

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TiZr ALAŞIMININ TOZ METALURJİSİYLE ÜRETİMİ VE  
BİYUYUMLULUK ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**ABDURRAHMAN AKKUŞ**

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**2018**

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

**TiZr ALAŞIMININ TOZ METALURJİSİYLE ÜRETİMİ VE**  
**BİYOYUMLULUK ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**Abdurrahman AKKUŞ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

Bu tez 11/01/2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/oy  
çokluğu ile kabul edilmiştir.

**Doç. Dr. Mehmet KAYA**  
**BAŞKAN (DANIŞMAN)**

**Yrd. Doç. Dr. Zuhâl KARAGÖZ GENÇ**  
**(Üye)**

**Yrd. Doç. Dr. Musa KILIÇ**  
**(Üye)**

**Prof. Dr. Refet KARADAĞ**  
**Enstitü Müdür V.**

**Bu çalışma Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.**

**Proje No: MÜFYL/2016-0005**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

#### TiZr ALAŞIMININ TOZ METALURJİSİYLE ÜRETİMİ VE BİYUYUMLULUK ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ

Abdurrahman AKKUŞ

Adıyaman Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman

:Doç. Dr. Mehmet KAYA  
:Yıl: 2018, Sayfa sayısı: 101

Jüri

:Doç. Dr. Mehmet KAYA  
:Yrd. Doç. Dr. Zuhâl KARAGÖZ GENÇ  
:Yrd. Doç. Dr. Musa KILIÇ

Bu çalışmada, TiZr alaşımı toz metalurjisi (TM) yöntemlerinden geleneksel sinterleme ile farklı gözenek oranlarında üretildi. Üretilen numunelerin optik görüntüleri, SEM-EDX görüntü analizleri, XRD desen analizleri, basma dayanımları ve in vivo ortamda biyoyumlulukları incelendi. Üretim yapılırken, atomik olarak Ti-20Zr element tozları dönen bir kap içerisinde toz karışımlarının homojen olması için 12 saat süreyle karıştırıldı ve sonrasında gözenek oluşturmak için amonyum bikarbonat ile karıştırılarak farklı basınçlarda briketlendi. Briketlenen ham numuneler daha sonra farklı sıcaklıklarda iki saat süreyle argon gazı korumalı bir fırın içerisinde sinterlendi. Böylece % 3.17 ile % 40.40 aralığında gözenekliliğe sahip numuneler üretildi. Sinterleme sıcaklığı ve soğuk presleme basıncının artması ile gözenek oranlarının azaldığı görüldü. Üretilen numunelerin SEM-EDX ve XRD analizlerinde yapının  $\alpha$  (hcp) fazından meydana geldiği, üretilen numunelerden gözenek oranının azalması ile basma dayanımlarının arttığı ve kemiğin basma dayanımından daha fazla olduğu belirlendi. İn vivo ortamda yapılan biyoyumluluk çalışmasında gözenek oranının artması ile yeni kemik ve fibröz doku oluşumunun iyi olduğu, ayrıca herhangi bir doku nekrozunun olmadığı anlaşıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Toz metalurjisi, geleneksel sinterleme, biyomalzeme, biyoyumluluk

## ABSTRACT

### Msc Thesis

# INVESTIGATION OF BIOCOMPATIBILITY PROPERTY AND PRODUCTION OF TiZr ALLOYS BY POWDER METALLURGY

Abdurrahman AKKUŞ

Adiyaman University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgy and Material Engineering

Supervisor :Assoc. Prof. Dr. Mehmet KAYA  
Year: 2018, Number of pages:101  
Jury : Assoc. Prof. Dr. Mehmet KAYA  
: Assoc. Prof. Dr. Zuhale KARAGÖZ GENÇ  
: Assoc. Prof. Dr. Musa KILIÇ

In this study, TiZr alloy was produced as different porosities by conventional sintering from powder metallurgy (TM) methods. Optical images, SEM-EDX image analysis, XRD pattern analysis, compression strengths of produced samples and their biocompatibility in vivo were investigated. Ti-at%20Zr element powders were mixed in a rotating vessel for 12 hours to obtain homogeneous mixtures before production. Later, powder mixture was mixed with ammonium bicarbonate to form pores structure, and then the mixture was briquette at different pressures. Finally the briquetted raw samples were sintered in an argon gas-protected oven at different temperatures for two hours. Thus, porous samples with porosity ranging from 3.17% to 40.40% were obtained. It was observed that the porosity decreases with increasing sintering temperature and cold pressing pressure. In the SEM-EDX and XRD analyzes of the produced samples,  $\alpha$  (hcp) phase was seen and it was determined that compressive strength of samples increased with decreasing porosity, and also it was understood that the compressive strengths of the produced samples were higher than that of bone. In the biocompatibility study performed in the in vivo environment, it was understood that the formation of new bone and fibrous tissue were good, and tissue necroses were not occurred.

**Key Words:** Powder metallurgy, conventional sintering, biomaterial, biocompatibility

## TEŞEKKÜR

Kendim, ailem, ülkem ve bilim adına daha faydalı bir birey olmak amacıyla başladığım bu tez “**Toz Metalurjisi ile Üretilen Ti-Zr Alaşımın Biyouyumluluk Özelliğinin İncelenmesi**” çalışmasında bilgisini ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım **Doç. Dr. Mehmet KAYA**’ya sonsuz teşekkür ederim.

Tez ile ilgili biyouyumluluk çalışmalarında, deney hayvanlarına takılan implant malzemelerin histopatolojik incelemelerinde yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Ebru ELİBOL’a ile ekibine (Adıyaman Üniversitesi, Tıp Fakültesi Histoloji Anabilim Dalı) ve üretilen implantların rat bacaklarına takılmasını sağlayan Doç. Dr. Mustafa KÖM (Fırat Üniversitesi Veteriner Fakültesi, Cerrahi Anabilim Dalı) teşekkürlerimi sunarım.

Numunelerin üretilmesinde kullanılan tozların karıştırılması, preslenmesi, sinterlenmesi ve numunelerin analizlerinde yardımcı olan Ömer ÇAKMAK’a ve manevi desteğinden dolayı Abdurrahman YOLUN’a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca desteğini esirgemeyen aileme ve son olarak, tez ile ilgili deneysel çalışmaların sürdürülmesinde maddi olanakların çoğunu sağlayan Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyonu Birimine (BAP) ve tüm emeği geçenlere teşekkür ederim.

Abdurrahman AKKUŞ  
Adıyaman, 2018

## İÇİNDEKİLER

## SAYFA

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Toz Metalurjisi .....	2
1.2. Toz Üretim Teknikleri.....	4
1.2.1. Mekanik üretim yöntemleri .....	5
1.2.2. Elektrolizle üretim teknikleri.....	5
1.2.3. Kimyasal üretim teknikleri .....	6
1.2.4. Atomizasyon teknikleri.....	6
1.2.5. Buharlaştırma teknikleri .....	6
1.2.6. Parçacık boyut ölçümü .....	6
1.3. Biyomalzemeler .....	7
1.4. Metalik İmplant Malzemeler .....	12
1.4.1. Paslanmaz çelikler .....	13
1.4.2. Kobalt esaslı alaşımlar .....	14
1.4.3. Dental amalgam .....	14
1.4.4. NiTi alaşımları .....	15
1.4.5. Titanyum ve titanyum alaşımları.....	15
1.4.6. Metalik implant malzemelerin mekanik özellikleri .....	16
1.4.7. Toz metal teknolojisinin biyomalzemelere sağladığı faydalar.....	18
1.4.8. Biyomalzemelerin toz metalurjisi ile şekillendirilmesi .....	20

1.5. Toz metalurjisi ile numune üretim yöntemleri .....	22
1.5.1. Geleneksel sinterleme.....	22
1.5.2. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS = Self-propagating High-temperature Synthesis).....	23
1.5.3. Spark plazma sinterleme (SPS .....	24
1.5.4. Sıcak izostatik presleme (HIP= Hot Isostatic Pressing).....	24
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	31
3.1. Ti-Zr Alaşımının Farklı Gözenek Oranlarında Üretilme Gerekçesi .....	31
3.2. Numunelerin Hazırlanması.....	31
3.3. Toz Karışımlarının Yüzdeler Oranlarının Hesaplanması.....	37
3.4. Gözenek Miktarının Belirlenmesi .....	37
3.5. Optik Mikroskobu Görüntü Analizleri .....	38
3.6. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM-EDX=Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray) Görüntü Analizleri .....	39
3.7. X- Işını Kırınımı (XRD=X-Ray Diffraction) Görüntü Analizleri.....	40
3.8. Basma Dayanımlarının Ölçülmesi.....	40
3.9. Cerrahi Süreç .....	41
3.9.1. Etik kurul raporu .....	41
3.9.2. Cerrahi metod .....	41
3.9.3. Cerrahi yöntem .....	42
3.9.4. Operasyon sonrası yapılan uygulamalar .....	43
3.9.5. Histopatolojik inceleme.....	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	44
4.1. Gözenek Oluşum Mekanizması ve Optik Görüntü Analizleri .....	44
4.1.1. Gözenekli oluşumunda sinterleme sıcaklığının etkisi.....	44
4.1.2. Gözenekli oluşumunda soğuk presleme basıncının etkisi.....	46

4.1.3. Gözenek oluşumunda amonyum birkarbonatın etkisi.....	47
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM - EDX= Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X - ray) görüntü Analizleri .....	49
4.3. X-Işını Kırınımı (XRD=X-Ray Diffraction) Görüntü Analizleri.....	62
4.4. Basma Dayanımı Ölçümleri .....	70
4.5. Histopatolojik İnceleme .....	73
4.5.1. Histopatholojik bulgular.....	73
4.5.2. Morfolojik inceleme .....	76
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	79
KAYNAKLAR .....	80
EK-1. Etik kurulu kararı.....	86
ÖZGEÇMİŞ .....	88



## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

Çizelge 1.1. Vücut içinde kullanılan malzemeler .....	9
Çizelge 1.2. En yaygın kullanılan metalik biyomalzemeler .....	13
Çizelge 1.3. Bazı metalik implantların özgül ağırlıkları .....	15
Çizelge 3.1. Bu çalışmada sentezlenen numunelerin üretim parametreleri .....	32
Çizelge 3.2. Ti ve Zr tozlarının özellikleri .....	33
Çizelge 3.3. Deneyde kullanılan numunelerin gözenek oranları .....	38
Çizelge 4.1. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra (a) 1200 °C, (b) 1300 °C ve 1400 °C'de 2 saat süreyle sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları, .....	65
Çizelge 4.2. Farklı basınçlarda briketlendikten sonra 1400 °C'de sıcaklığında sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları (a) 200 MPa (b) 300 MPa .....	67
Çizelge 4.3. 300 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra (a)1200 °C ve (b)1400 °C'de sıcaklığında 2 saat süreyle sinterlenen çok gözenekli Ti-20Zr alaşım numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları .....	69

Şekil 1.1. Toz metalurjisinin işlemleri .....	3
Şekil 1.2. Toz metalürji ile üretilen malzemeler .....	4
Şekil 1.3. Geleneksel sinterleme olayında tane boyutu.....	23
Şekil 1.4. Spark plazma sinterleme işleminin şematik görüntüsü.....	24
Şekil 3.1. (a) Toz karıştırma aparatı ve basma kalıbı görüntüsü, (b) Toz presleme cihazı görüntüsü .....	34
Şekil 3.2. (a) Etüv fırın (b) argon gaz bağlantılı sinterleme fırını görüntüleri.....	35
Şekil 3.3. Sinterlenmiş Ti-20Zr alaşım numunelerinin (a) çok gözenekli (b) az gözenekli makro görüntüleri .....	35
Şekil 3.4. Zr ile Ti faz diyagramı .....	36
Şekil 3.5. (a) Zımparalama (b) optik mikroskop görüntüleri .....	39
Şekil 3.6. Kesme cihazı ve SEM-EDX cihazı görüntüleri .....	39
Şekil 3.7. X-ışını kırınım ölçümü için kullanılan XRD cihazı görüntüsü.....	40
Şekil 3.8. Basma testi cihazı ve tozlar için kullanılan kalıp görüntüleri.....	41
Şekil 3.9. İmplant malzemenin defekte yerleştirilme aşamaları .....	42
Şekil 4.1. 100 MPa soğuk basınç ile briketlendikten sonra (a) 1200 °C, (b) 1300 °C ve (c) 1400 °C’de sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterlenenTi-20Zr numunelerine ait optik görüntüleri.....	45
Şekil 4.2. (a) 200 MPa, (b) 300 MPa soğuk basınç ile briketlendikten sonra, 1400 °C’de sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterlenen Ti-20Zr numunelerine ait optik görüntüleri.....	47
Şekil 4.3. 300 MPa soğuk basınç ile briketlendikten sonra (a) 1200 °C ve (b) 1400 °C’de sıcaklıklarında sinterlenen çok gözenekli Ti-20Zr numunelerine ait optik mikroskopu görüntüleri.....	49
Şekil 4.4. 100 MPa soğuk basınç ile briketlendikten sonra 1200 °C’de 2 saat bekletilerek üretilen Ti-20Zr alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri .....	51
Şekil 4.5. 100 MPa soğuk basınç ile briketlendikten sonra 1300 °C’de 2 saat bekletilerek üretilen Ti-20Zr alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri .....	53

Şekil 4.6. 100 MPa soğuk basınç ile briketlendikten sonra 1400 °C’de 2 saat bekletirilerek üretilen Ti-20Zr alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri .....	56
Şekil 4.7. 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat süre ile 180 °C’de ön sinterleme işleminden sonra 1200 °C’de sıcaklıkta sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri .....	58
Şekil 4.8. 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat süre ile 180 °C’de ön sinterleme işleminden sonra 1300 °C’de sıcaklıkta sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri .....	60
Şekil 4.9. 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat süre ile 180 °C’de ön sinterleme işleminden sonra 1400 °C’de sıcaklıkta sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri .....	62
Şekil 4.10. 100 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunelerine ait XRD görüntüleri (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C.....	64
Şekil 4.11. Farklı basınçlarda briketlendikten sonra 1400 °C’de sıcaklığında sinterlenen Ti-Zr alaşım numunelerine ait XRD görüntüleri (a) 200 MPa (b) 300 MPa .....	67
Şekil 4.12. 300 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra sırayla (a) 1200 °C ve (b) 1400 °C’de 2 saat süreyle sinterlenen çok gözenekli Ti-20Zr alaşım numunelerinin XRD görüntüleri .....	69
Şekil 4.13. 300 MPa soğuk preslendikten sonra 1400 °C’de sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunelerine ait gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri .....	71
Şekil 4.14. 300 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra (a) 1200 °C ve (b) 1400 °C’de sıcaklığında 2 saat süreyle sinterlenen çok gözenekli Ti-20Zr alaşım numunelerine ait gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri .....	72
Şekil 4.15. X grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütme ölçeklerinde çekilen görüntüleri (1,2,3 ve 4 Hematoksilen&Eozin boyama, sırasıyla X4, X10, X10, X40’lık büyütme ölçeklerine ait görüntüler) ve (5,6,7 ve 8 Masson&Goldner Trichrome boyama sırasıyla X4, X10, X10, X40’lık büyütme ölçeklerine ait görüntüler).....	74

Şekil 4.16. Y grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen görüntüleri (1,2,3 ve 4 Hematoksilen&Eozin boyama, sırasıyla X4, X10, X10, X40'lık büyütmelere ait görüntüler) ve (5,6,7 ve 8 Masson&Goldner Trichrome boyama sırasıyla X4, X10, X10, X40'lık büyütmelere ait görüntüler)..... 75

Şekil 4.17. Z grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen görüntüleri (1,2,3 ve 4 Hematoksilen&Eozin boyama, sırasıyla X4, X10, X10, X40'lık büyütmelere ait görüntüler) ve (5,6,7 ve 8 Masson&Goldner Trichrome boyama sırasıyla X4, X10, X10, X40'lık büyütmelere ait görüntüler)..... 76



## SİMGELER VE KISALTMALAR

$\alpha$	: Alfa fazı
$\beta$	: Beta fazı
d	: Yoğunluk
E	: Elastik modülü
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını (Energy Dispersive X-Ray <sup>0</sup> )
HIP	: Sıcak izostatik presleme
m	: Kütle
MIM	: Metal enjeksiyon kalıplama
N	: Avagadro sayısı
Zr	: Zirkonyum
Ni	: Nikel
PE	: Suni elastiklik ( Psuedo Elasticity)
PIM	: Toz enjeksiyon kalıplama ( Powder Injection Molding)
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu (Scanning Electron Microscopy)
SHS	: Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi
SPS	: Kıvılcım plazma sinterleme ( Spark Plasma Sintering)
ŞHA	: Şekil hatırlamalı alaşımlar
TM	: Toz metalurjisi
Ti	: Titanyum
V	: Hacim
XRD	:X-ışını kırınımı(X-RayDiffraction)

## 1. GİRİŞ

Teknolojinin günlük hayatımızda giderek artan ihtiyaç ile birlikte kullanım amacına uygun olacak şekilde fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip malzeme üretimi ihtiyacını hızlandırmıştır. Buna bağlı olarak, malzeme bilimi üzerine yapılan çalışmaların artması kaçınılmaz hale gelmiştir. Özellikle metalik yapıların kullanım alanının genişliği ise bu yapılar üzerindeki çalışmalara ağırlık verilmesine neden olmuştur. Tek fazlı metal yapılarda, istenilen özellikleri elde etmek ve metal yapıyı ihtiyaç duyulan şekilde kullanışlı hale getirme isteği, alaşımlara ve alaşım üretimine yönelik ilgiyi arttırmıştır. Metal alaşımlarının farklı fiziksel koşullarda sergiledikleri davranışlar ise son yıllarda bu malzemeler üzerine yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur (Özcan 2010).

Metalik malzemeler arasında bir takım paslanmaz çelikler, kobalt esaslı bazı alaşımlar, titanyum ve titanyum esaslı alaşımlar gibi malzemeler yıllardır implant malzemesi olarak kullanılmaktadır. Titanyum ve titanyum-esaslı alaşımlar, özellikle saf Ti, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, Ti-Zr alaşımları üstün biyouyumlulukları, üstün mekanik özellikleri ve fizyolojik ortamda yüksek korozyon dirençlerine sahip olmalarından dolayı biomedikal alanlarda yaygın şekilde dental ve ortopedik implant malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu alaşımlar içerisinde, Vanadyumun toksitliği, Nikelin alerjik etki göstermesi ve Alüminyumun zihinsel bozukluğa yol açmasından dolayı, Ti esaslı alaşımlarda bu olumsuzlukları azaltmak veya yoketmek için birçok çalışma yapılmaktadır. Toksik oluşturmayan Ti-Zr, Ti-Nb, Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Sn, Ti-Hf, Ti-Ta, Ti-Mo gibi birkaç öncü çalışma bu alanda rapor edilmektedir. Son zamanlarda keşfedilen Ti-Zr alaşımlarının, biyouyumluluk, korozyon, yüksek dayanım ve toksit etki oluşturmaması nedeniyle popüler bir implant malzemesi olarak kullanılmaktadır (Kaya 2008, Yolun 2016).

Ti-esaslı alaşımlar günümüz teknolojisinde yoğun bir şekilde kullanılmakta ve bu alanda araştırmalar halen yoğun bir şekilde devam etmektedir. Titanyum tek başına, deformasyon prosesi ve alaşımlandırma ile mukavemeti arttırılabilinen, yoğunluğu düşük, manyetik olmayan ve iyi bir ısı iletkenliğine sahip bir malzemedir. Bu malzeme; yüksek mukavemet, son derece iyi bir korozyon direncine ve işlenebilme özelliğine sahiptir. Birçok kullanım alanı bulunan titanyum, özellikle vücut sıvısı içerisindeki

dokular, cerrahi implant, omurga cerrahisi, dişçilikte, suni kalp pompaları, kalp kapakçıklar, yük taşıyan kemik ve kalça protezlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Albayrak 2008). Ti esaslı alaşımların implant malzeme olarak kullanılması için toz metalürjisi yöntemi ile gözenekli malzeme üretimi üzerine yoğun çalışmalar devam etmektedir.

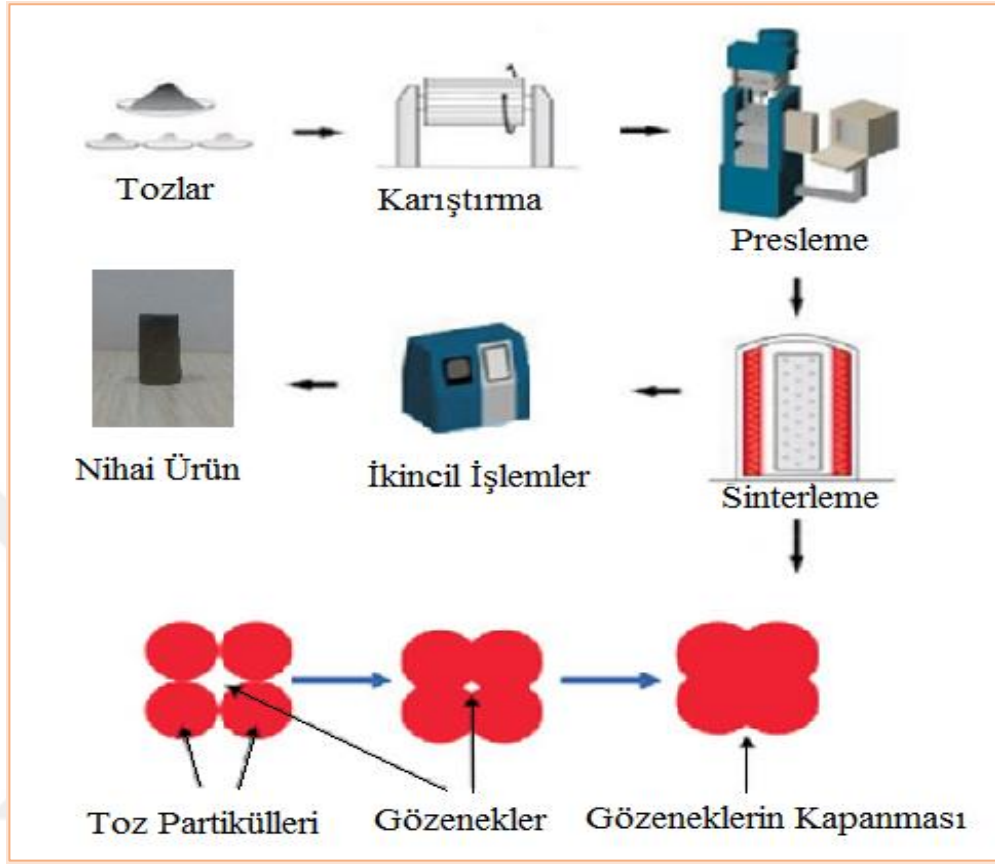
İmplant olarak kullanılan metalik tarzı biyomalzemelerin kemik yapısına göre yoğun ve ağır olması vucutta sorun teşkil etmektedir. Bu nedenle son birkaç yıllar içerisinde bu alaşımların toz metalürjisi yöntemi ile kemik yapısına benzer gözenekli ve hafif biyomalzeme olarak üretim çalışmaları artmaktadır. Toz metalürjisi yöntemi, metal tozlarının belirli oranda karıştırılarak, oda sıcaklığında hassas kalıplarda istenilen teknik değerlere uygun basınçlarda sıkıştırılması ve sonrasında kontrollü atmosfer şartlarında sinterlenmesiyle parça üretime dayalı bir uygulamadır. Bu yöntem, toz üretimi ile üretilen tozların karıştırılması, tozların preslenmesi, sinterlenmesi ve isteğe bağlı işlemler (infiltrasyon, yağ emdirme, çapak alma, vb.) olmak üzere farklı aşamalardan oluşur.

Bu çalışmada, kemik yapısına benzer gözenekli ve hafif bir biyomalzeme olması amacıyla biyoyumluluk açısından sorun teşkil etmeyen Ti ve Zr element tozları kullanılarak gözenekli TiZr alaşımlarının üretiminin mikroyapılarının, mekanik özelliklerinin ve biyoyumluluk özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır.

### **1.1. Toz Metalürjisi**

Toz Metalürjisi (TM) gözenekli malzeme oluşturmak için en yaygın kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem; çok küçük partikülleri ısı ve basınç ile birbirine bağlayarak parça haline getirme işlemidir. Daha geniş bir ifade ile toz metalürjisi, toz şeklindeki malzemelerin preslenmesi ve takiben yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi ile parça imalatını kapsamaktadır. Şekil 1.1’de Toz metalürjisi (TM) işlemleri üretmek için ilk önce tozlar üretilir. Sonra üretilen tozlar karıştırılır, preslenir, sinterlenir ve isteğe bağlı işlemler (infiltrasyon, yağ emdirme, çapak alma, vb.) olmak üzere belirli aşamalardan geçirilir. Kullanılan tozların boyutu 1 mm’den daha küçüktür. Tozlar genel olarak metaliktir. Bunun yanında seramik ve plastik malzemeler de kullanılır. Bir tozun en önemli

karakteristiği yüzey alanının hacmine göre daha büyük olmasıdır (Yavuz ve Güner 2002).

