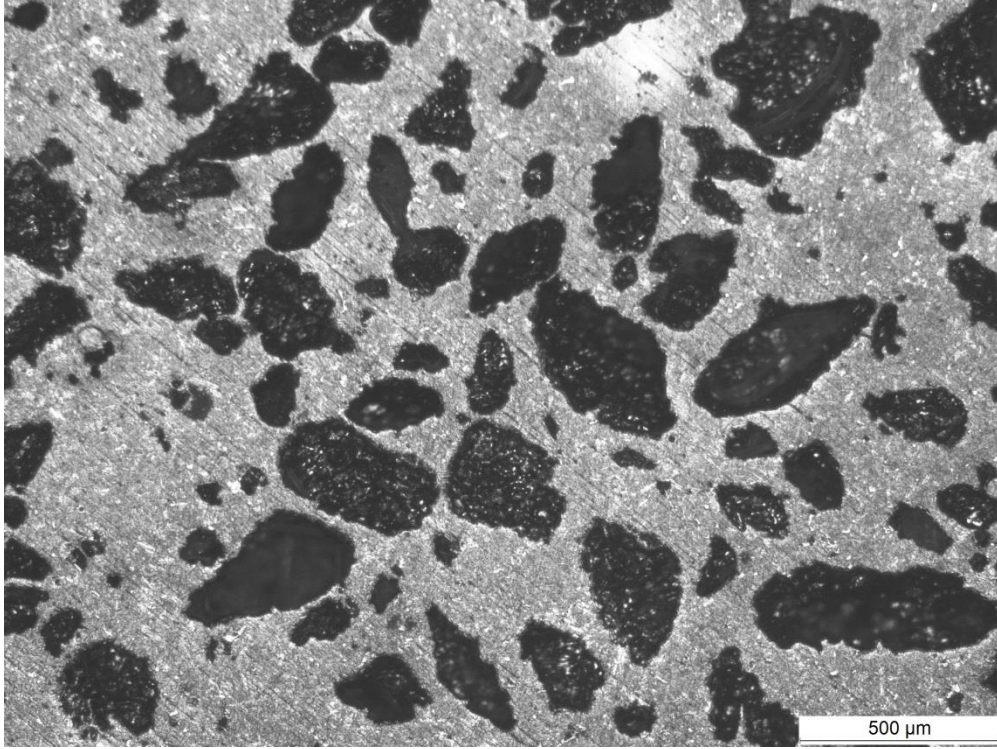
(a) 1200 °C



(b) 1300 °C



(c) 1400 °C



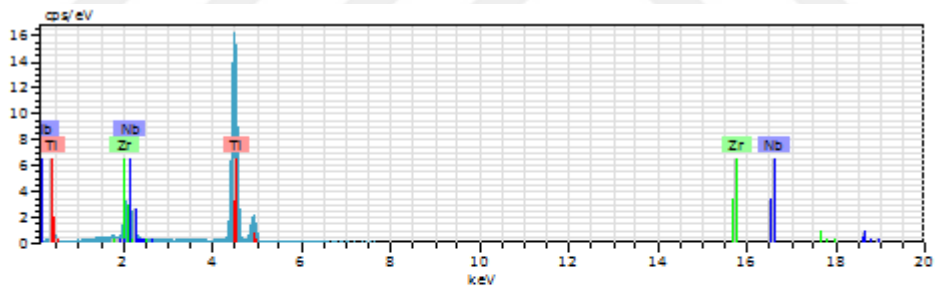
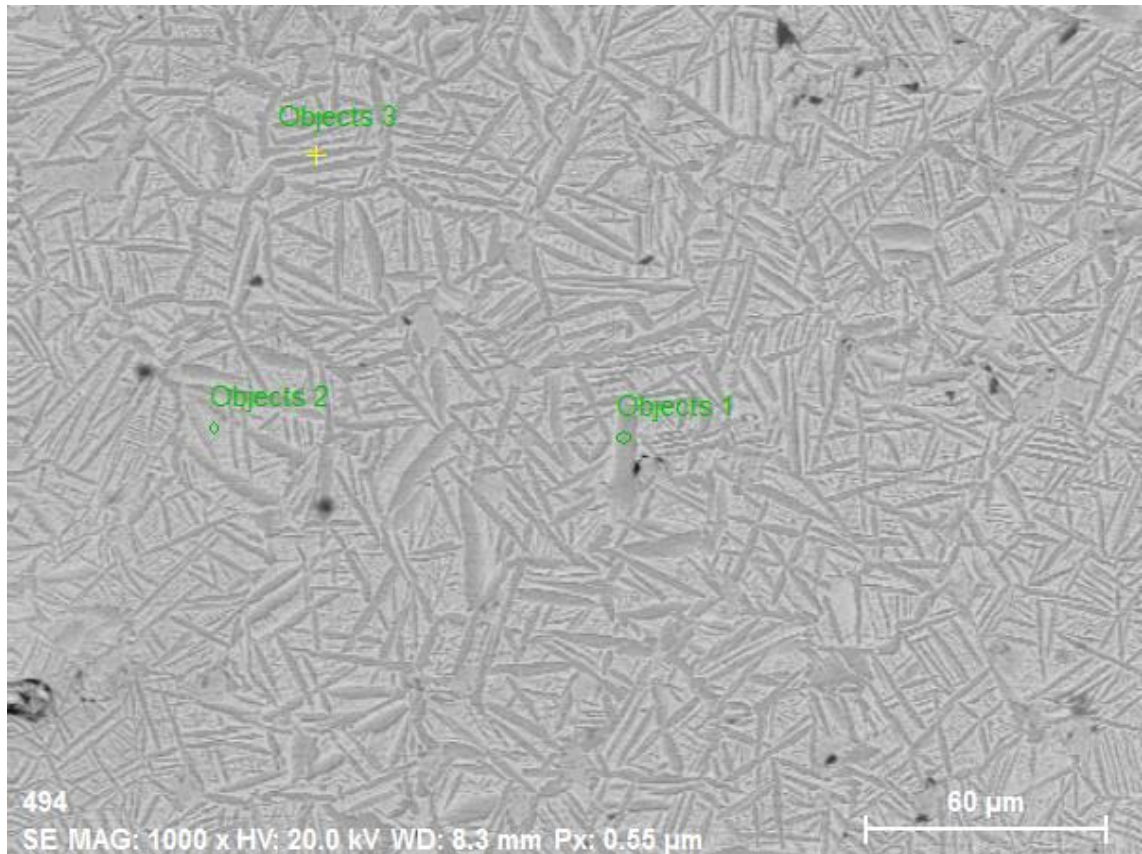
(d) 1400 °C

Şekil 5.3. Amonyum bikarbonat ile karıştırılıp preslendikten sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin optik görüntüleri, (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c-d) 1400 °C

Fazla gözenek oluşturulması amacıyla amonyum bikarbonat karıştırılarak üretilen ve gözenek oluşturuucu madde karıştırılmadan üretilen numunelerin optik görüntülerinde aynı şartlarda (basınç ve sıcaklık) üretilenler kıyaslanacak olursa mikroyapılarda benzer fazların oluştuğu anlaşılmaktadır. Yani bütün numuneler için sinterleme sıcaklığının artması ile gözenek oranları azalmakta ve yapıda daha homojen bir dağılım oluştuğu görülmektedir. Ayrıca numunelerin yapılarında α ve β diye adlandırılan iki fazın varlığı da görülmektedir. Benzer görüntüler Wang ve arkadaşları (2009) tarafından mekanik alaşımlama ve geleneksel sinterleme ile üretilen TiNbZr alaşımlarından da gösterilmiştir.

5.4. Mikroyapı Üzerine Sinterleme Sıcaklığının Etkisinin SEM-EDX İle İncelenmesi

Numunelerin mikroyapılarında faz dağılımları üzerine sinterleme sıcaklığının etkisinin incelenmesi amacıyla sinterlenen numunelerin mikroyapıları SEM-EDX ile incelendi. TiNbZr toz karışımı 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1200 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle argon gazı ortamında sinterlenen numunenin SEM görüntüsü ve EDX analizi yapılan bölgeler Şekil 5.4'de gösterilmektedir. SEM görüntüsüne bakıldığında yapının başlıca iki fazdan meydana geldiği anlaşılmaktadır. Ayrıca SEM görüntülerinde mikro boyutta gözenekler de görünmektedir. Şekil 5.4'de Obje-1 olarak gösterilen koyu renkli bölgenin atomik kompozisyonu %87.10 Ti, %8.65 Zr ve %4.25 Nb olarak belirlendi. Bu koyu renkli bölgenin Ti oranı fazla olup ikili Ti-Nb denge diyagramına göre bu bölgenin α fazına ait olduğu anlaşılmaktadır. Obje-2 olarak belirtilen açık renkli bölgenin atomik kompozisyonu %77.59 Ti, %12.07 Zr ve %10.34 Nb olarak belirlendi. Bu açık renkli bölgenin atomik kompozisyonunun ikili Ti-Nb denge diyagramına göre β fazına ait olduğu anlaşılmaktadır. Aynı SEM görüntüsü üzerinde Obje-3 olarak gösterilen koyu ve çukur olarak görünen çubuk şeklindeki bölgenin atomik kompozisyonu %88.85 Ti, %8.03 Zr ve % 3.12 Nb olarak belirlendi. Bu bölgede atomik olarak Ti oranı fazladır. Çubuk şeklinde çukur ve koyu renkte olan bu bölgenin ikili Ti-Nb denge diyagramına göre α fazına ait olduğu anlaşılmaktadır. Fazların dağılımı homojen olup α ve β fazları tabakalı yapıdadır. İki fazın birbiri içerisinde lamelli olarak görünmesi Widmanstatten yapısı olarak adlandırılmaktadır (Maria vd., 2014).



Object 1 Date: 12/28/2016 10:48:04 PM HV: 20.0kV Puls th: 6.25k cps

EI	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	72.24	77.89	87.10	2.03
Zr	40	L-series	13.66	14.73	8.65	0.56
Nb	41	L-series	6.84	7.37	4.25	0.29
Total:			92.74	100.00	100.00	

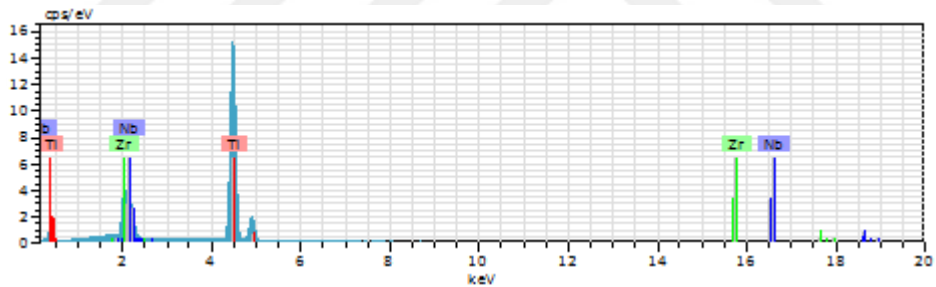
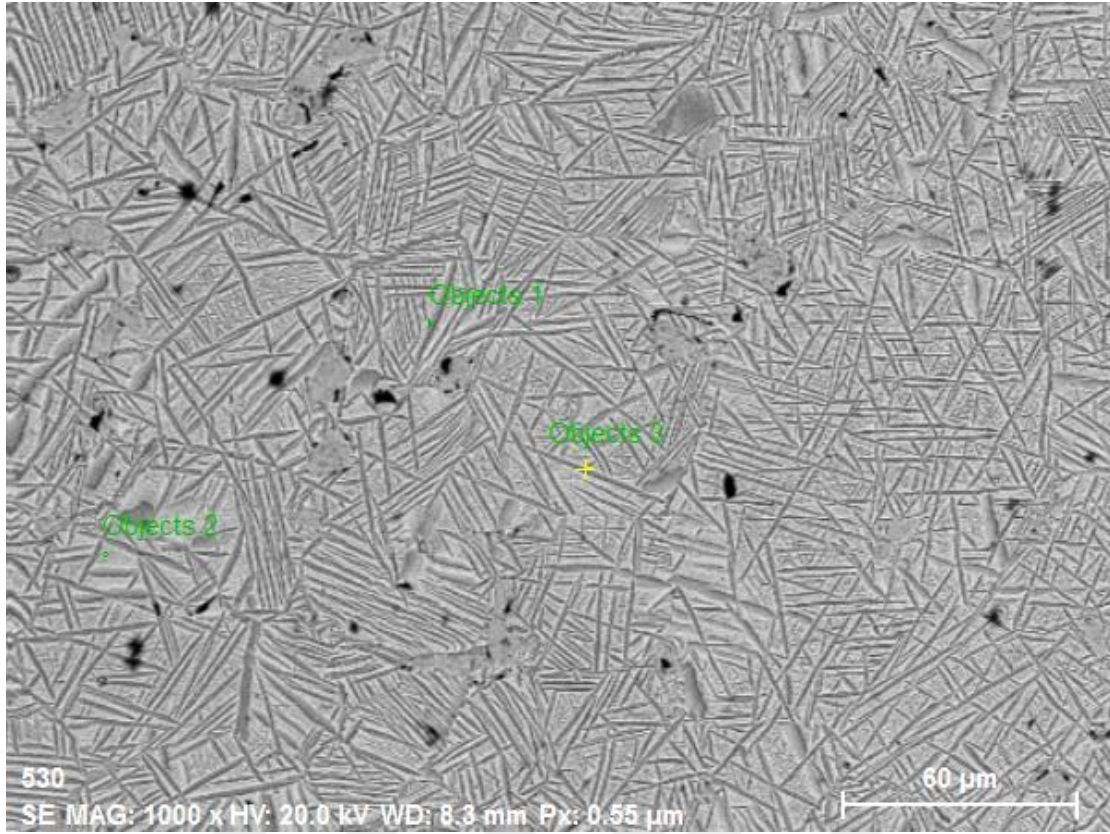


Şekil 5.4. 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1200 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen TiNbZr numunesinin SEM görüntüsü ve EDX desenleri. Yukarıdan aşağı doğru SEM görüntüsü, object1; orta bölge, object2; sol bölge ve object3; yukarı bölgelerin EDX desenleridir

Şekil 5.5’de 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1300 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle argon gazı ortamında sinterlenen TiNbZr numunesinin SEM görüntüsü ve EDX analizi yapılan bölgeleri gösterilmektedir. Alınan görüntüde yine yapının başlıca iki fazdan meydana geldiği ve mikro boyutta gözeneklerin olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5.5’de Obje-1 olarak gösterilen (görüntünün üst tarafında) bölgenin atomik kompozisyonu %81.96 Ti, %9.52 Zr ve %8.52 Nb olarak belirlendi. Bu bölgede nokta EDX analizi yapılmış ancak seçilmek istenen bölge seçilemediğinden bölgenin analizi ikili Ti-Nb denge diyagramına göre β fazına daha yakındır. Görüntüde Obje-2 olarak belirtilen (görüntünün sol kısmında) açık renkli bölgenin atomik kompozisyonu %77.20 Ti, %11.79 Zr ve %11.01 Nb olarak belirlendi. Bu açık renkli bölgenin atomik kompozisyonunun ikili Ti-Nb denge diyagramına

göre β fazına ait olduğu anlaşılmaktadır. Aynı görüntü üzerinde Obje-3 olarak gösterilen (görüntünün sağ alt kısmında) koyu ve çukur olarak görünen çubuk şeklindeki bölgenin atomik kompozisyonu %85.07 Ti, %8.21 Zr ve % 6.72 Nb olarak belirlendi. Bu bölgede atomik olarak Ti oranı fazladır. Çubuk şeklinde çukur ve koyu renkte olan bu bölgenin ikili Ti-Nb denge diyagramına göre α fazına ait olduğu anlaşılmaktadır. Sinterleme sıcaklığının 1300 °C olması durumunda da fazların dağılımı homojen olup α ve β fazları lamelli yani Widmanstatten yapısı olarak görünmektedir. Ancak sinterleme sıcaklığının artması ile α fazına ait çubuk şeklindeki koyu renkli lameller daha da incelmekte ve böylece matris olarak β fazı daha baskın olmaktadır.

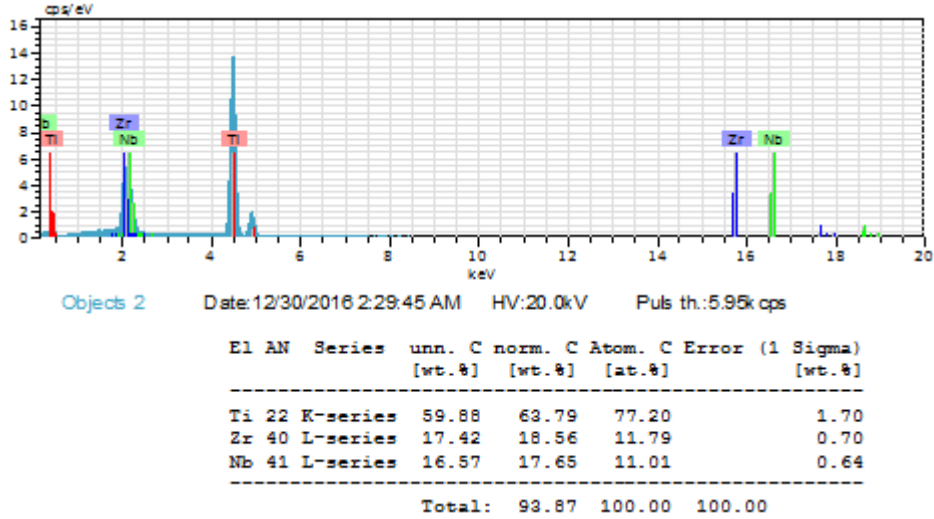
[Mendes](#) ve arkadaşları (2016) tarafından toz metalürjisi ile ürettikleri Ti-27Nb-13Zr numunelerde benzer görüntülerin varlığı belirtilmektedir. Ayrıca onlar tarafından elde edilen görüntülerde Nb tozlarının yeterince homojen olmadığı anlaşılmaktadır. Onlar görüntülerin EDX analizini belirtmemişler, ancak XRD analizlerine göre SEM görüntülerde koyu bölgeleri α fazı, gri bölgeleri ise β fazı ve beyazımsı bölgeleri de Nb olarak belirtmişlerdir. Benzer şekilde [Brailovski](#) ve arkadaşları (2011) tarafından dökümle elde edilen TiNbZr alaşımının TEM görüntüsünde koyu bölgelerin α fazı, ve gri bölgelerin de β fazına ait olduğu belirtilmiştir. [Hussein](#) ve arkadaşları (2015) tarafından spark plazma sinterleme ile üretilen Ti-20Nb-13Zr (atomik) alaşımının SEM görüntülerinde koyu ve açık renkli bölgelerin varlığı görülmektedir. Ancak bu görüntüler lamelli yapıda değildir. [Lai](#) ve arkadaşları (2014) tarafından Ti-22Nb-6Zr (atomik) kompozisyonunda geleneksel sinterleme ile üretilen numunelerin SEM görüntülerinde koyu renkli α fazının ve açık gri renkli β fazının varlığı belirtilmektedir. Ancak EDX alınmadan XRD sonuçlarına göre belirtilmiştir. SEM görüntülerinde α fazı daha çok tane sınırlarında olup lamelli (Widmanstatten) yapı yoktur. Üretilen numunelerin kompozisyonlarında Nb oranı fazla olduğu için SEM görüntülerinde yapının geneli de β fazından ibarettir. Bu tez çalışmasında oluşan lamelli yapı basma dayanımının artması açısından bir avantajdır.



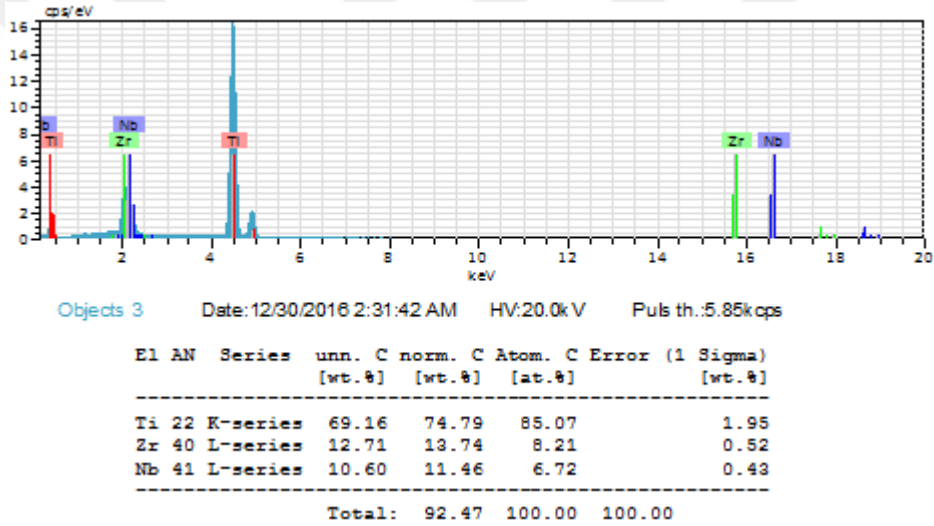
Objects 1 Date: 12/30/2016 2:28:00 AM HV: 20.0kV Puls th: 6.65k cps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	66.46	70.28	81.96	1.88
Zr	40	L-series	14.70	15.55	9.52	0.60
Nb	41	L-series	13.40	14.17	8.52	0.53
Total:			94.56	100.00	100.00	

Üst bölge



Sol açık bölge



İğne şeklindeki bölge

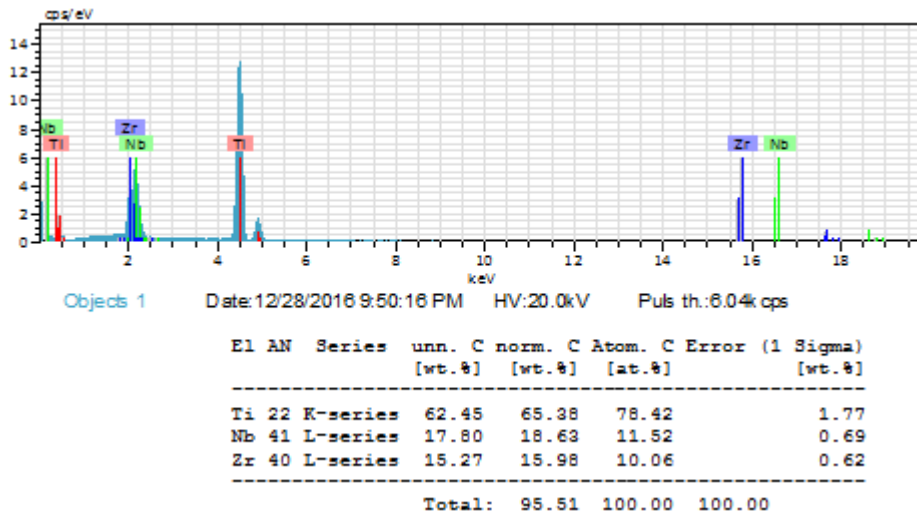
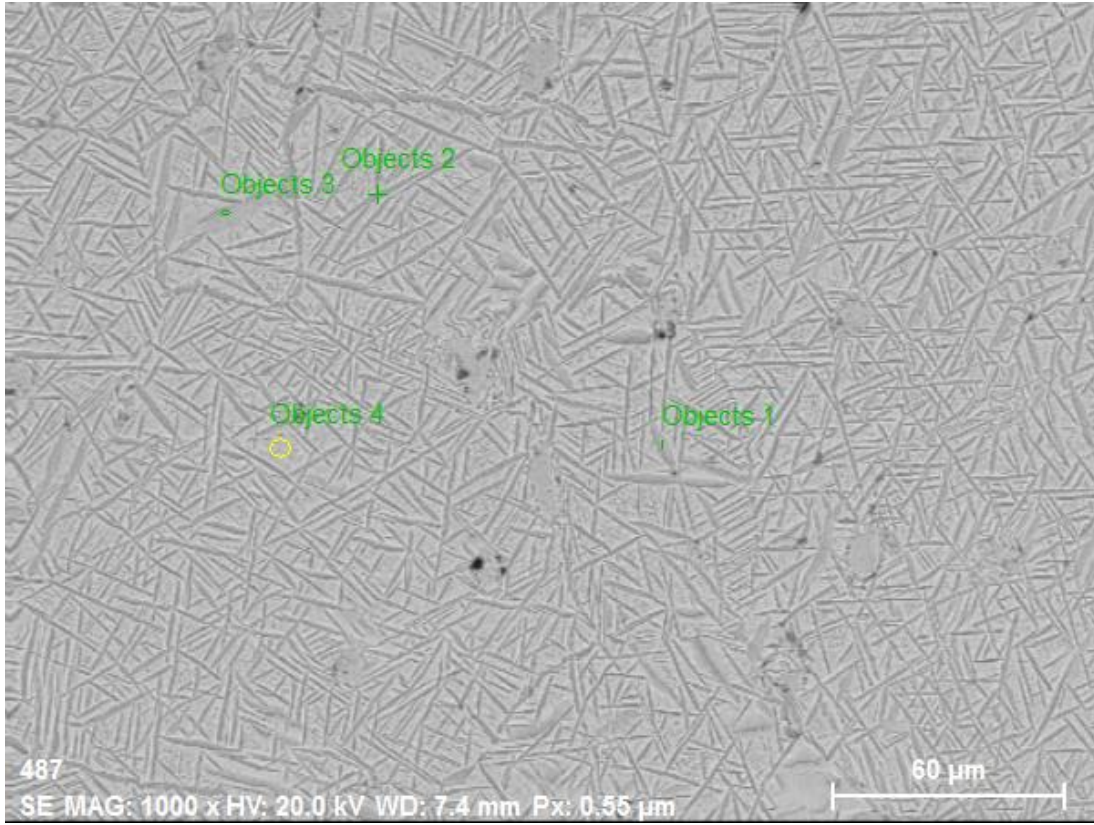
Şekil 5.5. 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1300 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen TiNbZr numunesinin SEM görüntüsü ve EDX desenleri, yukarıdan aşağı doğru SEM görüntüsü, object1; üst bölge, object2; sol açık bölge ve object3; iğne şeklindeki bölge

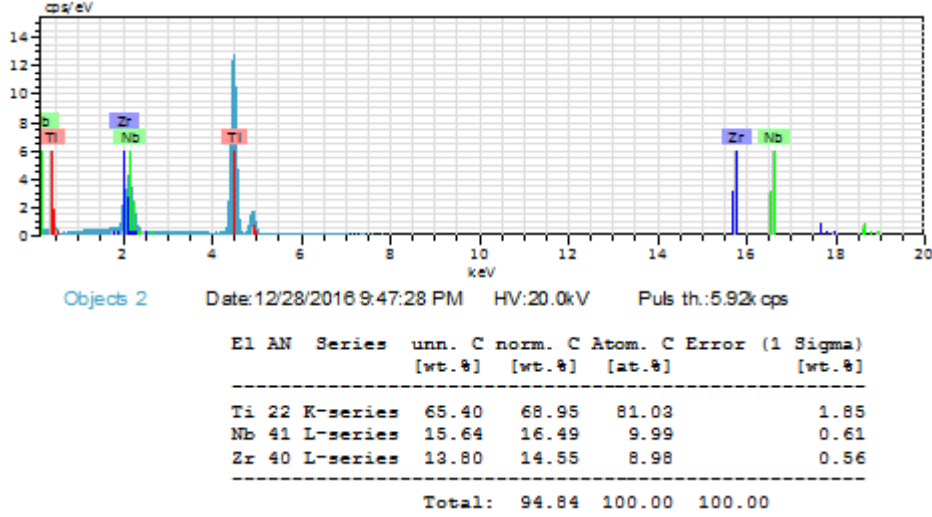
Şekil 5.6'da TiNbZr toz karışımının 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle argon gazı ortamında sinterlenmesi sonucu elde edilen numunenin SEM görüntüsü ve EDX analizi yapılan bölgeleri gösterilmektedir. Elde edilen görüntüde yine yapının başlıca iki fazdan meydana geldiği, ancak mikro boyuttaki gözeneğin azaldığı anlaşılmaktadır. Şekil 5.6'da Obj-1 olarak gösterilen (görüntünün sağ tarafında) bölgenin atomik kompozisyonu %78.42 Ti, 11.52% Nb ve % 10.06 Zr olarak belirlendi. Bölgenin analizi ikili Ti-Nb denge diyagramına göre β fazına daha yakındır.

Görüntüde Obje-2 olarak belirtilen (görüntünün üst kısmında) koyu renkli bölgenin atomik kompozisyonu %81.03 Ti, %9.99 Nb ve %8.98 Zr olarak belirlendi. Bu koyu renkli bölgenin atomik kompozisyonunun ikili Ti-Nb denge diyagramına göre β fazına daha yakın olmakla birlikte görüntü açısından α fazında olduğu anlaşılmaktadır. Obje-3 olarak gösterilen (görüntünün sol üst kısmında) açık gri olarak görünen bölgenin atomik kompozisyonu %80.07 Ti, 10.02% Nb ve % 9.01 Zr olarak belirlendi. Atomik kompozisyon açısından bu bölge ikili Ti-Nb denge diyagramına göre β fazına daha yakın ve görüntü açısından da β fazındadır. Sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte lamel şeklinde olan α fazları incelemek için uygun olmamakta ve böylece EDX almakta zorlaşmaktadır. Obje-4 olarak gösterilen (görüntünün sol altında sarı çember) açık renkli bölgenin atomik kompozisyonu %77.27 Ti, %12.03 Nb ve %10.70 Zr olarak belirlendi. Bu bölgenin hem görünüm olarak hem de ikili Ti-Nb denge diyagramına göre β fazına ait olduğu anlaşılmaktadır. Sinterleme sıcaklığının artması ile fazların dağılımı homojen olup α fazı iğnemsiz şekilde olmaktadır. Optik görüntülerine bakıldığında düşük sinterleme sıcaklığında açık renkli bölgelerin varlığı görülmektedir. Bu bölgelerde Nb oranı fazladır. Yani düşük sıcaklıkta Nb difüzyonu yeterince sağlanamamıştır. Düşük sıcaklıkta sinterlenen numunelerin EDX analizi yapılan bölgelerinde Nb oranı genel olarak düşüktür. Ancak sinterleme sıcaklığının 1400 °C olması durumunda yapının genelinde Nb oranının arttığı anlaşılmaktadır. Yani sinterleme sıcaklığının artması ile metal tozlarının dağılımı da homojenleşmektedir. Düşük sıcaklıkta Nb oranının yeterince homojen dağılmaması karışımdaki Nb toz ebatının daha düşük olmasından veya niyobyumun titanyum ve zirkonyum içerisinde difüzyon katsayısının düşük olmasından kaynaklanabilir.

Zhang ve arkadaşları tarafından (2013) ergitmeyle üretilen Ti-(26-xNb)-xZr (atomik, $x = 2,4,6,8$ ve 10) ve ısıl işlem yapıldıktan sonra hızlı soğutulan numunelerin SEM görüntülerinde Ti-26Nb için yapının genelinde β fazından ibaret olduğu, Zr oranının artması ile β fazı matrisi içerisinde iğnemsiz olarak α' ortorombik martensit fazlarının varlığı gösterilmiştir. SEM görüntülerinde EDX analizi yapılmamış ancak görüntüler XRD ve TEM analizleri doğrultusunda belirtilmiştir. Benzer şekilde Maria ve arkadaşları (2014) tarafından ergitmeyle üretilen Ti-15Zr-10Nb numunelerin SEM görüntülerinde lamelli olarak $\alpha + \beta$ fazlarının (Widmanstätten yapı) varlığı belirtilmiştir. Ayrıca EDS analizi ile açık bölgelerin β fazına, koyu bölgelerin ise α fazına ait olduğu belirtilmektedir. SEM görüntülerinden farklı bölgelerden alınan EDS analizi ile yapının genelinde %75 \pm 5 Ti, %15 \pm 2 Nb ve %10 \pm 2 Zr olarak belirtilmektedir. Yapının genelinde normal kompozisyonda olduğu belirtilmiştir ki

ancak bu doğru değildir. Normal kompozisyonda Zr fazla iken EDS analizinde Nb fazla belirtilmiştir. Yanlış yazıldığı düşünülmektedir.