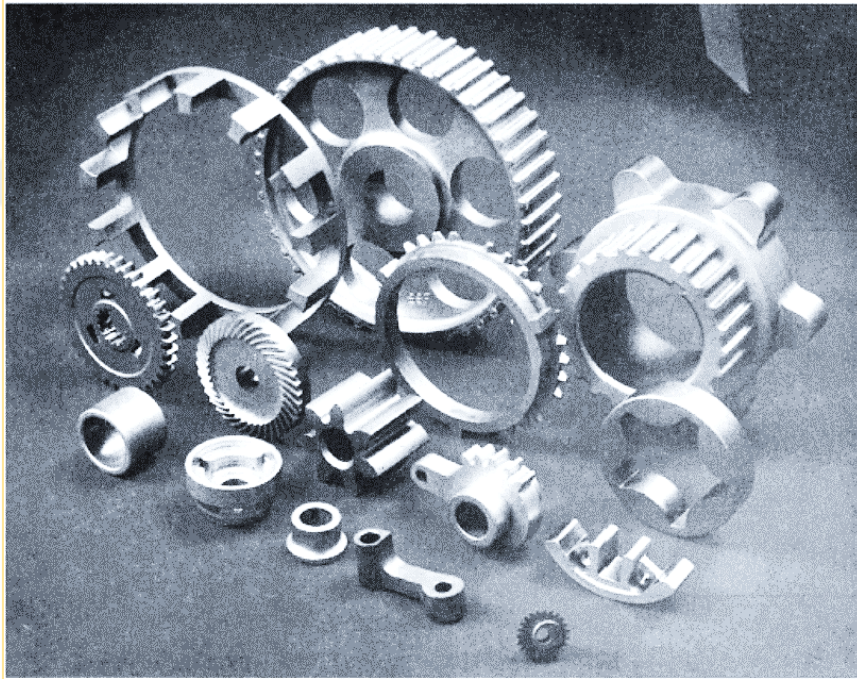


Şekil 1. 1. Toz metalurjisinin işlemleri (Çakmak 2017)

Toz metalürjisi ile numune üretimi için presleme işlemi oda sıcaklığında ve bazen de yüksek sıcaklıklarda yapılır. Tozların soğuk şekillendirilmesi ve kalıptan çıkarılması sırasında metal tozları ile kalıp yüzeyi arasındaki sürtünmeyi azaltarak kalıp ömrünü artırmak amacıyla gerekirse yağlayıcılar kullanılabilir. Malzemeye uygun yağlayıcılar ağırlık olarak %0,5-2 oranlarında ilave edilerek karıştırılırlar. Bu süreçte tozların başarılı bir şekilde sıkıştırılarak şekillendirilmesi birinci basamaktır. Karışımı hazırlanan tozlar istenilen geometrideki kalıplarda preslenir. Presleme işlemi esnasında dağınık halde bulunan tozlar kalıp içerisinde parçanın şeklini alır. Bu aşamada elde edilen parçalar düşük mukavemet değerine sahiptir. Bu mukavemet değerine ham mukavemet (green strength) denir. Ham mukavemet değeri parçanın kalıptan çıkartılıp sinterleme ortamına yerleştirilmesine olanak verecek değerlerde olmalıdır. Ancak, bu değer parça üzerine uygulanacak yüksek değerlerdeki kuvvetleri taşımak için yeterli değildir. Kalıptan çıkartılan parçaların mukavemet değerlerini artırmak için parçalara



sinterleme işlemi uygulanır. Sinterleme genellikle atomik ölçekte gerçekleşen, kütle taşınımları yoluyla katı parçacıkları birbirine yoğun bir yapı oluşturacak şekilde bağlayan ısı işlemi veya süreçtir. Sinterlenecek malzeme tek çeşit saf metal veya seramik gibi bir malzemeden oluşuyorsa; tek bileşenli sistem, birden çok malzemeden oluşuyorsa; çok bileşenli sistem adını alır. Tek bileşenli sistemlerde sinterleme sıcaklığı malzemenin ergime sıcaklığının 0.8 katıdır. Çok bileşenli sistemlerde ise sinterleme sıcaklığı bileşimde en düşük ergime sıcaklığına sahip malzemenin ergime sıcaklığının hemen altındadır. Ergime sıcaklığının altında yapılan sinterlemeye katı faz sinterlemesi, çok bileşenli sistemlerde ise bileşenlerden en az birinin ergime sıcaklığının üzerinde yapılan sinterlemeye ise sıvı faz sinterlemesi denir. Sinterleme sonrasında parçalar isteğe bağlı olarak bazı işlemlerden geçerek (infiltrasyon, birleştirme, tekrar sıkıştırma) kullanıma hazır hale getirilirler (Kaya 2008). Şekil 1.2’de toz metalürji ile üretilen malzemeler görülmektedir.



Şekil 1.2. Toz metalürji ile üretilen malzemeler  
(<https://akademi.itu.edu.tr/dikicioglu/DosyaGetir/125645/ch16-toz%20metalurjisi.pdf>, 12/10/2016)

## 1.2. Toz Üretim Teknikleri

Toz Metalürjisi ürünlerinin ana hammaddesi tozlardır. Üretilmesi planlanan şekilli ve bir işlevi (fonksiyonu) yerine getirecek olan parçaların istenilen özelliklerde

ve mukavemet değerlerinde üretilebilmesi için arzu edilen niteliklerde tozlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bir tozun hangi yöntemle üretildiğinin bilinmesi ilk olarak o tozun tane boyutu, boyut dağılımı ve şekli gibi fiziksel özellikleri ile kimyasal safiyeti ve safsızlık nitelikleri hakkında kullanıcıya ön fikirler verebilir. Tozu üretecek malzemenin ergime sıcaklığı, gevrek veya tok oluşu, bileşik veya saf halde bulunuşu gibi önemli birkaç faktör göz önünde bulundurularak toz üretim tekniği belirlenir (Kurt 2004).

Metal tozlarının imalinde kullanılan teknikler, tozların birçok özelliklerini tayin eder. Tozun geometrik şekli üretim yöntemine bağlı olarak küreselden, karmaşık şekle kadar çok farklı olabilmektedir. Tozun yüzey durumu da üretim yöntemine göre değişiklik göstermektedir. Malzemelerin çoğu, özelliklerine uygun bir teknik kullanılarak toz haline getirilebilir (Alsaran 2004).

Birçok toz üretim tekniği arasından, ticari olarak şu teknikler kullanılmaktadır:

1. Mekanik Üretim Yöntemleri
2. Elektrolizle Üretim Teknikleri
3. Kimyasal Üretim Teknikleri
4. Atomizasyon Teknikleri
5. Buharlaştırma Teknikleri
6. Parçacık Boyut Ölçümü

### **1.2.1. Mekanik üretim yöntemleri**

Dört ana mekanik öğütme yöntemi vardır; darbe, aşındırarak öğütme, kesme ve basma. Darbe; malzemeye çekiçle vurma gibi çok hızlı ve anlık uygulamaları içerir ve malzeme küçük parçalara ayrılır. Aşındırarak öğütme; aşındırıcıların birbiri üzerinde sürtünme hareketi sayesinde parçacıkların boyutunun küçültülmesidir. Kesme; talaşlı imalatta olduğu gibi kesme işlemi ile malzemenin parçalanmasıdır.

### **1.2.2. Elektrolizle üretim teknikleri**

Bir elektroliz hücresinin katodu üzerinde belirli çalışma şartlarında element tozları biriktirilebilir. Örnek; metaller arasında paladyum, krom, bakır, demir, çinko,

mangan ve gümüş sayılabilir. Elektroliz yönteminin ana üstünlüğü yüksek ürün saflığıdır. Katot üzerinde toplanan gözenekli birikinti sıyrılır, yıkanır, kurutulur ve öğütülerek toz haline getirilir.

### **1.2.3. Kimyasal üretim teknikleri**

Bir elementin başka bir elementle tepkimeye girmesinden yararlanarak toz üretim işlemidir. Parçacık boyutu ve şekli tepkime değişkenlerinin kontrolü ile ayarlanmaktadır. Kimyasal sentezlemenin birçok farklı yöntemi vardır. Tozlar; katı, sıvı veya buhar fazı reaksiyonlarıyla oluşturulur. Genel olarak oksit içerikli bir bileşik içerisindeki element başka bir elementle tepkime oluşturarak saf element tozları elde edilir.

### **1.2.4. Atomizasyon teknikleri**

Atomizasyon; ergimiş sıvıya ve sıvının damlacıklara parçalanmasına dayanır. Damlacıklar donarak parçacık haline gelirler. Yöntem; metaller, alaşımlar ve intermetalikler için kullanılmakla birlikte son zamanlarda polimer ve seramiklere de uygulanmaktadır. Atomizasyon yöntemleri; gaz atomizasyonu, sıvı ve su atomizasyonu, savurmalı atomizasyonu ve plazma atomizasyonu yöntemleri olarak sınıflandırılır.

### **1.2.5. Buharlaştırma teknikleri**

Düşük basınçlı (yaklaşık atmosfer basıncının %10) argon gazı içerisinde malzeme buharlaştırılır. Buharlaşan malzeme aşırı soğur ve küçük katı parçacıklar buhardan doğrudan çekirdeklenir. Bu yöntemle 10 nm boyuta kadar küçük tozlar üretilebilir.

### **1.2.6. Parçacık boyut ölçümü**

Parçacık boyut ölçümü; bir parçacığın boyutlarının belirlenmesidir. Parçacık boyutunu ölçen cihazların çoğu tek bir geometrik parametreyi ölçer ve parçacık şeklinin küresel olduğunu kabul eder. Parçacık yüzey alanı, iz düşüm alanı, en büyük uzunluk,

en küçük kesit alanı veya hacmi, analizlerde kullanılan parametrelerdir. Parçacık boyutunu belirlemek için mikroskop ile inceleme, eleme, sedimentasyon, ışık saçılımı ve kırınımı, elektriksel alan algılanması, ışık engelleme ve X-ışını teknikleri gibi yöntemler kullanılmaktadır. Mikroskop ile incelemede; parçacık görüntüleri mikroskop altında incelenir. Toz topları bir damla deterjan içeren su içerisinde parçalandırılarak daha iyi görüntü elde edilebilir. Eleme; büyük parçacıkların boyut dağılımının ölçümünde kullanılan eski bir tekniktir. Tozlar alt alta farklı eleklerden geçirilir, elek aralığı gittikçe küçülür. - 325 mesh büyüklüğünden daha küçük tozlar belirlenebilir, küçük tozlar genellikle elek altı toz olarak adlandırılır ve eksi ( - ) işareti ile gösterilir. Sedimentasyon; bu işlem küçük parçacıklara (0,02-100 µm) uygulanır. Bir sıvı veya gaz içerisinde çöken tozlar, parçacık boyutu ve akışkan viskozitesine bağlı olarak son hıza ulaşır. Parçacık boyutu çökme hızından hesaplanır. Çökme zamanına karşı tüpün dibine çöken tozun hacimi veya ağırlığı parçacık boyut dağılımını hesaplamaya imkân verir. Işık saçılımı ve kırınımı; parçacıklar hareketli bir akışkan içerisinde dağıtılır ve dağılmış olan parçacıklar bir dedektörün önünden geçirilir. Detektör parçacık boyutu ile orantılı olan ışık saçılmasındaki değişimleri ölçer. Elektriksel alan algılaması; parçacıkların tuzlu bir suda dağıtılması ve tuzlu suyun elektrik iletkenliğinin küçük bir cam aralıkta geçerken ölçülmesi ile belirlenir. Işık engelleme; bir ışık demetinin sıvı içerisinde dağıtılmış parçacık akışı ile kesilmesi sonucu belirlenir (Kaya 2008).

### **1.3. Biyomalzemeler**

Günümüzde büyük ilerlemelerin kaydedildiği bilim dallarından biri olan “biyomalzeme” biliminde, biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum sağlayabilecek yeni malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır. Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin: kan) temas ederler. Bu sebepten dolayı vücuda yerleştirilecek malzemenin vücutla uyum içerisinde olması, yerine konulduğu organın fonksiyonunu kısmen ya da tamamen yerine getirebilmesi, biyomalzemelerin önemini artırarak inceleme alanlarının genişlemesine yol açmıştır (Tosun 2007). Belirli koşullar altında, bazı malzemeler vücut tarafından kabul görürken, aynı malzemeler, koşullar

değiştiğinde vücut tarafından reddedilebilmekteydi. Son 30 yıl içinde biyomalzeme/doku etkileşimlerinin anlaşılması konusunda önemli bilgiler elde edilmiş bulunuyor. Biyouyumluluğu yüksek olan malzemeler, kısacası biyomalzemeler metaller, seramikler, polimerler ve kompozit malzemeler olarak Çizelge 1.1’de gruplandırılmaktadır. Alüminyum oksit, biyoaktif cam, karbon ve hidroksiapatit (HA) biyouyumlu seramik malzemelere örnek olarak verilebilmektedir. Biyo malzeme olarak kullanılan metaller ve alaşımlar ise, altın, tantal, paslanmaz çelik ve titanyum alaşımları ve polietilen (PE), poliüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET), silikon kauçuk (SR), polisülfon (PS), polilaktik asit (PLA) ve poliglikolik asit (PGA) gibi çok sayıda polimer, tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Her malzemenin kendine özgü uygulama alanı mevcuttur. Polimerler, çok değişik bileşimlerde ve şekillerde (lif, film, jel, boncuk, nanopartikül) hazırlanabilmeleri nedeniyle biyomalzeme olarak geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Ancak, bazı uygulamalar için; örneğin ortopedik alanda-mekanik dayanımları zayıftır (Korsacılar 2012, Kahraman 2013).

Çizelge 1. 1. Vücut içinde kullanılan malzemeler (Korsacılar 2012, <http://dergiler.ankara.edu.tr/dergiler/24/1084/12995.pdf>)

Malzemeler	Avantajları	Dezavantajları	Örnekler
<p>Polimerler</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Silastic®kauçuğu</li> <li>• Teflon®</li> <li>• Dacron®</li> <li>• Nylon®</li> </ul>	Elastiklik, üretimi kolay	Dayanıksız, zamanla deforme olabilir veya bozunabilir	Cerrahi iplikler, damarları, tendonlar burun,kulak, elmacık kemiği
<p>Metaller</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 316,316L,S,S</li> <li>• Vityum</li> <li>• Titanyum Alaşımları</li> </ul>	Gerilme dirençleri yüksektir. kullanımda dayanıklıdır.	Biyouyumlulukları düşüktür, dansiteleri yüksektir. canlı ortamda ve korozyona uğramaktadırlar	Ortopedik birleştiriciler (tabaka, çivi vb.), diş implantları
<p>Seramikler</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alüminyum Oksidler</li> <li>• Kalsiyum Aluminatlar</li> <li>• Titanyum Oksidler</li> <li>• Karbonlar</li> </ul>	Biyouyumlulukları iyidir, korozyona ve fazla sıkıştırmaya dayanıklıdır	Mekanik güvenleri düşüktür. Esneme özellikleri olmadığından ve yüksek dansiteli olduklarından fabrikasyon zorlukları vardır.	Kalça protezleri, dişler, derialtı sistemleri.
<p>Kompozitler</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Seramik kaplı metal</li> <li>• Karbon kaplı metal</li> </ul>	Biyouyumlulukları iyidir, korozyona dayanıklı ve gerilme dirençleri yüksektir.	Üretimi zor	Kalp kapakçıkları, diz kapağı implantları.

Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeleri; sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak iki grupta da toplamak olasıdır. Ortopedik ve diş implantları, genelde birinci grup kapsamına giren metal ve seramiklerden hazırlanırken, kalp-damar sistemi ve genel plastik cerrahi malzemeleri polimerlerden üretilmektedir. Ancak, böyle bir gruplandırma her zaman geçerli değildir. Örneğin, bir kalp kapakçığı polimer, metal ve karbondan hazırlanabilir; bir kalça protezi de metal ve polimerlerin kompozitlerinden oluşturulabilmektedir (Gümüşderelioğlu 2002, Korsancılar 2012).

Bilimsel anlamda yeni bir alan olmasına karşın uygulama açısından biyomalzeme kullanımı oldukça eski bir tarihe kadar uzanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz implantları, burun ve dişler için kullanılan implant malzemeler bu durumu açıklamaya yönelik en iyi kanıtlardır. Çinliler ve Aztekler tarafından altının diş hekimliğinde kullanımı 20 asır öncesine kadar uzanmaktadır. 1950'lerden itibaren implant malzemelerin vücut içerisinde kullanımına yönelik dikkat çekici birçok ilerleme kaydedilmiştir. Örneğin 1880'de fildişinden yapılan protezler vücutta kullanılmış. İlk metal protez olan vitallyum 1938'de üretilmiştir. Fakat daha sonraki gözlemlerde bu protez malzemesinin, önemli ölçüde metal korozyonuna uğradığı ve canlı organizmalar için tehlikeli bir durum oluşturduğu fark edilmiştir. 1950'lerden sonra uygulanan kan damarlarının değişimi, yapay kalp kapakçıklarının geliştirilmesi, kalça protezleri, alümina ve zirkonya esaslı implantların kullanılmaya başlanması gibi birçok gelişmeler olmuştur. Özellikle son 30 yıl içerisinde meydana gelen gelişmeler sayesinde implant malzemeler kalça bağlantı implant malzemesi, böbrek diyaliz makinesi, yapay kalp, kemik vidaları, dikiş ipleri, kalp pilleri, göz lensleri olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Er 2008, Dikici 2010, Kahraman 2013).

İmplant malzemelerin en belirgin özelliği biyolojik uyumluluk göstermeleridir. İnsan vücudunda kullanılacak biyomalzemeler çok iyi hazırlanmalıdır. Çünkü vücuttaki sıvılar daima implant ile etkileşim halinde olduklarından dolayı bir takım olumsuz durumlara neden olabilmektedirler. Bazı implant malzemeler dokuların normal fonksiyonlarını etkilemedikleri gibi implant malzemesinin dokularla zıt reaksiyonlara girmesini engellemektedir (Gür ve Taşkın 2004, Er 2008, Yolun 2016).

Kemik bağlantılı hastalıklarda mekanik araçlar ya da yapay protezler yaygın olarak kullanılan tedavi araçlarıdır. Bunun yanında implant malzemeler hücre içeren ve içermeyen olarak ikiye ayrılmaktadır. Hücre içermeyen implant malzemeler genellikle kemik hücrelerinin yapı içinde gelişimine olanak sağlayan katı ve absorbe edilebilen boşluklara sahip gözenekli yapılardan oluşmaktadır. Hücre içeren implant malzemeler ise hücreler ile birlikte kullanılmak için tasarlanmış olanlardır (Yalçın 2007, Demirel 2012, Yolun 2016). Vücut ortamında başarılı çalışabilmeleri, işlevlerini yerine getirebilmeleri için sahip olmaları gereken özellikler vardır:

- Biyouyumlu olmalıdırlar: Bu özellik, vücudun tahammül edemeyeceği bölgesel veya sistemli tepkimeleri göstermeden fonksiyonlarını yerine getirebilmesidir.
- Korozyona veya yıpranmaya karşı dirençli olmalıdırlar; vücut şartları malzemenin performansına ters yönde etki göstermemelidir.
- İyi mekanik özelliklere sahip olmalıdırlar; bu durum özellikle yük taşıyıcı iskelet yapısında kullanılmak üzere hazırlanan cihazlarla ilgili önemli bir biyomalzeme kriteridir (Korsacılar 2012).

Kemiğin Temel Yapısı; Kemiğin yapısına bakıldığında katı halde olup temel fizyolojik fonksiyonlara sahip özelleşmiş bir dokudur. Sahip olduğu sertlik, elastiklik özelliği sayesinde ideal bir doku halini alır ve ayakta durmak, hareket etmek gibi fonksiyonları sağlamamıza yardımcı olmaktadır. Bunun yanında, sahip olduğu mikroyapı düzeni ve iç kısımlarındaki çukurların mevcudiyeti kemiğe en uygun ağırlık-dayanım oranı sağlamaktadır. Yetişkin bir bireyde yaklaşık 206 adet kemik bulunmaktadır. Bu orana bakıldığında kemiklerimiz insan vücudunun toplam ağırlığının %14'lük kısmına denk gelmektedir. En uzun kemik yaklaşık 50 cm uzunluğunda ve 2,5 cm genişliğinde olan uyluk kemiğidir. En kısa kemik ise orta kulakta yer alan ve üç kısa kemikten biri olan üzengi kemiği olup uzunluğu 0,18 cm'dir (Demirel 2012, Yalçın 2007, Yolun 2016).

Genel olarak hem kompakt hem de gözenekli kemik dokuları için iki farklı kemik oluşumu süreci bulunmaktadır. Canlı vücudun içerisindeki yoğun kemik oluşumu kıkırdak yapısı içerisinde bir iskelet modelinin ortaya çıkmasıyla başlar ve zamanla oluşan bu kemik doku kıkırdağın yerini almaktadır. Kıkırdaktaki osteoblast hücreleri kollajen ve mukopolisakarit yapıda bir dolgu maddesi salgılar. Oluşan bu madde içinde yerleşen ve depolanmış olan organik mineraller belli bir süre sonra kemik olarak adlandırılacak sert bir dokuyu oluşturacaktır. Zamanla zarar gören veya fonksiyonunu yitiren kıkırdak hücrelerinin yerini, kemikleşmenin yoğun olduğu bu bölgelerde osteoblast kümeleri yer alacaktır. Kemikleşme süreci bu merkezi noktalardan dışı doğru ilerler. Femur kemiği içerisinde, gövde ile epifizlerin arasında kalan bölgede ince bir kıkırdak bandı kalıncaya kadar sürer ve kemiğin erişkin boya ulaştığı andan sonra kıkırdak kemik dokusu haline dönüşmektedir (Yalçın 2007, Çağar 2009, Yolun 2016).



Yaşayan tüm canlılar günlük yaşamlarında bazen bir takım zorlamalara ya da kazalara maruz kalmaktadırlar. Bunun sonuçları bazen çok ciddi sağlık problemleri meydana getirmektedir. Genel olarak bir canlı için içerden veya dışarıdan kaynaklanan zorlanmalar nedeniyle kemik dokusunda meydana gelen ayrılmaya ve kemiğin bütünlüğünün bozulmasına kırık denmektedir (Yalçın 2007, Yolun 2016). Kırığın oluşmasında etkili olan sebeplerin neler olduğu, kırılan kemiğin yapısının ve meydana gelen kırığın karakterinin bilinmesi oldukça önemlidir. Çünkü tedavi şeklini ve hastanın yaşamını önemli derecede etkileyeceği için bu durumun bilinmesi büyük önem taşımaktadır. Kemikte meydana gelen kırılma olayı, kemiğe veya kemiğin bulunduğu bölgeye etki eden doğrudan yapılan bir zorlanma ile olabildiği gibi, dolaylı bir zorlanmanın etkisiyle de olabilmektedir. Yapısal olarak bakıldığında kemik yapısı metalik biyomalzemelerden oldukça farklı özelliklere sahiptir. Kemiğin yüksek basma dayanımına sahip olması, organik, kollojen ve apatit kristallerinden oluşmuş kompozit bir yapıya sahip olması nedeniyle metalik biyomalzemelerden farklı özellikler göstermektedir. Kırılma olayı meydana gelmeden önce kemiğe uygulanan kuvvet ne kadar hızlı uygulanırsa kemikte buna karşı aynı orandaki enerjiyi ivedilikle absorbe edecektir. Bu enerji miktarının bilinmesi hem kırık tipinin belirlenmesinde hem de kemiğin etraftaki yumuşak doku üzerinde meydana gelen hasarın miktarının belirlenmesinde oldukça önemlidir (Çağar 2009, Demirel 2012, Yolun 2016).

#### **1.4. Metalik İmplant Malzemeler**

Metal biyomalzemeler en çok kullanım alanı olan biyomalzemelerdir. Vidalar, teller ve kalça protezleri gibi birçok malzemeler metallere yapılır. Metaller güçlü bir dayanıma, mukavemetli bir yapıya sahip olduklarından ve kırılmadan önce plastik deformasyon sergilediklerinden dolayı biyomalzeme olarak çok kullanılırlar. Bu özellikleri nedeniyle metaller ortopedik uygulamalarda geniş bir yer bulmuşlardır.

Metaller, kas-iskelet sisteminin biyomekanik koşullarına en iyi uyum gösteren malzemelerdendir. Metaller, belirli sınırlarda ağır, uzun süreli, değişken ve ani yüklenmelere karşı özelliklerini kaybetmeden dayanabilmeleri nedeni ile tercih edilmektedirler (Sarsılmaz 2003, Er 2008). Tıp alanında oldukça geniş bir kullanım alanı bulan metaller şekillendirilmeleri ve üretilmelerindeki güçlüğüne rağmen sert

dokuları ve yüksek dayanımları nedeniyle kemik yerine kullanımları uygun bulunmuştur. En yaygın olarak kullanılan saf ya da alaşım halindeki biyometaller; Co, Ti, V, Al, Cr, W, Mo ve Zr'in farklı kombinasyonundaki alaşımları ile saf titanyum ve paslanmaz çelik çeşitleridir. Metallerin saf haldeki kullanımının uygunluğu çok alaşımlara nazaran iyi değildir. Bir metalin tek başına sağlayamadığı bazı özellikler, diğerlerinin katkısıyla oluşturulabileceğinden metallerin alaşım olarak kullanımı tercih edilir. Buna rağmen, istenilen özelliklerin tümü tam olarak alaşımlarda da bulunmayabilir. Ticari metalik malzemelerin de pek çoğu alaşım halindedir. Günümüzde başlıca üç metal grubu ve bunların değişik türevleri ortopedi ameliyatlarında fabrikasyon protez malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bunlar paslanmaz çelikler, kobalt-krom esaslı alaşımlar ve titanyum esaslı alaşımlardır. 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 (Langer 1990). Biyomalzeme olarak kullanılan metallerin önemli olanları Çizelge 1.2'de verilmiştir. En yaygın olarak kullanılan biyometallerden kırık kemik parçalarının birleştirilmesinde; plaka ya da vida olarak, parçalı veya tek parça halinde kalça kemiği veya diz kapağı protezleri olarak, dişçilikte ise protez ve dolgu malzemesi olarak yararlanılır (Sarsılmaz 2003, Er 2008).

Çizelge 1.2. En yaygın kullanılan metalik biyomalzemeler (Sarsılmaz 2003, Er 2008)

<b>Metalik Malzemeler</b>	<b>Uygulamalar</b>
Co-Cr-Mo Alaşımları	Dişçilik uygulamaları
Paslanmaz çelik (östenitik),Co-Cr	Kırık plakları
Co-Cr Alaşımları	Kalp kapakçıkları
Co-Cr Alaşımları, Ti alaşımları	Mafsal parçaları
Co-Cr Alaşımları, Ti alaşımları	Vidalar

#### **1.4.1. Paslanmaz çelikler**

Çelikler genel olarak iki ana gruba ayrılırlar. Demir, karbon, silisyum, manganez ve az miktarda fosfor ve kükürten oluşan çelik, karbon çeliği olarak adlandırılır. %1'den daha düşük karbon içeriğine sahip ve diğer metaller ve ametalleri de içerecek şekilde hazırlanan çelik ise alaşımlı çelik olarak isimlendirilir. Bu gruptaki çelikler, karbon çeliğine göre daha pahalıdır ve işlenmeleri de daha zordur. Ancak, korozyon ve ısıl dirençleri çok daha yüksektir. Alaşımlı çelikler; alüminyum, krom, nikel, kobalt,

manganez, molibden, silisyum, titanyum, tungsten, vanadyum ve az oranda da bakır, kükürt ve fosfor içerebilirler. Alüminyum, aşınmaya karşı direnci artırırken, yüksek miktarlarda eklenen krom, korozyon direncini ve ısıl direnci artırır. %11 ve üzerinde krom içeren çelikler, “paslanmaz çelik” olarak adlandırılırlar. Biyomalzeme olarak yaygın kullanılan paslanmaz çelik 316L olarak bilinir. “L”, karbon içeriğinin düşük olduğunu belirtmek için eklenmiştir. Bu çelik, 1950’li yıllarda 316 paslanmaz çeliğin karbon içeriği, ağırlıkça %0.08’den %0.03’e düşürülerek hazırlanmıştır. 316L’nin, %60-65’i demir olup, %17-19 krom ve %12-14 nikelde oluşur. Yapısında az miktarda azot, mangan, silisyum, kükürt, fosfor ve molibden de bulunur (Pasinli ve Aksoy 2004).

#### **1.4.2. Kobalt esaslı alaşımlar**

Bu tip alaşımlar Co-Cr alaşımları olarak nitelendirilirler. Temelde iki tipi vardır. Bunlardan birincisi Co-Cr-Mo alaşımı olup dökümle şekillendirilir. İkincisi ise, Co-Cr-Ni-Moalaşımıdır ve sıcak haddelemeyle işlenir (Er 2008). Temel olarak kobalt-krom-molibden alaşımı ve kobalt-nikel-krom-molibden alaşımı olmak üzere iki tür alaşımdan söz edilir. Kobalt-krom-molibden alaşımı, uzun yıllardan beri dişçilikte ve son zamanlarda yapay eklemlerin üretiminde kullanılmaktadır. Kobalt-nikel-krom-molibden alaşımıysa daha yeni bir malzemedir. Fazla yük altındaki eklemlerde (diz ve kalça gibi) ve protezlerde kullanılmaktadır. Bu tür alaşımların bileşimleri, temel olarak ağırlıkça %65 kobalt ve geri kalanı kromdan oluşuyor. Daha iyi tanecik elde etmek için yapıya molibden ekleniyor. Kobalt içeren alaşımların elastik modülü (malzeme sertliğini gösteren bir değer) paslanmaz çeliğinkinden daha büyüktür (Kahraman 2013).

#### **1.4.3. Dental amalgam**

Amalgam; bakır, gümüş, kalay ve çinkodan oluşan alaşımın civa ile karıştırılması sonucu hazırlanan sert ve dayanıklı bir malzemedir. Civa, oda sıcaklığında sıvı halde bulunur ve diğer metallerle reaksiyona girmesi sonucu, bir oyuk içini doldurabilecek plastik kütle halini alır. Bu özelliğinden dolayı amalgam, diş dolgu maddesi olarak kullanılır. Estetik olmaması ve civa içermesi, başlıca olumsuz yanlarıdır. Son yıllarda amalgamın içerdiği civanın çevresel etkileri önem kazanmış ve civanın doğa için zararlı bir atık olmasından dolayı, birçok Avrupa ülkesinde amalgam

kullanımı büyük ölçüde kısıtlanmıştır. Ancak, tüm tartışmalara karşın, diş dolgusunda kullanılan amalgamdaki cıvanın sistemik toksin etkisi gösterilebilmiş değildir (Pasinli 2004, Somunkıran 2006).

#### 1.4.4. NiTi alaşımları

TiNi alaşımları, deforme edildikten sonra, ısıtıldıkları zaman ilk şekillerine dönebilme özelliğine sahiptirler. Bu özellik, "şekil hatırlama etkisi" (Shape Memory Effect-SME) olarak adlandırılır (Er 2008). Şekil hafıza etkisi biyomalzeme uygulamalarında; diş köprülerinde, kafatası içerisindeki damar bağlantılarında, yapay kalp için kaslar ve ortopedik protezlerde faydalanılır. Bu alaşımlar, TiNi şekil hafızala alaşımlarında oluşturulan gözenekli yapı, insan vücuduyla olan biyoyumundan dolayı biyomedikal uygulamalarda önemli bir uygulama alanına sahip olmuşlardır (Gümüşderelioğlu 2002, Kahraman 2013).

#### 1.4.5. Titanyum ve titanyum alaşımları

Titanyum, 1930'dan beri biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Çizelge 1.3'te görüldüğü gibi titanyum, paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafiftir. Titanyumun, biyomalzeme uygulamaları için mekanik ve kimyasal özellikleri yanı sıra, hafif oluşu da önemli özelliklerden biridir. Ti6Al4V, TiNi ve TiZr gibi alaşımlarla çeşitli alanlarda kullanılmak üzere yapılan implantlar bulunmaktadır.

Çizelge 1.3. Bazı metalik implantların özgül ağırlıkları (Kahraman 2013)

Alaşımlar	Özgül Ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )
Ti ve Alaşımları	4,5
316 Paslanmaz Çelik	7,9
Co-Cr-Mo	8,3
Co-Ni-Cr-Mo	9,2
Ni-Ti	6,7

Titanyumun, inert özellikte olması toksik olmayan yapısı, antimagnetik özelliği, hafif olması, mekanik özelliklerinin iyi oluşu, rahatlıkla küçük boyutlu numunelerin üretilmesi biyo uygulanabilirliği yüksek olması, korozyona karşı dirençli olması, elastiklik modülünün kemiğinkine çok yakın olması gibi özellikleri, titanyumun

ortopedik uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Kahraman 2013).

#### **1.4.6. Metalik implant malzemelerin mekanik özellikleri**

Biyomalzemeler vücutta oldukça yüksek kuvvetlere ve gerilmelere maruz kalabilirler. Bu yüklenmeler vücudun hareketine bağlı olarak hem statik hem de dinamik olabilirler. Kırık bir kemiğin tamiri için uygulanmış bir biyomalzeme, eklem ve kas zorlanmalarında meydana gelen yüklenmelere karşı dayanıklı olmalıdır. Tipik yüklenmeleri değerlendirmek için bazı basit statik durum hesaplamaları yapılabilir. Örneğin tek bacak üzerinde durulduğunda temurbaşı üzerine düşen yük miktarı yaklaşık olarak vücut ağırlığının 2.5 katıdır. Vücut hareket ettiğinde yüklenmeler artar. Yürüme sırasında kalçadaki yük, vücut ağırlığını 4 katına, dizdeki ise 3 katına çıkar. Koşma ve zıplama sırasında kalça-diz eklemlerinde yüklenmeler daha da artar. Bu yüklenmelerin sıklığı (birim zamandaki sayısı) da önemlidir. Hızlı bir yürüme saniyede tam bir yürüme çevrimine (iki adım) karşılık gelir. Ortalama bir insan yılda iki milyon adım atabilir. Aktif bir insan için bu sayı iki yada üç katına çıkabilir (Somunkıran 2006).

Metalik malzemeler, mekanik özellikler bakımından diğerlerine göre daha üstün niteliktedirler. Metalik malzemelerin mekanik özellikleri üretim yöntemlerine göre farklılık gösterirler. Soğuk şekillendirilmiş biyometalik malzemeler akma, çekme, yorulma mukavemetleri ve % uzama bakımından mükemmel mekanik özellik gösterirler. Ti-6Al-4V alaşımının mekanik özellikleri implant edilebilen diğer metal alaşımlarının mekanik özellikleriyle rahatlıkla karşılaştırılabilir. Elde edilen mukavemet yaklaşık olarak 316L paslanmaz çelik ile aynı ve Co-Cr-Mo alaşımının mukavemetinin hemen hemen iki katıdır. Elastisite modülü ise cerrahide kullanılan diğer alaşımların yarısı kadardır. Modülün küçük olması malzemenin daha az sert olmasına ve yük uygulandığında elastik olarak deforme olmasına neden olur. Bahsedilen bu özellikler bir kemiğin elastik özellikleriyle, cerrahi implant malzemelerinin uyumluluğunun gerektiği ortopedik ürünlerin geliştirilmesinde önemli roller oynayabilir. Ortopedik implant malzemelerindeki kırılmaların en önemli nedeninin yorulma olduğuna inanılır. Paslanmaz çeliklerde, gerilme direncinin artırılması ve tane boyutunun küçültülmesi ile malzemenin yorulma direnci artar. Implantlar üzerinde yapılan araştırmalar; yorulma

hatalarının öncelikle malzeme hataları, tasarım, kararlı olamayan iç düzensizlikler gibi faktörlerden kaynaklandığını göstermiştir (Fındık ve Coşan 2002, Somunkıran 2006).

Protez malzemelerindeki en ufak zayıflık ve yetersizlik, ardışık cerrahi müdahaleleri de ardından gerektireceğinden, protez malzemelerinin yerine göre, aşağıda da sıralanan özellikleri taşıması beklenilmektedir.

- Akma, çekme-basma dayanımı, süneklik, tokluk ve elastisite modülü gibi mekanik davranışlar bakımından üstün özellikler gösterebilmelidir.
- Milyonlarca sayıdaki titreşim ve darbelere karşı yeterli dayanım için, yorulma dayanım süreleri arzu edilen sınırlar içinde olmalıdır.
- Korozyon direncini, korozif ortamda da uzun dönem sürdürebilmelidir. Çünkü, insan vücudu yüksek doygunlukta oksijenli çözelti (%0,9 NaCl) ve protein içeren, oldukça etkili bir korozif ortama sahiptir.
- Vücut dokusu ile temas halinde iken, herhangi bir alerjik reaksiyona neden olmaksızın, biyolojik uyumluluk gösterebilmelidir.
- Eklem hareketleri nedeniyle oluşacak, sürtünme ve aşınma davranışları sonucu ortaya çıkan artık ve parçacıklar, vücutta büyük tehlikelere yol açabileceğinden, sürtünme ve aşınma davranışları üstün niteliklerde olmalıdır.
- Kemik dokunun gelişimini önlemeksizin tutunma yüzeyi oluşturabilen, aynı zamanda kan ve vücut sıvılarının dolaşımına engel oluşturmayacak özellikteki, gözenekli bir iç ve yüzeysel yapıya sahip olmalıdır.
- Manyetik alanlardan etkilenmeme ve hafiflik, estetik olma gibi özelliklere de sahip olmalıdır (Er 2008).

Yukarıda söz edilen tüm bu özelliklerin, tek tip bir biyomalzemede bulunması mümkün değildir. Metal, polimer, seramik veya kompozit çeşitleri bulunan biyomalzemelerin yerine göre saf, alaşımlı ya da kompozit halde üretilip, fonksiyonunu yerine getireceği uzva göre tasarlanıp üretilmesi söz konusudur. Günümüzde halen devam etmekte olan biyomalzeme ile ilgili araştırma çalışmaları giderek artan yoğunlukta devam etmektedir. Her geçen gün, vücut ve dokularla daha uyumlu, daha az aşınma ve korozyon davranışı gösteren, daha uzun süre dayanabilen, daha ekonomik ve gerektiğinde de daha estetik görünüm taşıyabilen biyomalzemelerin keşif ve kullanım imkânı artmaktadır. İnsanların yaşam kalitesini artırmaya yönelik olan bu çalışmalara TM'nin katkısı da açıkça görülmektedir (Somunkıran 2006).

#### 1.4.7. Toz metal teknolojisinin biyomalzemelere sağladığı faydalar

TM nin halen çok farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmasına rağmen tıbbi amaçlı kullanımı, teknolojinin Uzay ve Havacılık Biliminden, Tıp Bilimine transferi ile başlamıştır. Özellikle döküm ve işlenebilirliklerinde zorluklar bulunan çok sert bazı malzemelerin keşif ve kullanımı, bu alandaki pek çok yeniliği de ardından getirmiştir. Yüksek kaliteli ve karmaşık şekildeki protezlerin üretilmesinde, geleneksel yöntemlerin yetersiz kaldığı durumlarda TM teknolojisinin kullanımı, problemleri büyük ölçüde çözebilmektedir. TM yöntemi ile üretilen protezlerde; biyomalzemelerden beklenen fonksiyonellik, biyolojik uyumluluk, aşınma ve korozyon direnci gibi özelliklerin iyileştirilmesi de mümkün olmaktadır. Yine, sadece bu yöntemin kazandırdığı bir diğer avantaj da, istenilen biyomalzemelerin gözenekli yapıda üretilmesi imkânıdır. Gözenekli yapıdaki protezler, titreşimleri absorbe edilebilme özelliklerinin yanı sıra, protezle temas yüzeyi oluşturan kemik doku için güçlü bir tutunma yüzeyi ve kolay kaynaşma imkânı sağlamaktadır. TM'nin biyomalzemelere sağladığı bir diğer avantaj da son boyut ve tolerans ölçülerinde, ek bir talaş kaldırmaya ihtiyaç duyulmaksızın, ekonomik olarak üretilmesi imkânıdır. Yalnızca TM teknolojisinin uygulama tekniklerinden olan kontrollü gözenek yapısında üretilip şekil verilebilen tozlar için; özel toz üretim teknikleri, sıcak/soğuk izostatik şekillendirme, yoğunluk artırma işlemleri, iyon aşılama ve plazma teknolojisi gibi farklı uygulamalar sayesinde de istenilen boyut ve şekildeki toz çeşitleri kullanılarak yüksek korozyon dayanımına sahip yüksek mukavemetli, pürüzsüz yüzeyde sürtünme artıklarının oluşmadığı, biyomalzemelerin ekonomik olarak üretimi mümkün olmaktadır ([https://makinecim.com/bilgi\\_5797\\_biyomalzemelerin T-M-uygulamaları](https://makinecim.com/bilgi_5797_biyomalzemelerin-T-M-uygulamaları)).

Kobalt ve krom gibi sert metallerin ve titanyumun, metal alaşım veya fiber katkılı kompozitleri, zirkonya ve hidroksiapatit gibi sert seramikler ve bunların metal veya polimer katkılı kompozitleri, daldırılmalı ya da püskürtmeli yöntemle yapılmış kaplamaya sahip malzemeler, çok farklı tür ve çeşitlilikteki kontrollü gözenek yapısına sahip kompozitlerden oluşan protez malzemeleri mevcuttur. Bunlar ihtiyaca göre üstün dayanım, ayarlanabilir elastisite modülü, talaşsız imalat tekniğinin sağladığı çentiksiz şekillendirilebilme ve yorulma dayanımındaki gelişmelerin de katkısı ile kemik ya da

kıkırdak dokunun birleştirilmesinde ve rekonstrüksiyonunda yaygın olarak kullanılabilir (Sarsılmaz 2003, Somunkıran 2006).

Alaşımli tozlardan TM teknolojisinin sağladığı imkânlarla, "Sıcak izostatik Presleme" yöntemi ile üretilen çoğu protezler, mükemmel bir mekanik yapıya sahip olurken; titanyum, grafit ve benzeri biyomalzemelerin tozlarından kontrollü olarak sinterlenmiş yapıda üretilen protezlerle yapılan deneysel çalışmalardaki sonuçlarda da kendi kendini yağlayabilme mekanizması sayesinde bu malzemelerin kırılma ve aşınma direncindeki olumlu gelişmeler bilinmektedir. TM yöntemi ile üretilen protez parçalar, geleneksel yöntemlerle üretilen ürünlerle karşılaştırıldığında aşağıda sıralanan pek çok potansiyel avantajlara da sahip olurlar.

TM kullanılan ürünlerde seri haldeki kütle üretimleri için büyük imkânlar mevcuttur. Diğer üretim metotlarında mümkün olmayan, metal ve metal dışı malzemelerin bir arada kullanılabilirliği, zengin ürün çeşitliliği ve esnekliğe sahip olma imkânları söz konusudur.

- TM yöntemi, protezler için gereken en son boyut ve tolerans ölçülerinde üretilme imkânını da ekonomik olarak sağlayabilmektedir.
- Hammaddenin nispeten daha kolay ve ucuz elde edilebilme imkânı söz konusudur.
- Diğer yöntemlerle üretilen parçalara oranla, ikinci bir işlem ihtiyacının gerekliliği nispeten daha azdır.
- Farklı erime sıcaklıklarına sahip ayrı ayrı malzemelerden elde edilen farklı boyutlardaki tozların, değişik oranlardaki karışımı ile üretilen kontrollü gözenek yapısına sahip protez parçaların üretilmesi mümkündür.
- İşlemlerin yapısı gereği çok az sayıda ıskarta parçaya sebep olurlar.
- Özellikle talaşlı imalat yöntemine oranla büyük üretim kapasitesine sahiptirler.
- Parçalar, mükemmel aşınma direnci ve sürtünme katsayısına sahip özellikte üretilirler.
- Parçalar titreşim ve gürültüyü emici özelliğe sahiptir.
- Diğer işleme ve imalat yöntemlerinde mümkün olmayan geometrik yapıyı bu yöntemle çok kolay sağlama imkânı vardır.
- Protezlerin kullanım yerlerine göre, parçaların her biri kimyasal olarak homojen olan ya da olmayan bir yapıda üretilmesi imkânına sahiptir.



- TM ile üretilmiş parçaların; dövme işlemi ile üretilmiş parçalara göre %75 daha fazla çekme dayanımına sahip olması, özellikle ortopedik amaçlı protezlerde önem kazanmaktadır( Akdoğan ve Sarıtaş 2002).
- Toz metalürjisi (TM) teknolojisi kullanılarak metalik malzemeden implant üretimi ile ilgili ilk çalışmalar 1960'lı yıllara dayanmaktadır. İlk çalışmalar Co-Cr-Mo alaşımından gözenekli kalça protezi üretimi üzerine yapılmıştır. Bu araştırmalarda üretilen TM implantların mekanik ve bazı fiziksel özelliklerini geliştirmek amaçlanmıştır (Somunkıran 2006).

Toz metalürjisi işlem metotları son 20-30 yıldır, cerrahi implantların etkili olarak gelişmesine önemli ölçüde katkıda bulunmuştur. Özellikle ortopedi ve dişçilik alanında, yük taşıma kabiliyetinin önemli olduğu ve sağlam ve güvenilir implant-kemik bağlantılarının gerekli olduğu durumlarda çok önemli yer tutmuştur (Somunkıran 2006).

Toz metalürjisi teknikleri ortopedik implantların üretiminde etkili olarak kullanılmaktadır. Ön alaşımlı tozların sıcak izostatik preslenmesiyle elde edilen tam yoğun implantlar mükemmel mekanik özelliklere sahiptirler. Ayrıca toz metal teknolojilerinin kullanımı; ince tane boyutunu sağlar, malzeme homojenliğini geliştirir ve son ölçü formunda üretim ile yüksek kaliteli, etkin maliyetli implantların üretimine öncülük etmektedir (Somunkıran 2006).

#### **1.4.8. Biyomalzemelerin toz metalürjisi ile şekillendirilmesi**

Biyomalzemelerin üretimi için kullanılacak metal ve seramik tozlarının yanı sıra, yapıştırıcı rol oynaması bakımından bazı polimer çeşitlerinin de kullanımı söz konusudur. Tozların sıkıştırılıp şekillendirilmesi; tek eksenli presleme, haddeleme, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama ve sıcak veya soğuk izostatik presleme gibi pek çok farklı metotlardan biri olabilir. Bunların içinden, protez parçasının fonksiyonuna, geometrik karmaşıklığına ve üretim miktarına bağlı olarak uygun metot seçilir.

Genelde karışım halindeki ana metal tozları ile yapıştırıcı rolündeki tozların birlikte kullanıldığı enjeksiyon kalıplama yöntemi tıbbi amaçlı protezlerde özellikle tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemde, bir kalıba enjekte edilmiş ham haldeki parçanın kalıptan çıkarılıp kontrollü atmosfere sahip bir fırında tutulması sırasında, yapıştırıcı olarak etkin bir rol oynayan tozun da etkisi ile parça katı hal difüzyonu ile

sinterlenmiş olur. Plastik enjeksiyonla kalıplama veya yüksek basınçlı döküm işlemlerine de çok benzeyen bu yöntem sayesinde; çok küçük, karmaşık ve tamamen birbirinin eş değeri olan parçaların seri haldeki üretimlerini de mümkün olmaktadır. Bu yöntem sonunda; diğer metal işleme, şekil verme ve bitirme işlemlerine nadiren ihtiyaç duyulur. Protezlerin üretimi için tercih edilen bir diğer metot da, soğuk izostatik presleme metodudur. Bu yöntemde, genelde taşıyıcı bir kap içindeki tozlar basınç altında, oda sıcaklığında veya soğuk bir ortamda iken sıkıştırılır. Bu metot için; sızdırmaz metal veya plastik bir kap ve basınç altındaki ortamı oluşturmak için de değişik gazlar kullanılır. Bu sıvı ya da gazlı ortamın basınç kontrolü homojen dağılım ve yoğunluktaki parçaların üretilmesi imkânını da sağlar.

Soğuk izostatik presleme metodu ile üretilen parçanın, kalıptan çıkarıldıktan sonra sinterlenmesi gerekirken, sıcak izostatik preslemede tekrar bu ilave işleme ihtiyaç duyulmaz. Bu metot, diğer TM yöntemleri ile üretilen protez parçalarına göre, daha büyük boyutta olanlar için de uygundur. Aynı zamanda, titanyum ve diğer zor işlenebilen süper alaşımlar türünden malzemeler için de ideal bir yöntemdir ve hemen hemen son bitirilme boyut ve toleranslarında üretilme imkânını da sağlarlar. Soğuk izostatik presleme ile üretilmiş parçalar, kaliteli döküm ya da dövme parçalara göre daha üstün ya da eşit mekanik davranış gösterirler. Diğer TM yöntemlerinden daha ekonomik olma gibi bir diğer avantajı da bulunan yöntem, daha önceleri; otomobil silindirlerinde, kesme takımlarında, uçak ve gemi gaz türbinlerinde, korozyon direnci gerektiren petrokimya tesisinde yaygın kullanım alanı bulurken, daha sonraları tıbbi protezler için de kullanılır olmuştur. Kalsiyum fosfat türündeki hidroksiapatit (HA) seramik biyomalzemelerde uygulanan seçici lazer sinterlemesi (Selective Laser Sintering-SLS) metodu ile üretilen karmaşık gözenekli biyoseramiklerde korozyon ve aşınmaya karşı direncin artırılmasının yanı sıra bu özelliğin sürekliliğinin korunması sayesinde mükemmel bir biyouyumluluk ve kemik doku ile oldukça kolay kaynaşma gözlenmektedir (Akdoğan ve Sarıtaş 2002).

Böylelikle doğal dokuların yeniden yapılanmasını sağlayacak biyomalzemelerin kullanılabilir protezlerin kullanım süresi artırılabilir. Doku yenilenmesi, son derece kapsamlı bir olaydır. Doku yapısının yeniden insanın doku işlevinin, metabolik ve biyokimyasal davranışların ve biyomekanik performansın yeniden kazanılmasını içermektedir. Bu nedenle, doku yenilenmesi, biyoloji, genetik mühendisliği, hücre ve

doku mühendisliği, görüntüleme teknikleri ve teşhis, mikro-optik ve mikro-mekanik cerrahideki ilerlemelerin ışığında gerçekleşecektir. Gözenekli, inorganik-organik hibrid malzemelerden, kontrol edilebilir hızlarda bozunabilen kontrol edilebilir yüzey özelliklerine sahip doku iskeleleri hazırlanarak doku yenilenmesi sağlanabilmektedir.

İnorganik ve organik bölümlerin miktarı değiştirilerek, malzeme üzerindeki hücre üremesi ve farklılaşması kontrol edilebilir. Biyoaktif cam jeller, kalsiyum oksitfosfor pentaoksit-silisyum dioksit bileşimine sahip inorganik malzemelerdir. Hayvan deneyleri, bu malzemenin kemik dokusunun yenilenmesinde başarılı olduğunu göstermiştir. Su anda doku yenilenmesi için büyük bir gelecek vadetmektedir. Bileşiminde yapılacak değişimler, istenilen üç-boyutlu mimariye ulaşacak şekilde işlenmesini sağlayacak fabrikasyon tekniklerindeki gelişmelerle, bu malzemenin, yumuşak bağ-dokusu ve kalp-damar dokularının yenilenmesinde de kullanımı hedeflenmektedir (Akdoğan ve Sarıtaş 2002).

Biyomalzemelerin doku yenilenmesinden farklı yöndeki geleceği ise nanoteknolojiye dayalı uygulamalardır. Bu teknolojinin ürünü olarak geliştirilecek nanorobotların bakteri ve virüs enfeksiyonlarını tedavi etmesi, kanser hücrelerini saptayıp yok etmesi, dolaşım sistemindeki zararlı maddeleri temizlemesi, hasarlı dokulara oksijen sağlanması ve çeşitli hastalıkların izlenmesi ve teşhisinde kullanımı amaçlanmaktadır (Gümüşderelioğlu 2002).