Şekil 5.6. 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen TiNbZr numunesinin SEM görüntüsü ve EDX desenleri. Yukarıdan aşağı doğru SEM görüntüsü, object1; sağ bölge, ve object2 üst bölgedir

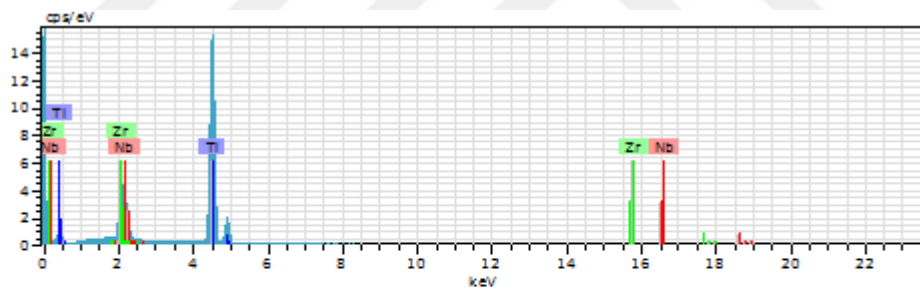
Rao ve arkadaşları (2014) tarafından amonyum bikarbonat, TiH_2 , Nb ve Zr tozları kullanılarak geleneksel sinterleme ile 1200 ve 1400 C sıcaklıkta 4 saat sinterleme sonucu ürettikleri numunelerin kütlece kompozisyonları Ti-20Nb-15Zr ve Ti-35Nb-15Zr tercih edilmiştir. Ayrıca toz karışımına farklı oranlarda amonyum bikarbonat ilave edilmiştir. Üretilen numunelerin yapısında α ve β fazlarının varlığı XRD desenleri ile belirtilmektedir. Ayrıca SEM görüntülerinde Nb oranının fazla olması durumunda taneler şeklinde β fazının varlığı ve tane sınırlarında α fazının varlığı, Nb oranının düşük olması durumunda ise lameller şeklinde α ve β fazlarının varlığı belirtilmektedir.

5.5. Mikroyapı Üzerine Briketleme Basıncının Etkisinin SEM-EDX İle İncelenmesi

Numunelerin mikroyapılarında faz dağılımları üzerine kompaktlama basıncının etkisinin incelenmesi amacıyla sinterlenen numunelerin mikroyapıları SEM-EDX ile incelendi. TiNbZr toz karışımı 100, 200 ve 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle argon gazı ortamında sinterlenen numunenin SEM görüntüsü ve EDX analizi yapıldı. 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C de sinterlenen numunenin SEM görüntüsü ve EDX analizi Şekil 5.6'da gösterildiği gibidir. Şekil 5.7'de 200 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin SEM görüntüsü ve EDX analizi yapılan bölgeler gösterilmektedir. SEM görüntüsünde Obje-1 olarak gösterilen (orta kısımda) açık renkli bölgenin atomik kompozisyonu %82.34 Ti,

%9.53 Zr ve %8.13 Nb olarak belirlendi. Bölgenin ikili Ti-Nb denge diyagramına göre β fazına ait olduğu anlaşılmaktadır. Obje-2 olarak gösterilen (görüntünün sağ kısmında) açık renkli bölgenin atomik kompozisyonu %82.66 Ti, %9.33 Zr ve %8.01 Nb olarak belirlendi. Bölge ikili Ti-Nb denge diyagramına göre β fazına daha yakındır. Obje-3 olarak gösterilen (görüntünün sol tarafında) bölgenin atomik kompozisyonu %81.59 Ti, % 9.69 Zr ve %8.72 Nb olarak belirlendi. Bölge görüntü açısından α fazına benzer, ancak kompozisyon açısından β fazına yakındır. Aslında bölge küçüldüğünde tam seçilememekte böylece EDX analizi de pek güvenilir olmamaktadır. 1400 °C de sinterlenen numunelerin SEM görüntülerine bakıldığında soğuk kompaktlama basıncının artması ile (100, 200 ve 300 MPa basınçlar için sırasıyla Şekil 5.6, Şekil 5.7, Şekil 5.8) mikroyapıda tanelerin daha iyi belirginleştiği görülmektedir. Bu durum presleme basıncının artması ile numunelerin kristal yapı oluşturma özelliklerinin iyileştiğini belirtmektedir. Bu durum, üretimde kullanılan metal tozlarının soğuk presleme basıncının artması sonucu daha homojen dağılım sergileyerek atomik yapıda kristal düzenin oluşmasına katkı sağladığını belirtmektedir. Benzer sonuçlar XRD desenlerinden de pik şiddetlerinin artması ile de anlaşılmaktadır.

Mevcut literatür bilgilerine göre toz metalürjisi ile üretilen TiNbZr numunelerinde kompaktlama basıncının mikroyapı üzerine etkisinin incelenmesi mevcut değildir. Bayode ve arkadaşları (2017) tarafından TiZrTa spark plazma sinterleme ile üretilmiş SEM görüntülerinde koyu bölgelerin Ti, açık gri ve tümsek bölgelerin Zr ve Ta olabileceği belirtilmiştir. Wu ve arkadaşları (2017) tarafından Ti-13Nb-(0-6)Zr alaşımı farklı atomik oranlarında mekanik alaşımlama ve sonrasında 1400 °C de 10 saat sinterlemeyle üretilmiştir. Üretim sonucu numune yüzeyinde EDS ile atomik analiz yapılmış ve normal kompozisyona yakın değerler elde edilmiştir. Ancak, Nb ve Zr oranlarında çok az kayıp olduğu görülmektedir. Optik ve SEM görüntülerinde α , β ve α'' fazlarının varlığı XRD ve DSC analizlerine dayandırılarak belirtilmektedir. He ve arkadaşları (2017) tarafından Ti-35Nb-7Zr-xHA numuneleri farklı gözenek oranlarında spark plazma sinterleme ile üretilmiş üretilen numunelerin SEM görüntülerinde siyah bölgelerin α fazına, açık gri bölgelerin ise β fazına ait olduğu belirtilmektedir. Konopatsky ve arkadaşları (2017) tarafından Ti-18Zr-(13-x)Nb-xTa alaşımları ergitmeyle üretilmiş ve TEM görüntülerinde çita şeklinde β matris fazı içerisinde α'' martnsit fazının varlığı belirtilmektedir.



Objects 1

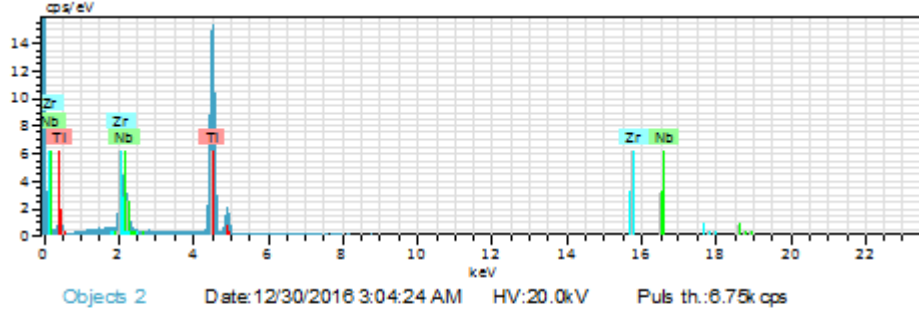
Date: 12/30/2016 3:02:05 AM

HV: 20.0kV

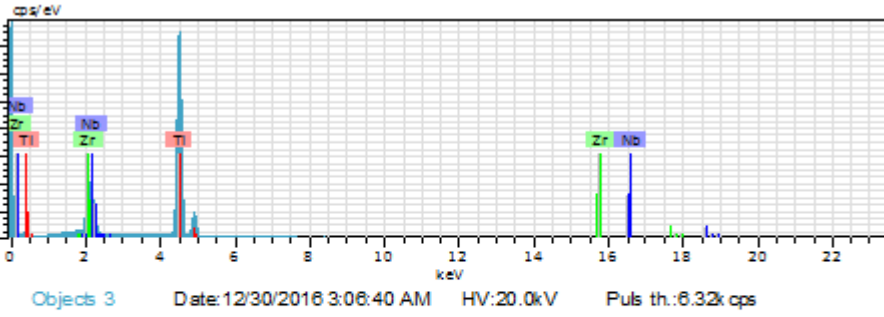
Puls th.: 6.74k cps

E1	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	66.21	70.82	82.34	1.87
Zr	40	L-series	14.60	15.62	9.53	0.59
Nb	41	L-series	12.68	13.56	8.13	0.50

Total: 93.49 100.00 100.00



El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	65.46	71.27	82.66	1.85
Zr	40	L-series	14.08	15.33	9.33	0.57
Nb	41	L-series	12.31	13.40	8.01	0.49
Total:			91.84	100.00	100.00	

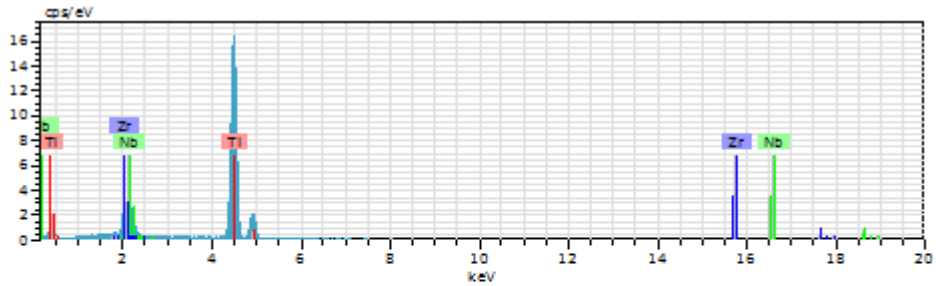
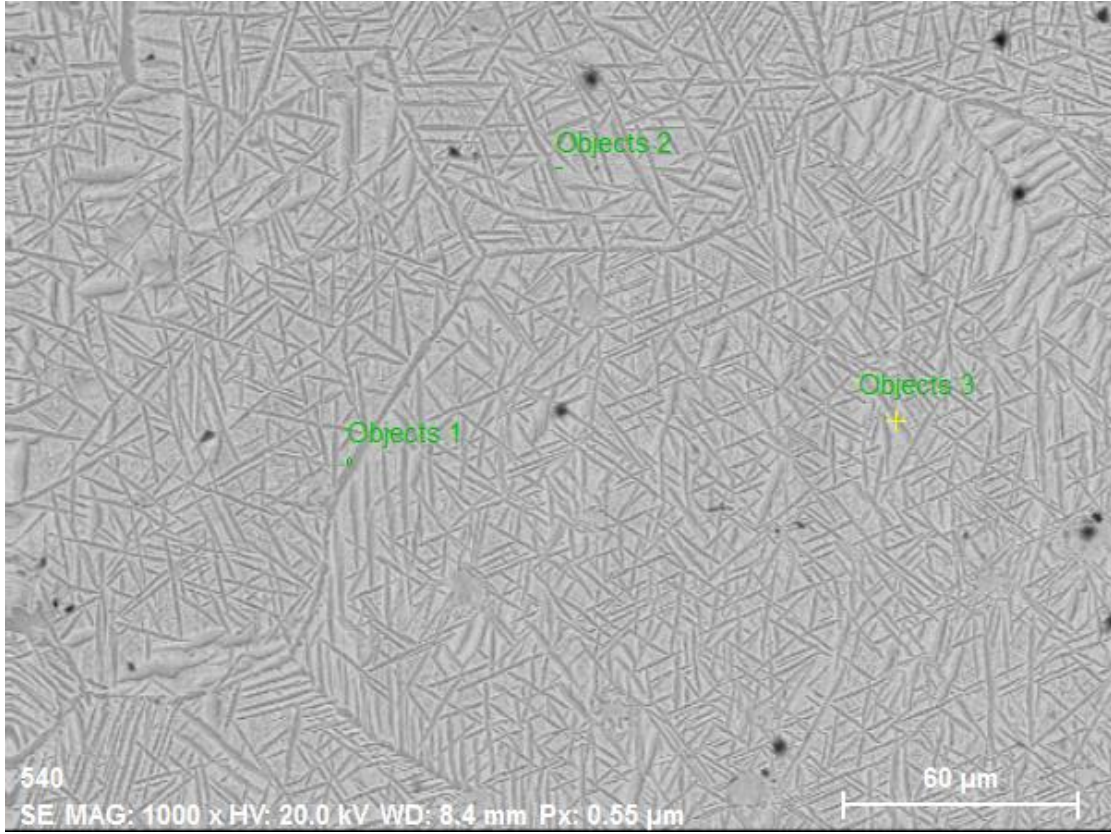


El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	67.08	69.75	81.59	1.89
Zr	40	L-series	15.18	15.79	9.69	0.62
Nb	41	L-series	13.91	14.47	8.72	0.55
Total:			96.18	100.00	100.00	

Şekil 5.7. 200 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen TiNbZr numunesinin SEM görüntüsü ve EDX desenleri. Yukarıdan aşağı doğru SEM görüntüsü, object1; orta bölge, object2; sağ bölge ve object3 sol bölgedir

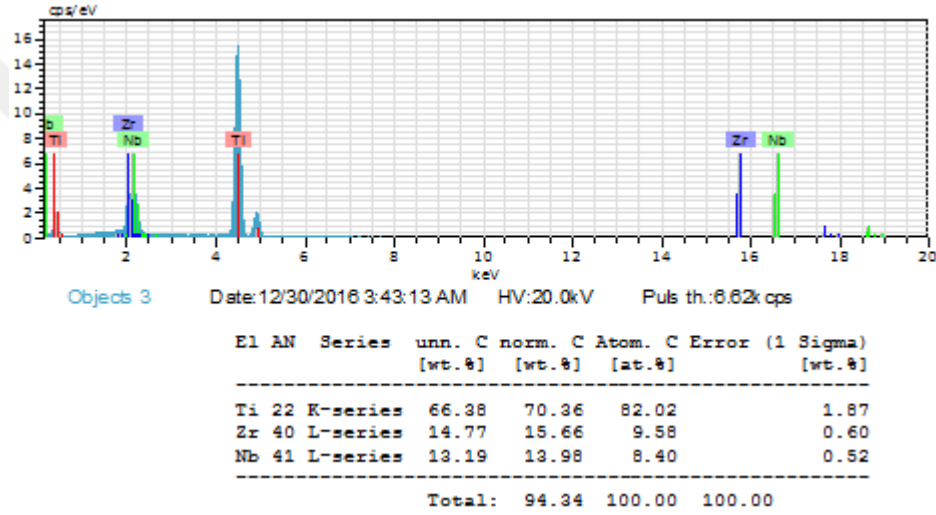
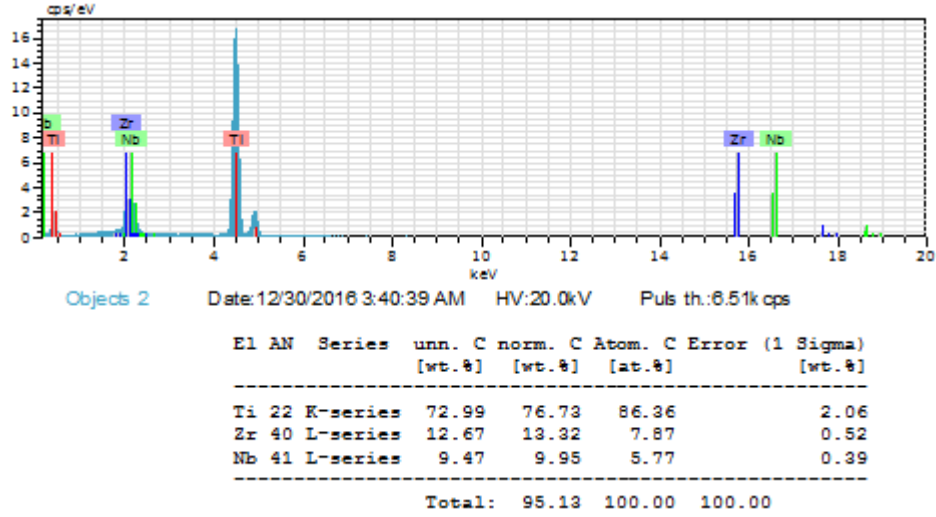
Şekil 5.8’de 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin SEM görüntüsü ve EDX analizi yapılan bölgeler gösterilmektedir. SEM görüntüsünde Obje-1 olarak gösterilen (sol tarafta) koyu renkli bölgenin atomik kompozisyonu %85.83 Ti, %8.15 Zr ve %6.02 Nb olarak belirlendi. Bölgenin ikili Ti-Nb denge diyagramına göre α fazına ait olduğu anlaşılmaktadır. Obje-2 olarak gösterilen (üst kısımda) koyu renkli bölgenin atomik kompozisyonu %86.36 Ti, %7.87 Zr ve %5.77 Nb olarak belirlendi. Bölge ikili Ti-Nb denge diyagramına göre α fazına aittir. Obje-3 olarak gösterilen (görüntünün sağ tarafında) bölgenin atomik kompozisyonu %82.02 Ti, % 9.58 Zr ve %8.40 Nb olarak belirlendi. Bölge görüntü açısından β fazına benzer olup ikili Ti-Nb denge diyagramına göre de β fazına yakındır. Basıncın artması ile numunelerin

görüntülerinde tane sınırlarının belirginleştiği ve tane sınırlarında α fazının varlığı görülmektedir. Matris içerisinde oluşan çökelti fazları genelde tane sınırlarında oluşmaya başlar ve taneler arasında yayılır.



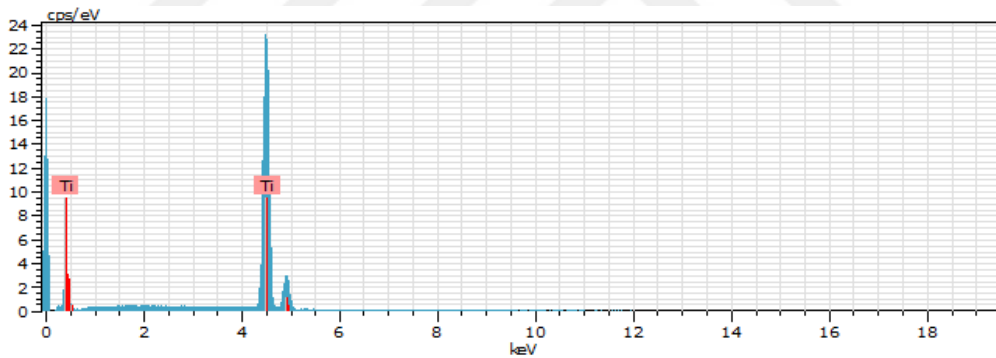
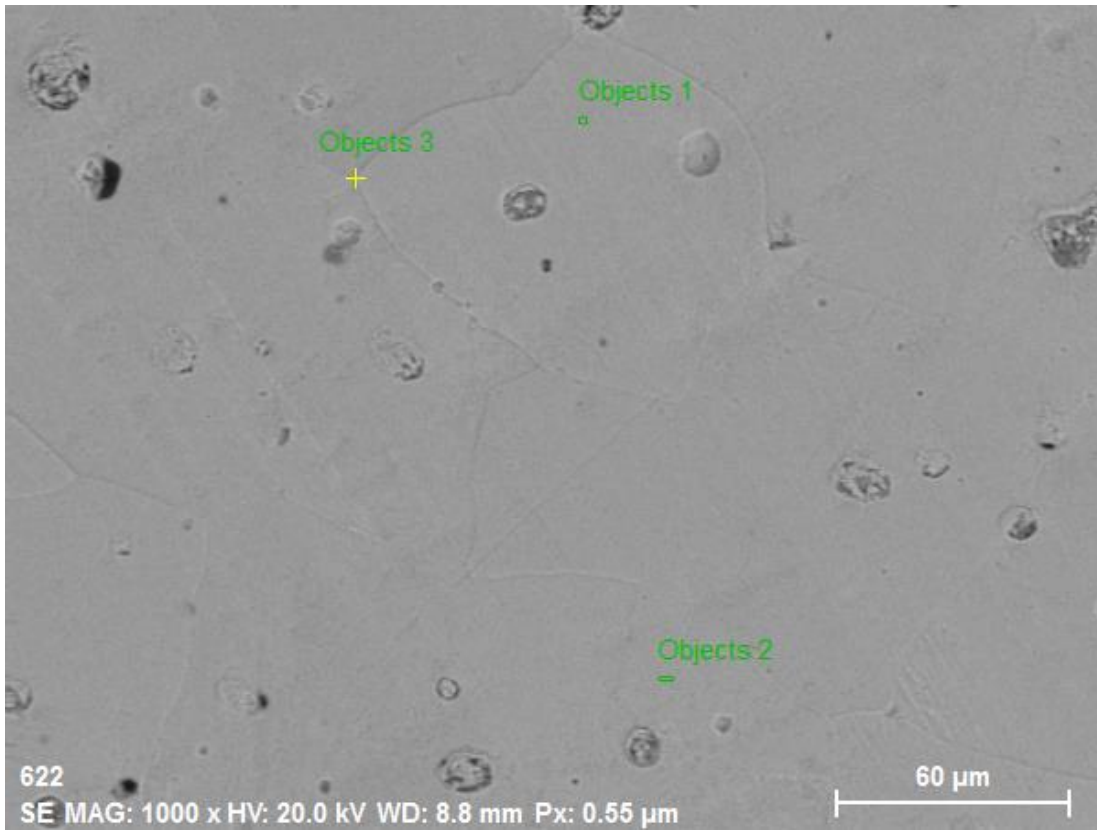
Object 1 Date: 12/30/2016 3:38:23 AM HV: 20.0kV Puls th.: 6.48k cps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	71.64	75.93	85.83	2.02
Zr	40	L-series	12.95	13.73	8.15	0.53
Nb	41	L-series	9.75	10.34	6.02	0.40
Total:			94.35	100.00	100.00	



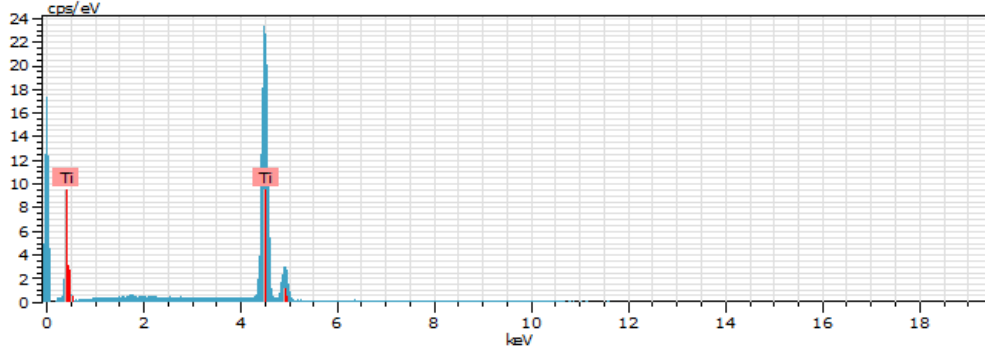
Şekil 5.8. 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen TiNbZr numunesinin SEM görüntüsü ve EDX desenleri. Yukarıdan aşağı doğru SEM görüntüsü, object1; sol bölge, object2; üst bölge ve object3; sağ bölgedir

Şekil 5.9’da 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen saf Ti numunenin SEM görüntüsü ve EDX analizi yapılan bölgeler gösterilmektedir. Görüntünün geneli aynı özellikte olmakla atomik olarak genel olarak titanyumu temsil etmektedir. Görüntünün geneli tek faz (α fazı) olup tane sınırlarına benzer yapılar bulunmaktadır. Ayrıca bazı kirlilikler ve gözenekler de bulunmaktadır. Basınç ve sinterleme sıcaklığı yüksek olduğundan ayrıca amonyum bikarbonat olmadığından gözenek oranı çok düşük olmaktadır.



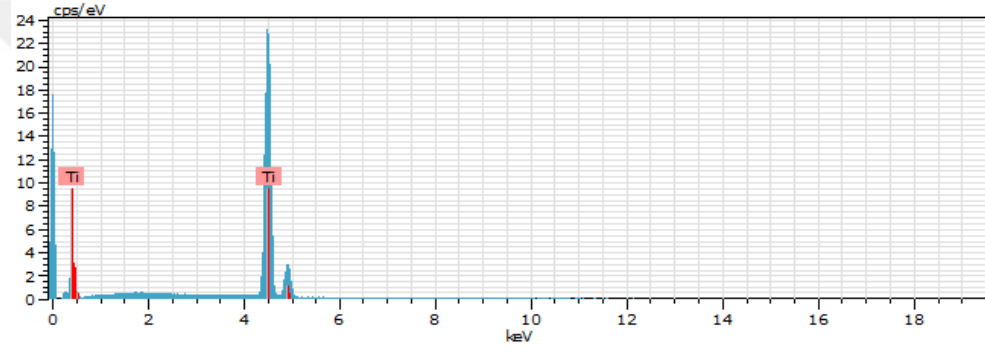
Objects 1 Date: 1/10/2017 2:16:21 AM HV: 20.0kV Puls th.: 6.79kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	89.60	100.00	100.00	2.51
Total:			89.60	100.00	100.00	



Objects 2 Date:1/10/2017 2:18:02 AM HV:20.0kV Puls th.:6.75kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	92.10	100.00	100.00	2.58
Total:			92.10	100.00	100.00	



Objects 3 Date:1/10/2017 2:19:49 AM HV:20.0kV Puls th.:6.86kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	94.54	100.00	100.00	2.65
Total:			94.54	100.00	100.00	

Şekil 5.9. 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen saf Ti numunesinin SEM görüntüsü ve EDX desenleri. Yukarıdan aşağı doğru SEM görüntüsü, object1; üst bölge, object2; alt bölge ve object3; üst sol bölgedir

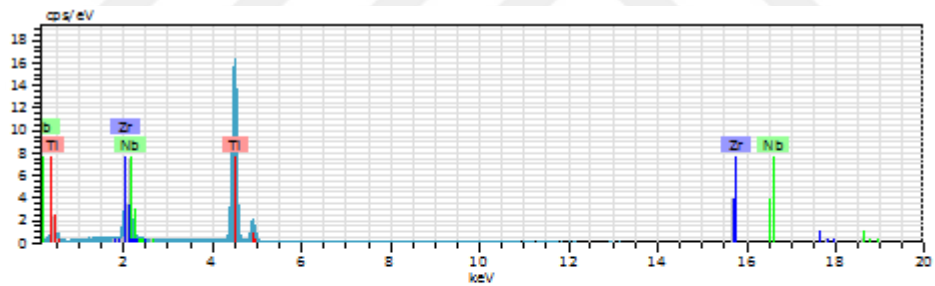
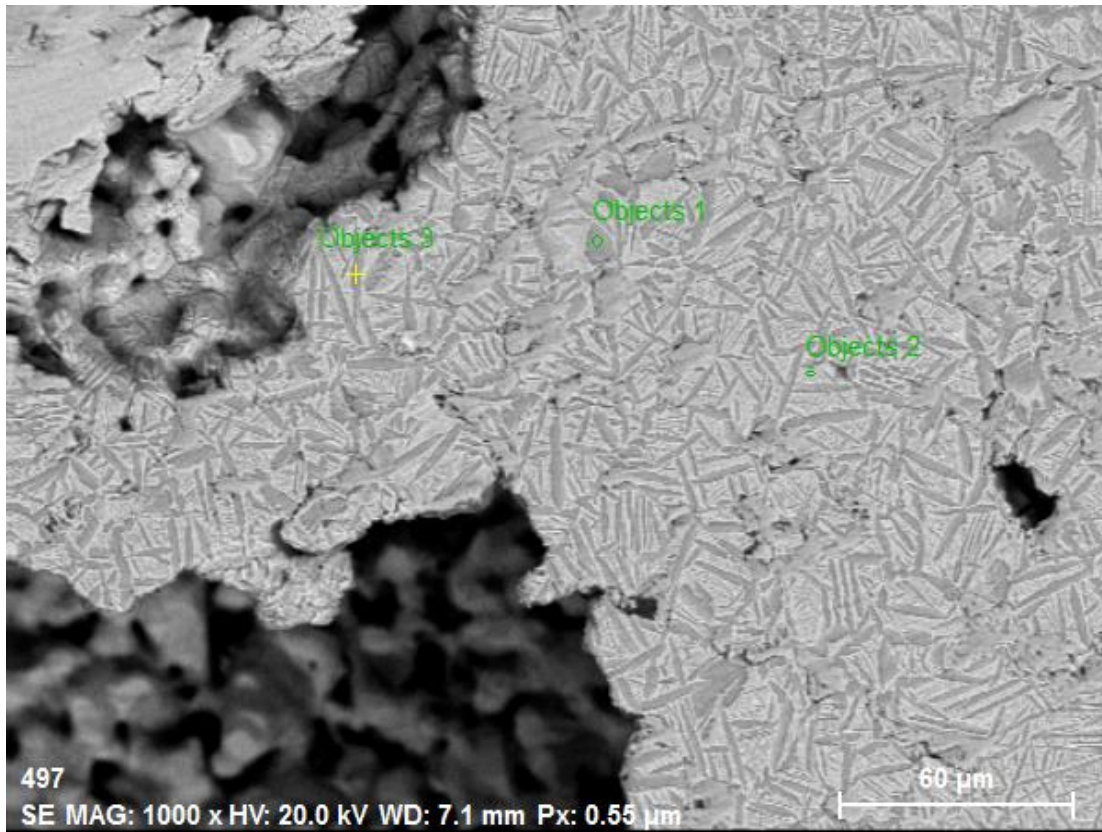
5.6. Mikroyapı Üzerine Amonyum Bikarbonat Etkisinin SEM-EDX İle İncelenmesi

Numunelerin mikroyapılarında faz dağılımları gözenek oranının artırılması durumundan da incelenmesi için TiNbZr toz karışımına amonyum bikarbonat ilave edilerek çok gözenekli numuneler elde edildi. TiNbZr ve amonyum bikarbonat toz karışımı 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle argon gazı ortamında sinterlenerek çok gözenekli numuneler elde edildi. Daha öncede belirtildiği gibi toz karışımı içerisine karıştırılan amonyum bikarbonatın 180 °C de 2 saat bekletilerek yok edilmesi ile numunelerin gözenek boyutları ve gözenek oranları arttırılmaktadır. Toz

karışımına daha fazla amonyum bikarbonat ilave edilmesi durumunda daha fazla gözenek oluşacağı aşıkardır.