## **1.5. Toz metalurjisi ile numune üretim yöntemleri**

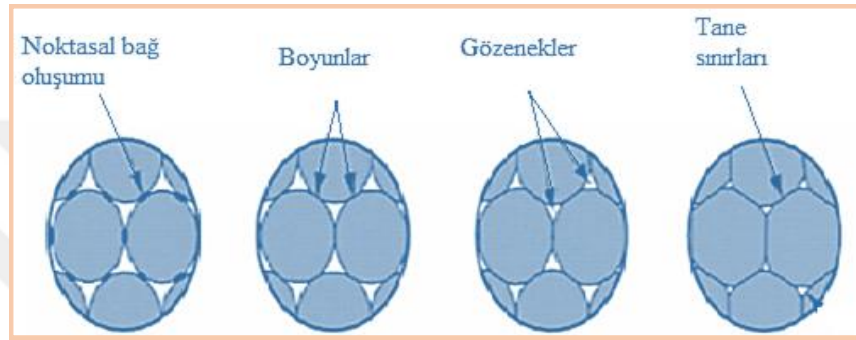
Toz metalurjisi ile numune üretim yöntemleri; kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), geleneksel sinterlenme, metal enjeksiyon kalıplama (MIM), sıcak izostatik presleme (HIP) ve kıvılcım plazma sinterleme (SPS) gibi birçok yöntem vardır (Koç 2006, Dikici 2010, Kaya ve vd. 2010, Çavdar ve Atik 2011).

### **1.5.1. Geleneksel sinterleme**

Geleneksel sinterleme yöntemi; tozların özel olarak tasarlanmış bir kalıp içerisinde istenilen değerlerde preslendikten sonra belirli sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesi işlemidir. Yüksek sıcaklıklarda metal tozları sert bir kompakt oluşturmak için argon gazı korumalı fırın içerisinde istenen özelliklerin durumuna göre yeterince

tutulur. Geleneksel sinterleme işlemi sırasında gözeneklilik kontrol etmek ve gözenek oranını ayarlamak mümkün olmaktadır (Penrod 2003, Aydoğmuş 2010).

Metalik parçacıkların mukavemetini arttırmak için ve tozların arasında oluşturulan bağı güçlendirmek için ısıl işlemi uygulanır. Bu işlem kullanılan metalin erime sıcaklığının %70-90 aralığında yapılır. Sinterleme işlemi esnasında gözenek boyutu karıştırılan tozların özelliklerine göre değişkenlik göstermekle birlikte çoğunlukla azaldığından büzülme meydana gelir ve gözenek oranı azalır ( Kaya 2008). Şekil 1.3'te geleneksel sinterleme olayında tane boyutunun değişimi görülmektedir.



Şekil 1.3. Geleneksel sinterleme olayında tane boyutu (Yolun 2016)

### 1.5.2. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS = Self-propagating High-temperature Synthesis)

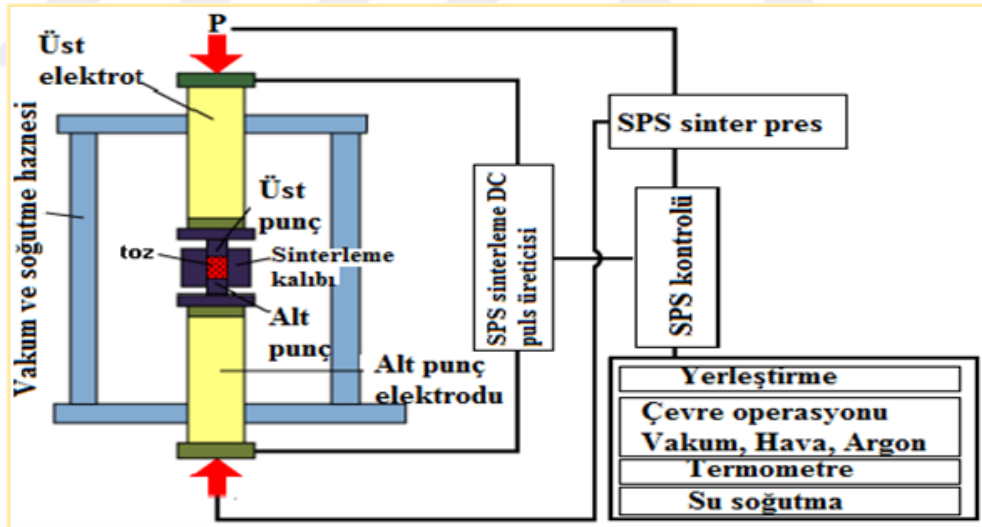
Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) işlemi, Ni-Ti intermetalik bileşikler gibi birçok intermetalği ve seramikleri sentezlemek amacıyla kullanılan bir üretim yöntemidir. Bu yöntem ile oluşan gözenekli yapı içinde dokunun vücut akışkanıyla birlikte taşınımı sağlanmaktadır. Böylece yumuşak veya sert dokuların implant malzeme içerisinden doku akışı gerçekleştirilmektedir (Somunkıran 2006, Tosun 2007, Er 2008, Kaya 2008, Aydoğmuş 2010).

Gözenekli Ni-Ti ŞHA'nın üretim sürecinde SHS yöntemi geleneksel toz metalürji yöntemleri ile kıyaslandığında çok avantajlı olmasına rağmen istenen her alaşımın bu yöntem ile üretimi kimi zaman mümkün olmamaktadır. SHS yönteminde sistemi kurmak daha kolay ve çok fazla masraf gerektirmez. Bu işlem süresince hızlı ekzotermik reaksiyondan dolayı üretim çok daha kısa zaman zarfında meydana gelmektedir. SHS işleminin en dikkat çekici özelliği numune tutuşturularak yanma dalgası oluşturulur. Oluşturulan bu dalga numune boyunca ilerlerken numune içerisinde hapsolmuş olan uçucu kirlilikleri de dışarı atacaktır. Tutuşturma sonrası elde edilen

ürünün ve reaksiyonun yüksek termal iletkenliğinden dolayı reaksiyon elde edilen numunenin birçok özelliğinin değişmesinde önemli bir rol oynar (Somunkıran 2006, Kaya ve vd. 2008, Aydoğmuş 2010, Yolun 2016)

### 1.5.3. Spark plazma sinterleme (SPS)

Bu yöntem, toz parçacıklarına elektrik enerjisinin aralıklı olarak verilmesi ve bu sıcaklıklarda anlık spark plazmaların oluşturulması ile sinterleme olayının gerçekleştirilmesidir. Sinterleme işlemi diğer sinterleme yöntemlerine göre daha hızlı daha kısa sürelerde oluşur. Spark plazma sinterleme yönteminin temel çalışma prensibi, grafit kalıp sistemi ve sıkıştırılmak istenen tozun içerisinde yüksek elektrik akımının geçirilmesidir. SPS yönteminde, sisteme dışarıdan bağlı herhangi bir harici ısıtıcı olmaksızın, elektrik akımını oluşturan ve bu akımı kalıp sistemine götüren bir elektrik akım jeneratörü bulunmaktadır. Bu yöntem ile termoelektrik yarı iletken malzemeler, biyomedikal malzemeler ve çeşitli ileri düzey yeni malzemeler üretilebilmektedir. Yöntemin şematik resmi Şekil 1.4'de gösterilmektedir (Denizalp 2012, Çakmak 2017).



Şekil 1.4. Spark plazma sinterleme işleminin şematik görüntüsü (Denizalp 2012, Çakmak 2017)

### 1.5.4. Sıcak izostatik presleme (HIP= Hot İsostatic Pressing)

Sıcak izostatik presleme, yüksek sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda aynı zamanda ve eşit olarak taneciklerin kuvvetli difüzyon bağları oluşturarak yoğunlaşması ile birlikte şekillendirilmesi yöntemidir. Baska bir ifade ile, yoğunlaşma ve sinterleme

birlikte gerekleŒir. Basınç ortamı olarak en çok kullanılan yüksek yoğunluk argon gazıdır. Sıcak izostatik preslemenin önemi gün geçtikçe artmakta olup; klasik yöntemlerle poroziteyi ortadan kaldıracılabilmek için gereğinden yüksek sıcaklık ve basınç altında uzun süre malzemeyi tutmak yerine daha dŒk sıcaklıklarda ve kısa sürede iŒlem tamamlanmaktadır. Bu sayede hem mikroyapının tane boyutu küçük olmakta hem de enerji tasarrufu sağlanmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklarda helyum ve azot gazı kullanılmaktadır. Basınç oranları ise 20 ila 300 MPa arasında deęiŒmektedir. Özel durumlarında basınç 1000 MPa'a kadar çıkabilmektedir (Koç 2006).



## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bu bölümde Ti-Zr alaşımları üzerine yapılmış çalışmalar incelenerek kaynak özetleri aşağıda verilmiştir.

Paul A.Farrar ve arkadaşları (1966); “Titanyum-Zirkonyum yapıları”adlı makalede, kullanılan numuneler helyum atmosfer ortamında ergitme yöntemiyle üretmişlerdir. Titanyum ve zirkonyum alaşımları yapıları metalografik ve X-ışını saçılma teknikleri kullanılarak araştırmışlardır. Yapılan analizlerde  $\alpha$  ve  $\beta$  fazların her ikisinde titanyum ve zirkonyum alaşımlarının çözüldüğünü görmüşlerdir. Bu alaşımlarda  $\alpha/\beta$  dönüşümü 535 °C meydana geldiğini belirtmişlerdir.

S.Banerjee ve R.Krishnan. (1973); “Zr-Ti alaşımlarında martensitik dönüşüm”aldı makalede, zirkonyum ve titanyum alaşımları elektron ışın ergitme yöntemiyle iyodür saf kristal kalıplarından %5, %10, %15 ve %20 içerik oranında hazırlandılar. Ti-Zr alaşımlarında martenzit dönüşüm TEM mikroskobu ile incelemişlerdir. Alaşım yapılarındaki ikizlenmiş yapılar artan titanyum ilavesiyle daha da belirginleştirmişlerdir. XRD analizlerinde su verilerek soğutulan alaşımlarda sadece  $\alpha$  fazı olduğunu gözlemlemişlerdir.

Yoshiaki Ikarashi ve arkadaşları (2005); “Titanyum-Zirkonyum (Ti-Zr) alaşımının geliştirilmiş biyoyumluğu” adlı makalede, Ti-50Zr (at.%) ikili alaşımları yüksek saflıktaki argon gaz ortamında ark ergitme yöntemi sonrasında su soğutma kullanarak üretildiler. Titanyum-zirkonyum (Ti-Zr) ikili alaşımı açıdan saf Ti'ye kıyasla daha iyi korozyon direncine ve mekanik özelliklere sahiptir. Yapılan hematolojik incelemelerde, bazı gruplarda birkaç parametrelede küçük farklılıklar gözlemlediler ve bu değişimlerin implant malzemedeki kaynaklanmamaktadır. Yapılan incelemelerde numunelerin implantasyon işlemi sonrasında herhangi bir zehirlenmeye ya da bağışıklık sisteminde zayıflamaya neden olacak herhangi bir bulguya rastlanmadığını söylemişlerdir. Ti-Zr alaşımının doku ile etkileşimi esnasında hayvanların hiçbirinde doku reaksiyonu gözlenmediğini sonucuna ulaşmışlardır. Ti-Zr alaşımı cerrahi implant malzeme kullanımında Ti'dan daha iyi bir biyoyumluluk özelliği belirtmişlerdir.

Hsueh-Chuan Hsu ve arkadaşları (2009); “Döküm ile üretilen Zr-Ti alaşımlarının yapısı ve mekanik özellikleri” adlı makalede, Ti-Zr alaşımlarını argon gazlı ortamda ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. XRD ve optik mikroskobu sonuçlarına

bakıldığında Zr-10Ti alaşımı  $\alpha'$  fazından ibaret olduğunu söylemişlerdir. Titanyum içeriği kütlece %40 artırıldığında  $\beta$  fazı tek baskın faz olarak görmüşlerdir. Bütün Zr-Ti alaşımında belirgin bir şekilde saf Zr alaşımında daha fazla sertlik gösterdiğini gözlemlemişlerdir.  $\alpha'$  fazına sahip Zr-10Ti alaşımının sertliği, yalnızca  $\beta$  fazı içeren Zr-40Ti alaşımındakinden daha fazladır. Saf Zr ve Zr-Ti alaşımları benzer elastik modülü (68-78 GPa) bunlar saf titanyumkinden oldukça düşük olduğu belirtmişlerdir.

Masatoshi Takahashi ve arkadaşları (2009); “Ti-Zr alaşımlarının dental” adlı makalede, ikili Ti alaşımlarında %10, %20, %30, %40 ve %50 ağırlıkta Zr kullanılarak incelendi. Bu alaşımlar argon gazlı ortamda ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. Ti-Zr alaşımları kütlece %30 Zr kullandığında  $\alpha$  faz yapısı, kütlece %40 ve %50 Zr alaşımları kullandığında ise  $\alpha'$  fazından ibaret olduğunu gözlemlemişlerdir. Öğütülebilirliğin geliştirilmesi  $\alpha'$  faz yapısına ilave olarak uzamadaki azalmadan kaynaklanmaktadır.  $\alpha'$  faz yapısına sahip Ti-Zr alaşımları diş implantlarında işlenebilir biyomalzeme olarak kullanılan bir malzeme olarak belirtmişlerdir.

Wen-Fu Ho ve arkadaşları (2009); “Ti-10Zr-X diş alaşımlarının yapısı, mekanik özellikleri ve öğütülebilirliği” adlı makalede, Ti-10Zr alaşımlarını argon gazlı ortamda ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. Ti-10Zr alaşımının faz/kristal yapısının, mikroyapısının, mekanik özelliklerinin ve öğütülebilirliğinin, az miktarda alaşım elementleri eklenerek önemli ölçüde değiştirilebileceğini söylemişlerdir. Küçük miktarlardaki alaşım metallerinin ilavesinin Ti-10Zr alaşımlarının ve bu çalışmada test edilen tüm alaşımların mekanik özelliklerini belirgin bir şekilde geliştirdiğini belirtmişlerdir.

M.T. Perez-Prado ve arkadaşları (2010); “Yüksek basınç bükülme ile üretilen saf bcc Zr'nin termal kararlılığı” adlı makalede, son zamanlarda saf omega plus bcc Zr yüksek basınç bükülme ile saf  $\alpha$  Zr'ye sıkıştırma ve kesme uygulamasıyla eş zamanlı olarak imal etmişlerdir ve bcc fazının ters dönüşüm sıcaklığının omega fazının sıcaklığına yakın olduğunu göstermişlerdir. Omega'nın değişen nanolaminatları tarafından oluşturulan karışık bir yapının varlığı ve bcc fazları ortam sıcaklığı ve basıncında bu iki fazın tutulmasında önemli bir rol sergilediğini belirtmişlerdir.

Y. Li ve arkadaşları (2011); “Ti-Zr alaşımlarında şekil hatırlama davranışı” adlı maklede  $Ti_{50}Zr_{50}$  ve  $Ti_{70}Zr_{30}$  alaşımlarının, şekil bellek davranışları mikroyapı ve faz dönüşüm analizleriyle ilişkilendirmişler.  $Ti_{50}Zr_{50}$  ile karşılaştırıldığında  $Ti_{70}Zr_{30}$  alaşımı



%1.4'lük daha yüksek bir şekil bellek gerginliği ve daha iyi bir plastisite sergilemektedir.  $Ti_{50}Zr_{50}$  ve  $Ti_{70}Zr_{30}$  arasındaki katı eriyik kuvvetlendirme etkisindeki farklılığa bağlıdır ki aynı zamanda Kobayashi ve diğerleri tarafından bildirildiği üzere önceki durumun nispeten yüksek bir sertliğine sahip olduğunu gözlemlemiştir.  $Ti_{70}Zr_{30}$  alaşımı, toplam gerinim %5'e kadar deforme edildiğinde ve ters martensitik dönüşümü tamamlamak için 1023 K'ye ısıtıldığında maksimum şekil bellek gerilimi %1.4'ün içeriğinde gösterildiği gibi elde etmişlerdir.  $Ti_{70}Zr_{30}$ 'un maksimum şekil hafızası türü alaşım sadece %0.75'dir. Ti-Zr alaşımlarının çok yüksek sıcaklıklarda hep  $\alpha'$  martensit ile ana faz arasında tersinir bir martensitik dönüşüme uğradığını ve maksimum şekil bellek etkisi %1.4 ve iyi esneklik sergilediğini belirtmişlerdir.

H. Michelle Grandin ve arkadaşları (2012); “Kemiksel dış implantlarında Titanyum-Zirkonyum (TiZr) alaşımlarının incelenmesi” adlı makelede, Titanyum-Zirkonyum (TiZr) alaşımlarının en azından saf titanyum kadar biyolojik olarak uyumlu olduğunu ve bazı durumlarda saf titanyum (cp-Ti'ye) üstün biyoyumluluk göstermiş ve Ti-Zr'nin korozyon direnci saf titanyum (cpTi'den) daha iyi olmasına karşın  $\alpha$  fazlı kristal yapısı Ti implantlarının osseointegrasyonunu arttırmakta ve elde edilen sonuçlar Ti-Zr implantlarının en azından IV. dereceden Ti implantları uyguladığını görmüşlerdir. Ti-Zr için iyi osseointegrasyon ve yüksek implant başarı oranları göstermekte ve Ti-Zr en azından saf titanyum (cp-Ti'yi) in vitro hayvanlarda biyoyumluluk özelliği sergilediğini belirtmişlerdir.

Zhou Yun-Kai ve arkadaşları (2013); “Zr-Ti ikili alaşımın çekme direnci” adlı makalede Zr-Ti ikili alaşımları, alaşımlarını argon gazlı ortamda ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. Mikroyapılar X-ışını kırınımı kullanılarak  $\alpha$  fazı olarak gözlemlenmiştir. Bulgularda artarak Ti konsantrasyonunun başlangıçtaki artışa (Ti'nin <50 olarak % 'si) ve daha sonra gerilme mukavemetinde bir düşüşe neden olduğunu ortaya koymaktadır.  $Zr_{55}Ti_{45}$ ( % olarak) bileşeni 1216.68MPa maksimum çekme mukavemetine sahiptir ve bu maksimum çekme mukavemetini saf Ti yaklaşık %200 artış veya saf Zr yaklaşık %200 artmıştır. Zr konsantrasyonunun < %50'den daha fazla olması daha ince tabakalı  $\alpha$  fazına neden olur. Sonuç olarak  $\alpha$  fazlı Zr-Ti ikili alaşımları katı çözeltilerin güçlenmesinden dolayı gerilme mukavemeti belirtmişlerdir.

Sabina Grigorescu ve arkadaşları (2014). “TiZr'de hücre büyümesi için iskele olarak iki adımlı nanotüp oluşumu” adlı makalede, Ti-50Zr alaşımının Ti ile

karşılaştırıldığında yüzey morfolojisi göstermektedirler. Ti'nin yapısı ile karşılaştırıldığında Ti-50Zr alaşımının iğne benzeri bir yapıya sahip olduğu ve Ti-40Zr durumunda gözlemlenen iğne benzeri yapıya benzemektedir ve ardından  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarındaki nanotüp büyümesi ve TiZr üzerinde iskele olarak geliştirilen nano yapılar bu çalışmada kullanılan insan osteoprogenitör hücreler popülasyonu ile güvenilir bir biyouyumluluk özelliği sergilediğini belirtmişlerdir.

S.X.Liang ve arkadaşları (2014); “Ti alaşımları içeren yüksek Zr anormal martensitik dönüşüm” adlı makalede, alaşımlarını argon gazlı ortamda ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. Martensitik fazlar Ti alaşımlarındaki ara fazlardır ve ısı işlem görmüş numunelerin mikroyapı ve özellikleri üzerinde belirgin etkilere sahiptir. Yüksek Zr içerikli Ti alaşımlarının martensitik dönüşüm ve faz kararlılığı araştırmışlardır. Yüksek içerikli Zr'nin ilavesinin Ti alaşımlarının  $\beta$  fazı stabilitesini ve martensitik dönüşümünü büyük ölçüde değiştirdiğini belirtmişlerdir. Ti-50Zr ikili alaşımının  $\beta$  geçişinde sıcaklığı yaklaşık  $616^{\circ}\text{C}$ 'dir.  $\beta$  fazını söndürülen Ti-50Zr ikili alaşımının faz bileşimi bütün  $\alpha'$  martensitik fazdan oluşur. Zirkonyum Zr ve Ti aynı gruptaki element periyodik cetveli ve benzer fizikokimyasal özellikleri göstermişlerdir. Zr'nin Ti alaşımları ya da Ti'nin Zr alaşımları üzerindeki etkileşimi ve etkisi araştırılmış ve bazı yüksek performanslı TiZr bazlı ya da ZrTi bazlı alaşımlar geliştirmişlerdir.

Y.Yao ve arkadaşları (2014). “TiZr beta'nın mikroyapısal evrimi ve mekanik özellikleri titanyum alaşımından sonra lazer yüzey yeniden eritme” adlı makalede, lazer yüzey tekrar erimesinin (LSR) TiZr beta titanyum alaşımının mikroyapısal gelişimine ve yüzey mekanik özelliklerine etkisi araştırdılar. Alaşım mikroyapısının hızlı eritme ve yeniden katılaştırılması nedeniyle temel malzemedeki ile karşılaştırıldığında büyük ölçüde rafine edildiğini ve homojen olduğunu ortaya koymuştur. Yeniden eritilen bölgedeki mikro sertlik ve elastik modül, lazer işlemi uygulanmayan bölge ile karşılaştırıldığında sırasıyla %92,9 ve %21,78 artmış olduğunu söylemişler. LSR'nin TiZr alaşımının mekanik özellikleri üzerindeki kuvvetlendirici etkisi de ele alındı. LSR'nin alaşımların yüzey mekanik özelliklerini iyileştirmek için etkili bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir.

Fabio B. Vicente ve arkadaşları (2014); “Ti-Zr alaşımlarının dental uygulamalar için az miktar oksijen'in yapısına etkisi, mikroyapı, sertlik, elastisite modülü ve sitokompatibilitesi” adlı makalede alaşımlarını ısı işlem yöntemi ile üretmişlerdir. Ti-

xZr alaşımlarının (x = 5, 10 ve 15 wt%) yapısı, mikroyapı, seçilmiş mekanik özellikler ve biyouyumluluk incelenmişlerdir. Çalışılan tüm numunelerde altıgen kompakt kristal yapının mevcut olduğu ve oksijen konsantrasyonunun değişimi ile kristalin yapısında önemli bir değişiklik olmadığı gözlemler. Difraktogramlar Ti-Zr alaşımları için literatürdeki sonuçlara uymaktadır ve tutulmuş  $\beta$  fazının zirveleri sadece Zr'nin %50'sinin üzerindeki konsantrasyonlarda bulunur. Yoğunluk değerleri, Zr'nin ağırlıkça %5, %10 ve %15'i için 4.56, 4.61 ve 4.69 g/cm<sup>3</sup>lk alaşımların teorik değerine oldukça yakın buldular ve. doldurma sonra alaşımların mikrografları gösterilmiş ve titanyum martensitik  $\alpha'$  fazı için tipik olan bir iğnemsli şekilli mikro yapı olduğunu belirtmişlerdir.

D.R.N. Correa ve arkadaşları (2014); “zlminin yapı üzerindeki etkisi, seçilen mekanik özellikler ve Ti-Zr sistem alaşımlarının diş hekimliği uygulamaları için biyouyumluluk” adlı makalede, alaşımlarını argon gazlı ortamda ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. Ti-Zr alaşımlarının sertlik değerlerinin (%10, %20, %30 ve %40 ) Cp-Ti değerlerinden daha yüksek olduğunu ve sertlik değerlerinin Zr içeriği ile arttığını gözlemişlerdir. Ti'nin martensitik  $\alpha'$  fazının tipik olan lamelleri ve iğneleri içeren bir mikroyapı, mikrograflarda gözlemlendi. Zirkonyum konsantrasyonlarının Ti-Zr alaşımlarının yapısı, mikroyapı ve seçilmiş mekanik özellikleri üzerine etkisi analiz edilir. Alaşımların elastikiyet modülü geleneksel titanyum alaşımlarının değerleri aralığında kalırken zirkonyum konsantrasyonlarına duyarlı olduğunu belirtmişlerdir.

Takuo Okuchi ve arkadaşları (2015); “Aşırı koşullar altındaki nötron saçılması için TiZr alaşımın boş kalıp sertleştirilmişini düzenlemek” adlı makalede, ağırlıklı Ti ve Zr içeren öncüller önce bir plazma aşamalı döküm fırınında birlikte eritilir ve burada vakum ark eritme (VAR) prosedürü için bir elektrot hazırladılar. Metalografik dokular ve Ti-Zr iki bileşenli  $\alpha$ -alaşım sisteminin mekanik özellikleri değiştirilebilir ve (mekanik dövme yoluyla) plastik deformasyonlara tabi tutulması ile geliştirilebilir. Bu çalışmada yüksek sıcaklıklarda kapsamlı bir mekanik deformasyon ile Ti-Zr boş matris alaşımının sertliğini arttırdığını ve elde edilen ürünü yüksek statik basıncılı nötron saçılımı için tasarlanmış yüksek basınc hücrelerinde başarıyla kullanmışlardır. Bu sertleştirilmiş Ti-Zr boş matris alaşımı, aşırı koşullar altında gelecekteki nötron saçılımı araştırmasında normal Ti-Zr alaşımına tamamlayıcı bir rol oynadığını belirtmişlerdir.

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Ti-Zr Alaşımının Farklı Gözenek Oranlarında Üretim Gereçesi**

Toz metalurjisi yöntemi ile üretilecek bir biyomalzemenin biyouyumluluk özelliklerini arttıran en önemli özellikler gözeneklilik, mukavemet, alerjik reaksiyon oluşturmaması ve şekil hatırlama özelliği olarak sıralanabilir. Kemik yerine kullanılacak bir implant malzemenin hiç şüphesiz kemik ile benzer özelliklere sahip olması istenir. Kemik yerine kullanılacak olan bir implant malzemenin kemiğin üstün özelliklerine sahip olması ancak yoğun çalışmalar neticesinde ortaya çıkacaktır. Mevcut yöntemlerde birçok farklı özelliği bir arada sunabilecek doğru yöntemin ve uygun toz karışımlarının kullanılması son derece önemlidir. Ayrıca kullanılacak tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri de üretilecek olan alaşımın özelliklerini önemli ölçüde belirleyecektir. İmplant malzeme olarak en yaygın kullanılan V, Co, Ni, Al ve Zr gibi Ti bazlı alaşımlardan salınan zararlı kompleks metalik iyonlar insan vücudundaki sıvı ortamdan biyolojik olarak etkilenir. M. Geetha ve ark (2004) yaptıkları çalışmada ısıl işlem yöntemi ile üretilen TiNbZr alaşımından Zr ilavesi biyouyumluluk incelemelerinde kemik gelişiminin implantlarda kullanıldığında yüksek düzeyde kan uyumluluğunu sağladığını belirtmektedir. C.E. Wen vd.(2006) yaptıkları çalışmada ısıl işlem yöntemi ile üretilen TiZr alaşımında Ti ve Zr'nin iyi biyouyumluluk özelliklerine sahip toksik olmayan metaller olduğunu belirtmişlerdir. Ti, Nb, Ta ve Zr gibi elementler toksik olmayan ve iyi beslenme yeteneğine sahip biyouyumlu elementlerdir. Bu çalışmada Ti tozları ile Zr tozlarının üstün özellikleri göz önüne alındığında hem mekanik hem de biyouyumluluk açısından iyi bir implant malzemenin üretilebileceğini düşündük. İmplant malzeme olarak üretilecek bir malzemenin üretimi için çok sayıda yöntem bulunmaktadır. Bu çalışmada kullanılacak olan Ti ve Zr elementleri için mevcut imkânlar doğrultusunda geleneksel sinterleme yöntemi tercih edilmektedir.

#### **3.2. Numunelerin Hazırlanması**

Bu çalışmada kullanılacak alaşımlar geleneksel sinterleme yöntemi ile farklı oran, presleme basıncı ve sinterleme sıcaklığı uygulanarak argon gazı korumalı fırın içerisinde üretildi. Üretilen bu alaşımın implant malzemesi olarak kullanılabilirliğini

saptamak için gözenek oranı, mikro yapısı ve içerisinde bulunan fazlar, mekanik özellikleri ve vücut içindeki biyouyumluluğu üzerinde farklı parametrelerin etkisi incelendi. Üretilen biyomalzemenin üretim parametreleri ve biyouyumluluğu araştırılacak olan alaşımlar Çizelge 3.1’de ve kullanılan tozların özellikleri de Çizelge 3.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Bu çalışmada sentezlenen numunelerin üretim parametreleri

Grup	Atomik Kompozisyon	Toz Presleme Basıncı	Sinterleme Sıcaklığı	Sinterleme Süresi	Biyouyumluluk Çalışması
<b>I.grup</b>	Ti-20Zr	100 MPa	1200 °C	2 saat	-----
	Ti-20Zr	100 MPa	1300 °C	2 saat	-----
	Ti-20Zr	100 MPa	1400 °C	2 saat	-----
<b>II.grup</b>	Ti-20Zr	100 MPa	1400 °C	2 saat	-----
	Ti-20Zr	200 MPa	1400 °C	2 saat	-----
	<b>Ti-20Zr(X)</b>	<b>300 MPa</b>	<b>1400 °C</b>	<b>2 saat</b>	<b>45 gün in vivo</b>
<b>III.grup</b>	<b>Ti-20Zr/NH<sub>4</sub>HC O<sub>3</sub>(Y)</b>	<b>300 MPa</b>	<b>1200 °C</b>	<b>2 saat</b>	<b>45 gün in vivo</b>
	Ti-20Zr/NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	300 MPa	1300 °C	2 saat	-----
	<b>Ti-20Zr/NH<sub>4</sub>HC O<sub>3</sub>(Z)</b>	<b>300 MPa</b>	<b>1400 °C</b>	<b>2 saat</b>	<b>45 gün in vivo</b>

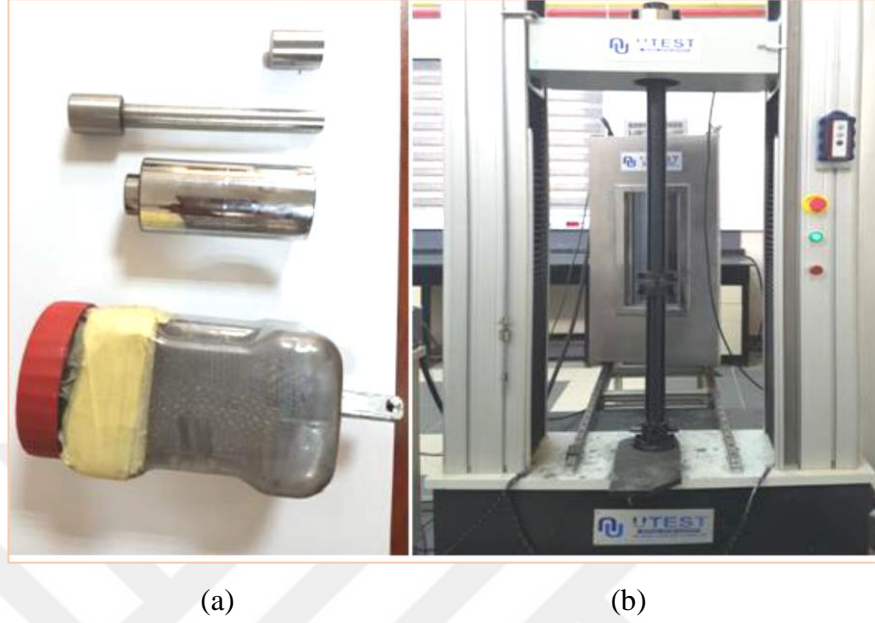
Üretilen numuneler için iki farklı toz karıştırma işlemi uygulandı. İlk aşamada az gözenekli numune elde etmek amacıyla yüksek saflıktaki Ti ve Zr tozları Ti-20Zr atomik oranlarında karıştırıldı. İkinci aşamada çok gözenekli numuneler elde etmek amacıyla daha önceden karıştırılan Ti-20Zr alaşımına kütlece %30 oranında amonyum bikarbonat (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) eklenerek tekrar karıştırma işlemi yapıldı.

Çizelge 3. 2. Ti ve Zr tozlarının özellikleri (<http://www.teknolojikarastirmalar.com/e-egitim/periodik/periodic/periodic/Zr.html>)

Malzeme özellikleri	Ti	Zr
Ağırlıkça saflık derecesi (%)	99.5	99.9
Toz boyutu ( $\mu\text{m}$ )	-44	-5
Ergime sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	1668	1852
Özgül ağırlığı ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )	4.507	6.51
Atom Kütleli ( $\text{gr}/\text{mol}$ )	47.9	91.224
Kaynama sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	3287	>2900
Atom numarası	22	40
Atom çapı	2 $\text{Å}^0$	2.16 $\text{Å}^0$
Kristal yapıları	Hegzagonal, (882 $^{\circ}\text{C}$ üzeri BCC)	Hegzanogal
Elektronegatifliği	1.54	1.33
Periyod ve grup	4B	4B
Valans elektron potansiyeli	95.2 eV	80 eV
Isıl iletkenlik	0.219 W/cm K	0.226 W/cm K
Isınma ısısı	0.52 J/gK	0.57 J/gK
Vickers sertlik	970 MN $\text{m}^{-2}$	903 MN $\text{m}^{-2}$
Youngs	116 GPa	68 GPa
Valans elektronları	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>

Üretimde kullanılan tozlar Alfa Aesar (Almanya) firmasına ait olup yurt içi alım ile temin edildi. Tozlar hassas bir terazi (Scaltec marka olup 0,0001 gr duyarlı) ile tartıldıktan sonra homojen bir karışım elde edebilmek için tasarlanıp imal edilen özel bir karıştırıcı içerisinde %40 doluluk oranı ile 24 devir/dakika hızında 12 saat süreyle torna tezgâhında karıştırıldı. Şekil 3.1.a'da toz karıştırıcı ve basma kalıbı görülmektedir. Karıştırılan tozlar özel olarak imal edilen kalıp vasıtasıyla 100 ve 300 MPa'lık iki farklı basınç işlemi uygulanarak UTEST (Şekil 3.1.b) marka basma deney cihazında 0,2 mm/dakika ilerleme hızı ile soğuk olarak preslendi ve tekrar kalıptan çıkartıldı.

Preslenme işlemi sonrası elde edilen numunelerin çapları 10 mm ve boyu yaklaşık 15 mm olarak ayarlandı.



Şekil 3.1. (a) Toz karıştırma aparatı ve basma kalıbı görüntüsü, (b) Toz presleme cihazı görüntüsü

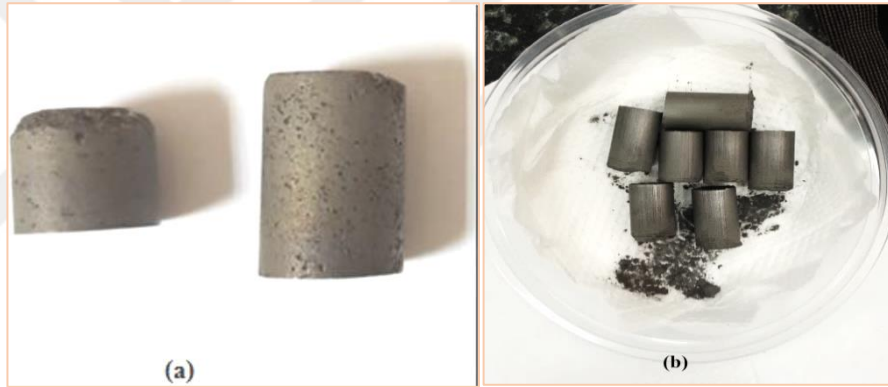
Az gözenekli numuneler 100, 200 ve 300 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra yüksek sıcaklık fırınında farklı sıcaklıklarda ve farklı basınçlarda sinterleme işlemi uygulandı. Çok gözenekli numune elde etmek için ise  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ile karıştırılan Ti-20Zr alaşımı 300 MPa basınçta soğuk preslendikten sonra elde edilen numunelere iki farklı sinterleme işlemi uygulandı. İlk aşamada numunedeki  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 'ün uçup yerini gözenekli yapıya bırakması için  $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süreyle etüv fırında ön sinterleme işlemi uygulandı (Şekil 3.2.a). Daha sonra amonyum bikarbonatı uçmuş çok gözenekli ham numuneler etüv fırından alınarak yüksek sıcaklık sinterleme fırınında sinterlendi (Şekil 3.2.b). Sinterlenen az gözenekli ve çok gözenekli numunelerin makro fotoğrafları şekil 3.3'te verilmiştir. Ayrıca şekil 3.4'de üretimde kullanılan alaşımın ikili denge diyagramı verilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 3.2. (a) Etüv fırın (b) argon gaz bağlantılı sinterleme fırını görüntüleri



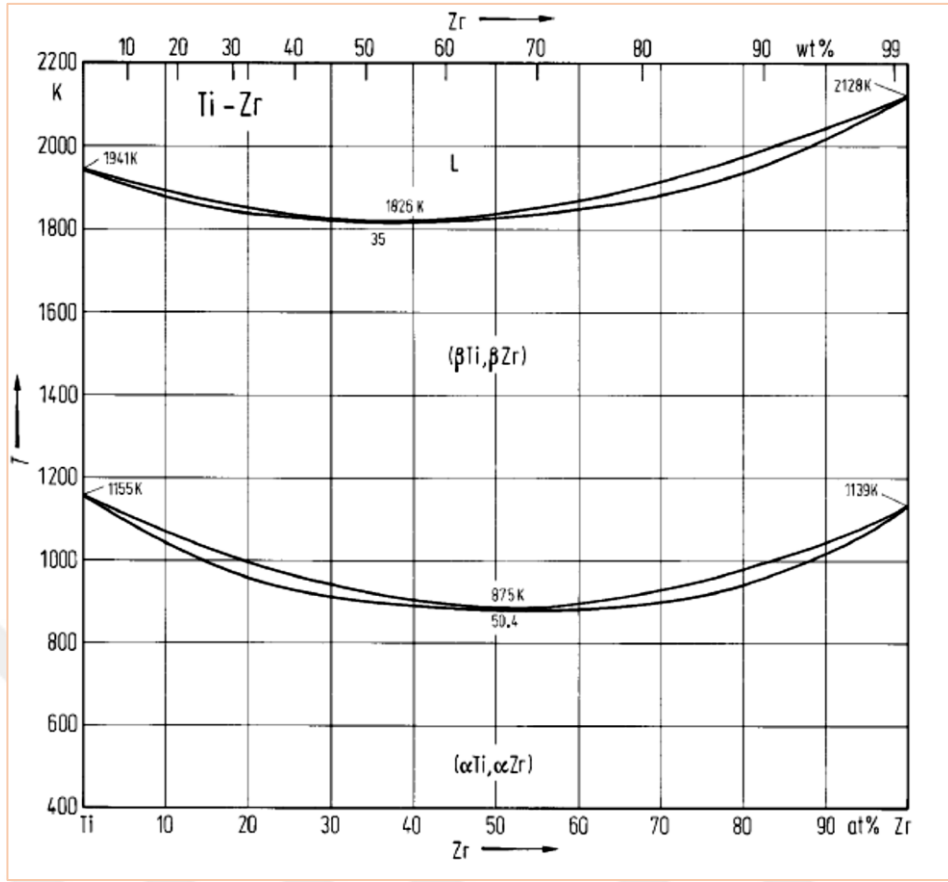
(a)

(b)

Şekil 3.3. Sinterlenmiş Ti-20Zr alaşım numunelerinin (a) çok gözenekli (b) az gözenekli makro görüntüleri

Üretimde kullandığımız TiZr denge alaşımın denge diyagramında şekil 3.4’de görülmektedir. Şekle bakıldığı zaman allotropik bir yapıya sahip olup düşük sıcaklıkta  $\alpha$  fazında, yüksek sıcaklıkta  $\beta$  fazından ibaret olduğu görülmektedir. Tüm konsantrasyon aralığında ( $\beta$ -Ti) martensitik olarak metal stabil bir cph  $\alpha$ 'fazına dönüştürülebilir (Huang ve vd. (1960)). (BTi) 'nin ( $\alpha$ -Ti) 'nin ayrışmasında, metal stabil bir geçiş altıgen fazı  $\omega$  gözlenebilir (Gridnev ve vd. 1960)). Bir örnek olarak, Zr bakımından zengin taraftaki sıvı maddenin görüldüğünden 40 K daha yüksek olduğu bulunmuştur (Murray, J.L 1987).





Şekil 3.4. Zr ile Ti faz diyagramı (Huang vd ark 1960)

Preslenen az gözenekli ve çok gözenekli numunelere Şekil 3.2’de gösterilen sinterleme fırınında argon gazı atmosferinde sinterleme işlemi uygulandı. Numuneler üç gruba ayrıldı.

1. Birinci gruptaki az gözenekli numuneler, sentezleme üzerinde sinterleme sıcaklığının etkisini ölçmek için 100 MPa basınçta soğuk preslendikten sonra 1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C sıcaklıklarında 2 saat süreyle sinterleme işlemi yapıldı.
2. İkinci gruptaki az gözenekli numuneler, soğuk presleme basıncının etkisini ölçmek için 100 MPa, 200 MPa ve 300 MPa basınçta preslendikten sonra 1400 °C’de sıcaklıklarda sinterleme işlemi yapıldı.
3. Üçüncü gruptaki çok gözenekli numuneler, gözenek oranının mekanik özellikler ve biyouyumluluk üzerinde etkisini ölçebilmek için daha öncede belirtildiği gibi Ti-20Zr/NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> alaşımı 300 MPa basınçta soğuk preslendikten sonra etüv

fırında 180 °C'de 2 saat süreyle ön sinterleme işleminin ardından 1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C'de 2 saat süreyle sinterleme işlemi yapıldı.

Yukarıdaki protokole göre üretilen numunelerin mikro yapıları optik mikroskopi, SEM-EDX, XRD ve mekanik özellikleri basma testleri ile belirlendi.

### 3.3. Toz Karışımlarının Yüzdellik Oranlarının Hesaplanması

Bu çalışmada toz metalurjisi ile üretilen numunelerin sırasıyla, önce kütle olarak (gr) verilen oranları atomik oranlara nasıl dönüştürüleceğini ve ardından da atomik oranlarda verilen tozların kütle olarak (gr) hangi değerlere karşılık geldiklerini bulmak için aşağıdaki formülü kullanılarak yapıldı. Denklem 3.3 kullanıldı.

$$X_{Ti} = \frac{M_{Ti} * N}{A_{Ti}} \quad \%X_{Ti} = \frac{X_{Ti}}{X_{Ti} + Y_{Zr}} * 100 \quad (3.3)$$

$$Y_{Zr} = \frac{M_{Zr} * N}{A_{Zr}} \quad \%Y_{Zr} = \frac{Y_{Zr}}{X_{Ti} + Y_{Zr}} * 100$$

$X_{Ti}$  = Ti elementinin miktarı

$Y_{Zr}$  = Zr elementinin miktarı

M = Kütle miktarı (gr)

N = Avagadro sayısı ( $6.02 * 10^{23}$ )

$A_{Ti}$  = Ti elementinin atom ağırlığı

$A_{Zr}$  = Zr elementinin atom ağırlığı

### 3.4. Gözenek Miktarının Belirlenmesi

Gözenek oranları ( $\epsilon$ ) birbirinden farklı olan numuneler, sinterleme sonrası sahip oldukları yoğunlukları hesaplamak için kütle ve hacim bağıntısı kullanıldı. Bu gözeneklerin oranı porozite olarak isimlendirilir. Daha sonra üretilen metalin teorik yoğunluk değeri ( $\rho_0$ ) ve gözenekli numunenin ölçülen yoğunluğunu ( $\rho$ ) tespit etmek için aşağıdaki yoğunluk formülleri kullanıldı. Ardından, üretilen her numunenin % gözeneklilik miktarı matematiksel olarak hesaplandı (Tosun 2007, Er 2008, Kaya 2008).

$$\rho = \frac{M}{V} \quad \text{ve} \quad \rho_0 = \frac{M_{Ti} + M_{Zr}}{V_{Ti} + V_{Zr}}$$

M = Kütle (gr)

V = Hacim (cm<sup>3</sup>)

$\rho$  = Özkütle (gr/cm<sup>3</sup>)

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

$\varepsilon$  = Gözeneklilik miktarı (%)

$\rho$  = Ölçülen yoğunluk (gr/cm<sup>3</sup>)

$\rho_o$  = Teorik yoğunluk (gr/cm<sup>3</sup>)

Bu çalışmada kullanılan tüm alaşımların gözenek oranlarını hesaplamak için üretilen her farklı gruptaki numuneden 2-3 tane kullanıldı ve gözenek oranlarının ortalamaları alınarak aşağıdaki Çizelge 3.3 oluşturuldu.

Çizelge 3.3. Deneyde kullanılan numunelerin gözenek oranları

Gruplar	Numune Adı	Presleme Basıncı	Sinterleme Sıcaklığı	Sinterleme süresi	Gözenek Oranı
<b>I.grup</b>	Ti-20Zr	100 MPa	1200 °C	2 saat	% 5.80
	Ti-20Zr	100 MPa	1300 °C	2 saat	% 4.47
	Ti-20Zr	100 MPa	1400 °C	2 saat	% 4.11
<b>II.grup</b>	Ti-20Zr	100 MPa	1400 °C	2 saat	% 4.11
	Ti-20Zr	200 MPa	1400 °C	2 saat	% 3.69
	<b>Ti-20Zr(X)</b>	<b>300 MPa</b>	<b>1400 °C</b>	<b>2 saat</b>	<b>% 3.17</b>
<b>III.grup</b>	<b>Ti-20Zr/NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>(Y)</b>	<b>300 MPa</b>	<b>1200 °C</b>	<b>2 saat</b>	<b>% 40.40</b>
	Ti-20Zr/NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	300 MPa	1300 °C	2 saat	% 30.18
	<b>Ti-20Zr/NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>(Z)</b>	<b>300 MPa</b>	<b>1400 °C</b>	<b>2 saat</b>	<b>% 37.86</b>

### 3.5. Optik Mikroskobu Görüntü Analizleri

Geleneksel sinterleme metodu ile elde edilen az gözenekli ve çok gözenekli numunelerin mikro yapılarını incelemek için sırası ile 320, 500, 800, 1000 ve 1200

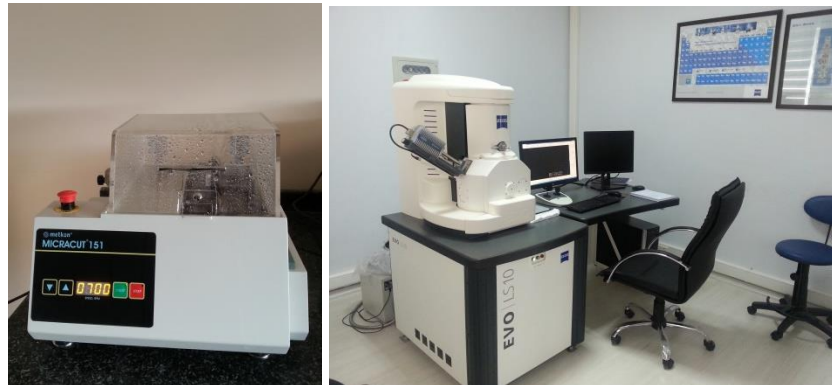
mesh'lik zımparalar ile aşındırıldı. Daha sonra 3 µm ve 1 µm boyutundaki elmas süspansiyon kullanılarak çuha ile parlatıldı. (Şekil 3.5.a). Parlatılan numunelerin içyapılarını daha belirgin hale getirmek ve fazları tayin edebilmek amacıyla Kroll çözeltisinden (3 mL HF, 6 mL HNO<sub>3</sub> ve 91 mL H<sub>2</sub>O) oluşan homojen bir karışım ile yaklaşık 6 saniye süreyle dağlandı (Griza 2014, Oliveira 2015). Dağlama sonrasında kurutulan numunelerin alaşımlarının mikro yapılarını incelemek için optik mikroskobu görüntü analizleri yapıldı. Optik mikroskop görüntü analizleri için Leica DM 750M marka cihaz kullanıldı (Şekil 3.5.b).



Şekil 3.5. (a) Zımparalama (b) optik mikroskop görüntüleri

### 3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX=Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray) Görüntü Analizleri

Üretilen numunelerin yapılarında oluşan fazları tespit etmek ve mikro yapılarını incelemek amacıyla Şekil 3.6'da gösterilen Evo-40Vp model SEM elektron mikroskobu ile birlikte Röntec marka EDX cihazı kullanıldı. Üretilen numuneler daha sonra Adıyaman Üniversitesi Merkezi Laboratuvarlarında bulunan Struers Accutom marka hassas kesme cihazında kesildi.



Şekil 3.6. Kesme cihazı ve SEM-EDX cihazı görüntüleri

### 3.7. X- Işını Kırınımı (XRD=X-Ray Diffraction) Görüntü Analizleri

Sinterleme sonrası elde edilen numunelerin fazlarını tespit edebilmek amacıyla X-ışını kütle difraksiyon ölçümleri yapıldı. Bu ölçüm İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapıldı. X-ışını kırınımı çalışmalarında Rigakö Rad-B D-Max 2000 XRD cihazı kullanıldı (Şekil 3.7). X-ışını olarak kullanılan Cu K $\alpha$  ışının dalga boyu 1.54046 Å ve tarama hızı 6 $^{\circ}$ /dakika olacak şekilde ayarlandı.



Şekil 3.7. X-ışını kırınım ölçümü için kullanılan XRD cihazı görüntüsü

### 3.8. Basma Dayanımlarının Ölçülmesi

Biyomalzeme amacıyla farklı presleme basıncı ve farklı sinterleme sıcaklığı üretilen numunelerin basma dayanımlarını ve elastik modüllerini, kemik ve ortopedik alanda implant malzeme olarak kullanılan alaşımlar ile kıyaslamak amacıyla basma testi yapıldı. Basma testi için Adıyaman Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan bilgisayar destekli çekme-basma makinesi kullanıldı. Basma testi 0,1 mm/dakika olarak seçildi. Basma deneyi numune boyutları TS 6936 EN 24506 standardına göre ve oda sıcaklığında hazırlandı. Basma yapılan bir numunenin basma anındaki ve sonrasındaki görüntüsü Şekil 3.8’de gösterilmektedir.



Şekil 3.8. Basma testi cihazı ve tozlar için kullanılan kalıp görüntüleri

### 3.9. Cerrahi Süreç

#### 3.9.1. Etik kurul raporu

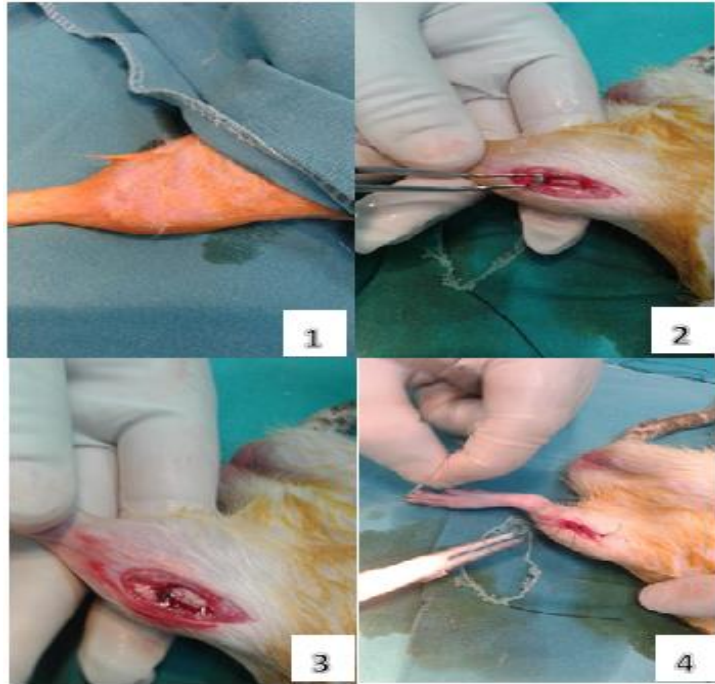
Bu çalışmada 18 adet Sprak Dawley cinsi rat deney hayvanı kullanabilmek amacıyla etik kurul raporu hazırlandı. Fırat Üniversitesi Deney Hayvanları Araştırma Merkezi (FÜDAM), Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu Başkanlığınca etik kurul raporu (Toplantı Tarihi: 24/04/2017, Toplantı Sayısı 2017/18, Karar No: 103, Protokol No: 2016/90) kabul edildi. Etik kurul rapor örneği tezin sonunda ekte sunulmuştur.