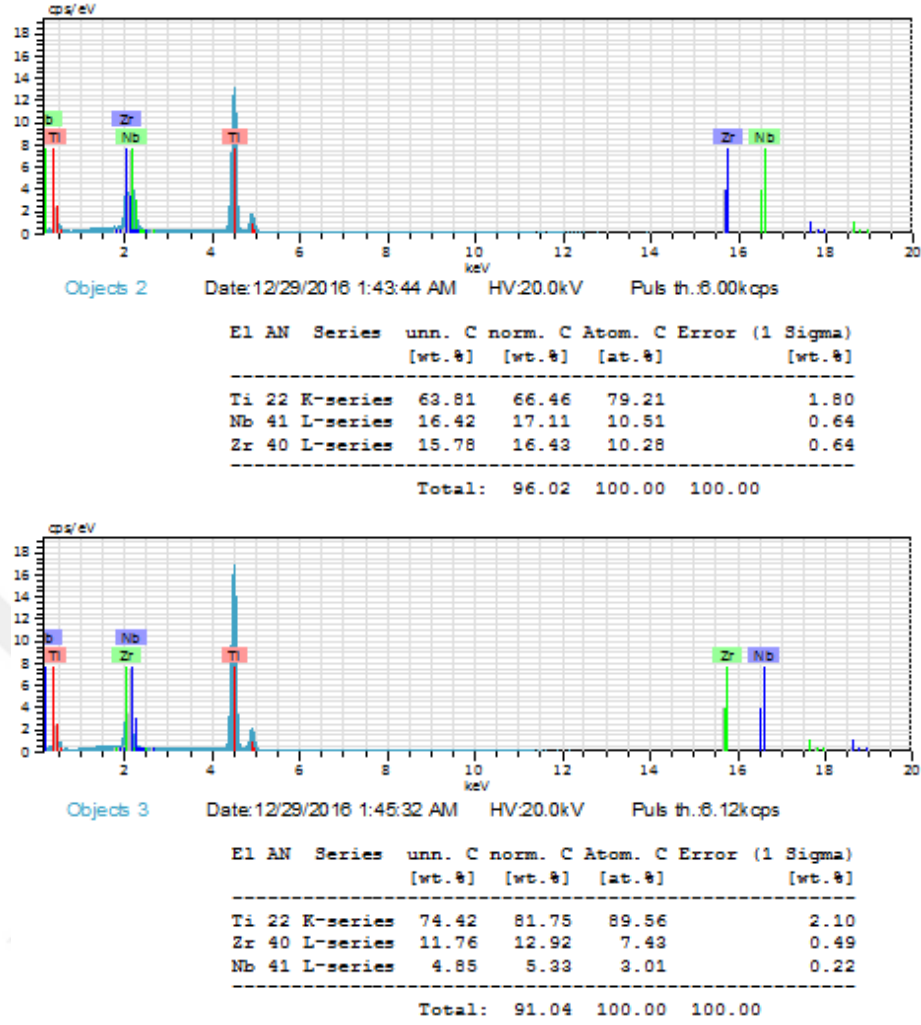
Şekil 5.10'da 1200 °C de sinterlenerek elde edilen çok gözenekli numunenin SEM görüntüsü ve EDX analizi yapılan bölgeler gösterilmektedir. Görüntüde büyük ve küçük gözeneklerin varlığı dikkat çekmektedir. SEM görüntüsünde Obje-1 olarak gösterilen (orta bölgede) koyu renkli bölgenin atomik kompozisyonu %87.39 Ti, %8.25 Zr ve %4.36 Nb olarak belirlendi. Bu bölge hem görüntü açısından hem de atomik kompozisyon olarak ikili Ti-Nb denge diyagramına göre α fazına ait olduğu anlaşılmaktadır. Görüntünün sağ tarafında Obje-2 olarak gösterilen açık renkli bölgenin atomik kompozisyonu %79.21 Ti, %10.51 Nb ve %10.28 Zr olarak belirlendi. Bölge ikili Ti-Nb denge diyagramına göre ve görüntü açısından β fazına ait olduğu anlaşılmaktadır. Görüntünün sol tarafında Obje-3 olarak gösterilen koyu renkli bölgenin atomik kompozisyonu %89.56 Ti, %7.43 Zr ve %3.01 Nb olarak belirlendi. Bölge koyu renkli olması ve atomik kompozisyon açısından α fazına ait olduğu aşıkardır. Amonyum bikarbonat karıştırılarak 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1200 °C'de sinterlenen numunenin SEM görüntüsü, 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1200 °C'de sinterlenen numunenin SEM görüntüsüne benzemektedir. Her iki görüntüden de α fazlarının görünümü benzer olup lamelli yapıdadır. Amonyum bikarbonatın sıkıştırılma özelliği metal tozlarına göre daha fazla olduğundan toz karışımında amonyum bikarbonat olan numuneler için daha fazla kompaktlama basıncı tercih edilmiş ve faz dağılımı üzerinden önemli bir değişiklik olmamaktadır. Benzer görüntüler farklı çalışmalarda XRD analizine dayanarak koyu renkli bölgelerin α fazına ait olduğu açık renkli bölgelerin ise β fazına ait olduğu belirtilmiştir (Mendes vd., 2016). Ancak bu görüntülerin EDX analizi ile incelenmesi üzerine henüz bir literatür bilgisi bulunamamıştır.

Wang ve arkadaşları (2009) tarafından kütlece Ti-10Nb-10Zr tozları mekanik alaşımlama yapıldıktan sonra amonyum bikarbonat ile karıştırılarak 1200 °C de 10 saat süreyle sinterlenerek üretilmiştir. Sinterlenen numunelerin SEM görüntülerinde geniş lameller şeklinde α ve β fazlarının varlığı gösterilmektedir. Onlar tarafından üretilen numunelerin kompozisyonda Ti oranı fazla olduğu için beklendiği gibi yapının genelinde α fazının baskın olduğu SEM görüntüleri ve XRD desenleri ile belirtilmektedir.



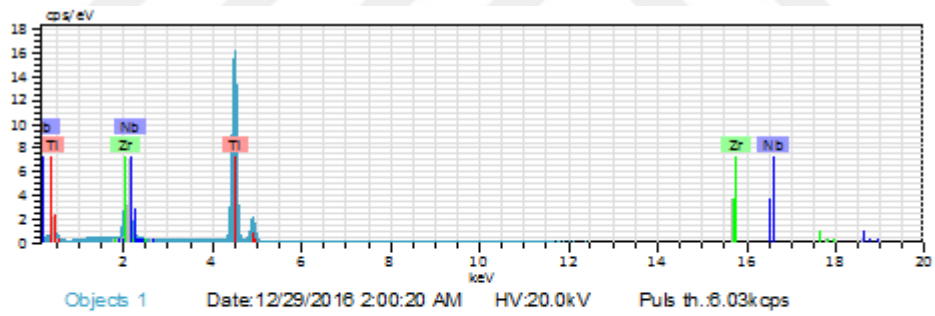
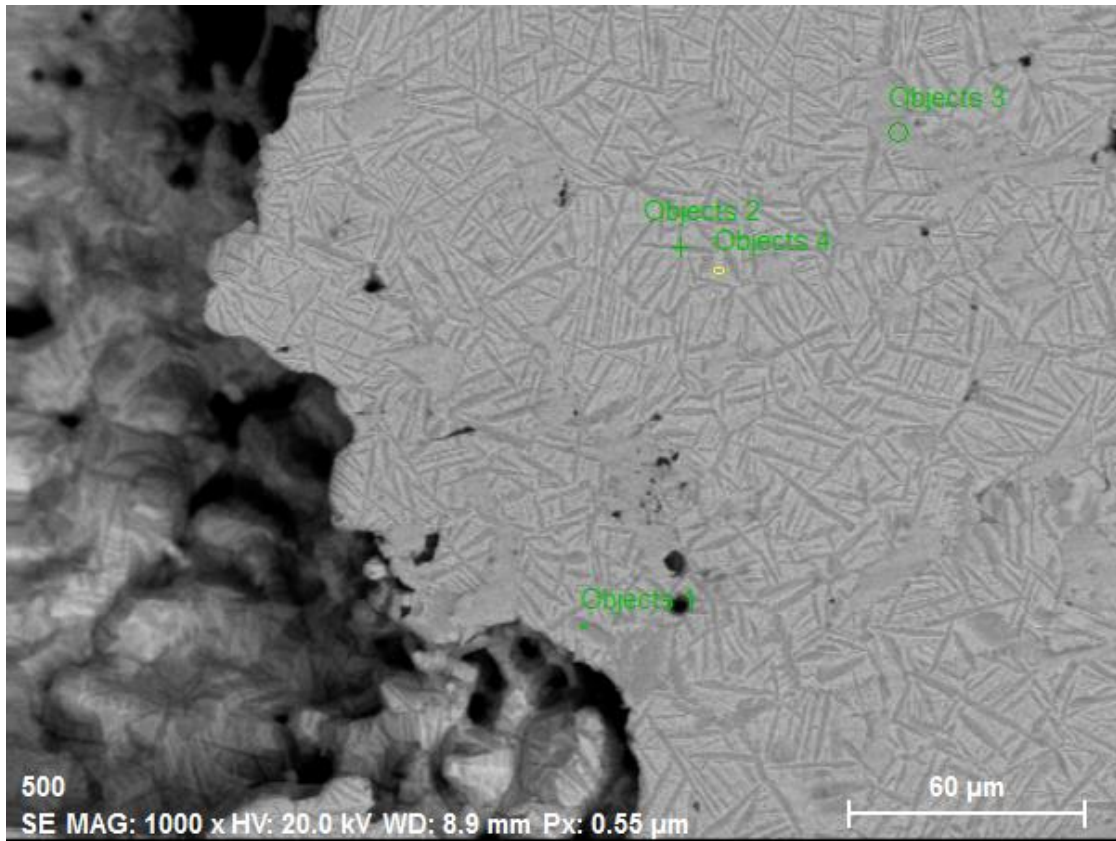
Objects 1 Date: 12/29/2016 1:40:04 AM HV: 20.0kV Puls th.: 0.25kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	71.80	78.33	87.39	2.02
Zr	40	L-series	12.92	14.09	8.25	0.53
Nb	41	L-series	6.95	7.58	4.36	0.29
Total:			91.67	100.00	100.00	

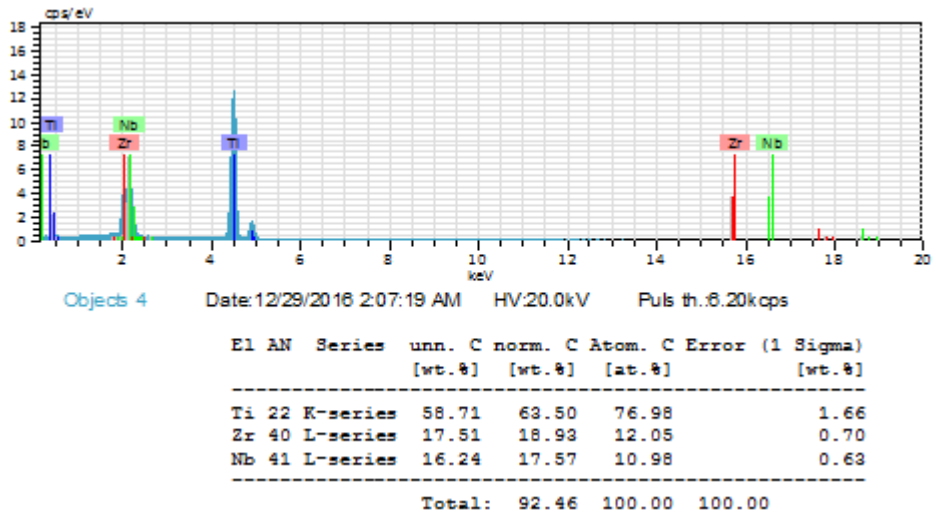
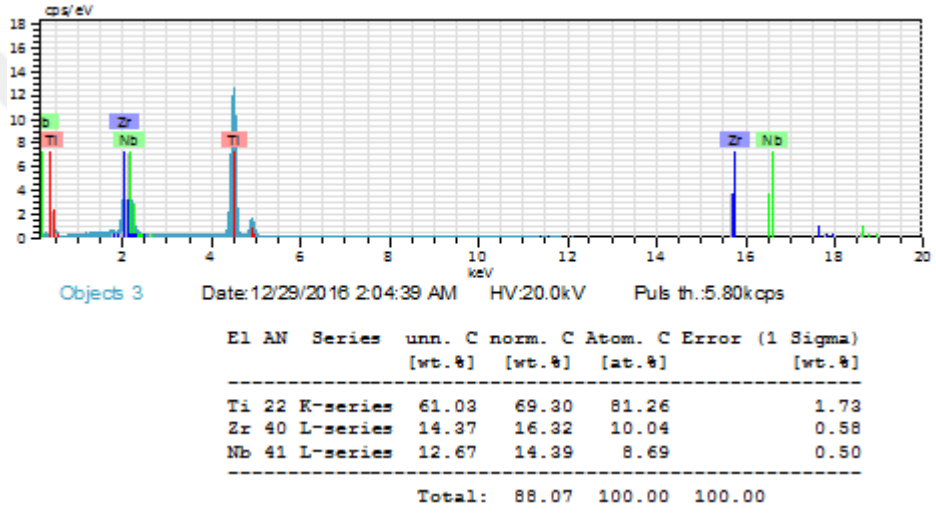
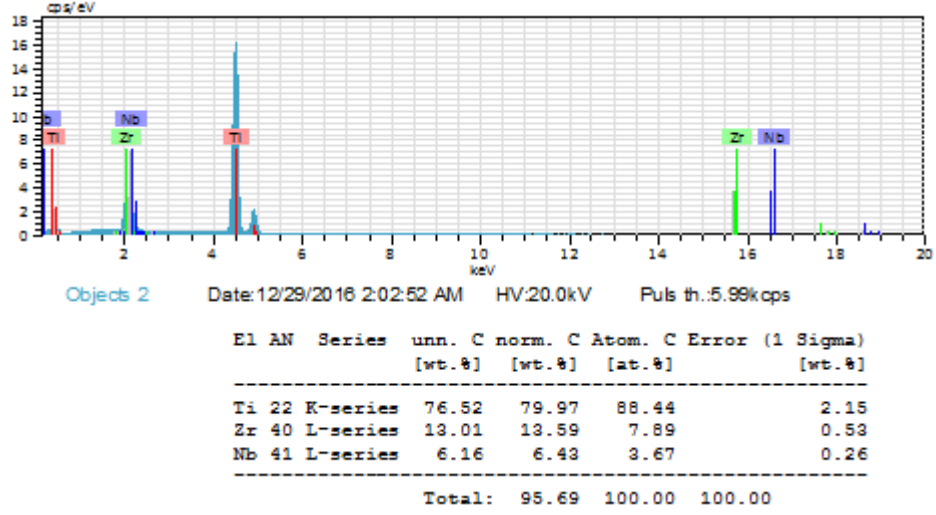


Şekil 5.10. Amonyum bikarbonatla karıştırılan TiNbZr toz karışımının 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1200 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen numunesinin SEM görüntüsü ve EDX desenleri. Yukarıdan aşağı doğru SEM görüntüsü, object1; orta bölge, object2; sağ bölge ve object3; sol bölgedir

Şekil 5.11’de 1300 °C de sinterlenerek elde edilen çok gözenekli numunenin SEM görüntüsü ve EDX analizi yapılan bölgeler gösterilmektedir. Görüntüde yine büyük ve küçük gözenekler bulunmaktadır. SEM görüntüsünde Obje-1 olarak gösterilen (alt bölgede) koyu renkli bölgenin atomik kompozisyonu %89.06 Ti, %7.63 Zr ve %3.31 Nb olarak belirlendi. Bu bölgenin gerek görüntü açısından ve gerekse atomik kompozisyon olarak α fazında olduğu anlaşılmaktadır. Görüntünün orta üst tarafında Obje-2 olarak gösterilen koyu renkli bölgenin atomik kompozisyonu %88.44 Ti, %7.89.51 Zr ve %3.67 Nb olarak belirlendi. Bölgenin ikili Ti-Nb denge diyagramına göre ve görüntü açısından α fazında olduğu aşıkardır. Görüntünün sağ üst tarafında Obje-3 olarak gösterilen gri renkli bölgenin atomik kompozisyonu %81.26 Ti, %10.04 Zr ve %8.69 Nb olarak belirlendi. Bölge atomik kompozisyon ve görüntü açısından β daha yakındır.



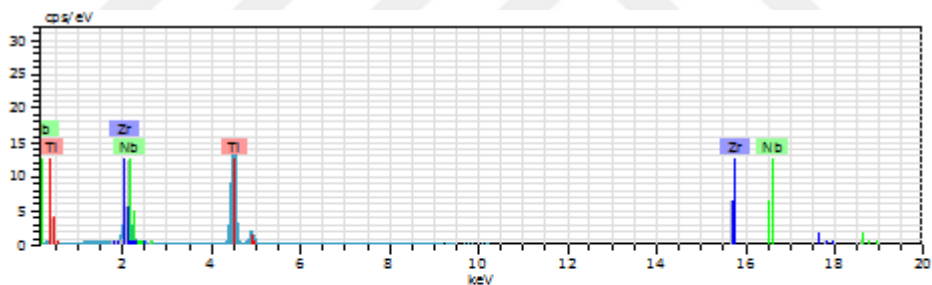
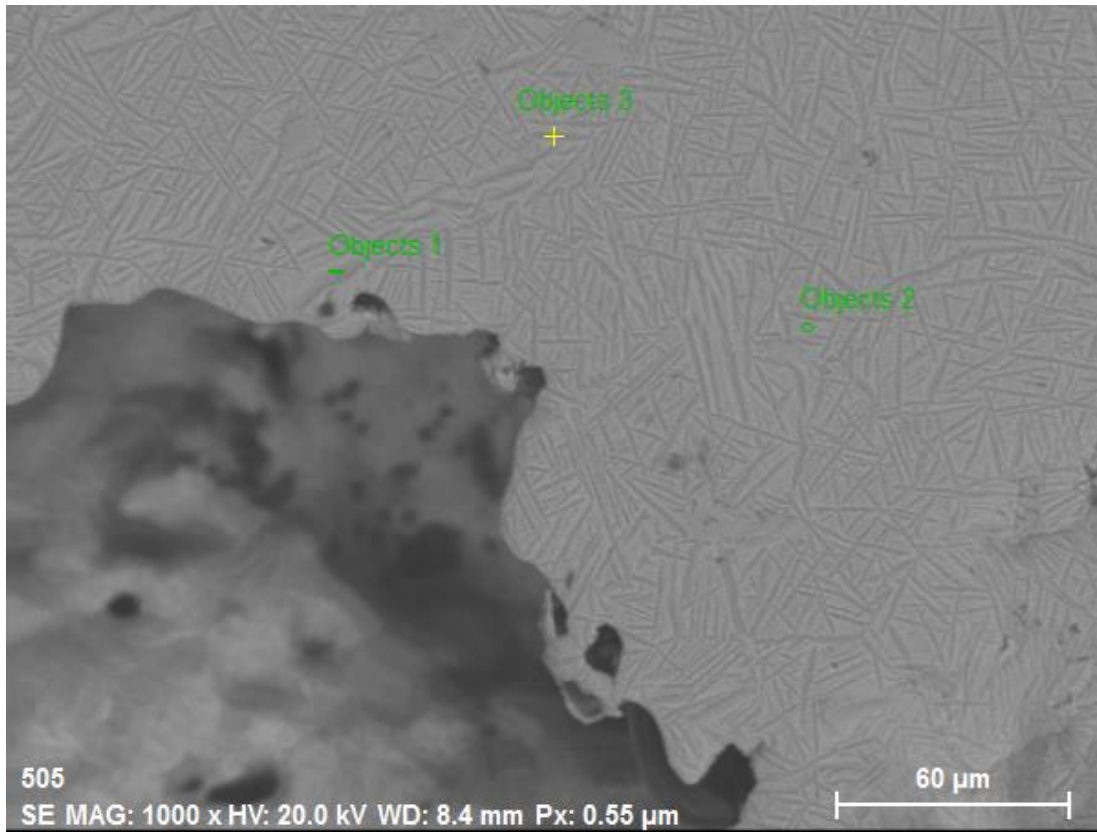
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	72.21	80.95	89.06	2.03
Zr	40	L-series	11.78	13.21	7.63	0.49
Nb	41	L-series	5.21	5.84	3.31	0.23
Total:			89.20	100.00	100.00	



Şekil 5.11. Amonyum bikarbonatla karıştırılan TiNbZr toz karışımının 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1300 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen TiNbZr numunesinin SEM görüntüsü ve EDX desenleri. Yukarıdan aşağı doğru SEM görüntüsü, object1; alt bölge, object2; orta sol, object3; orta sağ ve object4; üst sağ bölgedir

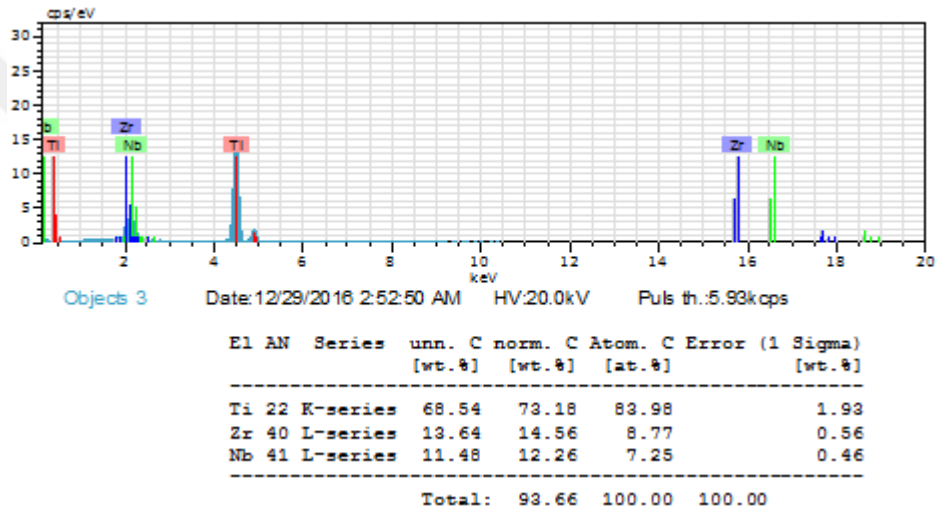
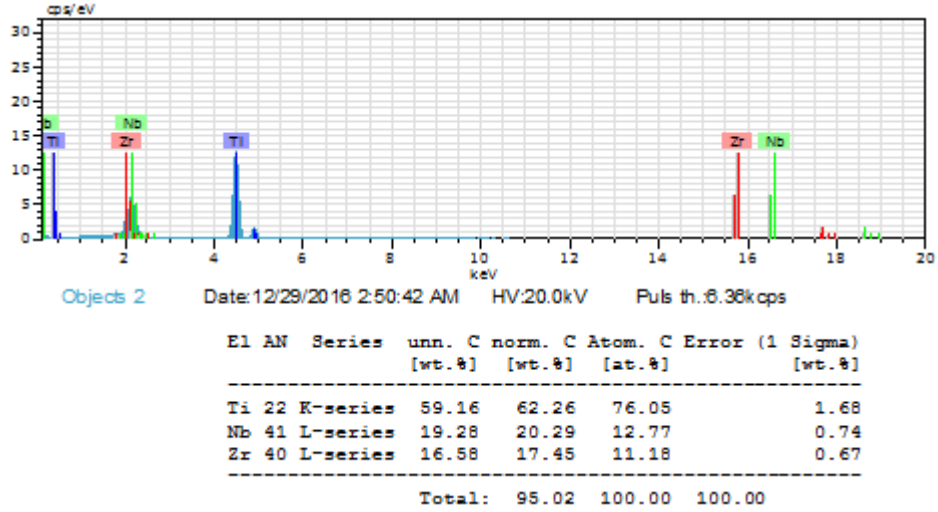
SEM görüntüsünün orta kısmında sarı renkli küçük çember olarak gösterilen açık renkli bölgenin atomik kompozisyonu %76.98 Ti, %12.05 Zr ve %10.98 Nb olarak belirlendi. Bölge görüntü ve kompozisyon açısından β fazındandır. Amonyum bikarbonat karıştırılarak 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1300 °C'de sinterlenen numunenin SEM görüntüsü 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1300 °C'de sinterlenen numunenin SEM görüntüsüne benzemektedir. Buradan da anlaşılıyor ki amonyum bikarbonatlı toz karışımında 300 MPa basınç amonyum bikarbonat içermeyen toz karışımında 100 MPa basınca denk gelmektedir.

Şekil 5.12'de 1400 °C de sinterlenerek elde edilen çok gözenekli numunenin SEM görüntüsü ve EDX analizi yapılan bölgeler gösterilmektedir. Görüntüde büyük gözenekler olmakla birlikte küçük gözeneklerin azaldığı görülmektedir. SEM görüntüsünde Obje-1 olarak gösterilen (sol bölgede) gri renkli bölgenin atomik kompozisyonu %84.68 Ti, %8.65 Zr ve %6.68 Nb olarak belirlendi. Bölge görüntü ve kompozisyon açısından α fazına daha yakındır. SEM görüntüsünün sağ tarafında Obje-2 olarak gösterilen açık renkli bölgenin atomik kompozisyonu %76.05 Ti, %12.77 Nb ve %11.18 Zr olarak belirlendi. Bölgenin kompozisyon ve görüntü açısından β fazından olduğu aşıkardır. Görüntünün orta ve üst tarafında Obje-3 olarak gösterilen gri renkli bölgenin atomik kompozisyonu %83.98 Ti, %8.77 Zr ve %7.25 Nb olarak belirlendi. Bölge atomik kompozisyon ve görüntü açısından β daha yakındır. Amonyum bikarbonat karıştırılarak 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C'de sinterlenen numunenin SEM görüntüsü ile 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C'de sinterlenen numunenin SEM görüntüsü kıyaslanırsa her iki görüntünün büyük gözenekler hariç benzer olduğu görülmektedir. Yine buradan da anlaşılıyor ki amonyum bikarbonatlı toz karışımında 300 MPa basınç, amonyum bikarbonat içermeyen toz karışımında 100 MPa basınca denk gelmektedir. Amonyum bikarbonat içermeyen numunelerde görüldüğü gibi amonyum bikarbonatlı numunelerde de sinterleme sıcaklığının artması ile α fazının lamelli yapıdan iğnemi yapıya doğru değiştiği görülmektedir.



Objects 1 Date: 12/29/2016 2:48:40 AM HV: 20.0kV Puls th.: 8.07kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	68.28	74.21	84.68	1.93
Zr	40	L-series	13.28	14.44	8.65	0.54
Nb	41	L-series	10.45	11.36	6.68	0.42
Total:			92.01	100.00	100.00	



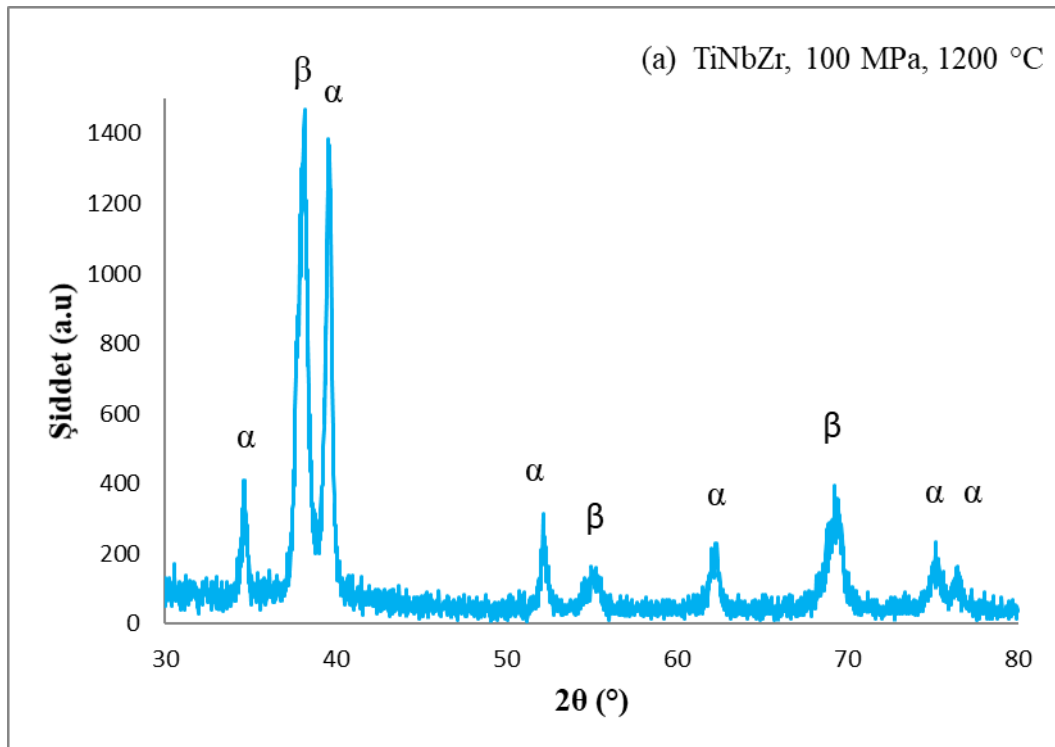
Şekil 5.12. Amonyum bikarbonatla karıştırılan TiNbZr toz karışımının 300 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra 1400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenerek elde edilen numunenin SEM görüntüsü ve EDX desenleri. Yukarıdan aşağı doğru SEM görüntüsü, object1; sol bölge, object2; sağ bölge ve object3; üst bölgedir

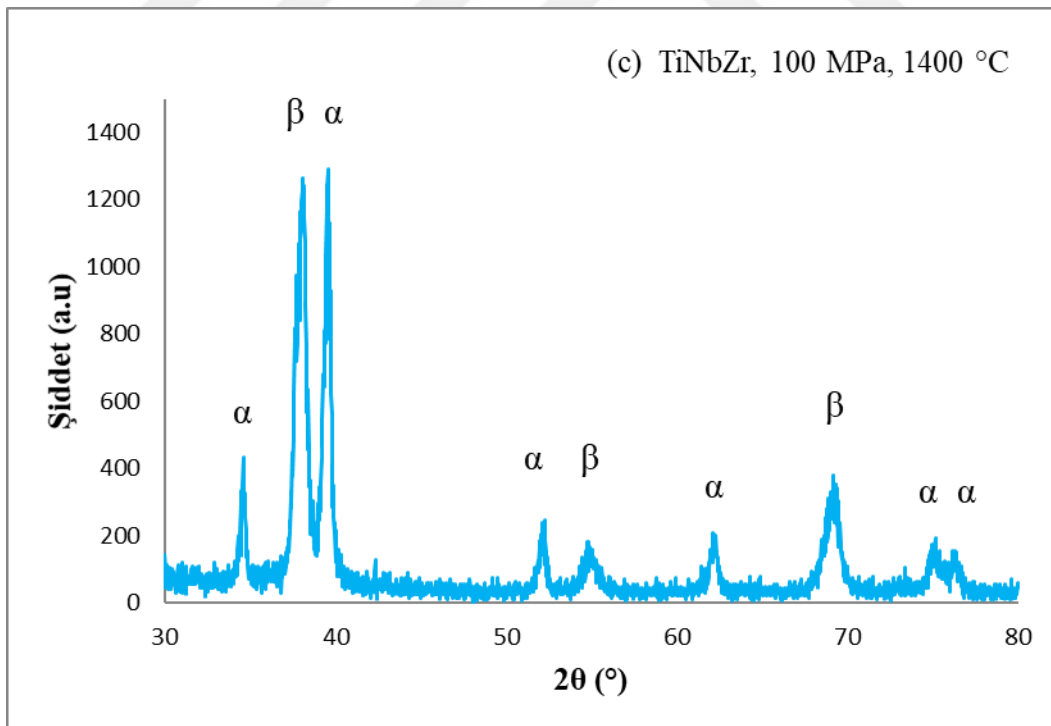
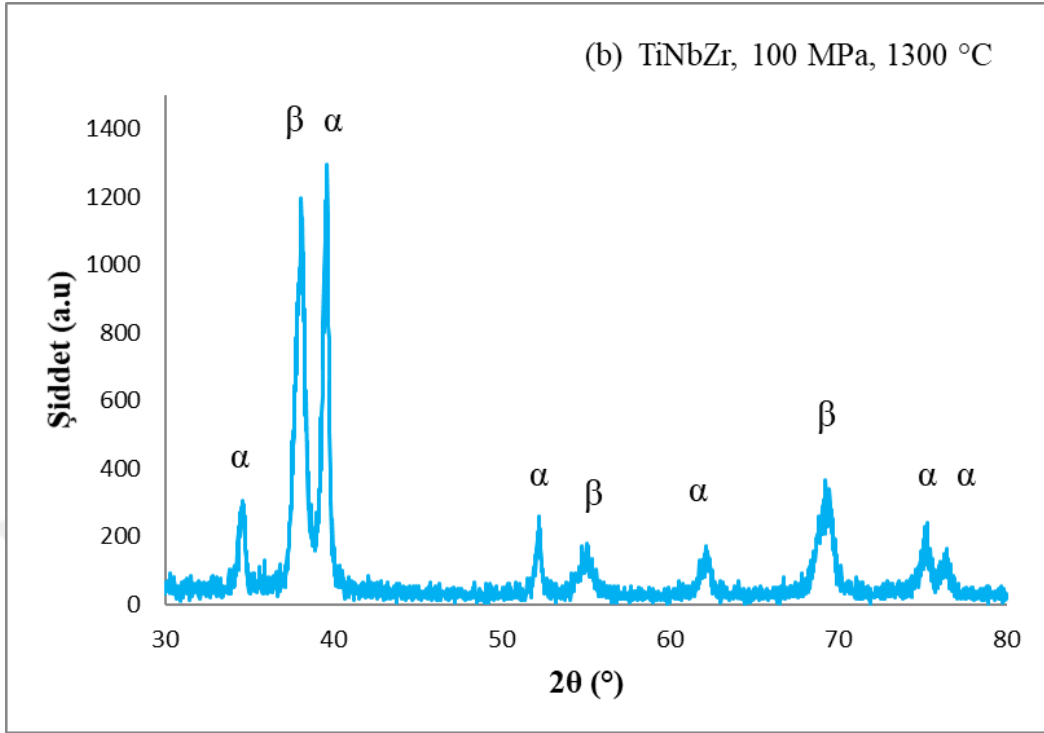
5.7. Mikroyapıdaki Faz Şiddetleri Üzerine Sinterleme Sıcaklığının Etkisinin XRD İle İncelenmesi

Malzemelerin mikroyapılarındaki faz durumları makroyapıları ve özellikleri ile ilişkilidir. Bu nedenle bir malzemenin mikroyapısı hakkında sahip olduğumuz bilgi kadar özelliğini belirleyebiliriz. Özellikle metalik malzemelerin mikroyapılarındaki faz durumlarını belirlemede XRD çalışmaları üstün özellikler sağlamaktadır. Faz durumları SEM-EDX çalışması ile belirlenmeye çalışılsa da, bu çalışma çok az bir alanın taranmasına imkan sağladığı için yeterli olmamaktadır. XRD çalışması ile numune yüzeyinden daha

geniş bir alanın taranmasına imkan sağlandığı için faz durumlarının belirlenmesinde iyi bir yöntem olarak görünmektedir.