#### 3.9.2. Cerrahi metod

Deney hayvanı olarak 250-300 gr ağırlığında 6 aylık 18 adet Sprak Dawley cinsi dişi rat seçildi. Deney hayvanları rastgele olarak üç gruba ayrıldı. **X grupta** 300 MPa değerinde preslenen ve 1400 °C'de 2 saat süreyle sinterlenen Ti-20Zr Az gözenekli alaşımından 30 mg ağırlığında 6 adet numune kullanıldı. **Y grupta** 300 MPa değerinde preslenen ve 1200 °C'de 2 saat süreyle sinterlenen Ti-20Zr/NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> çok gözenekli alaşımından 30 mg ağırlığında 6 adet numune kullanıldı. **Z grupta** 300 MPa değerinde preslenen ve 1400 °C'de 2 saat süreyle sinterlenerek üretilen Ti-20Zr/NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> olan çok gözenekli alaşımından 30 mg ağırlığında 6 adet numune kullanıldı.

### 3.9.3. Cerrahi yöntem

Cerrahi işlem sürecinde tüm gruplar ayrı ayrı anestezi edilerek uyutuldu. Operasyon için tüm hazırlıklar yapıldıktan sonra, deney hayvanı operasyon masası üzerinde uygun bir pozisyonda ve sağ bacak alta gelecek şekilde sırt üstü yatırıldı. 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 İntramusküler Ketalar (Parke- Davis, Ketamin hydrochlorur 50 mg/ml) enjeksiyonu ile gerçekleştirildi. Çalışmada, üretilen numunelerden kesilerek elde edilen yaklaşık 2 mm ebatlarında implantlar tibianın proksimal metafizine yerleştirildi. Operasyonlar sırasında asepsi ve antisepsi kurallarına dikkatli bir şekilde uyuldu. 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. Periost bir elevatör yardımıyla kaldırıldıktan sonra kemik korteksi 2.7 mm Steinman pin yardımıyla delindi. Kemikte açılan delikler implantların gireceği şekilde 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 3.9'da implant malzemenin defekte yerleştirilme aşamaları gösterilmektedir.



Şekil 3. 9. İmplant malzemenin defekte yerleştirilme aşamaları

### **3.9.4. Operasyon sonrası yapılan uygulamalar**

Deneyel çalışma sürecine dâhil edilen tüm deney hayvanlarının operasyon sonrası için birtakım ilaçlar ve ağrı kesiciler uygulanarak 45 gün boyunca deney hayvanları kontrol altında tutuldu. Daha sonra belirtilen sürenin sonunda ötenazi edilerek implantların uygulandığı bölgeler cerrahi işlem ile titizlikle alındı. Alınan tibialardan greft uygulanan bölgeyi içinde bulunduracak şekilde bir kemik parçası çıkarılarak Adıyaman Üniversitesi Araştırma ve Uygulama Hastanesi Histoloji laboratuvarına ışıklı optik mikroskobu ile incelenmek üzere Histopatolojik kontroller için gönderildi.

### **3.9.5. Histopatolojik inceleme**

İmplant uygulanan kemik dokudan alınan numunelere ait histopatolojik incelemeler Adıyaman Üniversitesi Tıp Fakültesi Histoloji ve Embriyoloji A.D. laboratuvarında yapıldı. Sakrifiye edilen ratlardan alınan kemik örnekleri diseke edildikten sonra kimyasal tespit için %10'luk nötral formaldehitte 3 gün bekletildi. Dekalsifikasyon işlemi için %20'lik formik asit ve hidroklorik asit karışımından oluşan solüsyona alındı. Her 2 günde bir solüsyon yenilenirken, her gün dekalsifikasyon işleminin tamamlanıp tamamlandığı bir toplu iğne batırılarak kontrol edildi. 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 boyaları ile boyandı. İncelemeye hazır hale gelen kesitler kamera ataçmanlı ışık mikroskobu (Carl Zeiss marka AxioCam ERc5) altında incelenerek ilgili gruplara ait farklı büyüklükte fotoğraflar çekildi. Daha sonra fotoğraflar üzerinde histopatolojik inceleme yapıldı. Bu değerlendirmede dokudaki perifer alanlarda yeni kemik doku yapımı, damarlanma oranında artış ya da azalma, kollajen lifler ve fibroblast hücrelerinin yoğun olarak bulunduğu bağ doku alanları ile kemik gövdeleri çevresindeki osteoblastik hücre aktivitesi değerlendirildi.

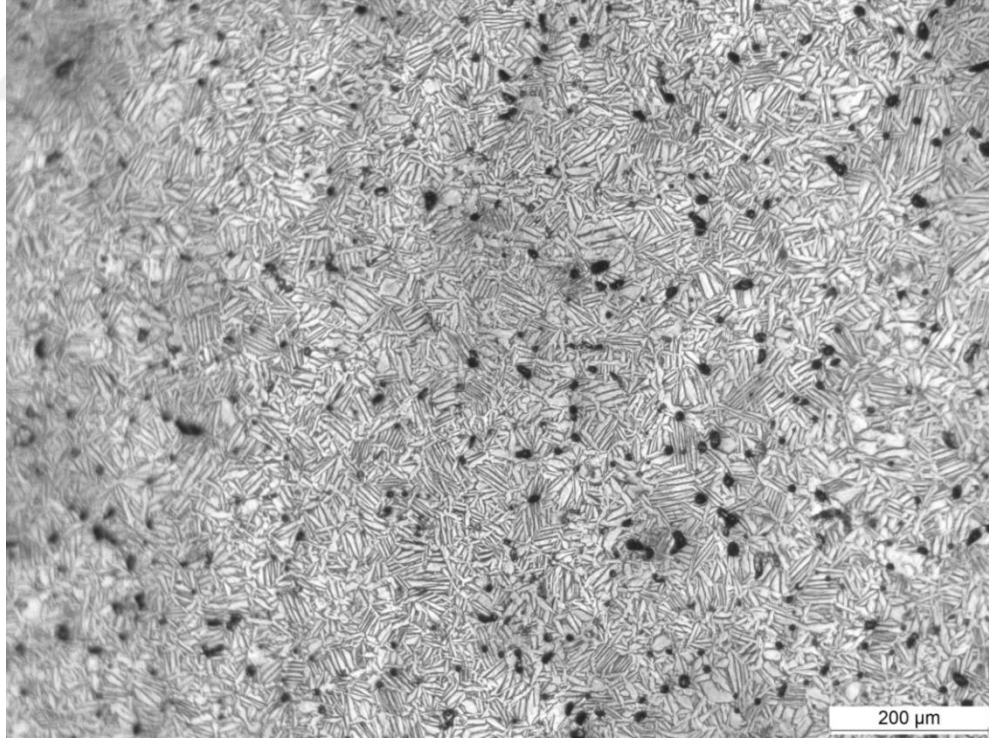


## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

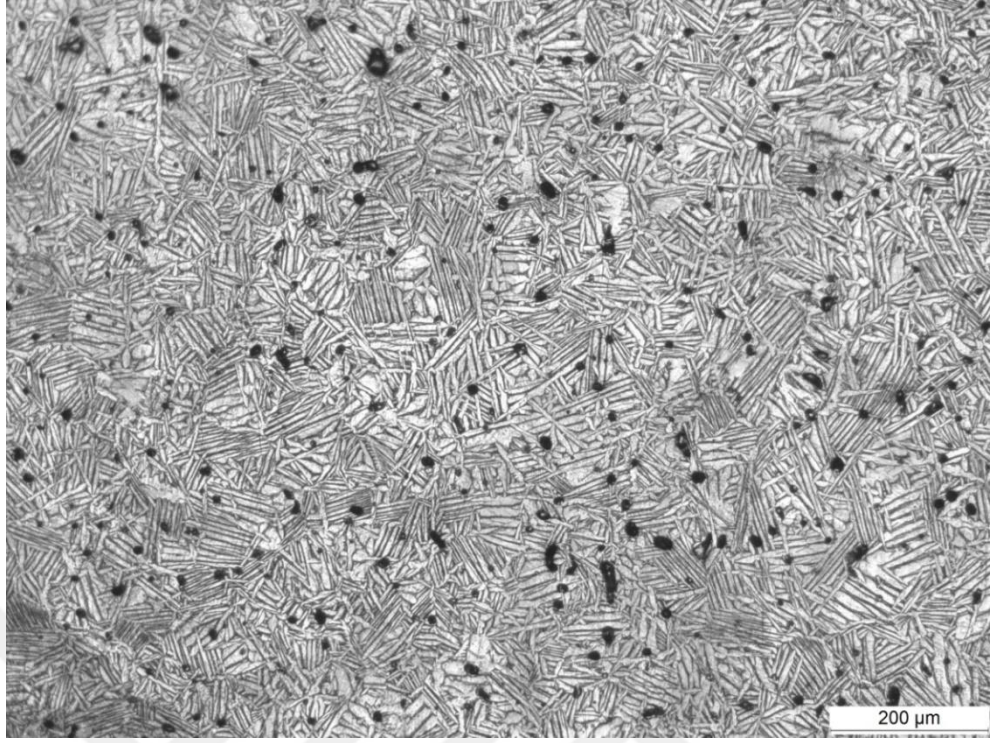
### 4.1. Gözenek Oluşum Mekanizması ve Optik Görüntü Analizleri

#### 4.1.1. Gözenekli oluşumunda sinterleme sıcaklığının etkisi

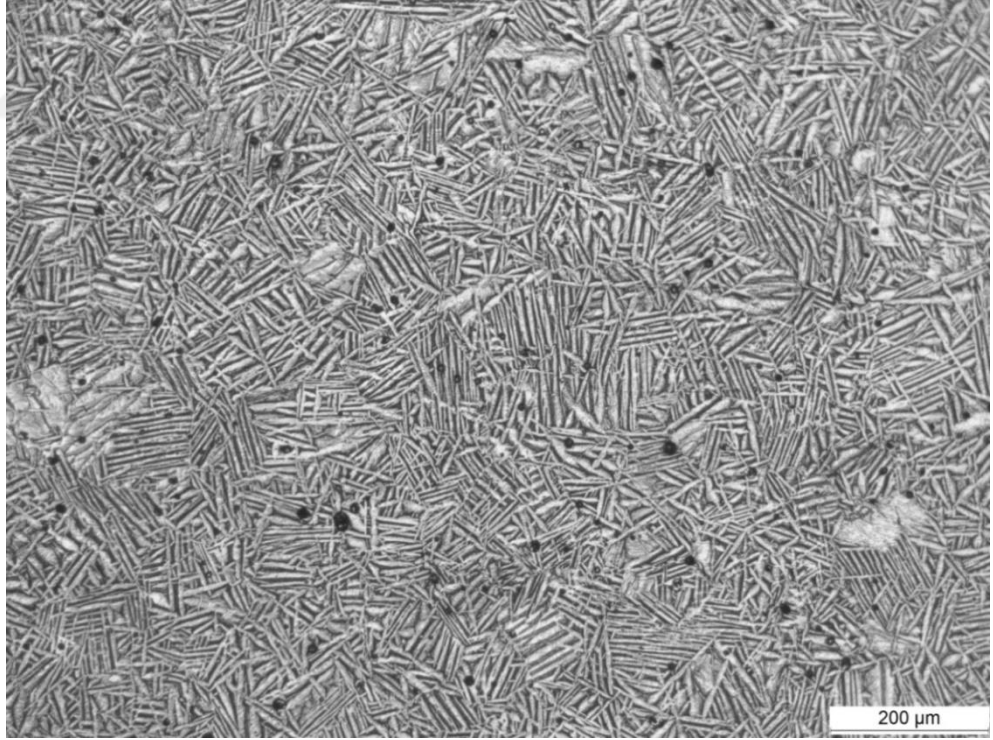
Şekil 4.1 (a, b, c)'de 100 MPa soğuk basınç ile briketlendikten sonra ve farklı sıcaklıklarında 2 saat süreyle sinterlenen (1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C) Ti-20Zr alaşımının optik görüntüleri görülmektedir. Görüntülerdeki siyah noktalara benzeyen yapılar gözeneklerdir. Görüntülerde sinterleme sıcaklığının artması ile gözeneklerin kapandığı görüldü. Farklı sıcaklıklarda 1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C'de sentezlediğimiz numuneler için elde edilen gözenek oranları sırasıyla %5.80, %4.47 ve %4.11 olarak hesaplandı. Yani sinterleme sıcaklığının artması ile numunelerde büzülme gerçekleşerek gözenekler azalmaktadır. Yüksek sıcaklıkta sinterleme durumunda parçacıkların birbirine etkileşimi ve difüzyonu daha kolay olduğundan parçacıklar birbirleri ile bağ yaparak büzülmeler gerçekleşmektedir.



(a)



(b)



(c)

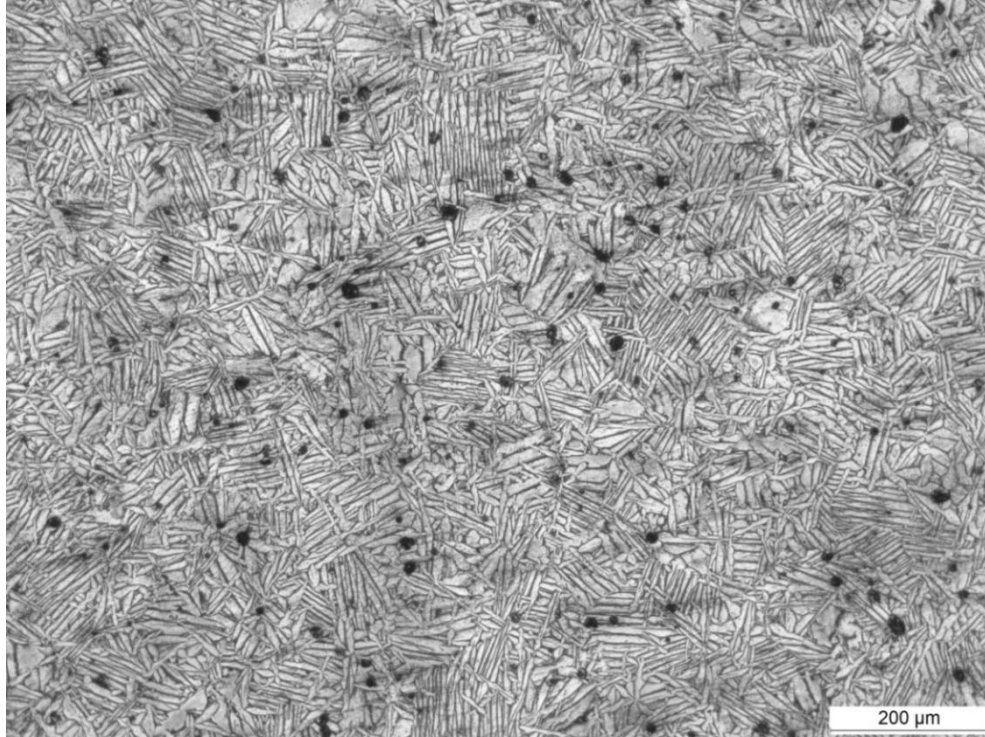
Şekil 4.1.100 MPa soğuk basınç ile briketlendikten sonra (a) 1200 °C, (b) 1300 °C ve (c)1400 °C'de sıcaklıklarında 2 saat süreyle sinterlenen Ti-20Zr numunelerine ait optik görüntüleri



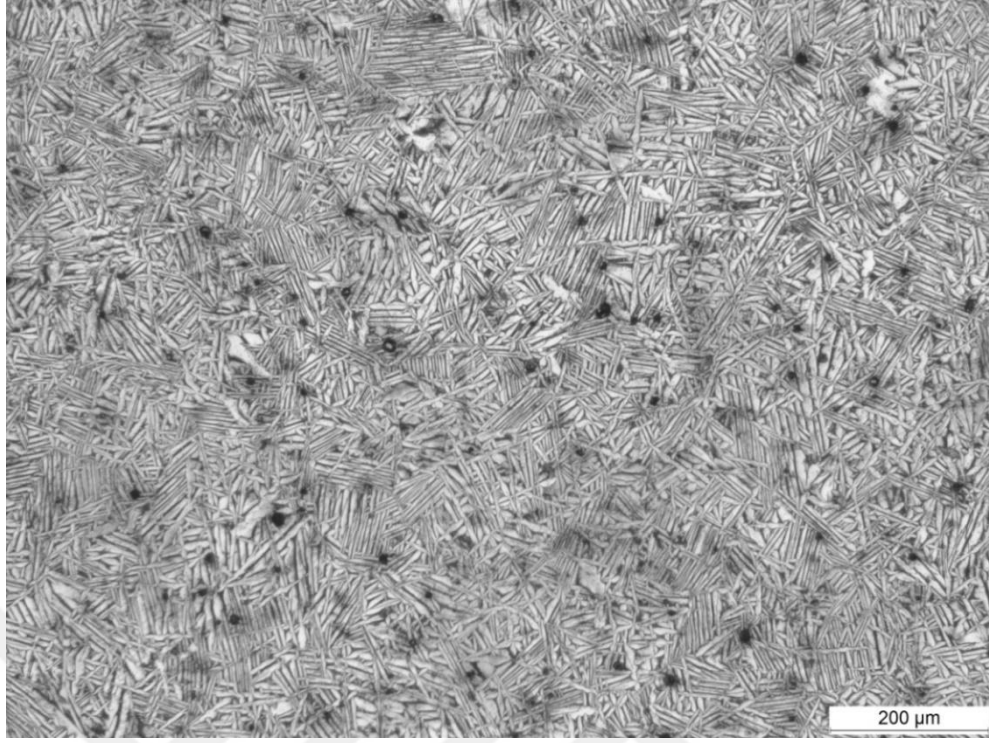
Bizim çalışmamızda da sinterleme sıcaklığının artmasıyla difüzyon olayının hızlanması sonucunda çok yoğun ortamdaki elementlerin az yoğun ortama geçmesiyle homojen yapının arttığı gözlemlendi. Optik görüntülerine bakıldığı zaman siyah noktaların gözenek olduğu bunun yanında koyu ve açık bölgeler olarak yapıda iki fazın varlığı görülmektedir. Koyu bölgelerin EDX analizi ile titanyumca zengin (Ti- $\alpha$ ) yapısına ait olduğu, açık bölgelerin ise zirkonyumca zengin (Zr-  $\alpha$ ) fazına ait olduğu görülmektedir.

#### 4.1.2. Gözenekli oluşumunda soğuk presleme basıncının etkisi

Şekil 4.2 (a, b)'de ise 200 MPa ve 300 MPa basınç ile soğuk preslendikten sonra 1400 °C'de sıcaklıklarında 2 saat süreyle sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunelerinin optik görüntüleri görülmektedir. 200 MPa ve 300 MPa soğuk presleme ile briketlendikten sonra 1400 °C'de sinterlenen numunelerin gözenek oranları sırasıyla %3.69 ve %3.17 olarak hesaplandı. Yani presleme basıncının artması ile gözenek oranı azalmaktadır. Bu durum şöyle açıklanabilir; presleme basıncı arttığı zaman taneciklerin birbirine daha yakın olmasından dolayı gözenek oranı azalmaktadır. Ayrıca presleme basıncının artması ile difüzyon olayının hızlanarak çok yoğun ortamdaki elementlerin az yoğun ortama geçmesiyle homojen yapının azda olsa arttığı görüldü.



(a)



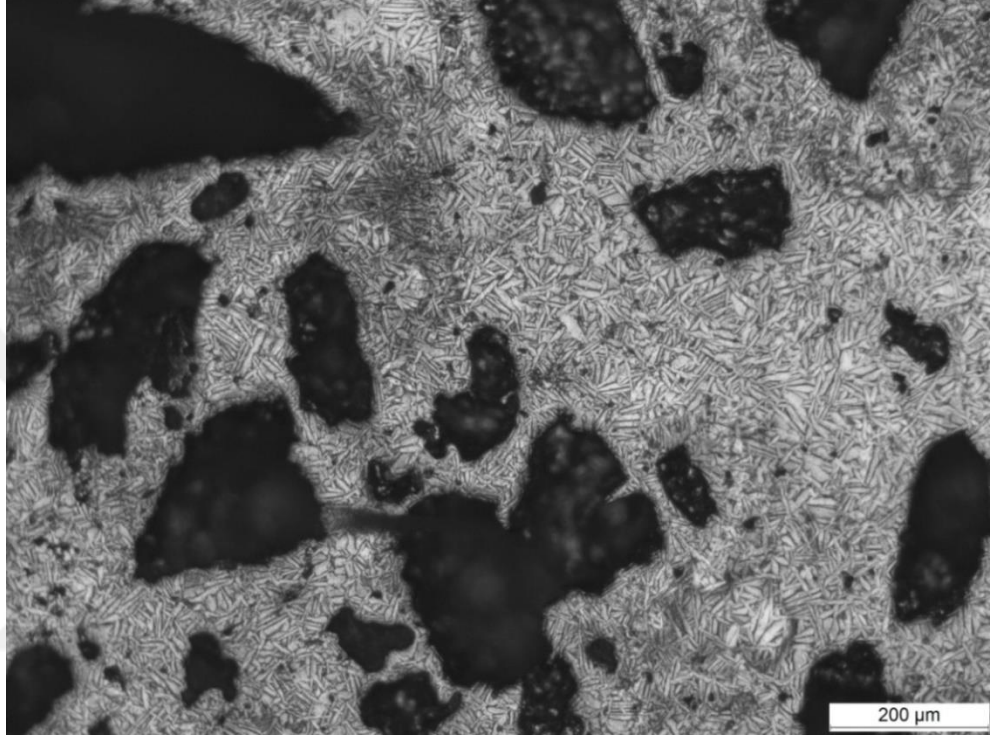
(b)

Şekil 4.2. (a) 200 MPa, (b) 300 MPa soğuk basınç ile briketlendikten sonra, 1400 °C'de sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterlenen Ti-20Zr numunelerine ait optik görüntüleri

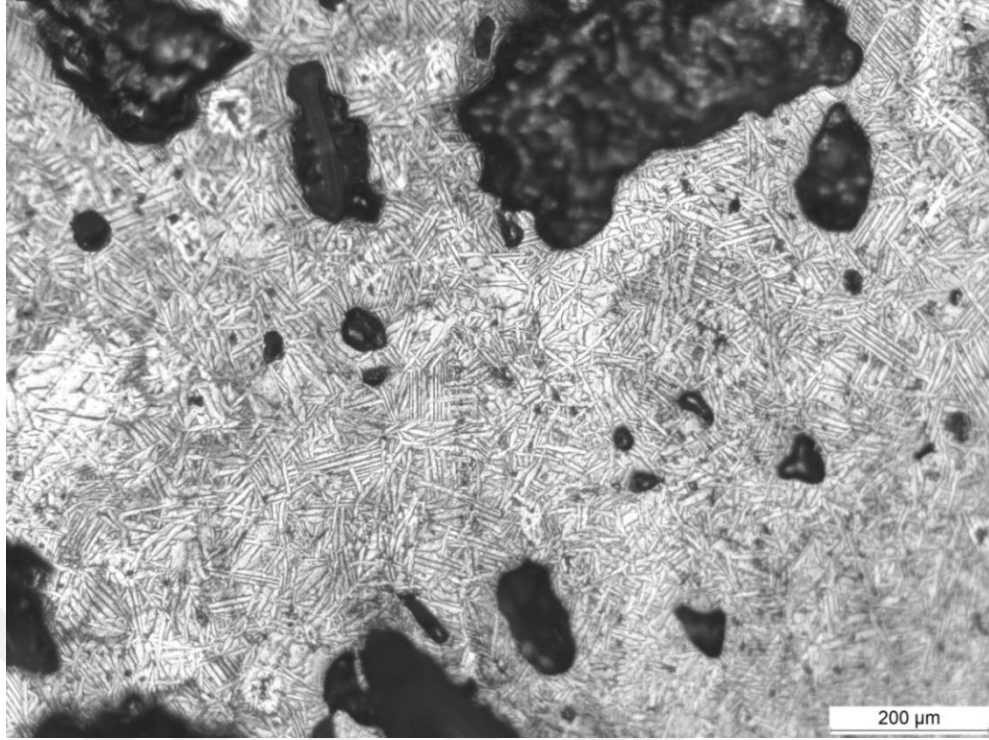
#### 4.1.3. Gözenek oluşumunda amonyum bikarbonatın etkisi

Şekil 4.3 (a,b)'de 300 MPa basınçla soğuk preslendikten sonra farklı sıcaklıklarda sentezlenen (1200 °C ve 1400 °C) çok gözenekli Ti-20Zr alaşım numunelerinin optik görüntüleri görülmektedir. Optik görüntülerde görülen büyük siyah boşluğumsu yapılar gözeneklerdir. Gözenek oranını arttırmak amacıyla kullanılan amonyum bikarbonatın yapıdan uçmasıyla yapı Şekil 4.3 (a, b)'deki hale geldi. Sıcaklığın artması ile gözeneklerde daralma görüldü. Farklı sıcaklıklarda 1200 °C ve 1400 °C'de sentezlenen numuneler için elde edilen gözenek oranları sırasıyla %40.40 ve %37.86 olarak hesaplandı. Optik görüntülerine bakıldığı zaman birkaç μm'den yaklaşık olarak 500 μm'ye kadar değişen aralıkta büyük gözenekler vardır. Gözenek boyutları kemik yapınıninkine yakındır. Kemik için ideal bir implant yaklaşık 100-500 μm arasında değişen ve %30-90 gözenekli oranına sahip olmalıdır. Gözenekli numunelerde olduğu gibi bu numunelerde de yüksek sıcaklıkta sinterleme durumunda parçacıkların birbirine etkileşimi ve difüzyonu daha kolay olduğundan parçacıklar birbirleri ile bağ yaparak

büzülmeler gerçekleşmektedir. Ayrıca sıcaklığın artması ile yapının daha homojen hale dönüştüğü görüldü. Amonyum birkarbonatlı gözenekli numunelerin optik görüntüleri aynı üretim parametrelerine sahip gözenekli numunelerin görüntüleriyle kıyaslandığında gözenek boyutlarının artmasından dolayı difüzyon olayının yavaşladığı buna bağlı olarakta homojenliğin azaldığı görüldü.