Şekil 5.13’de 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenen TiNbZr numunelerinin parça difraksiyon desenleri gösterilmektedir. Desenlere bakıldığı zaman benzer piklerin varlığı ve pik şiddetlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Ancak sinterleme sıcaklığının artması ile β -fazına ait olan pik şiddetinin çok az arttığı yine benzer şekilde sinterleme sıcaklığı ile pik şiddetlerinin genel olarak çok az arttığı görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının artması ile β -fazına ait olan pik şiddetinin artması bu fazın oluşumunun daha fazla olduğunu belirtmektedir. Bu durum SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır. Pik şiddetlerinin genel olarak artması ise sinterleme sıcaklığının artması ile yapıda kristallenme olayının daha iyi olduğunu belirtmektedir. Her ne kadar sinterleme sıcaklığının artması ile pik şiddetlerinin çok az artsa da daha yüksek sinterleme sıcaklıklarında pik şiddetlerinin nasıl olacağı belirsizdir. Bu pikler şekil üzerinden belirtildiği gibi α -Ti ve β -Ti fazlarına aittir. Piklerin şiddetlerinin değişmemesi sinterleme sıcaklığının yapının geneli üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını belirtmektedir. Bilindiği gibi α -Ti fazı hegzagonal yapıda olup kübik yapıda olan β -Ti fazına göre daha serttir (Correa vd., 2014).





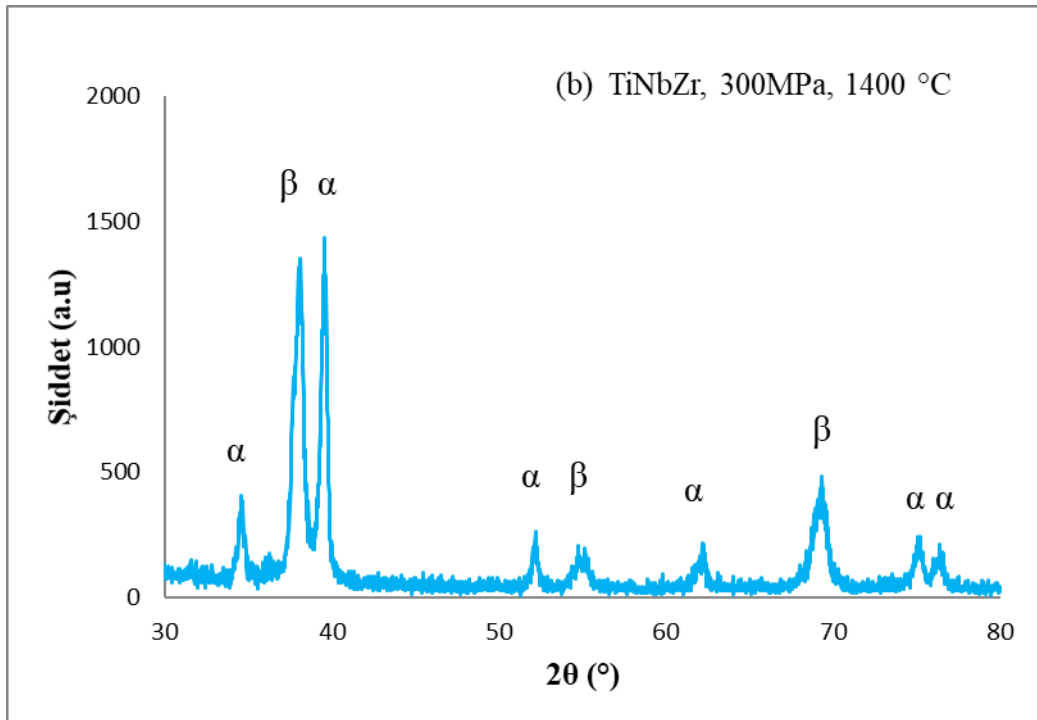
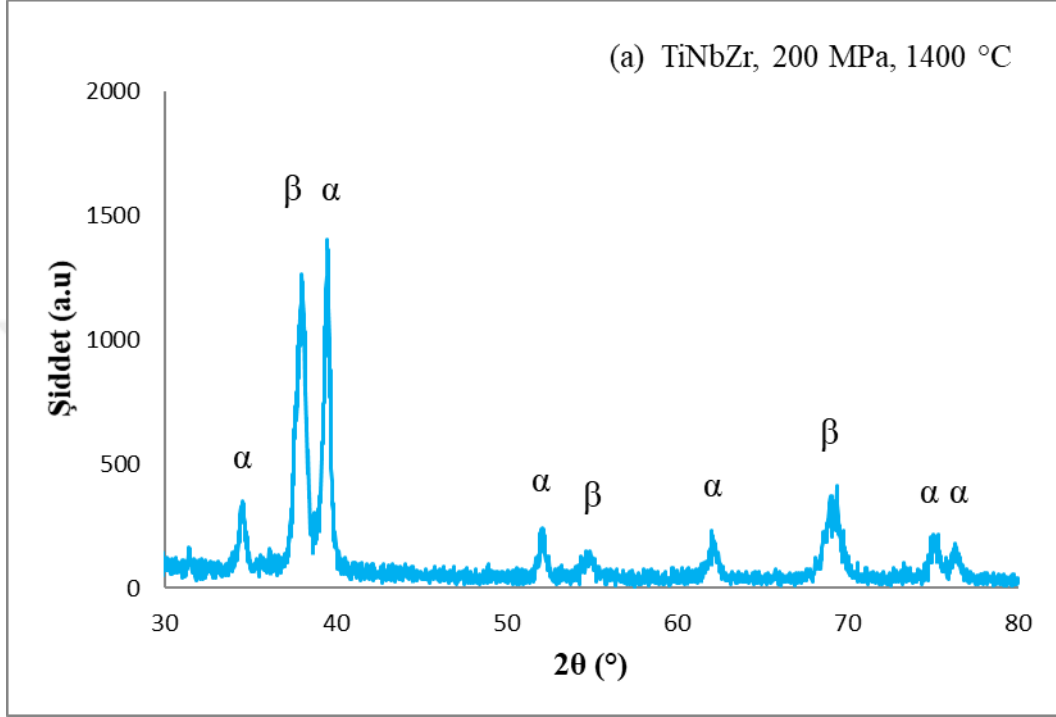
Şekil 5.13. 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra farklı sıcaklıklarda (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C sinterlenen TiNbZr numunelerinin parça difraksiyon desenleri

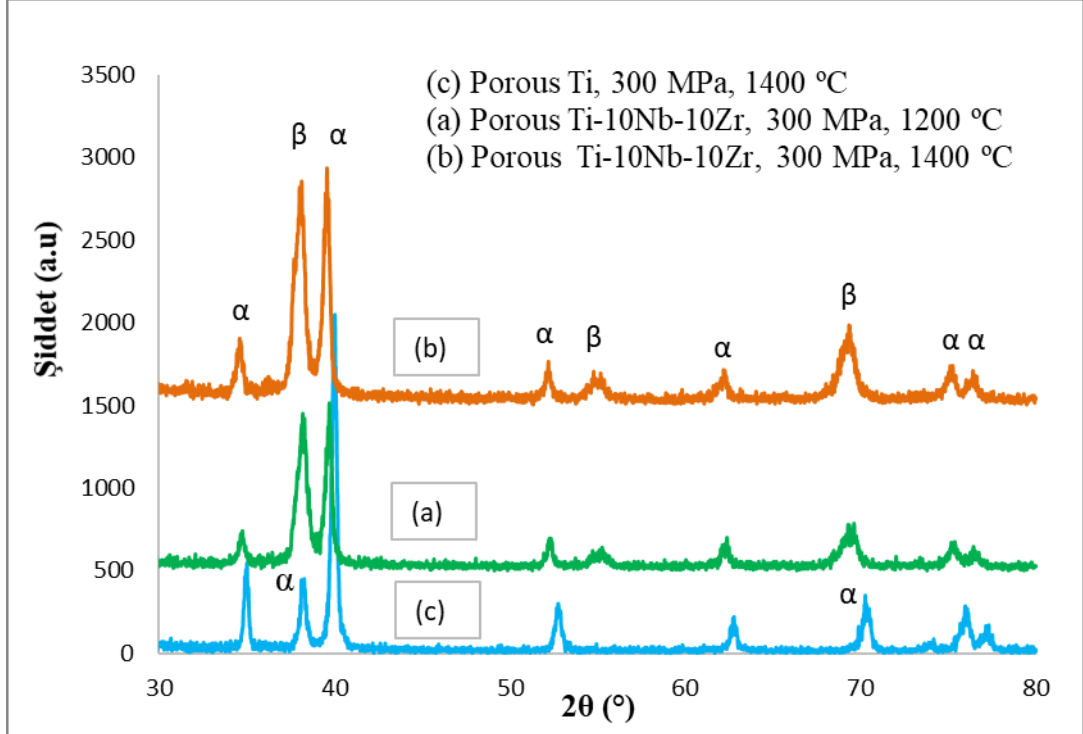
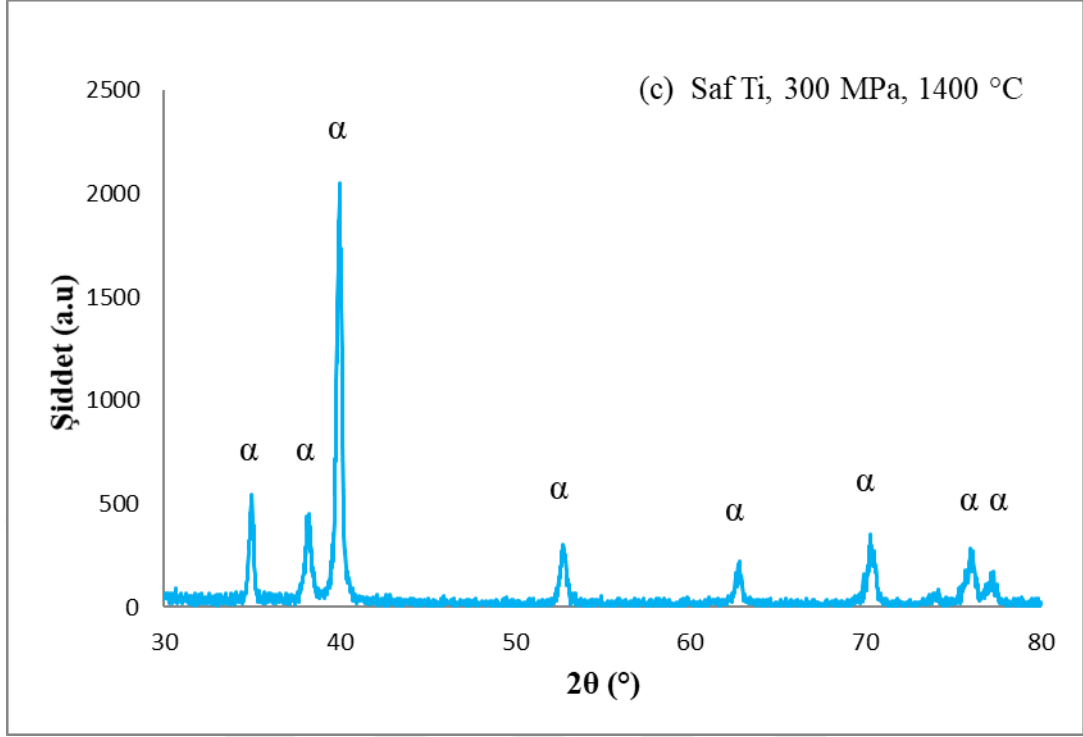
5.8. Mikroyapıdaki Faz Şiddetleri Üzerine Briketleme Basıncının Etkisinin XRD İle İncelenmesi

Üretilen numunelerden soğuk presleme basıncının faz dağılımı üzerindeki etkisinin incelenmesi için farklı presleme basınçları ile briketlendikten sonra 1400 °C de 2 saat süreyle sinterlenen numunelerin parça difraksiyon desenleri elde edilerek Şekil 5.14'de gösterilmektedir. Buradan da desenlere bakıldığı zaman benzer piklerin varlığı ve pik şiddetlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu pikler şekil üzerinden belirtildiği gibi α -Ti ve β -Ti fazlarına aittir. Piklerin şiddetlerinin değişmemesi kompaktlama basıncının faz dağılımı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını belirtmektedir. Daha önceki literatür bilgilerine dayanarak faz dağılımı üzerine alaşımın kompozisyon oranı önemli derecede etkiye sahip olduğunu biliyoruz. Özellikle alaşım içerisinde Nb oranının artması β faz oluşumuna önemli ölçüde katkı sağlamaktadır (Wang vd., 2009; Solokar vd., 2012). Zr oranının ikili Ti-Zr faz diyagramına göre β faz oluşumuna önemli bir etkisi olmasa da üçlü alaşım durumunda Ti oranını azaltacağı için etki sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca üçlü TiNbZr alaşımında Zr oranının belirli bir değere kadar artması durumunda martensitik faz dönüşüm sıcaklığının azaldığı Kim ve arkadaşları tarafından (2005) ergitme ile üretilen Ti-22Nb-(2-6)Zr alaşımında belirtilmektedir. Bu çalışmadan da anlaşılıyor ki yapının genelinde faz dağılımı üzerine sinterleme sıcaklığının ve kompaktlama basıncının önemli etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Ancak hem sinterleme sıcaklığının ve hem de kompaktlama basıncının mikroyapıda fazların homojen dağılımı üzerine etkisinin olduğu SEM-EDX çalışması ile anlaşılmaktadır. XRD çalışması ile numunelerin mikroyapılarında belirlenen α -Ti ve β -Ti fazları gibi pikler Sheremetyev ve arkadaşları (2018) tarafından ergitme ile üretilen Ti-14Nb-18Zr numuneleri içinde belirtilmiştir.

Elde edilen XRD sonuçlarına bakıldığında sinterleme sıcaklığının faz dağılımları (β fazı oluşumu) üzerine çok az etkisi olurken kompaktlama basıncının numunelerin faz dağılımı üzerine ciddi bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Yaklaşık aynı açılarda aynı fazlar bulunmaktadır. 300 MPa basınçla briketlendikten sonra 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen saf Ti numunesinin pik şiddetleri aynı şartlarda üretilen TiNbZr numunesine göre daha yüksektir. Buradan anlaşılıyor ki saf Ti numunesinin kristallenme kabiliyeti alaşım durumuna göre daha iyidir. Liu ve arkadaşlarının (2013) ergitme yöntemi ile ürettikleri ve hızlı soğutma yaptıkları Ti-(5,10,15)Nb-9Zr kütlece oranları verilen numunelerinde Nb oranının artması (kütlece %10) ile α yapısı ile aynı kristal yapıya sahip olan yarı kararlı α'

martensit fazının küçük açılara (sola) doğru kaydığı belirtilmektedir. Nb oranının kütlece %15 olması durumunda küçük miktarda α'' ortorombik martensit yapısının oluştuğu belirtilmektedir.

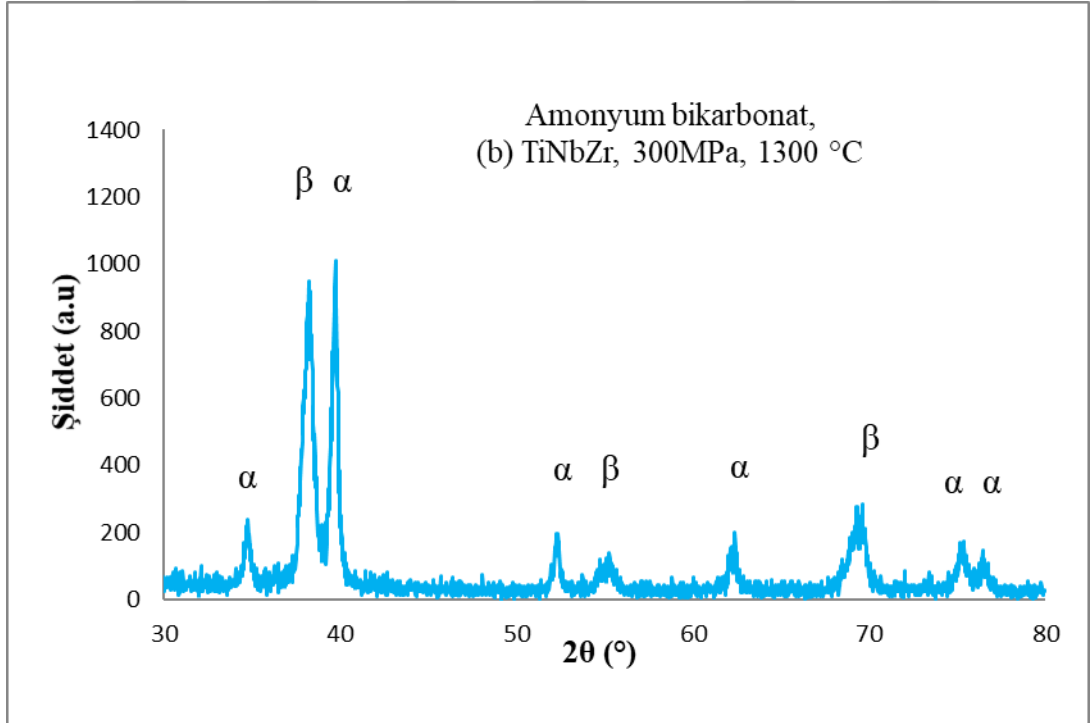
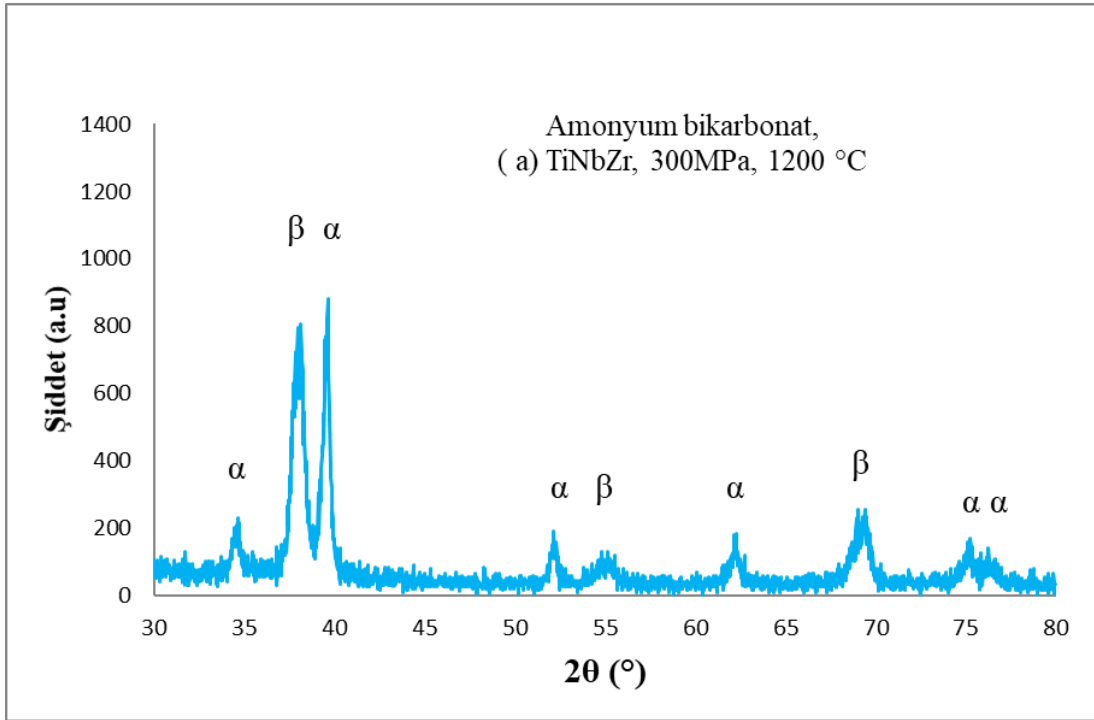


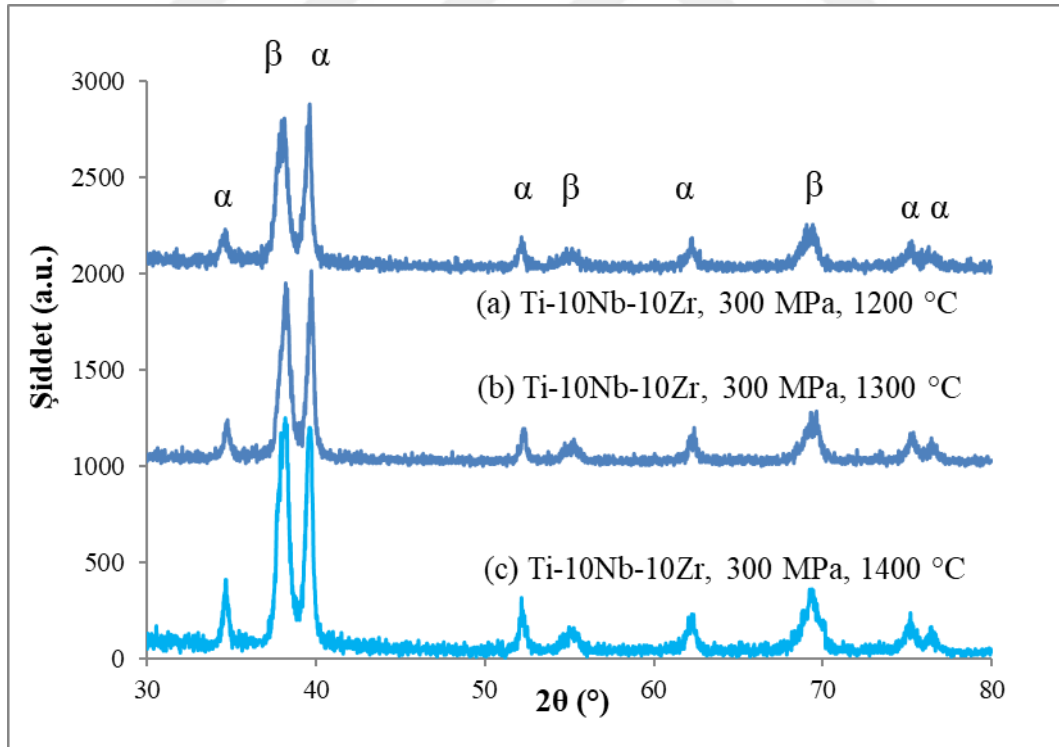
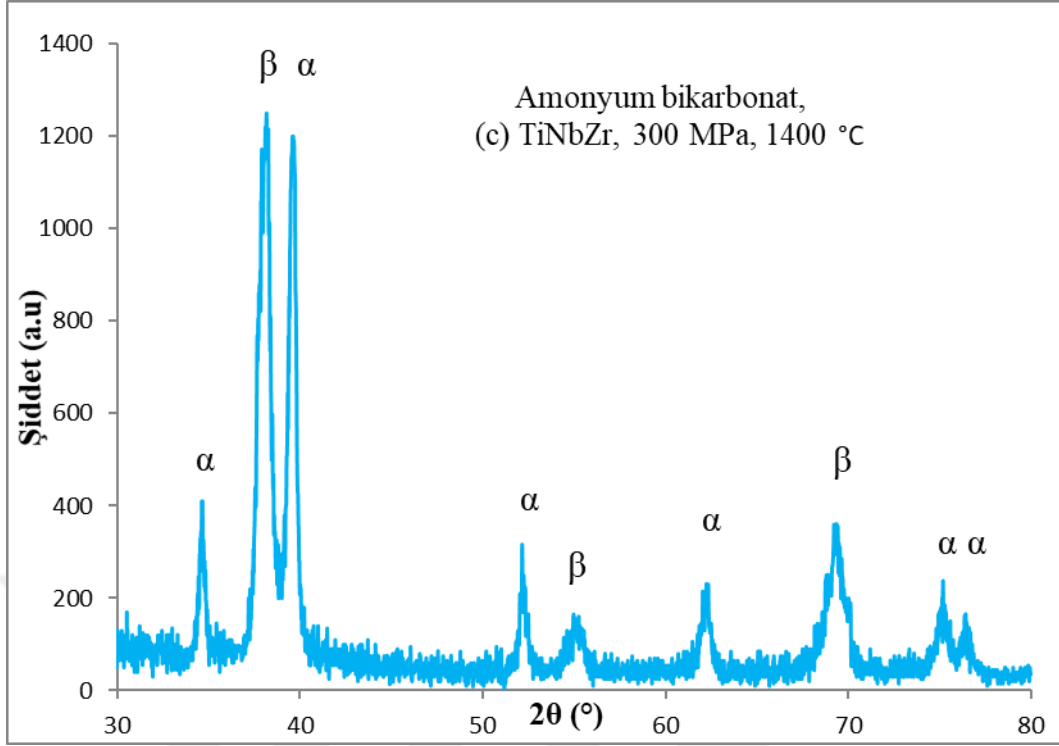


Şekil 5.14. Farklı basınçlarda (a) 200 MPa ve (b) 300 MPa kompaktlandıktan sonra 1400 °C sinterlenen TiNbZr numunelerinin parça difraksiyon desenleri. Ayrıca kıyaslama amacıyla (c) 300 MPa basınçla kompaktlanan ve 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen saf Ti numunesinin difraksiyon deseni de ayrı ve birlikte gösterilmektedir

5.9. Çok Gözenekli Numunelerin Mikroyapılarındaki Faz Şiddetlerinin XRD İle İncelenmesi

Ti-Nb-Zr toz karışımı amonyum bikarbonat ile karıştırılıp 300 MPa basınçla preslendikten sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin yapılarının genelinde faz yoğunluklarının belirlenmesi için alınan parça difraksiyon desenleri Şekil 5.15’de gösterilmektedir. Desenlere bakıldığında benzer piklerin varlığı ve pik şiddetlerinin birbirine çok yakın olmakla sinterleme sıcaklığının artması ile çok az arttığı görülmektedir. Ayrıca sinterleme sıcaklığının 1400 °C olması durumunda β fazına ait pik şiddetinin α fazına ait pik şiddetinden biraz fazla olduğu görülmektedir. Bu durum sinterleme sıcaklığının artması ile β faz oluşumunun çok az arttığını belirtmekte olup SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır. Benzer durum az gözenekli numuneler için de belirlendi. Buradan da anlaşılıyor ki sinterleme sıcaklığının değişmesi ile yapının genelinde faz yoğunluğu önemli derecede değişmemekte olup ancak pik şiddetleri sinterleme sıcaklığı ile çok az arttığı için sinterleme sıcaklığının artması ile yapıda kristallenme kabiliyetinin arttığı söylenebilir. Şekil 5.15’deki pik şiddetleri Şekil 5.13 ve Şekil 5.14 ile karşılaştırıldığında çok gözenekli numunelerin pik şiddetlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum çok gözenekli numunelerde yapının kristallenme kabiliyetinin zayıf olduğunu belirtmektedir. Bilindiği gibi kristal yapı numuneler difraksiyon desenleri oluşturmakta ve yapıda kristallenme kabiliyetinin artması ile pik şiddetleri de artmaktadır. Desenler üzerinden gösterilen pikler daha önce belirtildiği gibi α -Ti ve β -Ti fazlarına aittir. Benzer α ve β fazları [Henriques ve arkadaşları \(2005\)](#) tarafından TM ile üretilen gözenekli Ti-13Nb-13Zr numunelerinden de belirtilmektedir. Ancak onlar tarafından yapılan çalışmada yapının daha çok α fazından ibaret olduğu görülmektedir. Yine benzer şekilde [He ve arkadaşları \(2017\)](#) tarafından üretilen gözenekli Ti-35Nb-7Zr numunelerinden de benzer fazlar belirtilmiş olmakla beraber β fazına ait olan pik şiddetlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. İkili Ti-Nb denge diyagramına göre Nb oranı arttığı zaman β faz oluşumunun artacağı bir gerçektir. Ayrıca kütlece Ti-10Nb-10Zr oranlarında üretilen gözenekli numunelerin mikroyapılarında α -Ti ve β -Ti fazlarının varlığı [Wang ve arkadaşları \(2009\)](#) tarafından da XRD çalışması ile belirtilmiştir. Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada α fazına ait olan pik şiddetinin β fazına oranla hayli fazla olduğu görülmektedir. Çünkü yaptıkları çalışmada Nb oranı atomik olarak bu tez çalışmasına göre daha düşük tutulmuştur. Nb oranının düşük tutulması ikili denge diyagramına göre β fazı oluşumu üzerinde önemli etkiye sahip olmamaktadır.