(a)

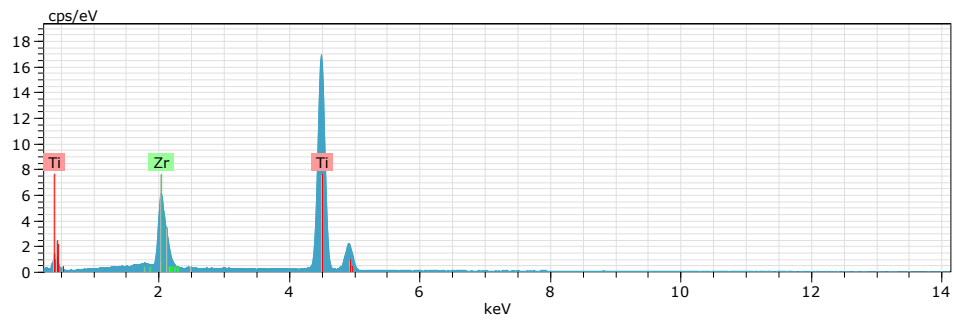
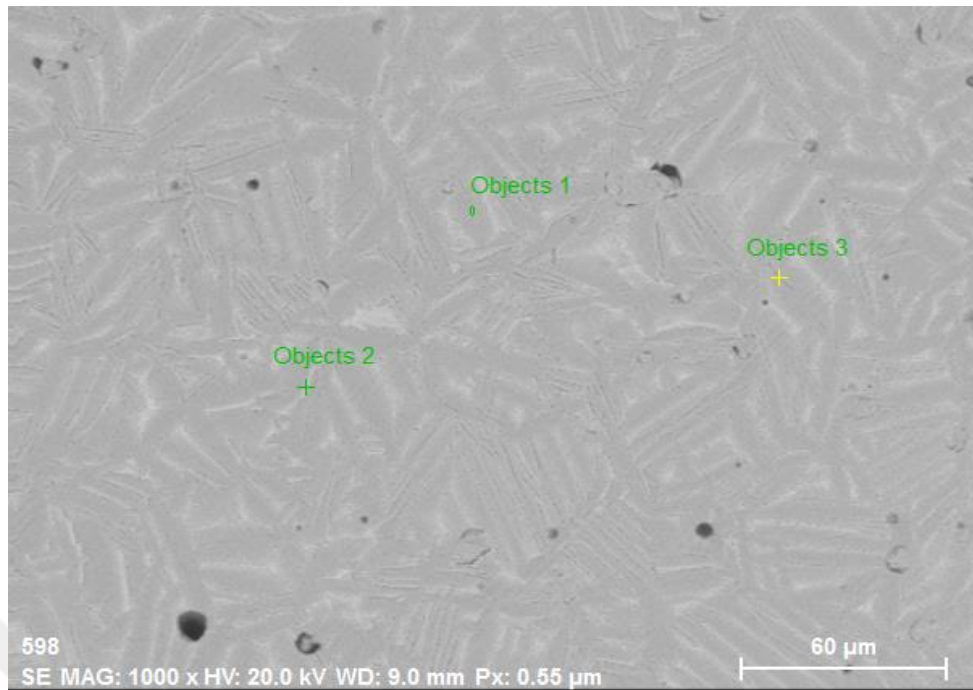


(b)

Şekil 4. 3. 300 MPa soğuk basınç ile briketlendikten sonra (a) 1200 °C ve (b) 1400 °C'de sıcaklıklarında sinterlenen çok gözenekli Ti-20Zr numunelerine ait optik mikroskopi görüntüleri

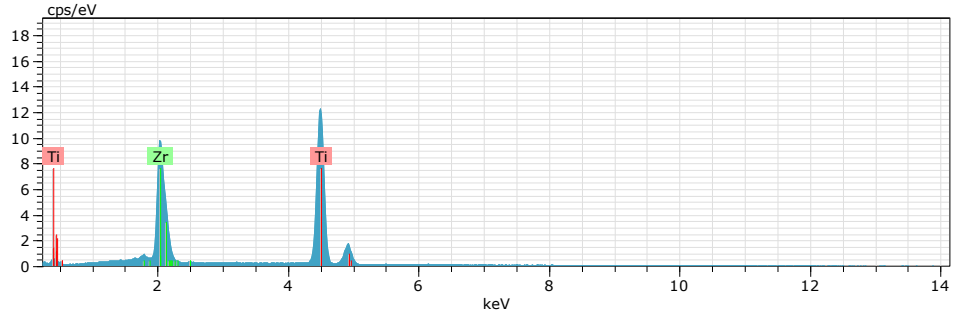
#### 4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM - EDX= Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X - ray) görüntü Analizleri

Şekil 4.4'de 100 MPa basınç ile soğuk preslenen ve 1200 °C'de 2 saat süreyle sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunesinin SEM-EDX görüntüsüne bakıldığında numunenin gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.4'deki görüntü üzerinden EDX sonuçlarına bakıldığında büyük koyu renkli bölgelerde (objects 1) atomik olarak, Ti elementi %85.08 ve Zr elementi %14.92 olarak belirlendi. Açık renkli düz bölgelerde (objects 2) Ti elementi %72.89 ve Zr elementi %27.11 olarak belirlendi. Koyu renkli çizgisel yerlerde (objects 3) Ti elementi %83.58 ve Zr elementi %16.42 olarak belirlendi. Ayrıca düşük sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde parçacıkların birbiriyle etkileşimi ve difüzyonu zor olduğundan homojen olmayan bir yapı görüldü.



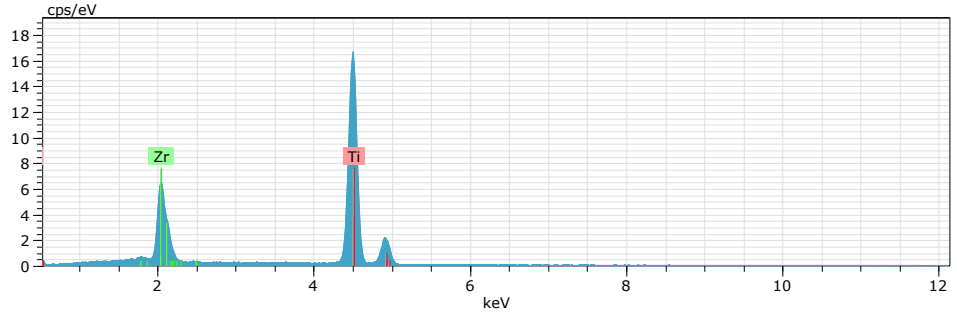
Objects 1

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	69.75	74.96	85.08	1.97
Zr	40	L-series	23.30	25.04	14.92	0.92
Total:			93.05	100.00	100.00	



#### Objects 2

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	54.80	58.53	72.89	1.55
Zr	40	L-series	38.83	41.47	27.11	1.51
Total:			93.63	100.00	100.00	



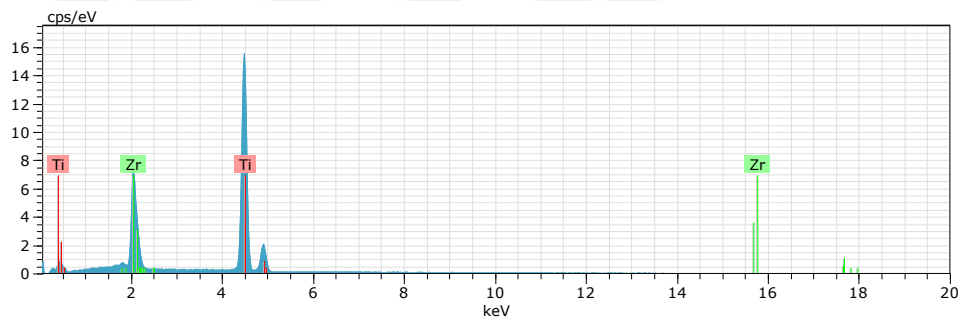
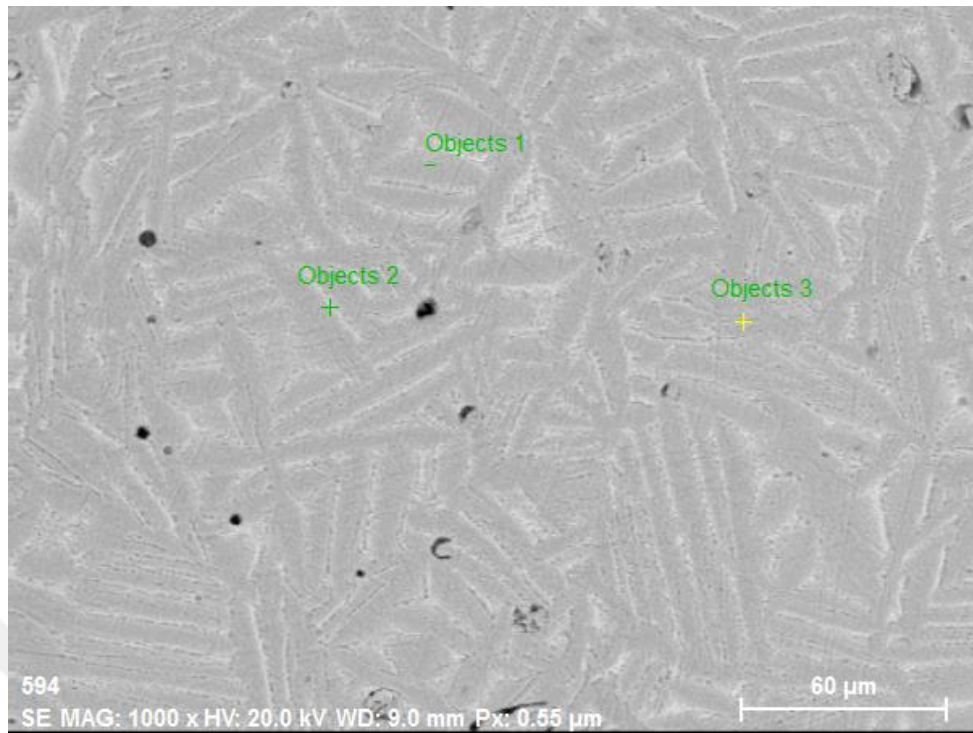
#### Objects 3

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	69.47	72.76	83.58	1.96
Zr	40	L-series	26.01	27.24	16.42	1.03
Total:			95.48	100.00	100.00	

Şekil 4. 4. 100 MPa soğuk basınç ile briketlendikten sonra 1200 °C'de 2 saat bekletilerek üretilen Ti-20Zr alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

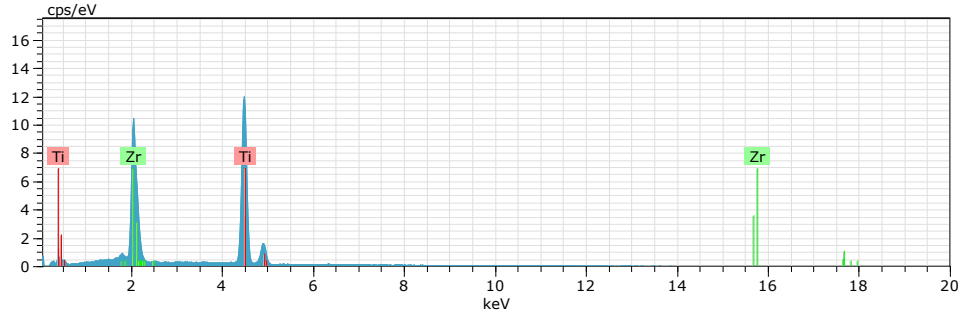
Şekil 4.5'te Ti-20Zr alaşım numunesinin SEM-EDX görüntüleri incelendiğinde 1200 °C'de sinterleme sıcaklığında yapının 1300 °C'de sinterlenmiş numunenin yapısına göre biraz daha homojen olduğu görüldü. Ayrıca 1200 °C'deki büyük gözeneklerin sıcaklığın artması ile büzülerek yerini daha küçük gözeneklere bıraktığı görüldü. Şekil 4.5'teki görüntü üzerinden EDX sonuçlarına bakıldığında koyu renkli geniş bölgelerde (objects 1) Ti elementi atomik olarak %81.29 ve Zr elementi %18.71 olarak belirlendi. Açık renkli düz bölgelerde (objects 2) atomik olarak Ti elementi %71.18 ve Zr elementi %28.82 olarak belirlendi. Koyu renkli çizgisel bölgelerde (objects 3) ise atomik olarak Ti elementi %81.04 ve Zr elementi %18.96 olarak belirlendi.





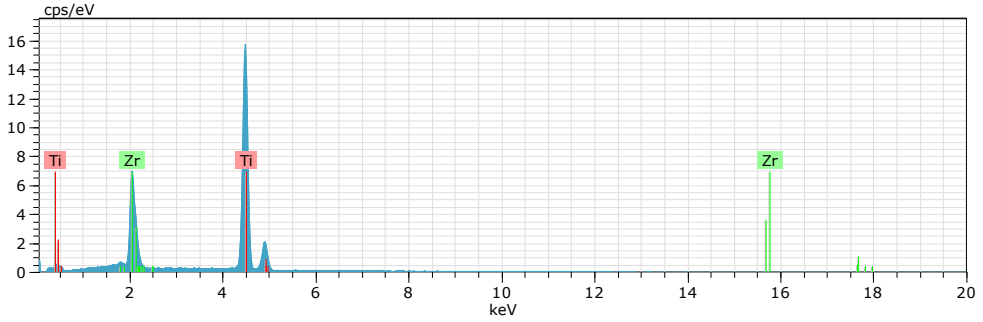
Objects 1

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	65.12	69.51	81.29	1.84
Zr	40	L-series	28.56	30.49	18.71	1.12
Total:			93.68	100.00	100.00	



### Objects 2

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	53.61	56.46	71.18	1.52
Zr	40	L-series	41.35	43.54	28.82	1.61
Total:			94.96	100.00	100.00	



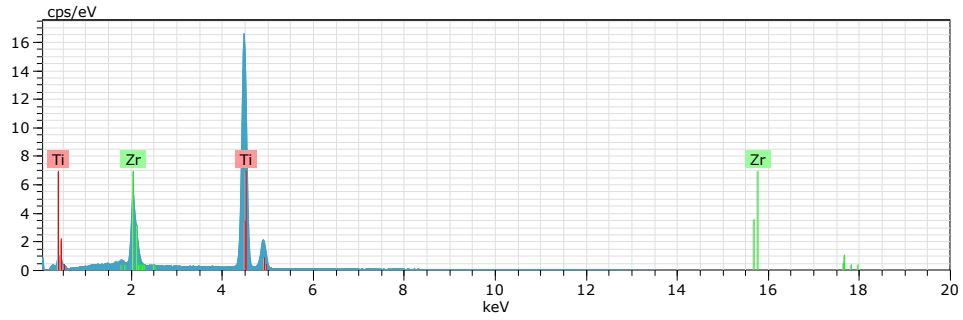
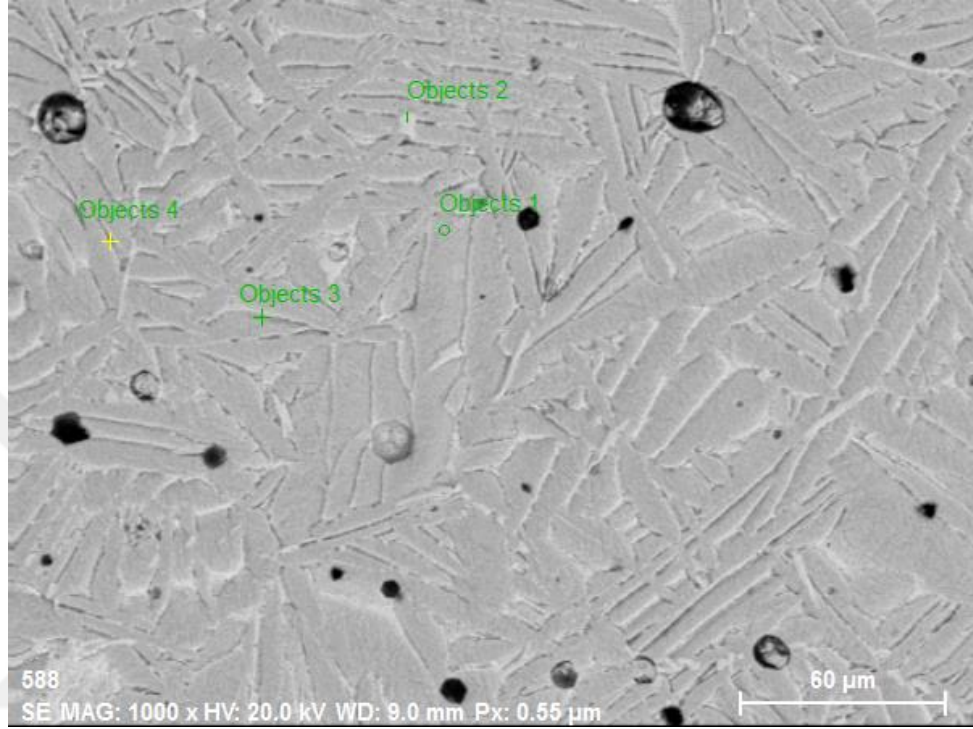
### Objects 3

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	65.84	69.17	81.04	1.86
Zr	40	L-series	29.34	30.83	18.96	1.15
Total:			95.19	100.00	100.00	

Şekil 4. 5. 100 MPa soğuk basınç ile briketlendikten sonra 1300 °C'de 2 saat bekletilerek üretilen Ti-20Zr alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

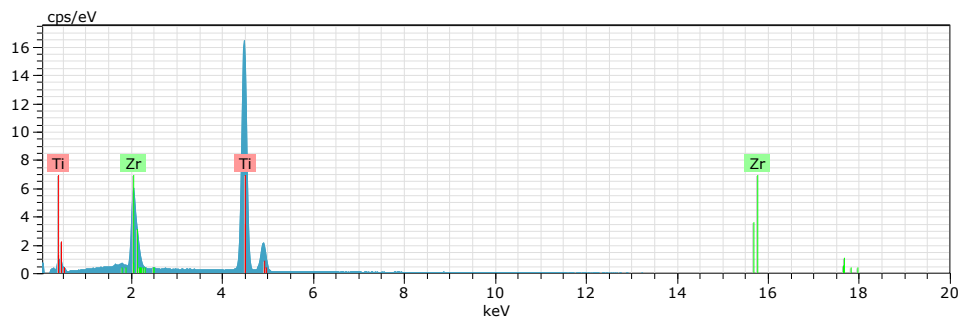
Şekil 4.6'da 100 MPa soğuk basınç ile briketlendikten 1400 °C'de 2 saat süreyle sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunesinin SEM-EDX görüntüsüne bakıldığında sinterleme sıcaklığının artması ile numunenin gözenek büyüklüğünün azaldığı görüldü. Ayrıca sinterleme sıcaklığının artması ile difüzyon olayının hızlanarak çok yoğun ortamdaki elementlerin az yoğun ortama geçmesinden dolayı yapının daha homojen olduğu görüldü. Şekil 4.6'daki görüntü üzerinden EDX sonuçlarına bakıldığında koyu renkli geniş bölgelerde (objects 1) Ti elementi atomik olarak %85.92 ve Zr elementi %14.02 olarak belirlendi. Açık renkli düz bölgelerde (objects 2) atomik olarak Ti

elementi %86.14 ve Zr elementi %13.86 olarak belirlendi. Koyu renkli çizgisel bölgelerde (objects 3) ise atomik olarak Ti elementi %75.67 ve Zr elementi %24.33 olarak belirlendi. Beyaz bölgelerde (objects 4) Ti elementi %70.03 ve %29.97 olarak belirlendi.



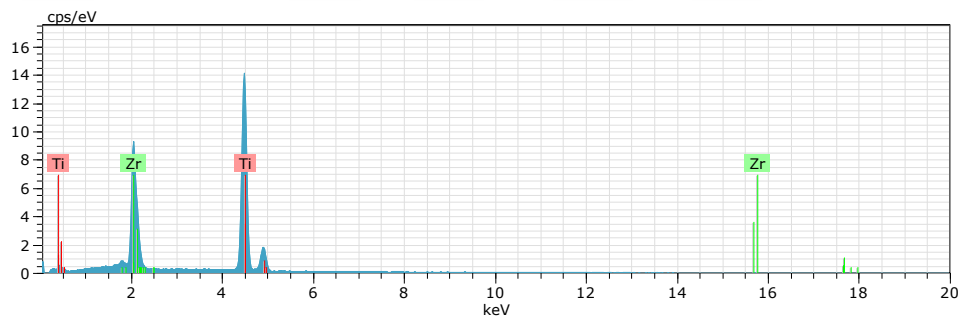
#### Objects 1

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	71.72	76.30	85.98	2.02
Zr	40	L-series	22.28	23.70	14.02	0.88
Total:			94.00	100.00	100.00	



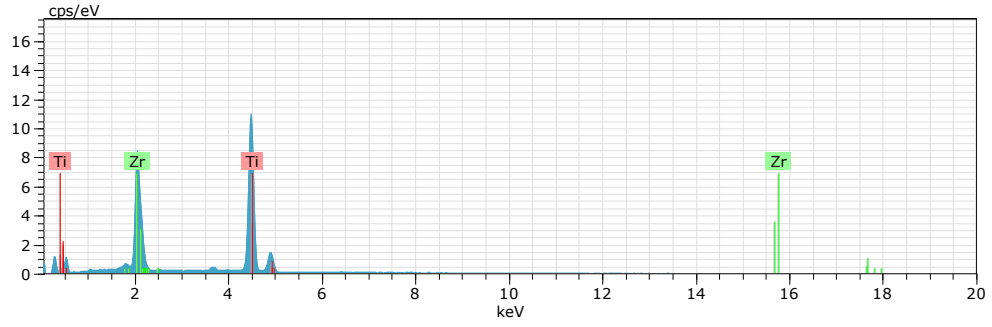
Objects 2

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	71.12	76.54	86.14	2.00
Zr	40	L-series	21.79	23.46	13.86	0.87
Total:			92.92	100.00	100.00	



Objects 3

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	59.19	62.01	75.67	1.68
Zr	40	L-series	36.26	37.99	24.33	1.41
Total:			95.45	100.00	100.00	

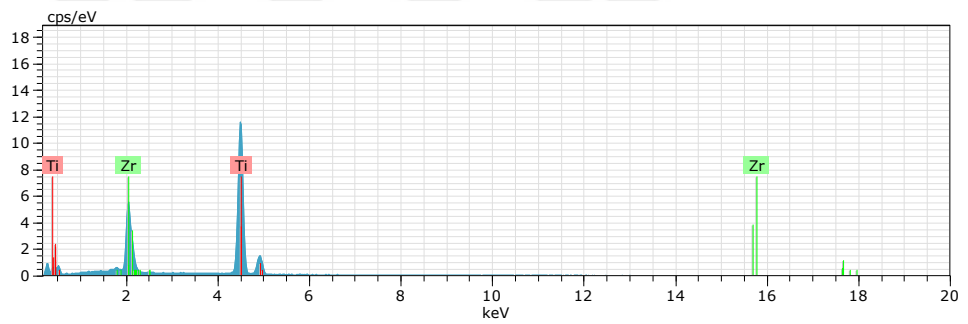
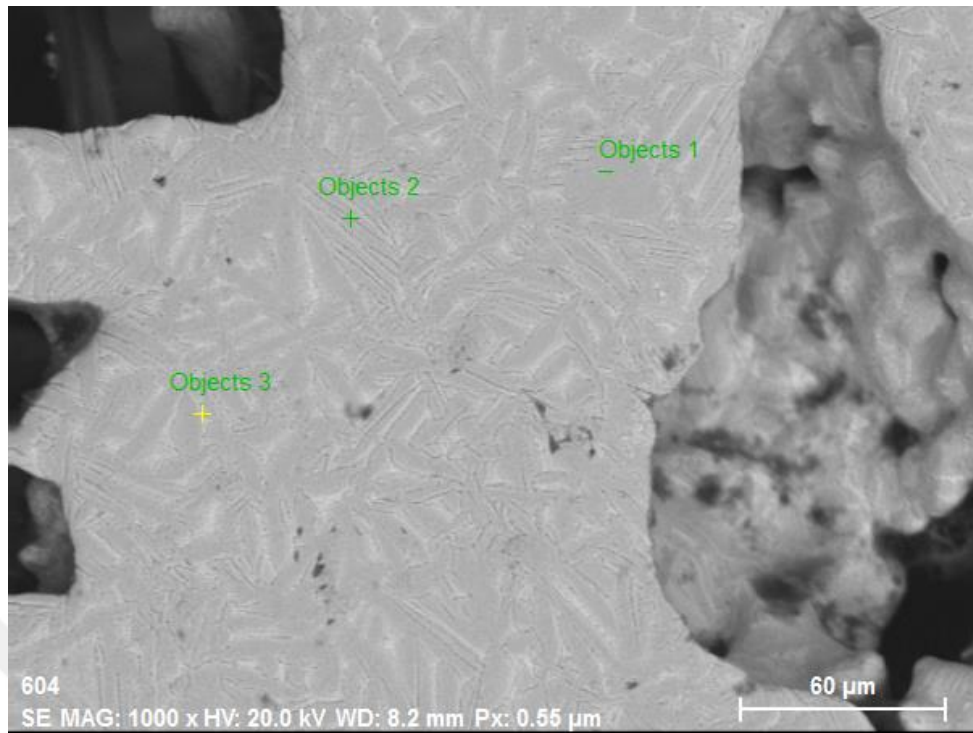


#### Objects 4

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	51.63	55.09	70.03	1.47
Zr	40	L-series	42.09	44.91	29.97	1.64
Total:			93.71	100.00	100.00	

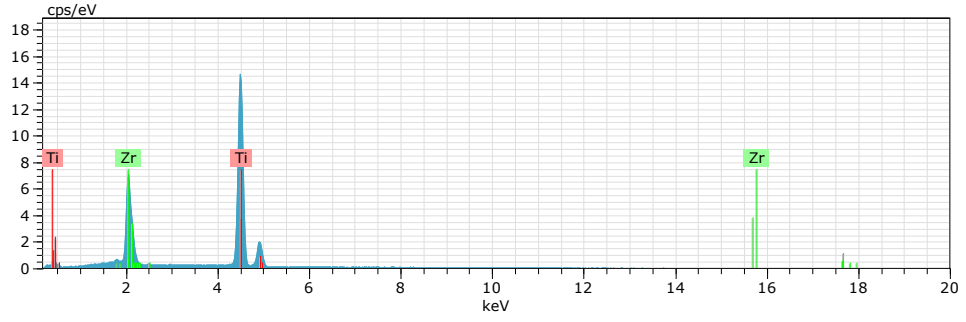
Şekil 4. 6. 100 MPa soğuk basınç ile briketlendikten sonra 1400 °C’de 2 saat bekletirilerek üretilen Ti-20Zr Alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

Şekil 4.7’de 300 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat 180 °C’de ön sinterlenip ardından 1200 °C’de sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri verilmiştir. Görüntüdeki büyük siyah boşluklar yapıdaki gözeneklerdir. Yapının bu şekilde görünmesinin sebebi daha öncede belirtildiği gibi gözenek oranını arttırmak amacıyla kullanılan amonyum bikarbonatın uçup yerini büyük gözeneklere bırakmasıdır. Görüntü üzerinden EDX sonuçlarına bakıldığında koyu renkli bölgelerde (objects 1) Ti elementi atomik olarak %81.64 ve Zr elementi %18.36 olarak belirlendi. Açık renkli düz bölgelerde (objects 2) atomik olarak Ti elementi %79.86 ve Zr elementi %20.14 olarak belirlendi. Koyu renkli çizgisel bölgelerde (objects 3) ise atomik olarak Ti elementi %73.61 ve Zr elementi %26.69 olarak belirlendi. Beyaz bölgelerde ise sadece Zr elementinin olduğu hesaplandı. Çok gözenekli numunelerde de az gözeneklilerde olduğu gibi düşük sıcaklıklarda homojen bir yapının oluşmadığı görüldü.