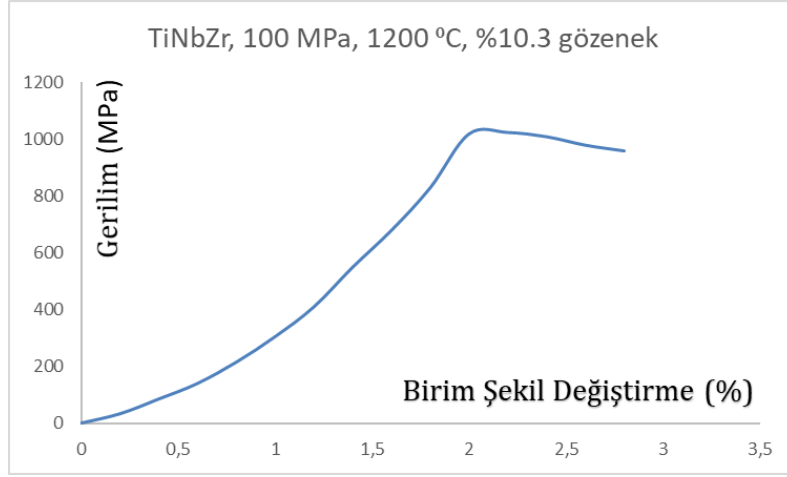


Şekil 5.15. Amonyum bikarbonat ile karıştırıldıktan sonra 300 MPa basınçla kompaktlanan ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen çok gözenekli TiNbZr numunelerinin parça difraksiyon desenleri. Yukarıdan aşağıya doğru sırasıyla; 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C ve birlikte gösterimi

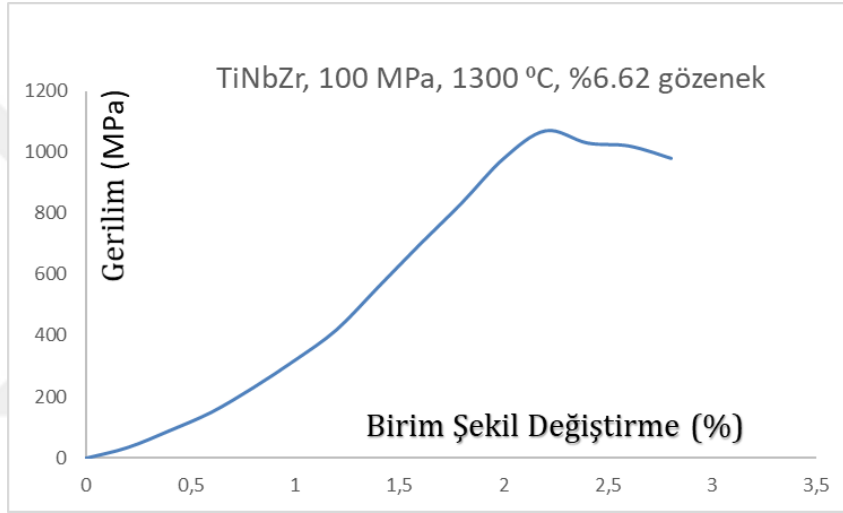
5.10. Üretilen Numunelerin Basma Dayanımları

Malzemelerin uygun bir şekilde kullanılması onların özelliklerinin bilinmesi ile mümkündür. Bu özellikler termal, optik, mekanik, fiziksel, kimyasal, biyouyumluluk ve nükleer gibi sınıflandırılır ki bunlar malzemenin yapısıyla ilgilidir. Metaller ve metal alaşımları mekanik tasarımda en çok tercih edilen malzeme sınıfındadırlar. Mekanik tasarım ve imalat sırasında malzemelerin mekanik davranışlarının bilinmesi çok önemlidir. Malzemelerin mekanik yükler altındaki davranışlarına “Mekanik özellikler” adı verilir. Başlıca mekanik özellikler: Çekme/basma gerilmesi, sertlik, darbe dayanımı, kırılma şekli, yorulma ve sürünme dayanımı gibi özelliklerdir. Malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemede kullanılan en yaygın yöntem çekme veya basma gerilmelerinin incelenmesi ile belirlenmektedir. Bu çalışmada üretilen numunelerin gözenekli olması ve numuneler canlı vücudunda kullanıldıklarında daha çok basma gerilmesine (yük taşıma) maruz kalacağından numunelerin basma dayanımları incelenmeye çalışıldı. Ayrıca gözenekli malzemelerin çekme testi pek elverişli değildir. Mikrosertlik deneyleri de numunelerin mekanik özellikleri hakkında bilgi verir ancak numuneler hayli gözenekli olduğundan mikrosertlik testleri güvenilir sonuçlar vermeyecektir.

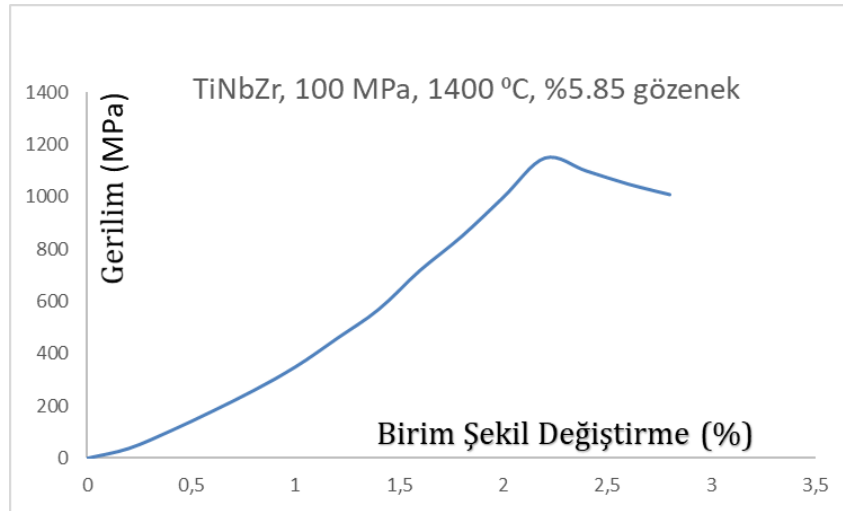
Şekil 5.16’da 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenen TiNbZr numunelerinin basma dayanımları görülmektedir. Grafiklerde sinterleme sıcaklığının artması ile gözenek oranlarının azaldığı buna karşın basma dayanımlarının 1150 MPa değerine kadar arttığı görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının artması ile basma dayanımlarının artmasına başlıca gözenek oranlarının azalması neden olurken mikroyapıda oluşan α ve β fazlarının ince tabakalı homojen dağılımları da etkide bulunmaktadır. Mikroyapıda oluşan α ve β fazlarının ince tabakalı yapısı SEM görüntülerinde anlaşılmaktadır. Şekil 5.17’de farklı basınçlarda soğuk preslendikten sonra 1400 °C’de sinterlenen numunelerin basma dayanımları görülmektedir. Kompaktlama basıncının artması ile hem gözenek oranı azalmakta hem de ince tabakalı α ve β fazları oluşmaktadır. Böylece numunelerin basma dayanımları 1450 MPa değerine kadar artmaktadır. Benzer şekilde üretilen saf Ti için basma dayanımı 1210 MPa olarak tespit edilmiştir. Saf Ti daha düşük gözenek oranına sahip olmasına rağmen basma dayanımının düşük olduğu tespit edilmiştir. Buradan da anlaşılıyor ki α ve β fazlarının tabakalı yapısı mukavemeti arttırmaktadır.



(a)

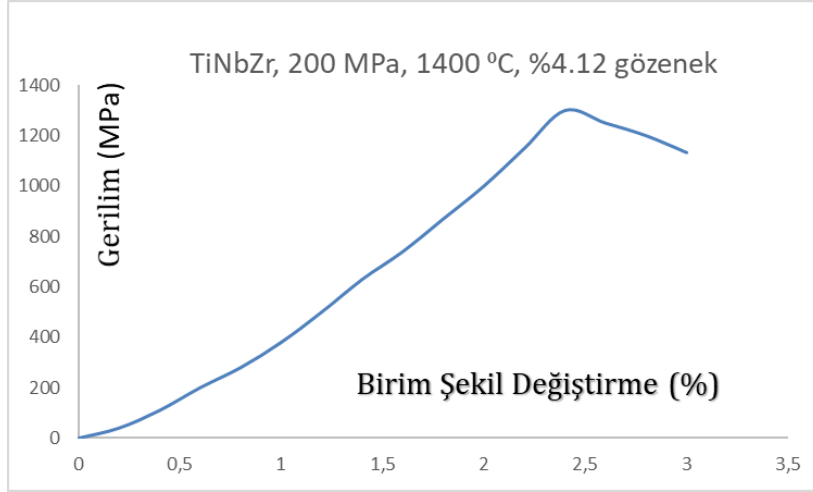


(b)

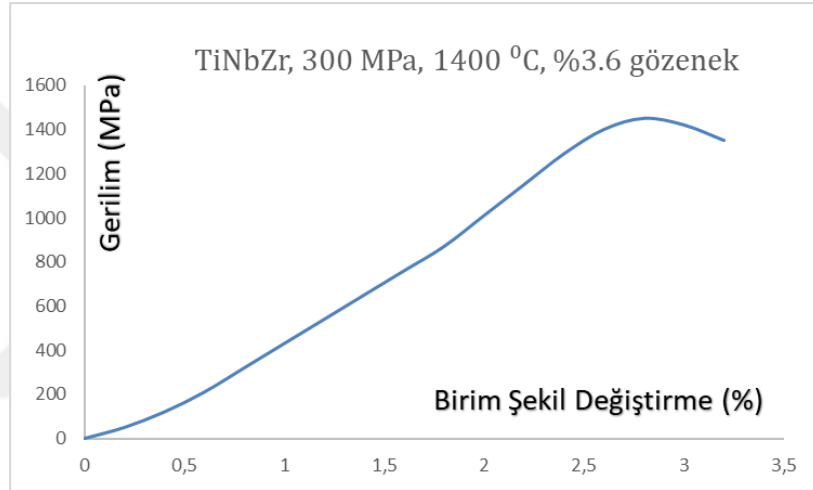


(c)

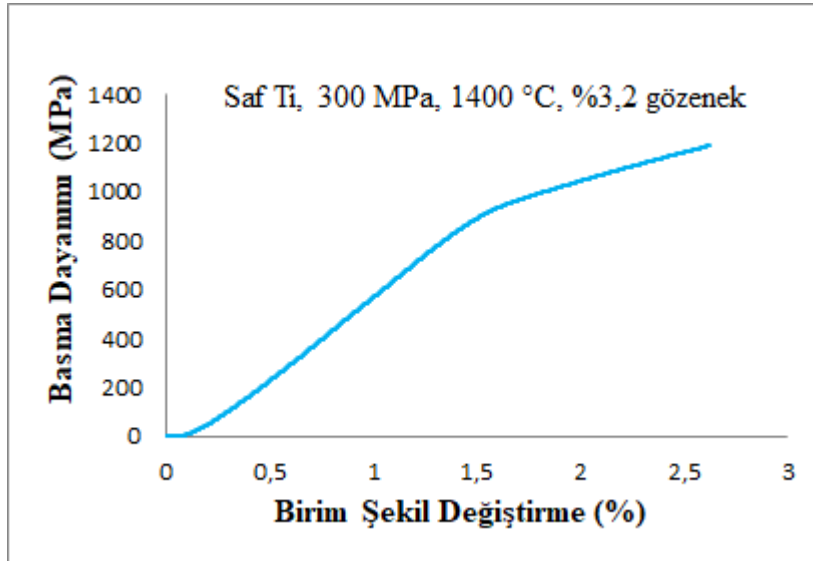
Şekil 5.16. 100 MPa basınçla kompaktlandıktan sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin basma dayanımları. (a), (b) ve (c) sırasıyla 1200, 1300 ve 1400 °C'de sinterlenen numunelerin basma dayanımları



(a)



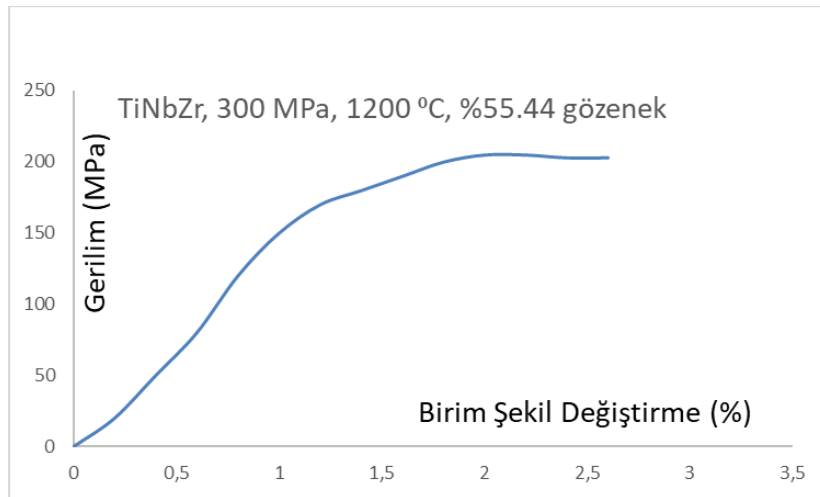
(b)



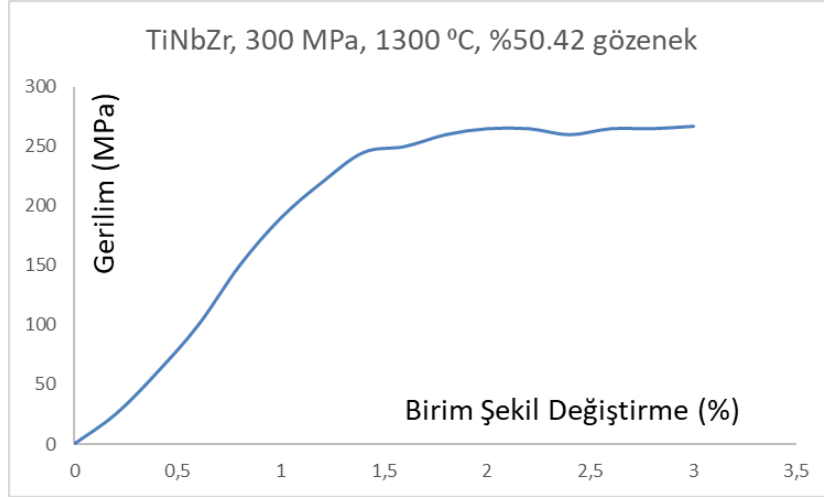
(c)

Şekil 5.17. Farklı basınçlarda soğuk kompaktlandıktan sonra 1400 °C de sinterlenen TiNbZr numunelerinin basma dayanımları. (a) ve (b) sırasıyla 200 ve 300 MPa basınçla soğuk preslenen numunelerin basma dayanımları, (c) 300 MPa, saf Ti

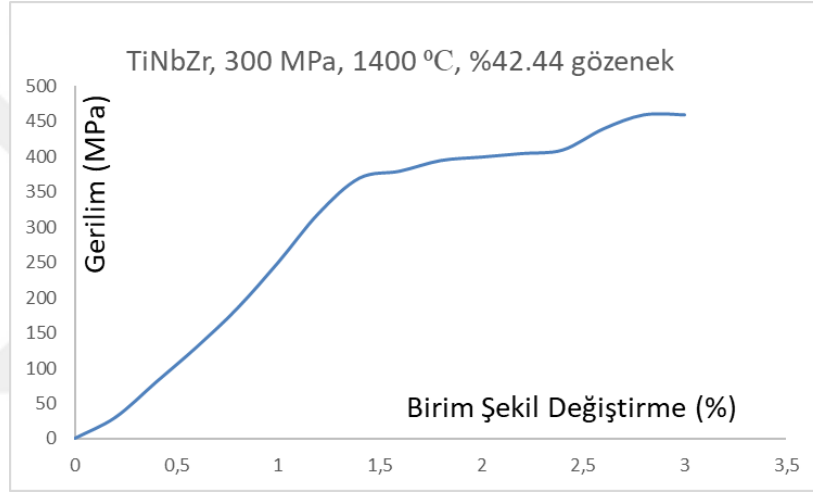
Şekil 5.18'de ise amonyum bikarbonat ile karıştırıldıktan sonra 300 MPa basınçla soğuk preslenen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin basma dayanımları görülmektedir. Bu çok gözenekli numunelerin basma dayanımları 200 ile 450 MPa arasında değişmekte olup azalan gözenek oranı ile artmaktadır. Şekil 5.18(d)'de çok gözenekli saf Ti numunesinin basma dayanımı görülmekte ve aynı şartlarda üretilen TiNbZr numunesine göre daha düşük basma dayanımına sahiptir. Bu durum hem gözenek oranından hem de Ti içerisine ilave edilen Nb ve Zr elementlerinden kaynaklanmaktadır. Ti içerisine ilave edilen Nb ve Zr ile $\alpha+\beta$ yapısı oluşmakta böylece dayanım artmaktadır. Çok gözenekli numunelerin elastik modülleri az gözenekli numunelerin değerlerinden daha düşük olup kemik yapısınıninkine daha yakındır. Bu durum Tablo 5.1'de ayrıntılı olarak belirtilmektedir. Amonyum bikarbonat karıştırılarak üretilen çok gözenekli numunelerin basma eğrilerinde belirli bir dayanımdan sonra daha az gözenekli numunelere göre uzunca bir plato bölgesinin oluştuğu görülmektedir. Bu durumun gözeneklerin yavaş yavaş kapanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Karışım içerisine katılan Zr oranı belirli bir değere kadar dayanımı arttırmaktadır (Kim vd., 2005). Karışım içerisine katılan Nb oranının ise genel olarak sünekliği arttırdığı ilerleyen sayfalarda belirtilen literatür incelenmesi ile anlaşılmaktadır. Numunelerin elastik modülleri artan gözenek oranları ile beklendiği gibi azalmaktadır.



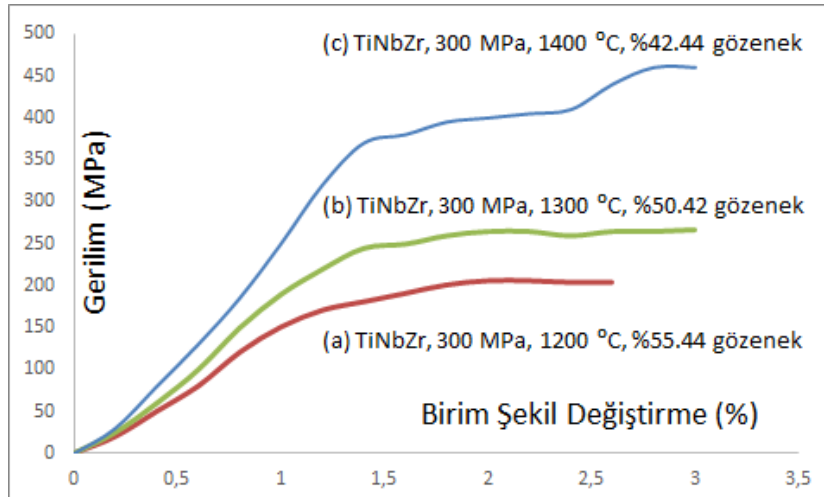
(a)



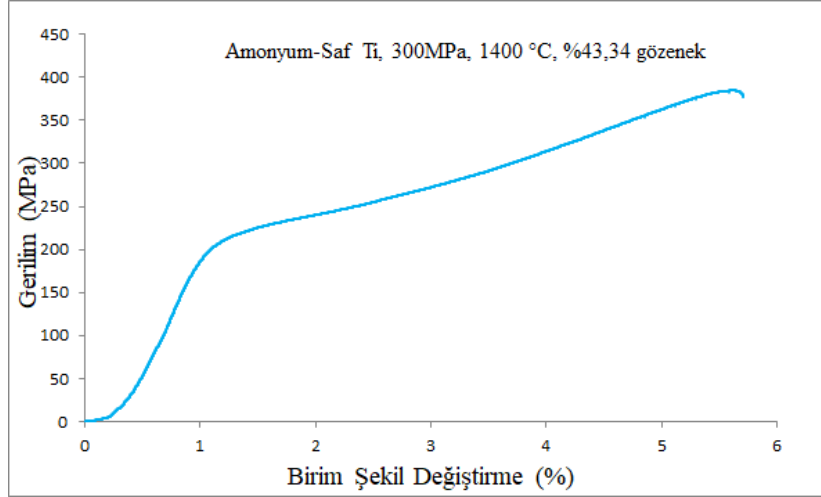
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 5.18. Amonyum bikarbonat ile karıştırıldıktan sonra 300 MPa basınçla kompaktlanan ve sırasıyla (a) 1200 °C, (b) 1300 °C ve (c) 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen TiNbZr numunelerin basma dayanımları, (d) her üçünün karşılaştırılması, (e) çok gözenekli saf Ti

Tablo 5.1’de incelenen numunelerin gözenek oranlarına göre basma dayanımları ve elastik modülleri belirtilmektedir. Basma dayanımı ve birim şekil değişirme grafiklerden de görüldüğü gibi gözenek oranlarının artması ile basma dayanımları ve elastik modülleri azalmaktadır. Amonyum bikarbonat karıştırılması ile elde edilen numunelerin gözenek oranları, basma dayanımları ve elastik modülleri ideal bir sert doku implantı için uygun olduğu görülmektedir. Çünkü kemik yapısının gözenek oranı %30 ile %90 arasında ve elastik modülü 10 GPa ile 30 GPa arasında değişmekte, buna karşılık basma dayanımı 200 MPa’dan daha düşük ve eğme dayanımı 130 MPa civarındadır [Chung vd., 2004; Kaya vd., 2010; Liu vd., 2013]. Amonyum bikarbonat ile karıştırıldıktan sonra 300 MPa basınçla kompaktlanan ve sonrasında 1400 °C sıcaklıkta sinterlenerek üretilen saf Ti numunesi aynı şartlarda üretilen TiNbZr numunesine göre daha fazla gözenek oranına sahiptir. Ti elementinin yanma özelliği Nb ve Zr elementlerine göre daha fazla olduğundan yüksek sıcaklıkta sinterleme esnasında bir miktar kaybolarak daha fazla gözenek oluşmasına neden olmaktadır. Ancak amonyum bikarbonat karıştırılmadan üretilen Ti ile TiNbZr numunelerine bakıldığında saf Ti numunesinin daha düşük gözenek oranına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum ise amonyum bikarbonat karıştırılmadığı zaman saf Ti tozlarının Ti, Nb ve Zr tozlarında oluşan karışıma göre daha kolay sıkıştırılabilirliğini belirtmektedir. Böylece daha yoğun numune daha az gözenekli olmaktadır.

Tablo 5.1. Üretilen gözenekli TiNbZr numunelerinin gözenek oranlarına göre basma dayanımları ve elastik modülleri

Soğuk presleme basıncı (MPa)	Sinterleme sıcaklığı (°C)	Gözenek oranı (%)	Basma dayanımı (MPa)	Elastik modülü (GPa)
100 (TiNbZr)	1200	10.3	1020	29
100 (TiNbZr)	1300	6.62	1070	31
100 (TiNbZr)	1400	5.85	1150	35
200 (TiNbZr)	1400	4.12	1300	41
300 (TiNbZr)	1400	3.6	1450	53
300 (TiNbZr) (Amonyumlu)	1200	55.44	200	15
300 (TiNbZr, Amonyumlu)	1300	50.42	260	18
300 (TiNbZr, Amonyumlu)	1400	42.44	450	23
300, Saf Ti	1400	3.2	1210	73
300, Saf Ti, Amonyumlu	1400	43.34	380	19

Yapılan literatür incelemelerine göre bu çalışmada elde edilen mekanik özelliklere göre benzer sonuçlar farklı araştırmacılar tarafından da belirlenmiştir. Bunlardan bazıları aşağıda özetlendiği gibidir. Wang ve arkadaşları (2009) tarafından kütlece Ti-10Nb-10Zr oranlarında mekanik alaşımlama sonucu 1200 °C de 10 saat süreyle sinterlenerek üretilen gözenekli numunelerde gözenek oranının azalması ile (%74 ile %42 arası) basma dayanımlarının 40 MPa civarlarından 500 MPa civarlarına kadar arttığı belirtilmiştir. Gözenek oranının %4 olması durumunda basma dayanımının 1438 MPa ve elastik modülünün 68 GPa civarında olduğu, gözenek oranının %42 olması durumunda basma dayanımının 368 MPa, elastik modülünün 21 GPa ve gözenek oranının %50 olması durumunda basma dayanımının 235 MPa, elastik modülünün ise 7.9 GPa olduğu belirtilmiştir. Benzer şekilde gözenek oranının artması ile basma dayanımının ve elastik modülünün azaldığı, basma esnasında meydana gelen akma ve gözenekli yapıdan dolayı birim şekil değiştirme yönünde uzunca bir plato bölgesinin (> %25) oluştuğu belirtilmektedir. Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki karışımın element oranları bu tez çalışmasında kullanılan karışıma göre daha düşük Nb ve Zr içermektedir. Ancak elde ettikleri mekanik özellikler bu tez çalışmasında elde edilen değerlere benzerdir. Gözenekli TiNbZr numunelerinde mekanik özellikler her ne kadar başlıca gözenek oranına bağlı olsa da alaşım içerisindeki element oranlarına göre de değişeceği bir gerçektir. Çünkü element oranlarının değişmesi ile α fazına sahip Ti mikroyapısı içerisinde β fazlarının oluşması denge diyagramına göre beklenen bir durumdur. Mikroyapıda β fazının fazla

olması durumunda basma dayanımının azalacağı β kristal yapısına göre beklenen bir durumdur. Çünkü β kristal yapısının kayma sistemi α kristal yapısına göre daha fazla olmakta ve böylece yapı yumuşamaktadır. Ancak mikroyapıda lamelli yapının oluşması durumunda ise lamelli olmayan faz dağılımına göre basma dayanımının artması dislokasyon hareketlerinin engellenmesi etkisine göre beklenen bir durumdur.

Bravilovski ve arkadaşları (2011) tarafından alaşım tozları ile üretilen gözenekli Ti-20.9Nb-5.5Zr (atomik) numuneleri için gözenek oranının yaklaşık %47.11 olması durumunda numunelerin basma dayanımlarının 200 MPa üzerinde uzunca bir birim şekil (%55) değiştirmeden sonra yaklaşık 350 MPa civarlarında olduğu belirtilmektedir. Bravilovski ve arkadaşlarının çalışmasında Nb oranı bizim yaptığımız çalışmaya göre hayli fazla Zr oranı ise daha azdır. Bu tez çalışmasında numunelerin plato bölgesi Bravilovski ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmaya göre daha azdır. Buradan anlaşılmaktadır ki Nb oranı artması durumunda numuneler daha sünek davranış sergilemektedir.

Rao ve arkadaşları (2014) tarafından TiH₂, Nb ve Zr tozları kullanılarak üretilen gözenekli kütlece Ti-20Nb-15Zr numuneleri için amonyum bikarbonat karıştırılmadan üretilen numunenin gözenek oranının yaklaşık %6 ve basma dayanımının 1530 MPa (10.8 GPa elastik modülü) civarlarında olduğu ve içerisine farklı oranlarda amonyum bikarbonat katılması sonucu üretilen numunelerde gözenek oranlarının %62'ye kadar arttığı, basma dayanımlarının ise 102 MPa (2.5 GPa elastik modülü) civarlarına kadar azaldığı belirtilmiştir. Rao ve arkadaşları tarafından yüksek dayanımlı gözenekli TiNbZr numunesi elde edilmesine rağmen elastik modülleri bu tez çalışmasından elde edilen değerlere göre baya düşüktür. Bu durum karışım oranının farklı olmasından (özellikle Nb oranının artması numunelerin süneklik özelliğini arttırmaktadır), basma testinde kullandıkları numune ebatlarından (5x5x5 mm, ilerme hızı 0.5 mm/dak) ve elastik modülü hesaplama şeklinin tam belirtilmemesinden kaynaklanabilir. Ayrıca yaptıkları çalışmada saf Ti değil de TiH₂ kullanmalarından kaynaklanabilir.

Lai ve arkadaşları (2014) tarafından Ti-22Nb-6Zr atomik olarak 4 saat süreyle mekanik alaşımlama yapıldıktan sonra 660 MPa basınçla briketlenip 1400 °C de 10 saat süreyle sinterlenerek üretilen numunelerin gözenek oranlarının %6.7 olduğu belirtilmektedir. Yaptıkları çalışmada boşluk yapıcı malzeme kullanılmamıştır, buna rağmen gözenek oranı çok düşük değildir, bu durum kullandıkları toz boyutlarının (>75 µm) büyük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Onlar tarafından yapılan çalışmada numunelerin farklı sıcaklıklarda (16 ile -130 °C arası) basma dayanımları incelendiğinde

basma dayanımının 1400 MPa dan başlayarak azalan sıcaklık ile arttığı zamanla azalma görülse de 2400 MPa değerlerine kadar arttığı belirtilmektedir. Numunelerin elastik modülleri ise yaklaşık 32 GPa olmakla beraber sıcaklık düşmesi ile önce hafifden bir artış ve martensit başlama sıcaklığı ile elastik modülünde belirgin bir azalma (25 GPa) ve martensit bitiş sıcaklığından sonra tekrar 31 GPa değerlerine doğru artış belirtilmektedir. Lai ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Nb oranı fazla olmasına rağmen numunelerin basma dayanımları yüksektir. Bu durumun kompaktlama basıncının fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

[Mendes](#) ve arkadaşları (2016) tarafından Ti-27Nb-13Zr numuneleri için $TiH_{1,5}$, $NbH_{0,89}$ ve ZrH_2 , (<475 μm) tozlarında hidrojen giderimi yapıldıktan sonra mekanik alaşımlama ve sonrasında 1300 °C de 2 saat süreyle yapılan sinterleme sonucu numunelerin elastik modüllerinin mekanik alaşımlama süresinin artmasıyla (2 ile 10 saat) 50 GPa dan 75 GPa doğru arttığı belirtilmektedir.

[Liu](#) ve arkadaşları (2013) tarafından ark ergitme ile ürettikleri farklı oranlarda Ti-Nb-Zr numunelerinin (Ti-5Nb-9Zr, Ti-10Nb-9Zr, Ti-15Nb-9Zr) 900 °C de 1 saat süreyle homojenleştirme işlemi yapılması sonucu numunelerde Nb oranının artması ile elastik modüllerinin 72 GPa dan 39 GPa değerlerine düştüğü belirtilmektedir.

[Qu](#) ve arkadaşları (2016) tarafından ergitme ile üretilen Ti-30Zr-xNb (x = 5,7,9,13 atomik) numunelerine 900 °C de homojenleştirme yapıldıktan sonra çekme numuneleri olacak şekilde inceltip ve 600 °C de gerilim giderme tavlama yapılmıştır. Numunelerden Nb oranının artması ile basma dayanımlarının 750 MPa dan 550 MPa değerlerine kadar azaldığı, deformasyon etkili martensit yapı oluşarak plato bölgesinin oluştuğu fakat elastik modellerinin arttığı görülmektedir.

[Zhang](#) ve arkadaşları (2013) tarafından yapılan çalışmada; ergitme ile üretilen Ti-26Nb-x-xZr (x; 0,2,4,6,8,10 atomik) numunelerinin 900 °C de homojenleştirme yapılması ve hızlı soğutulması sonucu numunelerin yapısında martensit yapıların oluştuğu, Nb oranının azalması ve Zr oranının artması ile çekme dayanımlarının (450 MPa) arttığı ve elastik modüllerinin 60 GPa ile 70 GPa arasında olduğu belirtilmektedir. Ayrıca bütün numuneler için yaklaşık 350 MPa dayanımdan sonra deformasyon etkisi ile gerçekleşen martensit dönüşümden dolayı birim şekil değiştirme eksenini boyunca uzunca bir plato bölgesinin oluştuğu belirtilmektedir. Benzer şekilde [Kim](#) ve arkadaşları (2005) tarafından ergitme ile üretilen Ti-22Nb-(2-8)Zr numunesinde de belirtilmiştir.

Maria ve arkadaşları (2014) tarafından ergitme ile üretilen Ti-15Zr-10Nb (kütlece) numunelerin 687 MPa basma dayanımı ve 64 GPa elastik modülüne sahip olduğu belirtilmektedir. Yu ve arkadaşları (2009) tarafından $Ti_{75-x}Nb_{25}Zr_x$ (x; 0-6) ark ergitme yöntemi ile üretilen numunelerin 900 °C de homojenleştirme işleminden sonra hızlı soğutulan numunelerin çekme dayanımları test edilmiş Zr içermeyen numunelerde yaklaşık 450 MPa çekme dayanımı olduğu, artan Zr oranı ile dayanımın önce 775 MPa kadar arttığı ve sonra azaldığı ve benzer şekilde elastik modülünün yaklaşık 62 GPa civarlarında olduğu belirtilmektedir. Ayrıca Zr oranının düşük olması durumunda uzunca bir plato bölgesinin oluştuğu ve Zr oranının artması ile plato bölgesinin azaldığı belirtilmektedir.

5.11. Numunelerin Korozyon Dayanımları

Üretilen numunelerden az gözenekli olanlardan farklı basınçla preslendikten sonra 1400 °C'de sinterlenenler, çok gözenekli TiNbZr ve saf Ti numunelerinin oda sıcaklığında ve % 3.5 NaCl korozif ortamda belirlenen potansiyel değişimi polarizasyon eğrileri Şekil 5.19'da gösterilmektedir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinin sonuçları Tablo 1'de özetlenmektedir. Korozyon potansiyeli (E_{kor}), anodik ve katodik Tafel eğrileri (β_a ve β_c), korozyon direnci (R_p), korozyon hızı ve korozyon akımı (I_{kor}) Tafel eğrilerinden elde edilerek korozyon direnci aşağıda verilen Stern ve Geary denklemi ile hesaplandı (Stern vd., 1957).

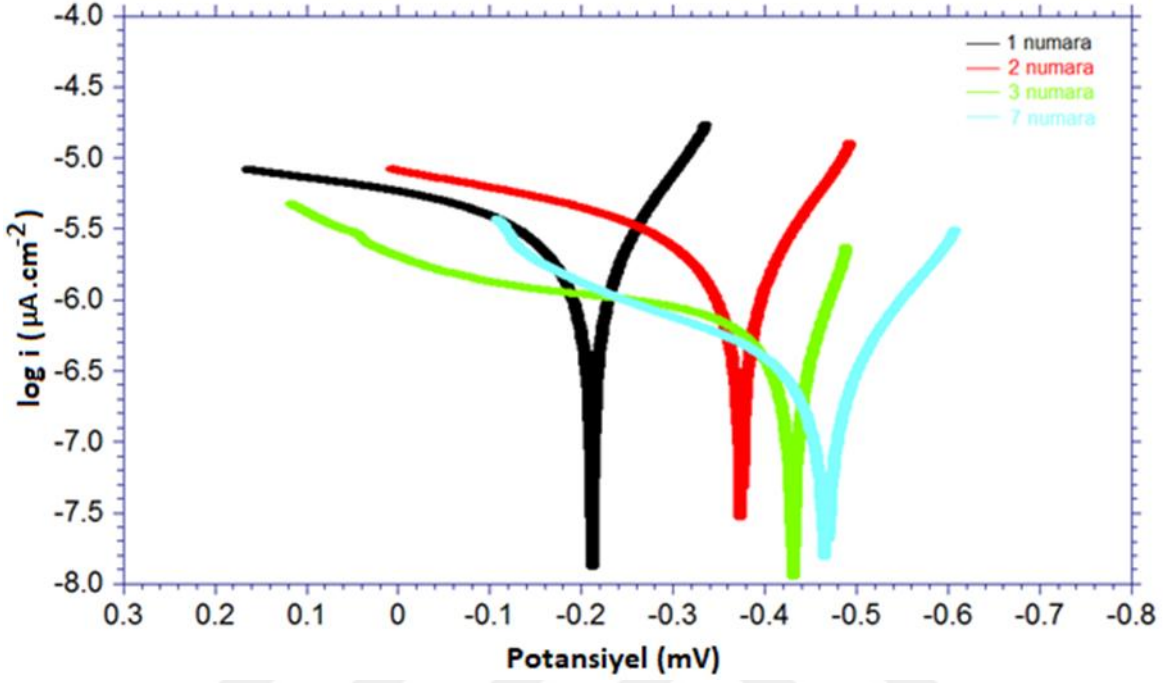
$$I_{kor} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 \times R_p (\beta_a + \beta_c)}$$

Şekil 5.19'da korozif ortamda numunelerin potansiyel değişimi polarizasyon eğrileri gösterilmektedir. Tablo 5.2 de ise numunelerin potansiyel ve akım değişimlerine göre korozyon dirençleri gösterilmektedir. Tablo 5.2 de en düşük korozyon akım yoğunluğunun 1 ve 2 numaralı numunelerde olduğu görülmektedir. Ayrıca eğrilere bakıldığında numune-1'e ait Tafel grafikleri pozitif tarafa daha yakın olup korozyon direncinin daha iyi olduğunu belirtmektedir. Şekil 5.19(a) daki eğrilere numaralandırılmış numuneler amonyum bikarbonat ile karıştırıldıktan sonra 300 MPa basınçla preslendikten sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenen çok gözenekli numuneler, 1 numara; 1400 °C, 2 numara; 1300 °C, 3 numara; 1200 °C, ve 7 numara 300 MPa basınçla preslendikten sonra 1400 °C'de sinterlenen az gözenekli saf Ti numunesine aittir. Şekil 5.19(b) farklı basınçlar ile

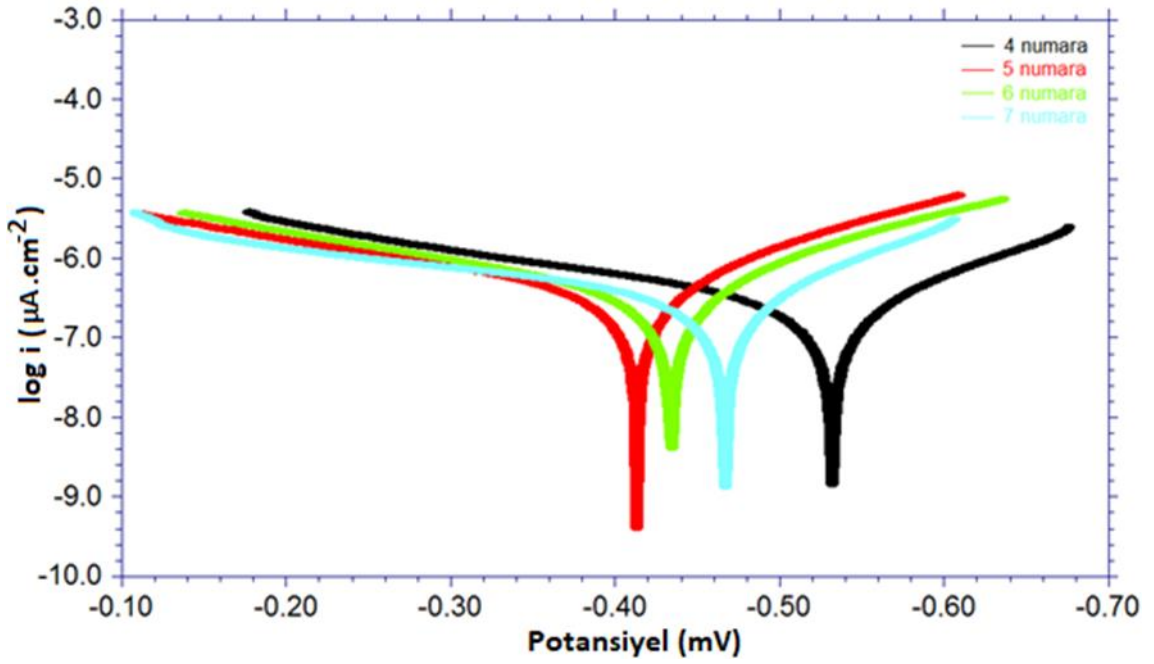
preslendikten sonra 1400 °C de sinterlenen az gözenekli numuneler, 4 numara; 100 MPa, 5 numara; 200 MPa, 6 numara; 300 MPa, ve 7 numara; saf Ti numunesine ait olup Şekil 5.19(c) de ise toplu karşılaştırılması gösterilmektedir. Çok gözenekli numunelerden 1300 °C de sinterlenen numunenin korozyon dayanımı en iyidir. Bu numunenin gözenek oranı 1400 °C'de sinterlenen numuneye göre daha fazladır, ayrıca mikroyapısı da 1400 °C'de sinterlenen numune kadar homojendir. Yapının homojenliğinin yanında gözenek oranının da fazla olması korozyon dayanımını etkilemektedir. Benzer şekilde çok gözenekli 1 numara da ve 3 numaraya göre korozyon dayanımının daha iyi olduğu görülmektedir. Buradan da görüldüğü ki sinterleme sıcaklığının artması ile yapıda ki homojenlik ve gözenek oranının azalması nedeniyle korozyon dayanımının arttığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan 300 MPa basınçla preslendikten sonra 1400 °C de sinterlenen saf Ti numunesinin gözenek oranı oldukça az olmasına rağmen korozyon dayanımı daha azdır. Buradan da anlaşılıyor ki Ti içerisine Zr ve Nb ilave edilmesi durumunda korozyon dayanımı artmaktadır. [Cordeiro](#) ve arkadaşları (2017) tarafından erk ergitme ile üretilen kütlece farklı oranlarda Ti esaslı (Ti-5Zr, Ti-10Zr, Ti-35Nb-5Zr, and Ti-35Nb-10Zr) alaşımların korozyon dayanımları incelenmiştir. Nb ilave edilmesi ile korozyon akım yoğunluğunun arttığı ancak Zr ilave edilmesi ile korozyon akım yoğunluğunun azalarak korozyon dayanımının arttığı belirtilmektedir.

Şekil 5.19(b) de) farklı basınçlar ile preslendikten sonra 1400 °C de sinterlenen az gözenekli numunelerin potansiyel değişimi polarizasyon eğrilerine bakıldığında 5 numaranın Tafel eğrisi pozitif tarafa daha yakın olup korozyon dayanımı daha iyidir. Grafikte gösterilen 5 numara; 200 MPa, 6 numara; 300 MPa ve 4 numara ise 100 MPa basınçla briketlendikten sonra 1400 °C de sinterlenen numunelerdir. Ayrıca 300 MPa basınçla briketlendikten sonra 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen saf Ti (7 numara) numunesine ait eğri de gösterilmektedir. Eğrilerden 100 MPa basınçla briketlenen numunenin korozyon dayanımının daha düşük olduğu görülmektedir. Bu numunenin mikroyapısında fazların homojen dağılımı az olmakla beraber gözenek oranı da 5, 6 ve 7 numaralı numunelere göre fazladır. Saf Ti numunesinin gözenek oranı az ve mikroyapının sadece α fazından ibaret olmasına rağmen korozyon dayanımı 5 ve 6 numaraya göre daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. Buradan da anlaşılıyor ki Ti içerisine katılan Zr ve Nb numunenin korozyon dayanımını arttırmaktadır. 100 MPa basınçla briketlendikten sonra 1400 °C de sinterlenen 4 numaralı numunenin korozyon dayanımının saf Ti numunesine göre daha düşük olması bu

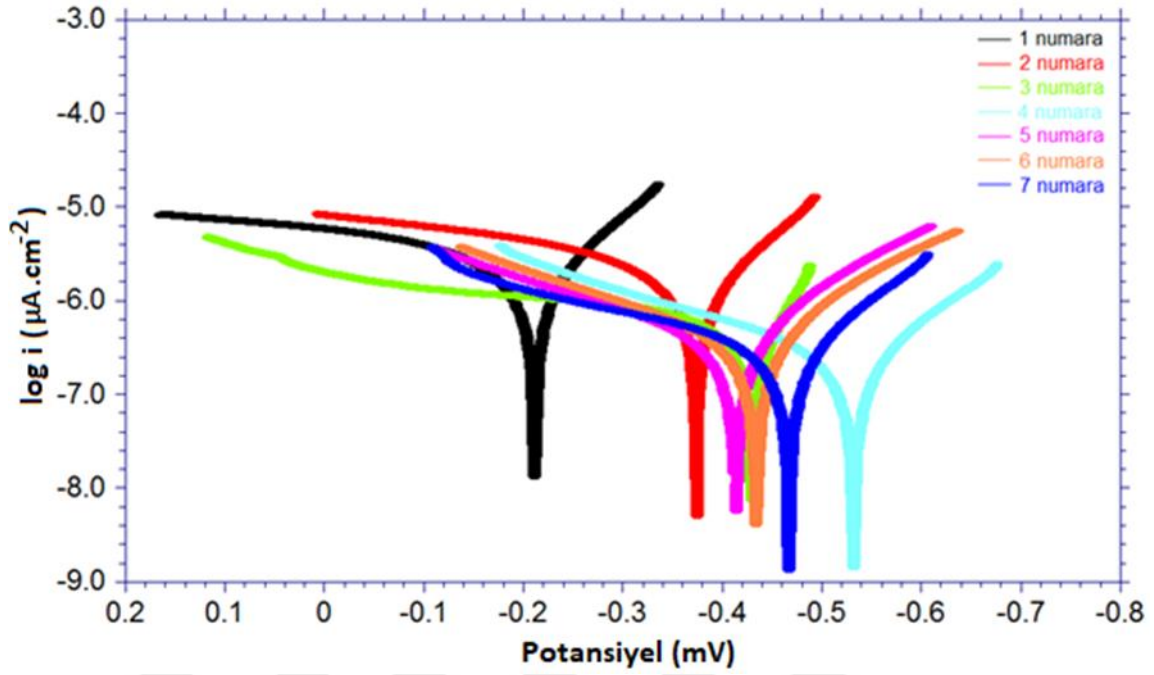
numunenin yapısında faz dağılımının homojen olmamasından ve böylece fazlar arasında potansiyel farkı oluşarak korozyona meyil etmesi nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.19. Korozif ortamda numunelerin potansiyel değişimi polarizasyon eğrileri. (a) Amonyum bikarbonat ile karıştırıldıktan sonra 300 MPa basınçla preslendikten sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenen çok gözenekli numuneler, 1 numara; 1400 °C, 2 numara; 1300 °C, 3 numara; 1200 °C, ve 7 numara 300 MPa basınçla preslendikten sonra 1400 °C’de sinterlenen az gözenekli saf Ti, (b) Farklı basınçlar ile preslendikten sonra 1400 °C de sinterlenen az gözenekli numuneler, 4 numara; 100 MPa, 5 numara; 200 MPa, 6 numara; 300 MPa, ve 7 numara; saf Ti, (c) Çok gözenekli, az gözenekli ve saf Ti numunelerinin karşılaştırılması

Şekil 5.19(c)’de korozif ortamda numunelerin toplu potansiyel değişimi polarizasyon eğrileri gösterilmektedir. Bu eğrilerden de çok gözenekli TiNbZr numunelerinin korozyon dayanımlarının az gözenekli TiNbZr numunelerine göre daha iyi olduğu görülmektedir. Çok gözenekli numunelerin korozif ortamda oksitlenme ile yüzeyde metal-oksit seramik benzeri tabakanın oluşumunu ve böylece pasivasyon bölgeleri oluşarak korozyon dayanımının artmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Tablo 5.2. Numunelerin potansiyel ve akım değişimlerine göre korozyon dirençleri

Numune	$E_{kor.}$ (mV)	$I_{kor.}$ ($\mu A/cm^2$)	Korozyon oranı corrosion rate (gr/h)
1 Amonyum, 1400 °C	-0.211	0.1780×10^{-7}	0.1594×10^{-7}
2 Amonyum, 1300 °C	-0.374	0.1385×10^{-7}	0.1240×10^{-7}
3 Amonyum, 1200 °C	-0.430	3.239×10^{-7}	2.901×10^{-7}
4 100 MPa, 1400 °C	-0.532	3.752×10^{-7}	3.360×10^{-7}
5 200 MPa, 1400 °C	-0.434	3.596×10^{-7}	2.698×10^{-7}
6 300 MPa, 1400 °C	-0.413	2.443×10^{-7}	2.187×10^{-7}
7 Saf Ti, 300 MPa, 1400 °C	-0.467	3.013×10^{-7}	3.220×10^{-7}

He ve arkadaşları (2017.a) tarafından elementel toz kullanılarak kütlece Ti-13Nb-13Zr tozlarına farklı oranlarda kalsiyum pirofosfat katılarak mekanik alaşımlama ve akabinde spark plazma sinterleme ile üretilmiştir. Numunelerin oda sıcaklığında incelenen korozyon dayanımlarında korozyon akım değerlerinin %5 kalsiyum pirofosfat ilave edilmesi durumunda daha düşük olduğunu artan kalsiyum pirofosfat oranı ile akım değerlerinin tekrar arttığı böylece korozyon dirençlerinin artan akım değerleri ile azaldığı belirtilmektedir. Artan kalsiyum pirofosfat oranı (%5-%20) ile korozyon direncinin azalması, gözenek oranının artması durumundan korozyona uğrayacak yüzey alanının artmasına ve yüzeyler arasında çukurculardan kaynaklanan potansiyel farklarının oluşmasına, ayrıca artan kalsiyum pirofosfat oranı ile elementlerin homojen dağılımlarının azalması ve farklı fazların oluşması nedeniyle oluşabileceği belirtilmektedir.

He ve arkadaşları (2017.b) tarafından kütlece Ti-35Nb-7Zr tozları içerisine farklı oranlarda hidroksiapatit (5-20) ilave edilip mekanik alaşımlama ve akabinde spark plazma sinterleme ile üretilen numunelerin korozyon dayanımları incelenmiştir. Hidroksiapatit ilave edilmesi durumunda korozyon akım yoğunluğunun arttığı sonra tekrar azaldığı, hidroksiapatit ilave edilmeyen numunelerde ise akım yoğunluğunun daha düşük olduğu belirtilmektedir. Hidroksiapatit ilave edilmesi ile yapıda boşluk oluştuğu böylece korozyona maruz kalan yüzey alanının artması nedeniyle korozyon dayanımının azaldığı ancak artan hidroksiapatit ile metal oksit oluşumundan dolayı pasivasyon bölgeleri oluşarak korozyon dayanımının tekrar arttığı belirtilmektedir.

Martin ve arkadaşları tarafından (2009) ergitme ile üretilen kütlece Ti-30Nb içerisine farklı oranlarda Zr ilave edilmesi sonucu korozyon dayanımları incelenmiş ilave edilen Zr oranının korozyon akım yoğunluğunu önemli ölçüde etkilenmediği ancak pasivasyon akım yoğunluğunun artan Zr miktarı ile azaldığı ve TiNbZr alaşımının biomalzeme olarak kullanılabilirliği belirtilmektedir.

Maria ve arkadaşları (2014) tarafından vakum ergitme ile üretilen Ti-15Zr-10Nb ile üretilen alaşımın korozyon çalışmasında korozyon akım yoğunluğunun Ti ile kıyaslandığında daha düşük değerlere sahip olduğu ve yüksek korozyon direnci gösterdiği belirtilmektedir. Onlar tarafından elde edilen korozyon akım yoğunluğu $0.034 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olduğu ve bu değer diğer literatür çalışmaları ile kıyaslandığında çok düşük olduğu belirtilmekte olup alaşımın oldukça homojen bir yapıda üretilmiş olmasından kaynaklandığı belirtilmektedir. Aynı oranlarda elementler kullanılarak elde edilen TiNbZr alaşımlarının

mikroyapılarında faz ve dentritik gibi yapıların farklı olmasından dolayı korozyon dayanımlarının da farklı olabileceği belirtilmektedir.

Cordeiro ve arkadaşları (2017) tarafından ark ergitme ile üretilen kütlece farklı oranlarda Ti esaslı (Ti-5Zr, Ti-10Zr, Ti-35Nb-5Zr, and Ti-35Nb-10Zr) alaşımların korozyon dayanımları incelenmiştir. Nb ilave edilmesi ile korozyon akım yoğunluğunun arttığı ancak Zr ilave edilmesi ile korozyon akım yoğunluğunun azaldığı belirtilmektedir. Nb miktarının artması durumunda β faz yapısı oluşarak $\alpha + \beta$ faz yapısının oluştuğu ve böylece fazlar arası korozyonun oluşması, ayrıca Nb ilavesi ile tane büyüklüğünün azalması ile taneler arası korozyonun baskın olduğu belirtilmektedir. Zr ilave edilmesi durumunda oluşan Ti-5Zr ve Ti-10Zr numunelerinin korozyon akım yoğunluklarının saf titanyumunkine göre daha düşük olduğu belirtilmektedir. Ti içerisine katılan Zr alaşım içerisinde anodik davranış etkisi oluşturarak alaşımı pasifleştirdiği belirtilmektedir.

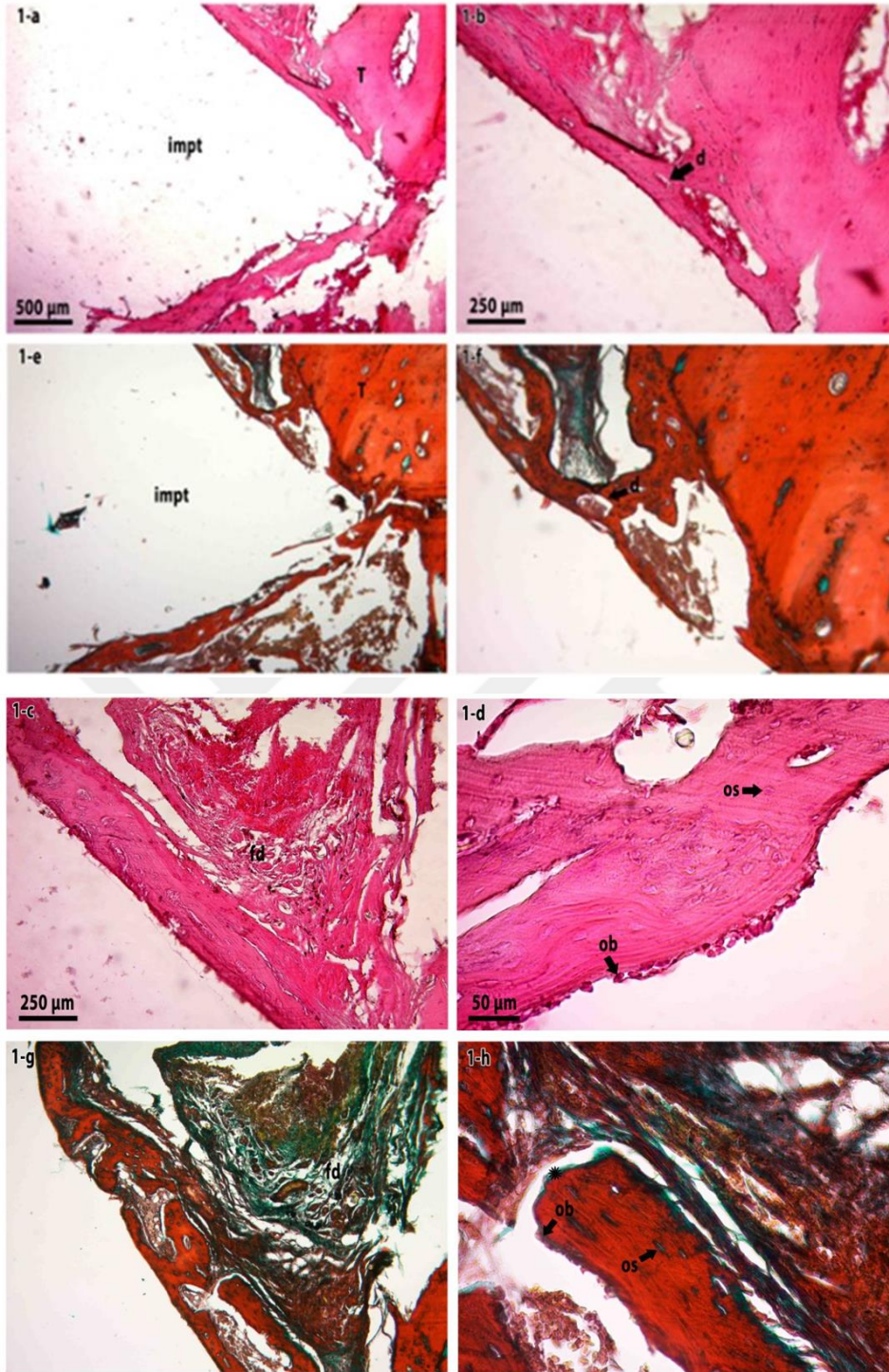
5.12. Üretilen Numunelerin Histopatolojik İncelenmesi

Üretilen numunelerin in vivo ortamda biyoyumluluklarının araştırılması için çok gözenekli TiNbZr (1. Grup, 300 MPa, 1400 °C), az gözenekli TiNbZr (2. Grup, 300 MPa, 1400 °C), çok gözenekli TiNbZr (3. Grup, 300 MPa, 1200 °C) olarak tercih edildi. Ayrıca, az gözenekli saf Ti (4. Grup, 300 MPa, 1400 °C) ile çok gözenekli saf Ti (5. Grup, 300 MPa, 1400 °C) kıyaslama amacıyla tercih edildi. Üretilen numunelerden biyoyumlulukları incelenmek istenen numuneler altılı grup şeklinde deney hayvanı olarak seçilen *Sprague-Dawley Sıçanlara* Fırat Üniversitesi Deney Hayvanları Araştırma Merkezinde (FÜDAM) hijyenik bir ortamda cerrahi bir işlemle başarılı bir şekilde yerleştirildi ve 45 gün sonunda bu sıçanların tamamı ötenazi edildikten sonra histopatolojik incelemeler yapılmak amacıyla kemik doku örnekleri başarılı bir şekilde alınıp tüm numuneler ayrı gruplar halinde % 10'luk formaldehit solüsyonu içerisine koruma amaçlı konuldu. Numune-doku uyumunun incelenmesi için solüsyon içerisine konulan numuneler Adıyaman Üniversitesi'ne getirildi.

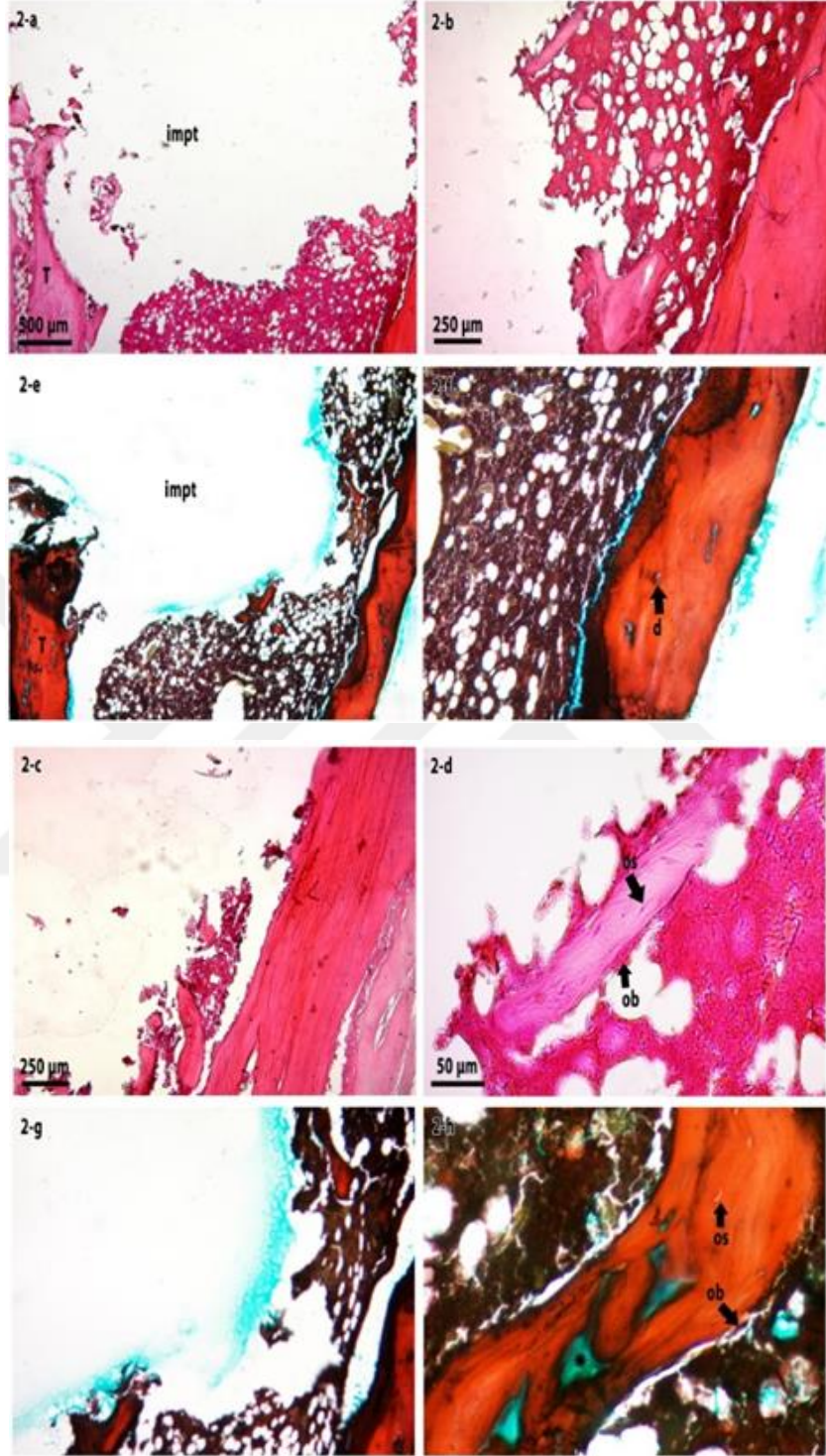
İmplant uygulanan kemik dokudan alınan numunelere ait histopatolojik incelemeler Adıyaman Üniversitesi Tıp Fakültesi Histoloji ve Embriyoloji Anabilim Dalında yapıldı. Hayvan bacaklarında implant içeren bölgelerde alınan kemik dokuların etrafındaki tüm yumuşak dokular uzaklaştırıldıktan sonra defektlerin bulunduğu kısımlar, çevrelerinde kemik doku bölümü bırakılacak şekilde uygun aletlerle ayrılarak önce %10 'luk formaldehit

içinde 1 hafta fikse edildikten sonra %10'luk formik asite alınarak dekalsifikasyon işlemi başlatıldı. Dokular için yaklaşık 1 ay dekalsifiye süresi geçirildikten sonra rutin histolojik doku takibi yapılarak parafin bloklar hazırlandı. Parafin bloklardan 5 mikron kalınlıkta kesitler alındı. Alınan kesitler Hematoksilen-Eosin ve Goldner Masson trichrome boyaları ile boyandı. Carl Zeiss marka Axiocam ERc5 model dijital kamera ataçmanlı mikroskop ile elde edilen görüntüler yeni kemik oluşturma potansiyeli yönünden histopatolojik olarak değerlendirildi. Değerlendirmede dokudaki periferde osteoid doku yapımı, damarlanmada artış ya da azalma, kollajen lifler ve fibroblast hücreleri ile kemik trabekülleri çevresindeki osteoblastik aktivite incelendi.

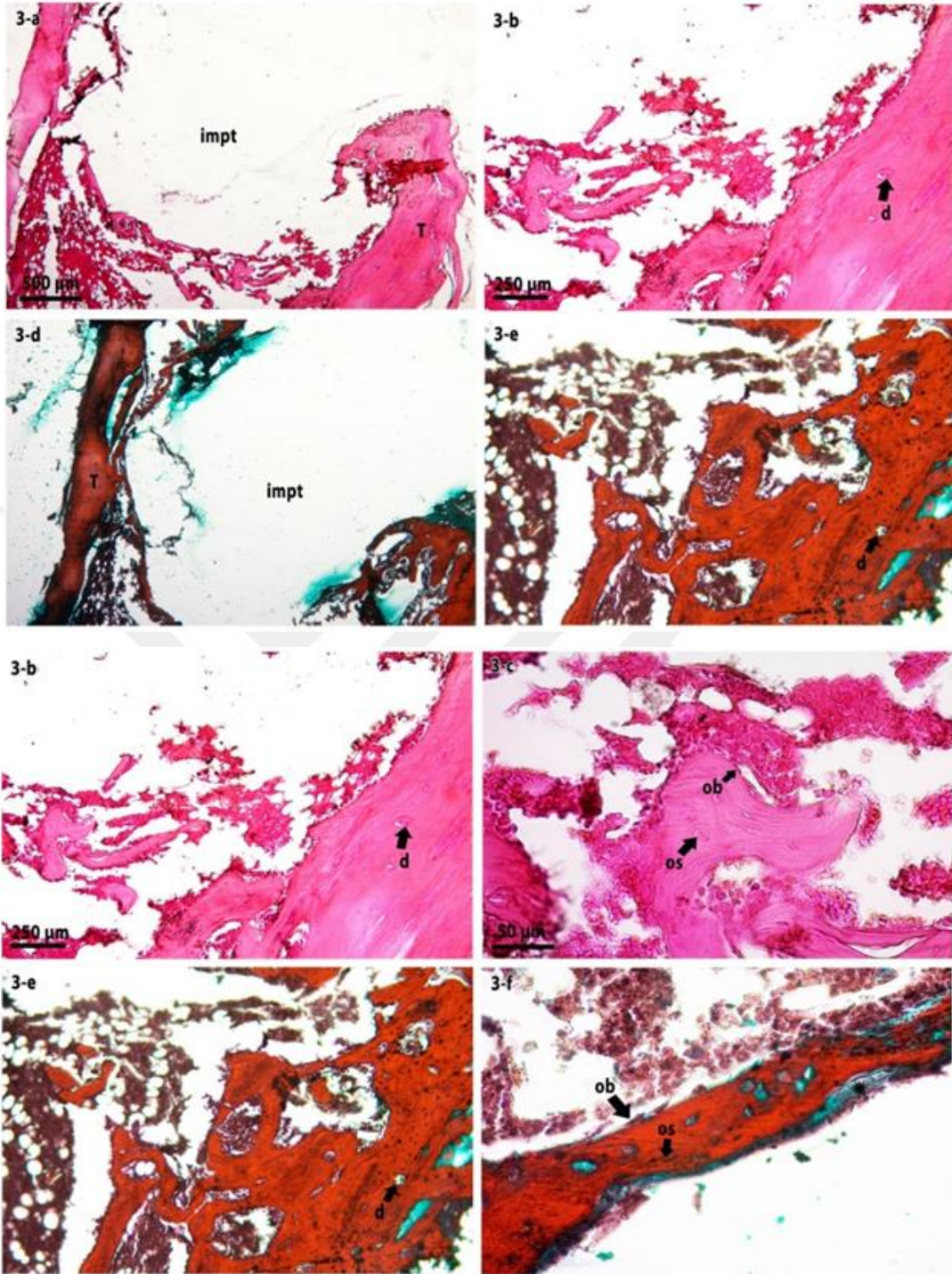
Çok ve az gözenekli TiNbZr numunelerine ait histopatolojik bulgular grup 1., grup 2. ve grup 3. olarak kıyaslanmaktadır. Şekil 5.20'de (1. Grup) 300 MPa basınçla soğuk preslendikten sonra 1400 °C de sinterlenen çok gözenekli TiNbZr numunesinin kemik doku ile birleşimi görülmektedir. Benzer olarak Şekil 5.21'de (2. Grup) az gözenekli TiNbZr (300 MPa, 1400 °C) numunesinin kemik doku ile birleşimi görülmektedir. Şekil 5.22'de (3. Grup) ise 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen (300 MPa) çok gözenekli TiNbZr numunesinin kemik doku ile uyumu görülmektedir. Bütün görüntülerde kortikal kemik yıkımı belirtisi görülmemektedir. Görüntülerde kemik dokunun dışında periosteum mevcuttur. Kemik doku hücreleri olan osteositler normal görünümündedir. Osteoblastik aktivitenin yer yer devam ettiği görülmekte ve kemik trabekülleri etrafında yeni kemik oluşumu için matriks sentezlediği saptanmıştır. İmplantın bulunduğu alan çevresindeki bölgelerde (bağ doku ve kemik trabekülleri) bütün gruplarda damarlanmanın olduğu gözlenmektedir. Yapılan incelemede 1. ve 3. grupta (çok gözenekli) implant materyali çevresinde yeni kemik trabeküllerinin oluşumunun 2. gruba (az gözenekli) oranla daha iyi olduğu fark edilmektedir. Yani gözenek oranı arttığı zaman yeni kemik oluşumu da artmaktadır. 1 ile 3. gruplarda oluşan yeni kemik dokunun implanta doğru ilerlediği görülmekte. Bütün gruplarda yeni kemik oluşum alanlarının oluştuğu saptanmaktadır.



Şekil 5.20. Grup 1'e (çok gözenekli TiNbZr, 300 MPa, 1400 °C) ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen görüntüleri. **a, b, c ve d:** Hematoksilen & Eozin boyama, sırasıyla X4, X10, X10, X40'lık büyütmelere ait görüntüler. **e, f, g ve h:** Masson-Goldner trichrome boyama, sırasıyla X4, X10, X10 ve X40'lık büyütmelere ait görüntüler. **impt:** İmplant bölgesi, **T:** kemik trabekülü, **d:** damar, **os:** osteosit, **ob:** osteoblast, * : yeni kemik oluşumu



Şekil 5.21. Grup 2'e (az gözenekli TiNbZr, 300 MPa, 1400 °C) ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen görüntüleri. **a, b, c ve d:** Hematoksilen & Eozin boyama, sırasıyla X4, X10, X10, X40'lık büyütmelere ait görüntüler. **e, f, g ve h:** Masson-Goldner trichrome boyama, sırasıyla X4, X10, X10 ve X40'lık büyütmelere ait görüntüler. **impt:** İmplant bölgesi, **T:** kemik trabekülü, **d:** damar, **os:** osteosit, **ob:** osteoblast, * : yeni kemik oluşumu



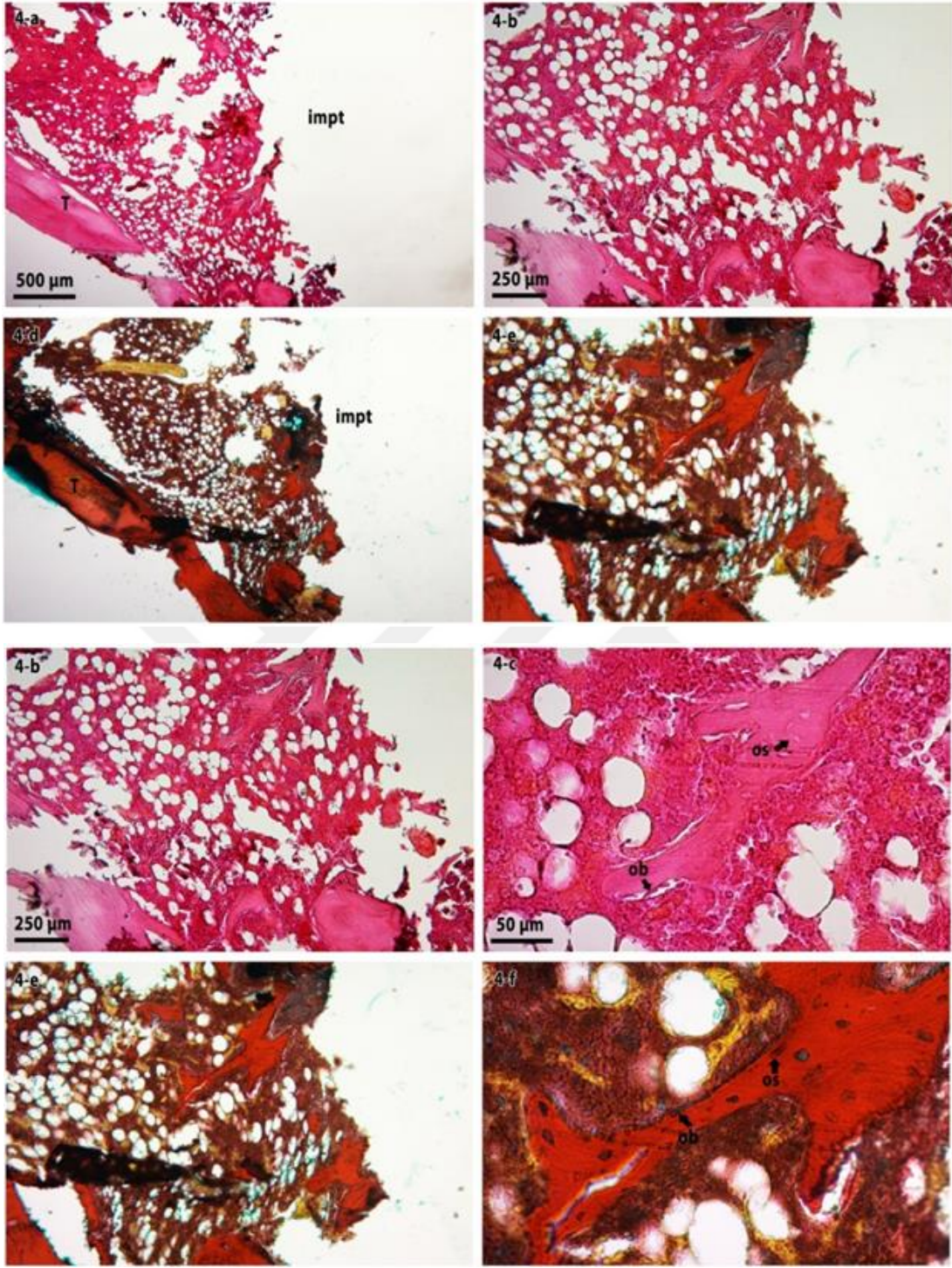
Şekil 5.22. Grup 3'e (çok gözenekli TiNbZr, 300 MPa, 1200 °C) ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen görüntüleri. **a, b ve c:** Hematoksilen & Eozin boyama, sırasıyla X4, X10, X40'lık büyütmelere ait görüntüler. **d, e ve f:** Masson-Goldner trichrome boyama, sırasıyla X4, X10 ve X40'lık büyütmelere ait görüntüler. **impt:** İmplant bölgesi, **T:** kemik trabekülü, **d:** damar, **os:** osteosit, **ob:** osteoblast, * : yeni kemik oluşumu

Wang ve arkadaşları tarafından (2009) üretilen gözenekli Ti-10Nb-10Zr kütlece alaşımının in vitro ortamdaki biyoyumluluk çalışmasında numuneler 12 oyuklu doku kültürü tabakalarına yerleştirilip numune yüzeylerine SaOS₂ osteoblast benzeri hücreler (oyuk başına 10.000) tohumlanmıştır. Hücreler, % 10 fetal (cenin) sığır serumu, % 1 amino asit, 10.000 U/ml penisilin, 10.000 µg/ml streptomisin ve % 0.4 amprostat B ile 37 °C, % 5 CO₂ ve % 95 hava nemlendirilmiş bir atmosfer ortamı ile kültürlenmiş ve bu ortam her 3 günde bir değiştirilmiştir. Üzerlerine hücre ekilmiş numuneler 14 gün sonra canlılık durumları incelenip kurutularak SEM ile gözlenmiştir. Karşılaştırmak amacıyla, katı Ti, katı TiNbZr ve gözenekli TiNbZr numuneleri kullanılmıştır. 14 gün sonra insan yapısı benzeri hücre kültürü incelendiğinde katı TiNbZr ortamının katı Ti ortamına göre daha fazla hücre beslediği yani daha iyi biyoyumluluk sergilediği belirtilmektedir. Gözenekli TiNbZr ortamında ise hücre kültürünün daha fazla olduğu yani gözenekli TiNbZr ortamının katı TiNbZr ve katı Ti ortamına göre daha iyi biyoyumluluk özelliği sergilediği belirtilmektedir. Gözenekli ortamdaki hücre sayısının katı ortama göre üç kat daha fazla olduğu belirtilmektedir. Yani gözenekli ortam katı ortama göre hücrelerin büyümesine ve beslenmesine daha elverişli olarak belirtilmektedir. Ayrıca, SaOS₂ osteoblast benzeri hücrelerin yüzeyde ve gözenekler içerisine doğru rastgele ilerleyerek büyüdüğü belirtilmektedir.

Huang ve arkadaşları (2014) tarafından Ti-25Nb-25Zr β faz yapısına sahip numunelerinin in vitro ortamında biyoyumlulukları incelenmiştir. İncelemede numune üzerlerine hücre kültürü ekimi yapılarak 37 °C ortamında farklı günler (7, 14 ve 21 gün) bekletilerek incelenmiş ve inceleme sonucu numunelerin insan kemik dokusu yerine kullanılabilmesi belirtilmektedir.

Chang ve arkadaşları (2017) tarafından dökümle üretilen Ti-25Nb-25Zr numunelerinin in vitro ortamında farklı günlerden (3, 5, 7 ve 14 gün) hücre kültürü ile numune ilişkisi incelendiğinde gün geçtikçe hücre kültürünün numune yüzeyine tutunma ilişkisinin daha iyi olduğu belirtilmektedir.

Çok ve az gözenekli saf titanyum numunelerine ait histopatolojik bulgular grup 4 (az gözenekli saf Ti, 300 MPa, 1400 °C) ve grup 5 (çok gözenekli saf Ti, 300 MPa, 1400 °C) olarak kıyaslanmaktadır. Şekil 5.23 az gözenekli saf Ti ve Şekil 5.24 çok gözenekli saf Ti için histopatolojik görüntüleri göstermektedir.

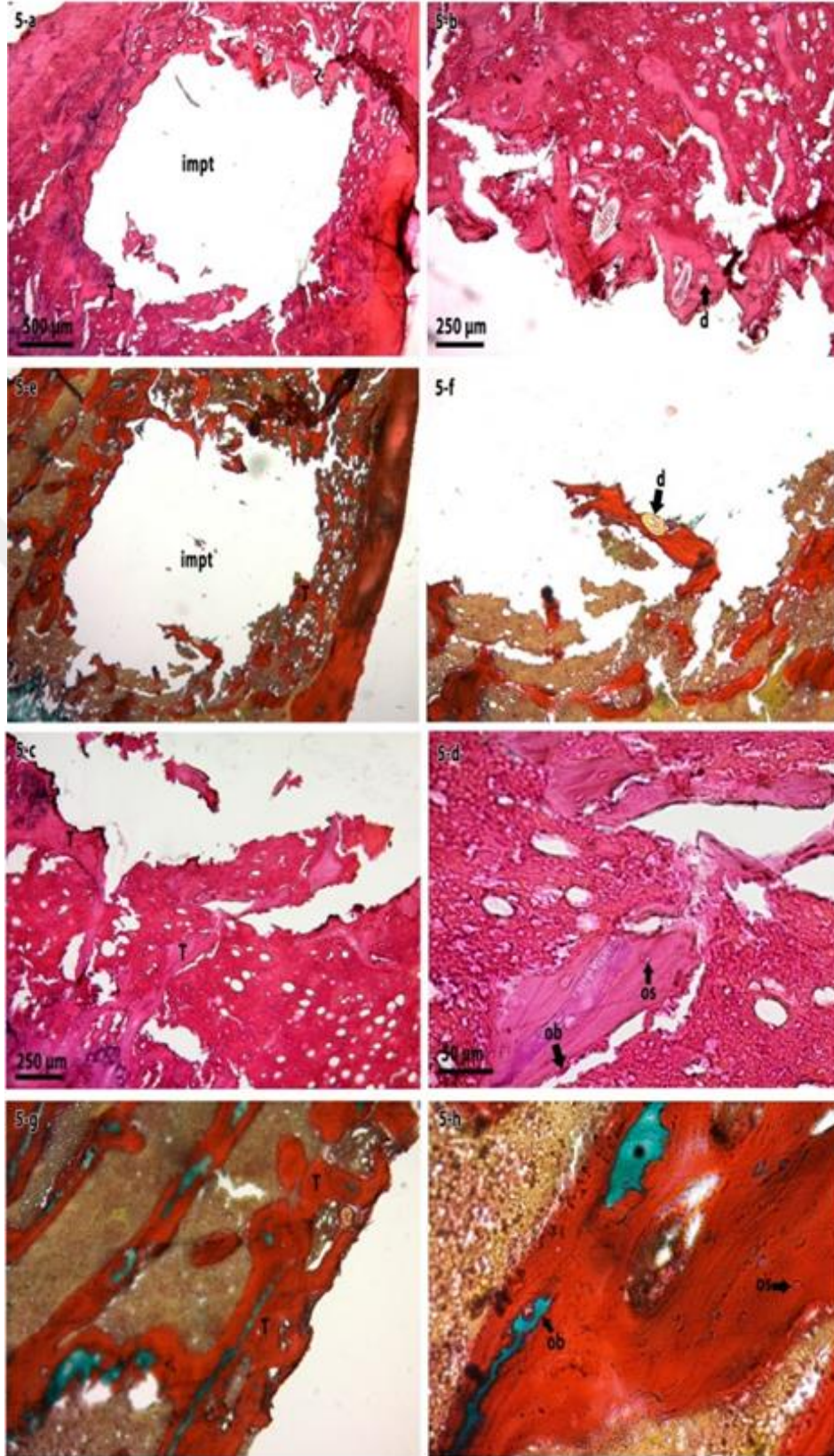


Şekil 5.23. Grup 4'e (az gözenekli Ti, 300 MPa, 1400 °C) ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen görüntüleri. **a, b ve c:** Hematoksilen & Eozin boyama, sırasıyla X4, X10, X40'lık büyütmelere ait görüntüler. **d, e ve f:** Masson-Goldner trichrome boyama, sırasıyla X4, X10 ve X40'lık büyütmelere ait görüntüler. **impt:** İmplant bölgesi, **T:** kemik trabekülü, **d:** damar, **os:** osteosit, **ob:** osteoblast, ***:**yeni kemik oluşumu

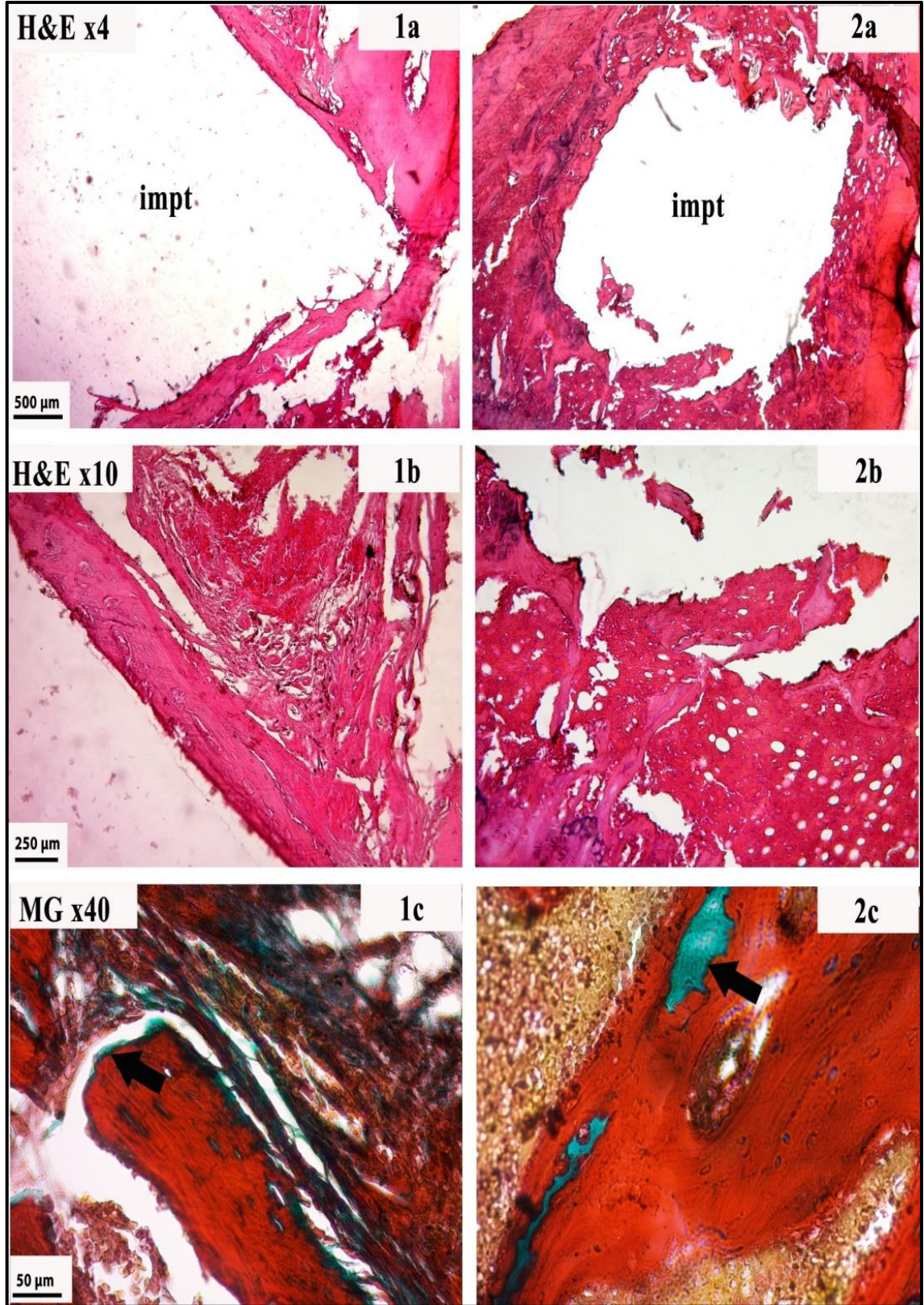
Şekil 5.23 (grup 4, az gözenekli saf Ti) ve 5.24'deki (grup 5, çok gözenekli saf Ti) görüntülerde kemik dokunun dışında periosteum mevcuttur. Kemik doku hücreleri olan osteositler normal görünümündedir. Osteoblastik aktivitenin yer yer devam ettiği görülmekte ve kemik trabekülleri etrafında yeni kemik oluşumu için matriks sentezlediği anlaşılmaktadır. İmplantın bulunduğu alan çevresindeki bölgelerde (bağ doku ve kemik trabekülleri) damarlanmanın olduğu gözlenmektedir. Yapılan incelemede 4. grupta implant materyali çevresinde yeni kemik trabeküllerinin oluşumunun diğer gruba oranla daha az olduğu fark edilmektedir. Yani gözenek oranı azalınca yeni kemik oluşumu da azalmaktadır. 5. grupta oluşan yeni kemik dokunun implanta doğru ilerlediği görülmekte olup yapılan kıyaslama da incelenen küçük ve büyük büyütme figürleri dikkate alındığında kemik ile implant materyali kaynaşmasının 5. grupta daha iyi olduğu saptanmaktadır. Gruplarda yabancı cisim reaksiyonu şeklinde bir reaksiyon olan inflamasyon alanı gözlenmemektedir. Yani herhangi bir alerjik durum oluşmamaktadır.

Hsu ve arkadaşları (2015) tarafından gözenek yapıcı malzeme ($C_{10}H_6$) ile karıştırılıp $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ön ısıtma yapılarak gözenek yapıcı yağlardan uzaklaştırılmış ve akabinde $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 6 saat süreyle argon ortamında sinterlenerek üretilen gözenekli Ti numunesi üretilmiş ve akabinden NaOH ile sulu çözeltisine daldırılarak kaplama yapıp in vitro ortamında biyouyumluluk özelliği incelenmiştir. Numunelerden gözenek oranlarının artması ile hücre kültürünün gelişiminin daha elverişli olduğu belirtilmektedir. Benzer şekilde, bu çalışmadan da saf Ti için gözenek oranı arttıkça kemik doku gelişimi artmaktadır.

Çok gözenekli TiNbZr grup 1 (Şekil 5.20) ile çok gözenekli saf Ti grup 5 (Şekil 5.24) numunelerinin histopatolojik incelemeleri kendi aralarında kıyaslanmak amacıyla Şekil 5.25'de birlikte gösterilmektedir. Her iki görüntüden de kemik dokunun dışında periosteum mevcuttur. Yine her ikisinden de kemik doku hücreleri olan osteositler normal görünümündedir. Görüntülerde osteoblastik aktivitenin yer yer devam ettiği görülmekte ve kemik trabekülleri etrafında yeni kemik oluşumu için benzer şekilde matriks sentezlediği anlaşılmaktadır. Benzer olarak implantın bulunduğu alan çevresindeki bölgelerde (bağ doku ve kemik trabekülleri) damarlanmanın olduğu gözlenmektedir. Yapılan incelemelerde her iki grupta da implant materyali çevresinde yeni kemik trabeküllerinin oluşumunun benzer olduğu fark edilmiştir.



Şekil 5.24. Grup 5'e (çok gözenekli Ti, 300 MPa, 1400 °C) ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen görüntüleri. **a, b, c ve d:** Hematoksilen & Eozin boyama, sırasıyla X4, X10, X10, X40'lık büyütme için çekilen görüntüler. **e, f, g ve h:** Masson-Goldner trichrome boyama, sırasıyla X4, X10, X10 ve X40'lık büyütme için çekilen görüntüler. **impt:** İmplant bölgesi, **T:** kemik trabekülü, **d:** damar, **os:** osteosit, **ob:** osteoblast, * : yeni kemik oluşumu



Şekil 5.25 . Grup 1'e (çok gözenekli TiNbZr, 300 MPa, 1400 °C) ait kemik dokusunun farklı büyütmelelerde çekilen görüntüleri. **1a**, **1b** ve **1c**; Grup 5'e (çok gözenekli Ti, 300 MPa, 1400 °C) ait kemik dokusunun farklı büyütmelelerde çekilen görüntüleri. **2a**, **2b** ve **2c**; **H&E**: Hematoksilen-Eosin boyama, **MG**: Masson Goldner Trichrome boyama, **impt**: İmplant bölgesi, **inf**: İnflamasyon alanı, **siyah ok** : yeni kemik oluşumu

Nune ve arkadaşları (2017) tarafından ark ergitme yöntemi ile üretilen Ti-24Nb-4Zr-8Sn alaşımı 850 °C de homojenleştirme işleminden sonra in vitro olarak vücut sıvısı benzeri 37 °C ortamda 14 gün boyunca hücre kültürü incelenmiş ve biyouyumluluk açısından numunelerin uygun olduğu belirtilmiştir.

Takahashi ve arkadaşları (2015) tarafından yapılan çalışmada ark ergitme yöntemi ile üretilen TiNbSn ve saf Ti alaşım numunelerinin biyouyumlulukları in vivo ortamda erkek Sprague-Dawley (SD) cinsi rat kullanarak incelemiş ve saf Ti ile TiNbSn alaşımının biyouyumluluk özelliklerinin benzer olduğu belirtilmektedir. Miura ve arkadaşları (2011) tarafından ark ergitme ile üretilen TiNbSn alaşımının in vivo ortamında biyouyumluluğu tavşan kullanılarak araştırılmıştır. Yaptıkları çalışmada kıyaslamak amacıyla saf Ti ve Ti6Al4V alaşım numuneleri de kullanılmış ve benzer sonuçların görüldüğü belirtilmektedir. Çakmak (2017) tarafından yapılan çalışmada toz metalürjisi ile üretilen TiNbSn numunesinin in vivo ortamında biyouyumluluğu dişi sıçan kullanılarak araştırılmış ve 45 gün sonunda implant ile kemik doku arasında bağ oluşumu gözlenmiş, gözenekler içerisine doğru yeni kemik oluşumunun varlığı, gözenek oranının artmasıyla bunun daha da belirginleştiği belirtilmiş, herhangi bir alerjik reaksiyonunun oluşmadığı vurgulanmaktadır. Bu tez çalışmasında da üretilen saf Ti ve Ti-10Nb-10Zr numunelerin in vivo ortamda biyouyumluluk özelliklerinin incelenmesi ile her iki numune türü için benzer sonuçların oluştuğu görülmektedir. Benzer şekilde implant ve numune arasında herhangi bir alerjik reaksiyonun oluşmadığı, gözenek oranının fazla olduğu numunelerde ise implant etrafında fibröz bağ doku oluşumunun daha iyi olduğu, ayrıca yeni kemik oluşumu ve vaskülarizasyonun beklendiği gibi daha iyi olduğu görülmektedir.

He ve arkadaşları (2017) tarafından kütlece Ti-13Nb-13Zr alaşımı mekanik alaşımlama ve akabinde gözenek yapıcı polimer (CPP, kütlece %0-20) ile karıştırılıp 1000 °C'de spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen numuneler zımpara ve elmas süspansiyon ile parlatıldıktan sonra vücut sıvısı benzeri Hank's solüsyonunda 7 gün sürece bekletildikten sonra in vitro ortamında hücre tutunması incelenmiştir. Korozyon çalışmasında en iyi sonucun gözenek yapıcı polimerin %5 olması durumundan elde edildiği belirtilmekte ve gözenek yapıcı malzemenin artması durumunda hücre kültürünün daha iyi yüzeylere tutunduğu belirtilmektedir.

Huang ve arkadaşları (2013) tarafından Ti-25Nb-25Zr atomik oranlarında ergitmeyle üretilen numuneler vücut sıvısı benzeri ortamda korozyon işlemine tabi tutulmuş ve insan

kemiği benzeri in vitro ortamında biyouyumluluk özellikleri incelenmiştir. Numunelerin korozyon dayanımlarının yüzeyden oluşan oksit tabakasından dolayı iyi olduğu belirtilmekte olup biyomalzeme olarak kullanılabilereği belirtilmektedir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu doktora tez çalışmasında biyouyumlu çalışmalar için son zamanlarda popüler olan β -fazlı Ti esaslı alaşımlar içerisinde toksik oluşturmayan elementlerden Nb ve Zr tozlarının Ti tozu içerisine katılması ile TiNbZr numuneleri üretildi. Üretimde yüksek saflıkta elementel Ti, Nb ve Zr tozları atomik olarak Ti-10Nb-10Zr alaşımını oluşturacak şekilde geleneksel sinterleme yöntemi ile az gözenekli ve çok gözenekli olarak üretildi. Farklı üretim şartlarında üretilen numunelerin gözenek oranları, mikroyapıları, mekanik davranışları, korozyon dayanımları ve in vivo ortamda biyouyumlulukları incelenerek aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

- Ti, Nb ve Zr tozları ve amonyum bikarbonat kullanılarak geleneksel sinterleme yöntemi ile istenilen gözenek oranına sahip numunelerin üretilmesi mümkündür.
- Amonyum bikarbonat karıştırılmadan elde edilen numunelerin gözenek oranları %3.6 ile %10.3 arasında değişmektedir. Kütlece %30 amonyum bikarbonat karıştırılması sonucu elde edilen numunelerin gözenek oranları ise %42.44 ile %55.44 arasında değişmektedir.
- Üretilen numunelerde sinterleme sıcaklığının ve kompaktlama basıncının artması ile gözenek oranı azalmaktadır.
- Sinterleme sıcaklığının ve kompaktlama basıncının artması ile numunelerin mikro yapılarının daha homojen olduğu görülmektedir.
- Üretilen numunelerin optik görüntülere bakıldığında mikro ve makro gözeneklerin varlığı ve yapının başlıca iki fazdan oluştuğu görülmektedir.
- Numunelerin SEM-EDX görüntüleri incelendiğinde yapının genel olarak iki fazdan meydana geldiği, bu fazların ise α ve β fazlarına ait olduğu XRD ve literatür çalışması ile belirlendi. EDX görüntüleri incelendiğinde özellikle düşük sinterleme sıcaklıklarında üretilen numunelerin mikroyapılarında beyaz bölgelerde Nb ve Zr miktarının koyu bölgelere göre daha fazla olduğu ve bu bölgelerin β fazına ait olduğu belirlendi. Genel olarak açık renkli düz bölgelerin β fazına ait, koyu renkli düz ve koyu renkli çizgisel bölgelerin ise Ti oranı açısından daha zengin ve α fazına ait olduğu belirlendi.
- Üretilen numunelerin XRD sonuçlarına bakıldığında yapılarında α ve β fazlarının olduğu belirlendi. Ayrıca sinterleme sıcaklığının ve soğuk presleme basıncının

artması ile β fazının kısmen daha belirgin olduğu görülmekle birlikte genel olarak pik şiddetleri de artmaktadır. Bu durum sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte numunelerin kristallenme kabiliyetlerinin de arttığını belirtmektedir.

- Üretilen numunelerin basma dayanımı sonuçlarına bakıldığında, numunelerin sinterleme sıcaklığı ve soğuk presleme basıncının artmasıyla azalan gözenek oranı nedeniyle basma dayanımlarının arttığı görülmektedir.
- Gözenek oranı fazla olan numunelerin basma dayanımlarının daha düşük olduğu (200 MPa ile 450 MPa arası) görülmekte, ancak yine de çok gözenekli numunelerin basma dayanımlarının kemik yapının basma dayanımından daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır.
- Aynı şartlarda (briketleme basıncı ve sinterleme sıcaklığı) üretilen saf Ti numunesi TiNbZr numunesine göre daha düşük gözenek oranına sahip olmasına rağmen basma dayanımının da daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Buradan da anlaşılıyor ki Ti içerisine Nb ve Zr ilavesi ile oluşan α ve β fazlarının birbiri içerisinde tabakalı yapısı (Widmanstatten yapısı) mukavemeti arttırmaktadır.
- Üretilen numunelerin elastik modülleri (özellikle çok gözenekli numunelerin) artan gözenek oranları ile azalmakta (15-23 GPa) ve kemik yapısının elastik modülüne daha yakın değerler almaktadır.
- Numunelerin korozyon dayanımları tafel eğrilerine ve akım değerlerine bakıldığında mikroyapıların homojenliği arttıkça korozyon dayanımlarının da arttığı görülmektedir.
- Çok gözenekli TiNbZr numunelerin korozyon dayanımlarının genel olarak daha iyi olduğu ve bunun nedeninin ise gözenek oranının artması ile korozif ortamda metal-oksit bileşimi oluşarak korozyona karşı pasivasyon oluşması nedeniyle korozyon dayanımının arttığı düşünülmektedir.
- TiNbZr numunelerinin korozyon dayanımlarının saf Ti numunesine göre daha iyi olduğu anlaşılmakta olup elde edilen sonuçlar literatür bilgileri ile uyumludur.
- Saf Ti ve TiNbZr numunelerinin in vivo ortamında canlı doku ile uyumlarının iyi olduğu belirlenmekle gözenekli yapılarda yeni kemik oluşumunun daha belirgin olduğu, alerjik reaksiyonların oluşmadığı görülmektedir.
- Sonuç olarak gözenekli Ti-10Nb-10Zr numuneleri gözenekli yapılarından dolayı doku ilerlemesine imkan sağlarken, düşük elastik modülüne sahip olmalarından dolayı da kemik yapısı ile daha iyi mekanik uyum sağlayacağı ve böylece kemiğin

aşınmasının engelleneceği ümit edilmektedir. Gerek elde edilen korozyon sonuçları ve gerekse literatür bilgilerine göre Zr ilavesi ile korozyon dayanımının arttığı, Nb ilavesi ile β fazının oluşarak numunelerin elastik modüllerinin kemiğinkine yakın olduğu, mikroyapıda $\alpha + \beta$ fazlarının birbiri içerisinde lamelli (Widmanstatten yapı) yapının oluşumu ile basma dayanımlarının arttığı anlaşılmaktadır.

- Numunelerin gözenek oranlarının arttırılması istenirse karışımdaki amonyum bikarbonat oranı arttırılmalıdır. Ancak bu durumda basma dayanımları azalacağı için kemik dayanımı açısından sorun teşkil edecektir. Bu nedenle %30 amonyum karışımının ideal olduğu düşünülmektedir.
- Daha düşük elastik modülüne sahip Ti esaslı ve β fazlı TiNbZr alaşımı elde edilmek istenirse karışımdaki Nb oranı arttırılabilir, ancak fazla artması durumunda basma dayanımlarının azalacağı literatür bilgilerinden anlaşılmaktadır. Basma dayanımları azalmadan β fazlı TiNbZr alaşımı elde edilmek istenirse karışımdaki Zr oranı arttırılabilir. Zr oranının ikili Ti-Zr denge diyagramına göre β fazı oluşumu üzerinden pek etkisi olmasa da karışımdaki Ti oranını azaltacağı için ve böylece Nb oranının daha etkili olacağı düşünülmektedir.
- TiNbZr alaşımının in vivo ortamında biyouyumluluk çalışması henüz pek görülmemektedir. Bu nedenle bu çalışma yapılacak diğer çalışmalara örnek teşkil edecektir. Alaşımın amonyum bikarbonat yerine hidroksiapatit ile karıştırılarak da üretilmesinin mümkün olacağı düşünülmektedir. Söz konusu alaşımın in vitro ve daha farklı canlılar üzerinden de biyouyumlulukları araştırılıp tıp sektöründe kullanılmasının mümkün olacağı ümit edilmektedir.

Ek: Etik Kurulu Kararı



T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu Başkanlığı

ETİK KURULU KARARI

Toplantı Tarihi	Toplantı Sayısı	Karar No	Protokol No	Proje Yürütücüsü
31.03.2017	2017/07	86	2015/14	Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU

10.06.2015 tarih, 115 Karar No' lu Etik Kurul kararı ile onaylanan **“Gözenekli Ti-Esash Biomalzeme Üretilmesi ve Biyouyumluluğunun İncelenmesi”** başlıklı araştırma projelerinizde belirtmiş olduğunuz hayvan türünü değiştirme talebiniz görüşülmüş ve hayvan türünü *Sprague-Dawley Sıçan* olarak değiştirilmesine oybirliğiyle karar verilmiştir.

Başkan	Prof. Dr. Mustafa İSSİ	
Başkan V.	Prof. Dr. Gülsüm ÖKSÜZTEPE	
Üye	Prof. Dr. Sinan CANPOLAT	Bulunmadı
Üye	Prof. Dr. Azize BEŞTAŞ	Bulunmadı
Üye	Doç. Dr. Asiye BAŞUSTA	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Serkan DÜNDAR	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Burcu GÜL BAYKALIR	
Üye	Vet. Hek. Özgür BULMUŞ	
Üye	Onur UYGUR	
Üye	Murat DAĞHAN	Bulunmadı

KAYNAKLAR

- Akkuş, A.**, 2018. TiZr alaşımının toz metalürjisi ile üretimi ve biyouyumluluk özelliğinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Adıyaman Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman.
- Aslan, M.**, 2011. İmplant malzemesi olarak kullanılan CoCrMo malzemesinin plazma oksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Aydın, İ.**, 2013. Yeni bir tampon ortamında Ti6Al4V alaşımlarının üzerine biriktirilen hidroksiapatit kaplamaların kırılma ve aşınma davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Celal Bayar Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Bayrak, Ö.**, 2013. Plazma oksitleme işleminin Ti6Al7Nb ve Ti45Nb alaşımlarının tribolojik, elektrokimyasal ve biyouyumluluk özelliklerine etkisi, Doktora Tezi, Atatürk Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Bayode, B.L., Lethabane, M.L., Olubambi, P.A., Sigalas, I., Shongwe, M.B., Ramakokovhu, M.M.**, 2017. Densification and micro-structural characteristics of spark plasma sintered Ti-Zr-Ta powders, *Powder Technology*, 321, 471–478.
- Bottino M.C., Coelho P.G., Henriques V.A.R., Higa O.Z., Bressiani A.H.A., Bressiani J.C.**, 2009. Processing, characterization, and in vitro/in vivo evaluations of powder metallurgy processed Ti-13Nb-13Zr alloys, *Journal of Biomedical Materials Research*, 88-3, 689-696.
- Brailovski, V., Prokoshkin, S., Gauthier, M., Inaekyan, K., Dubinskiy, S., Petrzhik, M., Filonov, M.**, 2011. Bulk and porous metastable beta Ti-Nb-Zr(Ta) alloys for biomedical applications, *Materials Science and Engineering C*, 31, 643–657.
- Brailovski, V., Prokoshkin S., Gauthier, M., Inaekyan, K., Dubinskiy, S.**, 2013. Mechanical properties of porous metastable beta Ti-Nb-Zr alloys for biomedical applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 577 S, 413–S417.
- Bulut, B.**, 2014. Ticari inert cam katkılı hidroksiapatit alümina ve hidroksiapatit zirkonya kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Cengiz, B.**, 2007. Hidroksiapatit nano parçacıklarının sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Cengiz, D.**,2013. Farklı yüzey işlemlerinin zirkonya veneer seramiklerin makaslama bağlanma dayanımına etkisinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, Selçuk Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Chang, I., Zhao, Y.**, (2013). *Advances in Powder Metallurgy*, First edition, Woodhead Publishing, Liverpool.
- Chang, J.H., Liu, J.F., Sun, Y.S., Wu, C.P., Huang, H.H., Han, Y.**, 2017. Mesoporous surface topography promotes bone cell differentiation on low elastic modulus Ti-25Nb-25Zr alloys for bone implant applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 707, 220-226.
- Chung, C. Y., Chu, C. L., Wang, S. D.**, 2004. Porous TiNi shape memory alloy with high strength fabricated by self-propagating high-temperature synthesis, *Materials Letters*, 58, 1683–1686.
- Cui Y., Li Y., Luo K., Xu H.**, 2010. Microstructure and shape memory effect of Ti-20Zr-10Nb alloy, *Materials Science and Engineering A*, 527, 652-656.
- Çağlayan M.E.** 2016. Alanin-alanin sodyum tuzu ortamında Ti bazlı Ti-alaşımlarının hidroksiapatit ile kaplanması ve kaplamanın bazı özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Çakmak, Ö.**, 2017. TiNbSn alaışımının toz metalurjisi ile üretimi ve biyouyumluluk özelliğinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Adıyaman Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman.
- Cordeiro, J.M. Beline, T., Ribeiro, A.L.R., Rangel, E.C., Cruz, N.C., Landers, R., Faverani, L.P., Vaz, L.G., Fais, L.M.G., Vicente, F.B., Grandini, C.R., Mathew, M.I., Sukotjo, C., Barao, V.A.R.**, 2017. Development of binary and ternary titanium alloysfor dental implants, *Dental Materials*, 33, 1244-1257.
- Correa, D.R.N., Vicente, F.B., Donato, T.A.G., Arana-Chavez, V.E., Buzalaf, M.A.R., Grandini, C.R.**, 2014. The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti–Zr system alloys for dental applications, *Materials Science and Engineering C*, 34, 354–359.
- Demirel, M.**, 2012. Ortopedide alternatif kemik biyograftlerin üretimi ve in vivo / in vitro biyouyumluluk-biyomekanik analizleri, *Doktora Tezi*, Fırat Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

- Dikici, T.**, 2016. Biyomedikal uygulamalar için titanyum implantların mikro ve nano yapıları titanyum oksit filmler ile kaplanması ve mekanik özelliklerinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, Dokuz Eylül Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Elden, E.**, 2016. Metalik biyomalzemelerin vakum ark ergitme yöntemi ile üretimi ve özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Endoh, K., Tahara, M., Inamura, T., Hosoda, H.**, 2017. Effect of Sn and Zr addition on the martensitic transformation behavior of Ti-Mo shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 76-82.
- Er, Y.**, 2008. Nikel krom molibden alaşımından üç boyutlu gözenekli bir implant üretimi ve in-vivo şartlarda biyoyumunun araştırılması, *Doktora Tezi*, Fırat Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Gasik, M.M., Yu, H.**, 2009. Phase Equilibria and Thermal Behaviour of Biomedical Ti-Nb-Zr Alloy, *17th Plansee Seminar*. 1, 1-7.
- German, R., M.**, 2007. Toz metalurjisi ve parçacıklı malzeme işlemleri, Birinci Baskı, Türk Toz Metalurjisi Derneği Yayınları, Ankara.
- Gönüllü, Y.**, 2009. Ortopedik implant malzemesi olarak kullanılan östenitik paslanmaz çeliğin sol jel tekniği ile yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- He, Y., Zhang, Y., Meng, Z., Jiang, Y., Zhou, R.**, 2017(a). Microstructure evolution, mechanical properties and enhanced bioactivity of Ti-Nb-Zr based biocomposite by bioactive calcium pyrophosphate, *Journal of Alloys and Compounds*, 720, 567-581.
- He, Z.Y., Zhang, L., Shan, W.R., Zhang, Y.Q., Zhou, R., Jiang, Y.H., Tan, J.**, 2017(b). Mechanical and corrosion properties of Ti-35Nb-7Zr-xHA composites fabricated by spark plasma sintering, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 27, 848-856.
- Henriques, V.A.R., Campos, P.P., Cairo, C.A.A., Bressiani, J.C.**, 2005. Production of Titanium Alloys for Advanced Aerospace Systems by Powder Metallurgy, *Materials Research*, 8, 4, 443-446.
- Hsu, H.C., Wu, S.C., Hsu, S.K., Lin, F.W., Ho, W.F.**, 2015. Fabrication and characterization of novel porous titanium microspheres for biomedical applications, *Materials Characterization*, 106, 317-323.

- Huang, H.H., Wu, C.P., Sun, Y.S., Huang, H.M., Lee, T.H.,** 2013. Enhanced corrosion resistance and biocompatibility of β -type Ti–25Nb–25Zr alloy by electrochemical anodization, *Thin Solid Films*, 549, 87–92.
- Huang, H.H., Wu, C.P., Sun, Y.S., Yang, W.E., Lin, M.C., Lee, T.H.,** 2014. Surface nanoporosity of β -type Ti–25Nb–25Zr alloy for the enhancement of protein adsorption and cell response, *Surface & Coatings Technology*, 259, 206–212.
- Hussein, M.A., Suryanarayana, C., Al-Aqeeli, N.,** 2015. Fabrication of nano-grained Ti–Nb–Zr biomaterials using spark plasma sintering, *Materials and Design*, 87, 693–700.
- Inaekyan, K., Brailovski, V., Prokoshkin, S., Pushin, V., Dubinskiy, S., Sheremetyev, V.,** 2015. Comparative study of structure formation and mechanical behavior of age-hardened Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta shape memory alloys, *Materials Characterization*, 103, 65–74.
- Isaenkova, M., Perlovich, Y., Efimova, E., Zhuk, D., Krymskaya, O.,** 2016. Superelasticity of Ti-Nb-Zr Alloys and their Medical Application, *Materials Science Forum*, 879, 2561-2566.
- İstanbulu, Ö. B.,** 2016, Medikal implantlarda kullanılan malzemelerin manyetik rezonans cihazı uyumluluğunun ve güvenirliliğinin analizi, *Yüksek Lisans Tezi*, Erciyes Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Kahraman, N.,**2013. Metalik implant malzeme yüzeylerinin biyo uyumlu polimerle kaplanarak biyo aktif hale getirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Kaya, M., Yolun, A., Çakmak, Ö., Yakuphanoğlu, F., Elibol, E., Köm, M., Güvenç, M.,** 2018. Biyomedikal Uygulamalar İçin Titanyum Esaslı Gözenekli TiNb Alaşımının Üretimi, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7, 49-59.
- Kaya, M., Yakuphanoğlu, F.,** 2017. Fabrication of porous Ti-based biomaterials for hard tissue implants, *International Journal of Mechanical Production Engineering*, 5, 77-79.
- Kaya, M., Orhan, N., Tosun, G.,** 2010. The effect of the combustion channels on the compressive strength of porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS as implant material, *Current opinion in solid state and materials science*, 14, 21-25.

- Kaya, M.**, 2008. Toz metalürjisi ile üretilen NiTi şekil hatırlamalı alaşımların metalürjik ve mekanik karakteristiklerinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, Fırat Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Kaygılı, Ö.**, 2011. Sol jel metodu ile üretilen hidroksiapatit esaslı biyoseramik malzemelerin mikroyapı ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, Fırat Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Kayıkçı F.**, 2013. BCC metallerin ebdada bağlı arayüzey enerjilerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Trakya Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trakya.
- Khorasani A.M., Goldberg M., Doeven E.H., and Littlefair G.**, 2015. Titanium in Biomedical Applications-Properties and Fabrication: A Review, *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, 5, 593-619.
- Kim, J.I., Kim, H.Y., Inamura, T., Hosoda, H., Miyazaki, S.**, 2005. Shape memory characteristics of Ti-22Nb-(2-8)Zr(at.%) biomedical alloys, *Materials Science and Engineering A*, 403, 334-339.
- Kljajević, L., Matović, B., Nenadović, S., Baščarević, Z., Cvetičanin, N., Devečerski, A.**, 2011. Fabrication of ZrC/SiC, ZrO₂/SiC and ZrO₂ powders by carbothermal reduction of ZrSiO₄ *Processing and Application of Ceramics*, 5, 103-112.
- Kondoh, K.**, 2012. Powder Metallurgy, First edition, Published by InTech, Printed in Croatia.
- Konopatskya, A.S., Dubinskiya, S.M., Zhukova, Y.S., Sheremetyev, V., Brailovski, V., Prokoshkin, S.D., Filonov, M.R.**, 2017. Ternary Ti-Zr-Nb and quaternary Ti-Zr-Nb-Ta shape memory alloys for biomedical applications: Structural features and cyclic mechanical properties, *Materials Science & Engineering A*, 702, 301-311.
- Korsacılar, D.**, 2012. Metalik implant malzeme yüzeylerinin elektropolimerizasyon yöntemi ile sentetik hidrojel polimerlerle kaplanarak biyouyumluluğunun araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Kükürtcü, B.**, 2008. Biyoaktif cam ve cam seramik malzemelerin üretimi ve yapay vücut sıvısı içerisindeki davranımlarının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Lai, M., Gao, Y., Yuan, B., Zhu, M.**, 2014. Indirect determination of martensitic transformation temperature of sintered nickel-free Ti-22Nb-6Zr alloy by low temperature compression test, *Materials and Design*, 60, 193-197.

- Li, Y., Yang, C., Zhao, H., Qu, S., Li, X., Li, Y.,** 2014. New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications, *Materials*, 7, 1709-1800.
- Liu, Q., Meng, Q., Guo, S., Zhao, X.,** 2013. α' Type Ti-Nb-Zr alloys with ultra-low Young's modulus and high strength, *Progress in Natural Science: Materials International*, 23, 562-565.
- Manam, N.S., Harun, W.S.W., Shri, D.N.A., Ghani, S.A.C., Kurniawan, T., Ismail, M.H., Ibrahim, M.H.I.,** 2017. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review, *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 698-715.
- Maria, J., Moreno, C., Vasilescu, C., Drob, S.I., Ivanescu, S., Osiceanu, P., Drob, P., Popa, M., Preda, S., Vasilescu, E.,** 2014. Microstructural and mechanical properties, surface and electrochemical characterisation of a new Ti-Zr-Nb alloy for implant applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 612, 398-410.
- Martins, D.Q., Osorio, W.R., Souza, M.E.P., Caram, R., Garcia, A.,** 2008. Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications, *Electrochimica Acta*, 53, 2809-2817.
- Martins, D.Q., Souza, M.E.P., Souza, S.A., Andrade, D.C., Freire, C.M.A., Caram, R.,** 2009. Solute segregation and its influence on the microstructure and electrochemical behavior of Ti-Nb-Zr alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 478, 111-116.
- Mendes, M.W.D., Ágrede, C.G., Bressiani, A.H.A., Bressiani, J.C.,** 2016. A new titanium based alloy Ti-27Nb-13Zr produced by powder metallurgy with biomimetic coating for use as a biomaterial, *Materials Science and Engineering C*, 63, 671-677.
- Meng, Q., Guo, S., Liu, Q., Hu, L., Zha, X.,** 2014. A β -type TiNbZr alloy with low modulus and high strength for biomedical applications, *Progress in Natural Science: Materials International*, 24, 157-162.
- Miura, K., Yamada, N., Hanada, S., Jung, T., Itoi, E.,** 2011. The bone tissue compatibility of a new Ti-Nb-Sn alloy with a low young's modulus, *Acta Biomaterialia*, 7, 2320-2326.
- Moffat, D.L. and Kattner, U.R.,** 1988. The Stable and Metastable Ti-Nb Phase Diagrams, *Metallurgical Transactions A*, 19A, 2389-2397.
- Murray, J.L.,** 1981. **The Ti-Zr (titanium- zirconium) system,** 1981. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 2, 197-201.

- Mutlu, İ.**, 2011. Toz metalürjisi yöntemiyle elde edilen gözenekli martensitik paslanmaz çeliğin mikroyapısı ve mekanik özellikleri, *Doktora Tezi*, İstanbul Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Nune, K.C., Misra, R.D.K., Lib, S.J., Hao, Y.L., Yang, R.**, 2017. Osteoblast cellular activity on low elastic modulus Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy, *Dental materials*, 33, 152–165.
- Oliveira C.S.S., Griza S., Oliveira M.V., Ribeiro A.A., Leite M.B.**, 2015. Study of the porous Ti35Nb alloy processing parameters for implant applications, *Powder Technology*, 281, 91-98.
- Ömerlioğlu, H.**, 2010. Kas iskelet sisteminde temel anatomik oluşumların yapısı, işlevi, iyileşmesi ve kemik metabolizması, *TOTBİD Dergisi*, 9, 78-84.
- Osman, R. B., Swain, M. V.**, 2015. A Critical Review of Dental Implant Materials with an Emphasis on Titanium versus Zirconia, *Materials*, 8, 932-958.
- Otsuka, K., Ren, X.**, 1999, Recent developments in the search of shape memory alloy, *Intermetallics*, 7, 511-528.
- Ozan, S., Linc, J., Lia, Y., Zhanga, Y., Munira, K., Jianga, H., Wena, C.**, 2018. Deformation mechanism and mechanical properties of a thermomechanically processed β Ti–28Nb–35.4Zr alloy, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 78, 224–234.
- Qu, W., Sun, X., Yuan, B., Xiong, C., Zhang, F., Li, Y., Sun, B.**, 2016. Microstructures and phase transformations of Ti-30Zr-xNb (x = 5, 7, 9,13 at.%) shape memory alloys, *Materials Characterization*, 122, 1–5.
- Ramakrishnan, P.**, 1983. History of powder metallurgy, *Indian journal of history of science*, 18, 109-114.
- Rao, X., Chu, C.L., Zheng, Y.Y.**, 2014. Phase composition, microstructure, and mechanical properties of porous Ti–Nb–Zr alloys prepared by a two-step foaming powder metallurgy method, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 34, 27–36.
- Ryhanen, J.**, 1999, Bicompatibility evaluation of Nichel Titanium shape memory metal alloy, *Oulu University Library*, 118.
- Ruan J., Yang H., Weng X., Miao J., Zhou K.**, 2016. Preparation and characterization of biomedical highly porous Ti–Nb alloy, *J. Mater Sci: Mater Med*, 27, 76.

- Sarıgöl, C.G.**, 2007. Farklı kök kanal yıkama solüsyonları ve kanal dolgu patlarının biyouyumluluklarının hücre kültüründe araştırılması, *Doktora Tezi*, Ege Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Schmidt, R., Pilz, S., Lindemann, I., Damm, C., Hufenbach, J., Helth, A., Geissler, D., Henss, A., Rohnke, M., Calin, M., Zimmermann, M., Eckert, J., Lee, M.H., Gebert, A.**, 2017. Powder metallurgical processing of low modulus β -type Ti-45Nb to bulk and macro-porous compacts, *Powder Technology*, 322, 393–401.
- Sheremetyev, V., Kudryashova, A., Dubinskiy, S., Galkin, S., Prokoshkin, S., Brailovski, V.**, 2018. Structure and functional properties of metastable beta Ti-18Zr-14Nb(at.%) alloy for biomedical applications subjected to radial shear rolling and thermomechanical treatment, *Journal of Alloys and Compounds*, 737, 678-683.
- Slokar, L., Matkovic, T., Matković, P.**, 2012. Comparison of microstructural characteristics for biomedical Ti(70,80 at.%)–Cr–Mo and Ti(70,80 at.%)–Nb–Zr alloys, *Tehnicka journal*, 6, 178-182.
- Songur, F.**, 2015. Ti6Al4V eli alaşımı üzerine nanokompozit TiO₂:n-HA kaplamaların peo yöntemi ile büyütülmesi; yapısal-korozyon biyoaktivite özelliklerinin karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Atatürk Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Söyler, M.**, 2007. Toz metalürjisi ve uygulamaları, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Stern M., Geary A. L.**, 1957. Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *Journal of the electrochemical society*, 104, 56-63.
- Takahashi, K., Shiraishi, N., Uzuka, R., Anada, T., Suzuki, O., Masumoto, H., Sasaki, K.**, (2015). Biomechanical Evaluation of Ti-Nb-Sn Alloy Implants with a Low Young's Modulus, *International Journal of Molecular Sciences*, 16, 5779-5788.
- Tosun, G.**, 2007. NiTi alaşımı bir implant üretimi ve in vivo koşullarında biyouyumluluğunun incelenmesi, *Doktora Tezi*, Fırat Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Üstündağ, C. B.**, 2011. Karbon nano tüp takviyeli biyoaktif seramik tozlarının sentezi, karakterizasyonu ve Ti6Al4V alaşımı üzerine kaplanması, *Doktora Tezi*, Yıldız Teknik Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Xiong, J., Li Y., Wang X., Hodgson P., Wen C.**, 2008. Mechanical properties and bioactive surface modification via alkali-heat treatment of a porous Ti-18Nb-4Sn alloy for biomedical applications, *Acta Biomaterialia*, 4, 1963-1968.

- Xiong, J., Li, Y., Hodgson, P. D., Wen, C.,** 2010. Nanohydroxyapatite coating on a titanium–niobium alloy by a hydrothermal process, *Acta Biomaterialia*, 6, 1584–1590.
- Yalçın, B.,** 2007. Toz metalürjisi yöntemiyle imal edilen titanyum alaşımı implantların temel özelliklerinin araştırılması, *Doktora Tezi*, Suleyman Demirel Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İsparta.
- Yetim, A. F.,** 2009. Biyomalzeme olarak kullanılan AISI316 paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımının plazma ile nitrürleme davranışı, Ti-DLC ince film kaplama ile karşılaştırılması, *Doktora Tezi*, Atatürk Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Yıldız, H.,** 2010. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan Ti6Al4V alaşımının yüzey modifikasyonu ve in vitro biyoaktivitesinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yolun, A.,** 2016. Toz metalürjisi ile üretilen TiNb alaşımının biyoyoumluluk özelliğinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Adıyaman Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman.
- You, L., and Song, X.,** 2012. A study of low Young's modulus Ti–Nb–Zr alloys using d electrons alloy theory, *Scripta Materialia*, 67, 57–60.
- Yu, Z., Yuxuan, L., Xianjin, Y., Zhenduo, C., Shengli, Z.,** 2009. Influence of Zr content on phase transformation, microstructure and mechanical properties of Ti75–xNb25Zrx ($x = 0–6$) alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 628–632.
- Yuan, B., Chung, C.Y., Zhu, M.,** 2004. Microstructure and martensitic transformation behavior of porous NiTi shape memory alloy prepared by hot isostatic pressing processing, *Materials, Science and Engineering A*, 382, 181–187.
- Yurtsever, Ö.,** 2014. Ni-Ti sistemindeki farklı bileşimlerin mekanik alaşımlama yöntemi ile toz halde sentezi ve sinter sonrası karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Vangölü, S.Y.,** 2011. Mikro ark oksidasyon ve hidrotermal işleme Ti6Al4V alaşımı üzerinde hidroksiapatit oluşumu; in vitro ve in vivo şartlarda kullanımının araştırılması, *Doktora Tezi*, Atatürk Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Wang, X., Li, Y., Xiong, J., Hodgson, P.D., Wen, C.,** 2009. Porous TiNbZr alloy scaffolds for biomedical applications, *Acta Biomaterialia* 5, 3616–3624.
- Wang, L., Lu, W., Qin, J., Zhang, F., Zhang, D.,** 2009. Influence of cold deformation on martensite transformation and mechanical properties of Ti–Nb–Ta–Zr alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 469, 512–518.

- Wang, J., Li, Q., Xiong, C., Li, Y., Sun, B.,** 2018. Effect of Zr on the martensitic transformation and the shape memory effect in Ti-Zr-Nb-Ta high-temperature shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 737, 672-677.
- Wu, J., Li, H., Yuan, B., Gao, Y.,** 2017. High recoverable strain tailoring by Zr adjustment of sintered Ti-13Nb-(0-6)Zr biomedical alloys, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 75, 574-580.
- Zhang, F., Yu, Z., Xiong, C., Qu, W., Yuan, B., Wang, Z., Li, Y.,** 2017. Martensitic transformations and the shape memory effect in Ti-Zr-Nb-Al high-temperature shape memory alloys, *Materials Science & Engineering A*, 679, 14-19.
- Zhang, J., Sun, F., Hao, Y., Gozdecki, N., Lebrun, E., Vermaut, P., Portier, R., Gloriant, T., Laheurte, P., Prima, F.,** 2013. Influence of equiatomic Zr/Nb substitution on superelastic behavior of Ti-Nb-Zr alloy, *Materials Science Engineering A*, 563, 78-85.
- Zhu, S.L., Yang, X.J., Deng, F., Hu, S.H., Cui, Z.D.,** 2004. Processing of porous TiNi shape memory alloy from elemental powders by Ar-sintering *Materials Letters*, 58, 2369-2373.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet KAYA 26.04.1975 Kilis doğumlu olup ilk ve orta öğrenimini Kilis'te lise öğrenimini Hatay ve Gaziantep'te tamamlamıştır. 1993 yılında Fırat Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü'ne kayıt yaptıran KAYA 1997 yılında bu bölümden mezun olmuştur. 1998'de Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Katıhal Fiziği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine ve aynı yıl Elazığ-Balakgazi Lisesi'nde Fizik Öğretmeni olarak göreve başlamıştır. 2001 yılında yüksek lisans öğrenimini tamamladıktan sonra yedek subay olarak askerliğini yapan Mehmet KAYA metallere üzerine olan ilgisinden dolayı 2002 yılında Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Eğitimi Anabilim Dalı'nda doktora öğrenimine başlamış ve Ocak 2008'de doktor ünvanını almıştır. Aralık 2008'de Adıyaman Üniversitesinde yardımcı doçent olarak göreve başlayan KAYA akabinde 2011-2012 yılları arasında Texas A&M Üniversitesinde TÜBİTAK destekli Şekil Hafızalı Alaşımlar üzerine bilimsel araştırmalarda bulunmuştur. Malzeme Bilimi üzerine olan bilgi ve tecrübelerini geliştirmek amacıyla fizik bilgisinin geliştirilmesi gerektiğini düşünerek Ocak 2012'de fizik alanında ikinci doktora öğrenimine başlayan KAYA doktora tezini bitirme aşamasına gelmiş bulunmaktadır. Eylül 2013 yılında Metal Teknolojileri Eğitimi Alanında doçent ünvanı ve Nisan 2019 yılında Profesör ünvanı alan KAYA, Mayıs 2018 yılından bu yana Bandırma Onyedil Eylül Üniversitesinde öğretim üyesi olarak görev yapmaktadır. İyi düzeyde İngilizce bilen KAYA evli ve üç çocuk babasıdır.