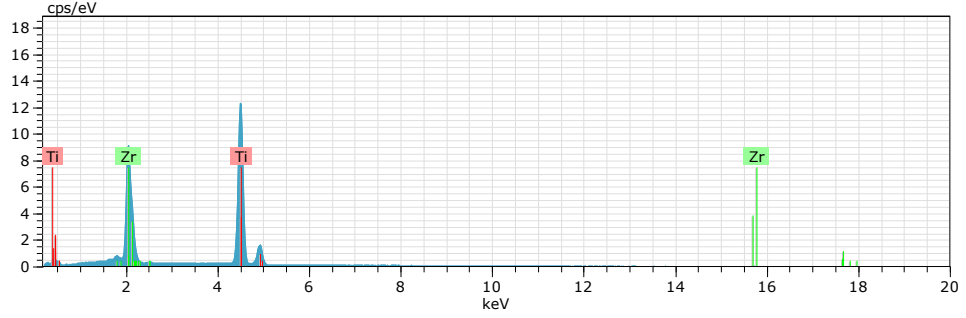
Objects 1

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	65.10	70.01	81.64	1.84
Zr	40	L-series	27.89	29.99	18.36	1.10
Total:			92.99	100.00	100.00	



### Objects 2

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	64.08	67.54	79.86	1.81
Zr	40	L-series	30.80	32.46	20.14	1.21
Total:			94.88	100.00	100.00	



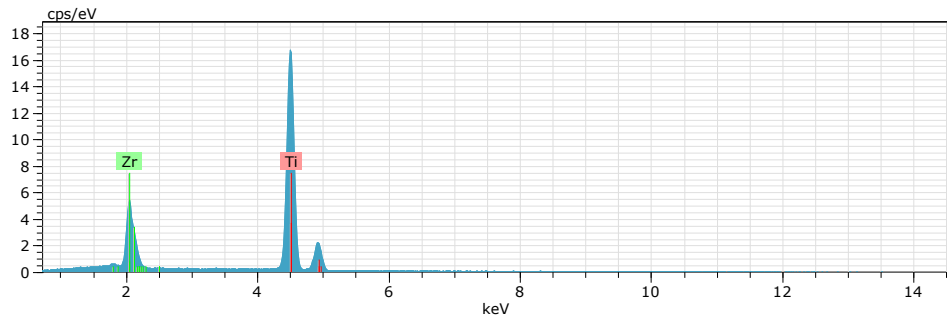
### Objects 3

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	55.70	59.42	73.61	1.58
Zr	40	L-series	38.05	40.58	26.39	1.48
Total:			93.75	100.00	100.00	

Şekil 4.7. 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat süre ile 180 °C'de ön sinterleme işleminden sonra 1200 °C'de sıcaklıkta sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

Şekil 4.8'de 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat 180 °C'de ön sinterleme işleminin hemen sonrasında 1300 °C'de sıcaklıkta 2 saat sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri verilmiştir. Sinterleme sıcaklığının artması ile yapıdaki beyaz bölgelerin yok olduğu görüldü. Görüntü üzerinden EDX sonuçlarına bakıldığında koyu renkli bölgelerde (objects 1) Ti elementi atomik olarak %86.28 ve Zr elementi %13.72 olarak belirlendi. Açık renkli düz bölgelerde (objects 2) atomik olarak Ti elementi %71.17 ve Zr elementi %28.83

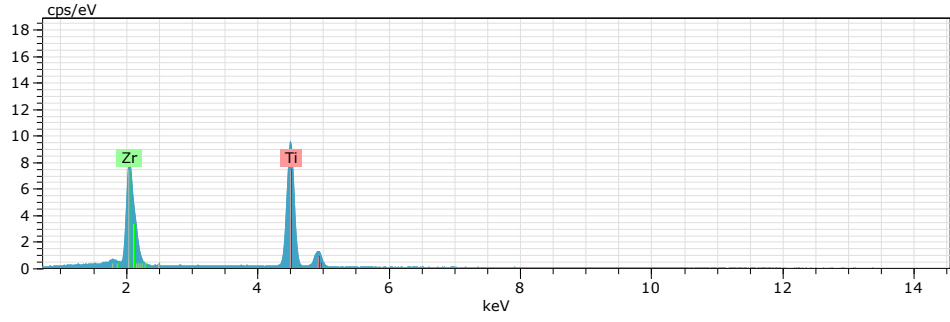
olarak belirlendi. Koyu renkli çizgisel bölgelerde (objects 3) ise atomik olarak Ti elementi %81.26 ve Zr elementi %18.74 olarak belirlendi.



Objects 1

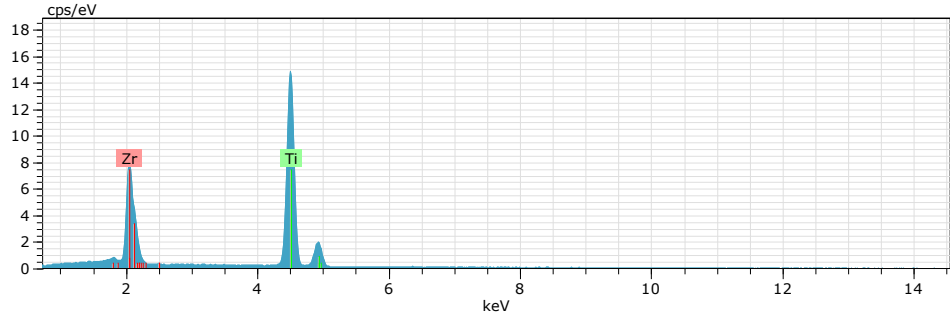
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	71.75	76.74	86.28	2.02
Zr	40	L-series	21.74	23.26	13.72	0.86
Total:			93.49	100.00	100.00	





### Objects 2

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	55.06	56.44	71.17	1.56
Zr	40	L-series	42.51	43.56	28.83	1.65
Total:			97.57	100.00	100.00	



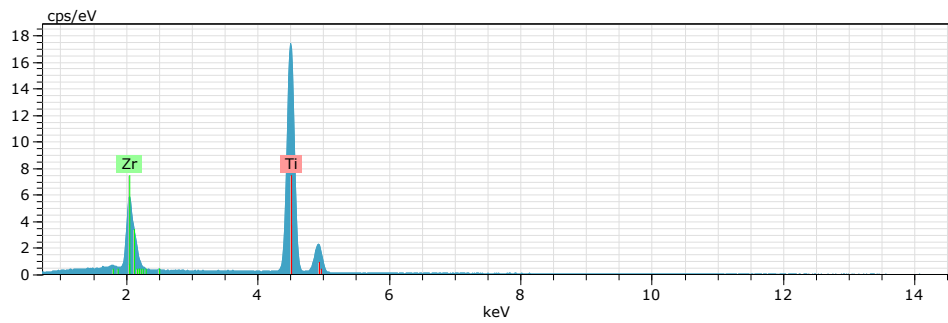
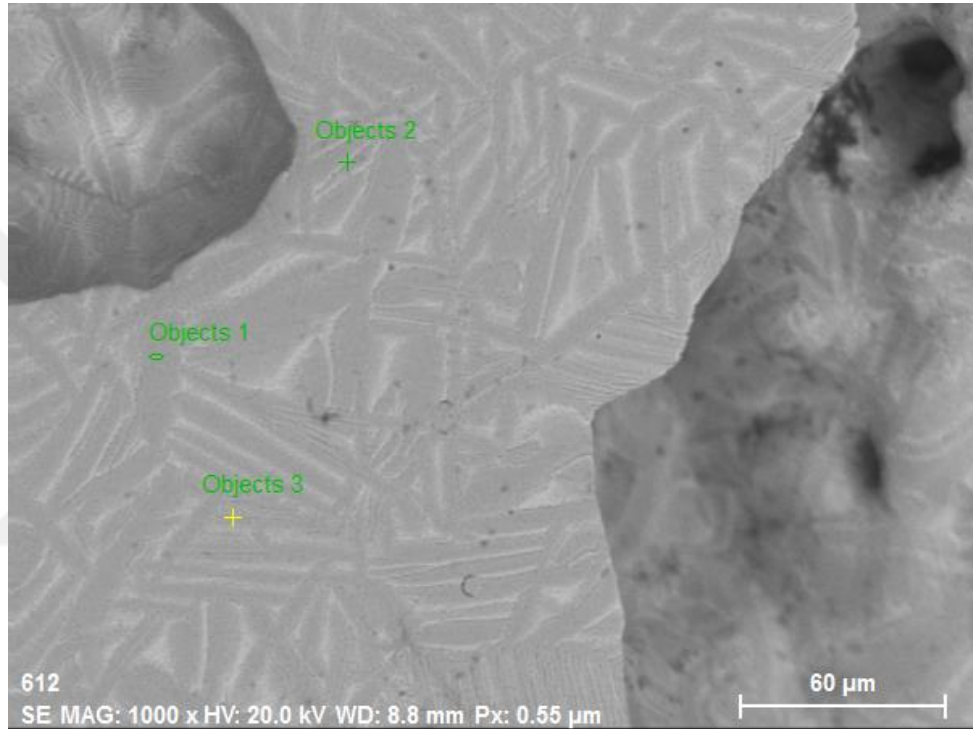
### Objects 3

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	63.47	69.48	81.26	1.79
Zr	40	L-series	27.88	30.52	18.74	1.10
Total:			91.35	100.00	100.00	

Şekil 4.8. 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat süre ile 180 °C'de ön sinterleme işleminden sonra 1300 °C'de sıcaklıkta sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

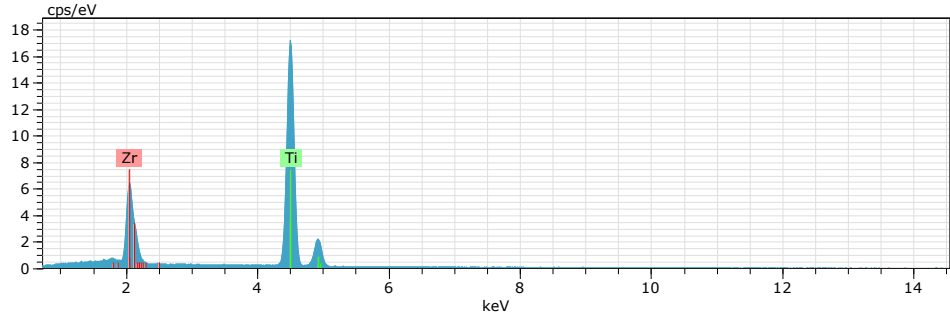
Şekil 4.9'da 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat 180 °C'de ön sinterleme işleminin sonrasında 1400 °C'de sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri verilmiştir. Az gözenekli numune analizlerinde olduğu gibi çok gözenekli numunelerde de yüksek sinterleme sıcaklıklarına difüzyon olayının hızlanarak çok yoğun ortamdaki elementlerin az yoğun ortama geçmesinden dolayı homojenliğin arttığı görüldü. Ayrıca amonyum bikarbonat kullanarak oluşturulan büyük gözeneklerin difüzyon olayını

yavaşlatmasından dolayı homojenliğin azaldığı görüldü. Görüntüdeki çukur gibi görünen bölgeler yapı içerisindeki gözeneklerin iç yapısıdır. Görüntü üzerinden EDX sonuçlarına bakıldığında koyu renkli bölgelerde (objects 1) Ti elementi atomik olarak %86.62 ve Zr elementi %13.38 olarak belirlendi. Açık renkli düz bölgelerde (objects 2) atomik olarak Ti elementi %85.37 ve Zr elementi %14.63 olarak belirlendi. Koyu renkli çizgisel bölgelerde (objects 3) ise atomik olarak Ti elementi %81.4 ve Zr elementi %18.57 olarak belirlendi.



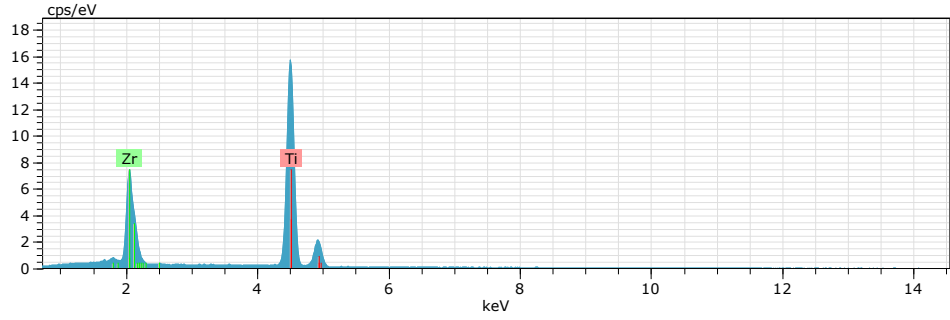
#### Objects 1

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	71.94	77.27	86.62	2.03
Zr	40	L-series	21.17	22.73	13.38	0.84
Total:			93.11	100.00	100.00	



#### Objects 2

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	69.94	75.39	85.37	1.97
Zr	40	L-series	22.84	24.61	14.63	0.90
Total:			92.77	100.00	100.00	



#### Objects 3

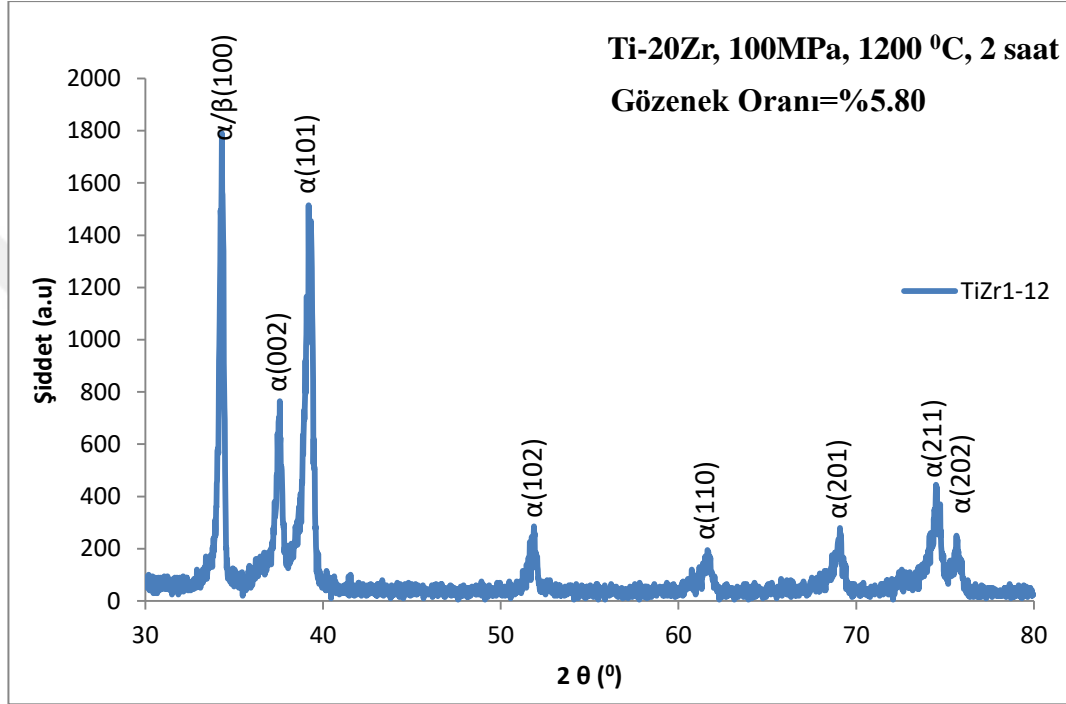
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	65.34	69.71	81.43	1.85
Zr	40	L-series	28.40	30.29	18.57	1.12
Total:			93.74	100.00	100.00	

Şekil 4.9. 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat süre ile 180 °C'de ön sinterleme işleminden sonra 1400 °C'de sıcaklıkta sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

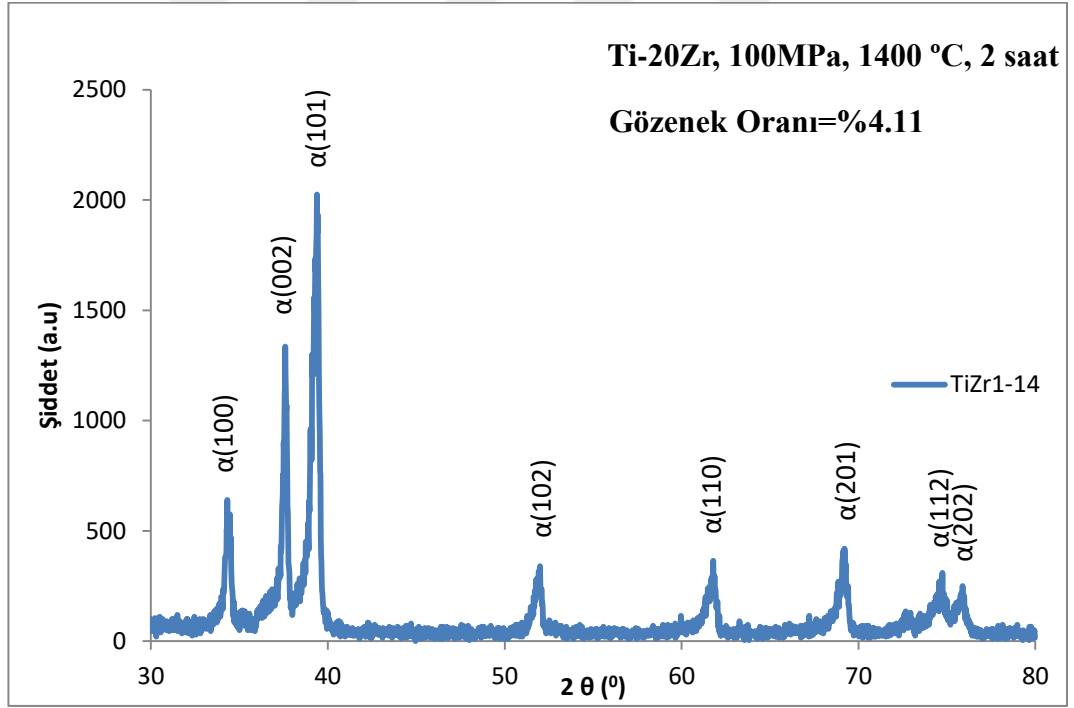
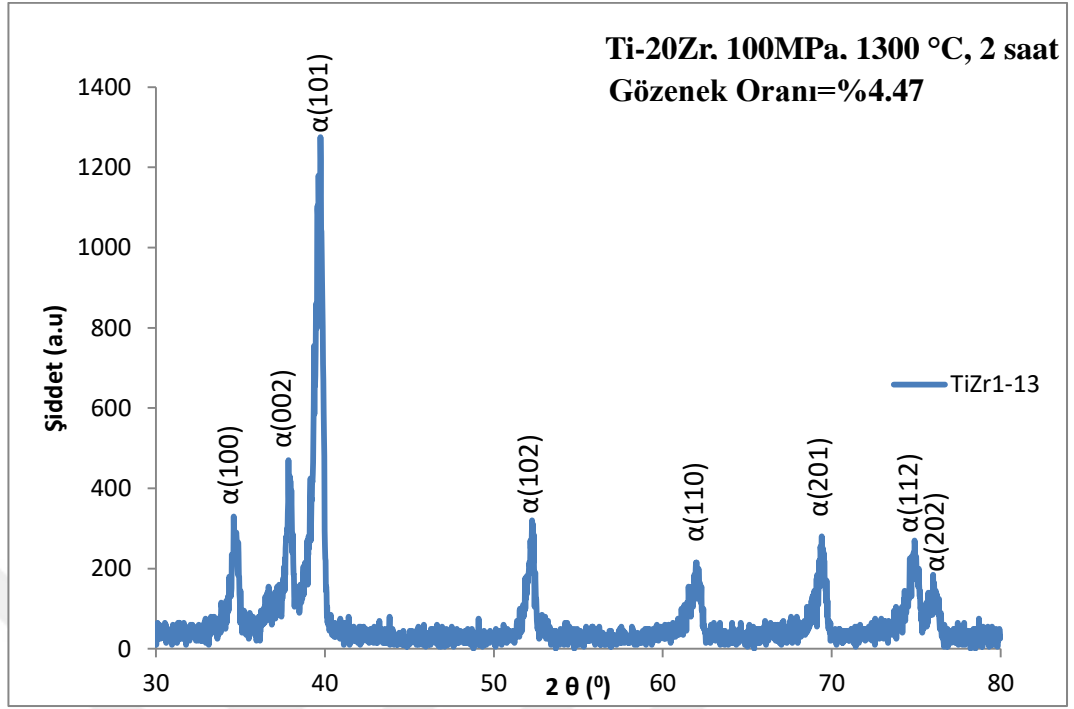
### 4.3. X-Işını Kırınımı (XRD=X-Ray Diffraction) Görüntü Analizleri

Şekil 4.10 (a, b, c, )'da 100 MPa soğuk presleme basıncı ile preslendikten sonra farklı sıcaklıklarda (1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C) 2 saat süreyle sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunelerinin XRD desenleri görülmektedir. Bu numuneler için difraksiyon desenlerinin gerçekleştiği düzlemler Çizelge 4.1'de verilmiştir. Difraksiyon desenleri incelendiğinde üretilen tüm numunelerde başlıca  $\alpha$  fazlarının olduğu görüldü.

Denge diyağramına bakıldığında bizim çalışma oranımıza göre yaklaşık 550-1000 °C'de arasında yapı  $\alpha+\beta$  fazlarından ibarettir. Bu sıcaklıkta hızlı soğutma yapılırsa yapıda  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarının görüleceği gerçektir. Ancak bu çalışmamızda hızlı soğutma yapılmadığında yapı genel olarak  $\alpha$  fazında ibarettir. Ayrıca Zhou Yun-Kai ve vd. (2013) yaptıkları çalışmada Zr oranının da  $\alpha$  fazının pik şiddetini arttırdığını belirtmişlerdir.



(a)



Şekil 4.10. 100 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C'de 2 saat süreyle sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunelerine ait XRD görüntüleri

Çizelge 4.1. 100 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra (a) 1200 °C, (b) 1300 °C ve (c) 1400 °C’de 2 saat süreyle sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları

<b>2θ°</b>	<b>d (Å°)</b>	<b>hkl</b>	<b>faz yapısı</b>
34.300	2.6122	(100)	α/β
37.540	2.3939	(002)	α
39.319	2.2896	(101)	α
51.861	1.7615	(102)	α
60.553	1.5278	(110)	α
61.675	1.5027	(201)	α
69.119	1.3579	(112)	α
74.501	1.2726	(202)	α

(a)

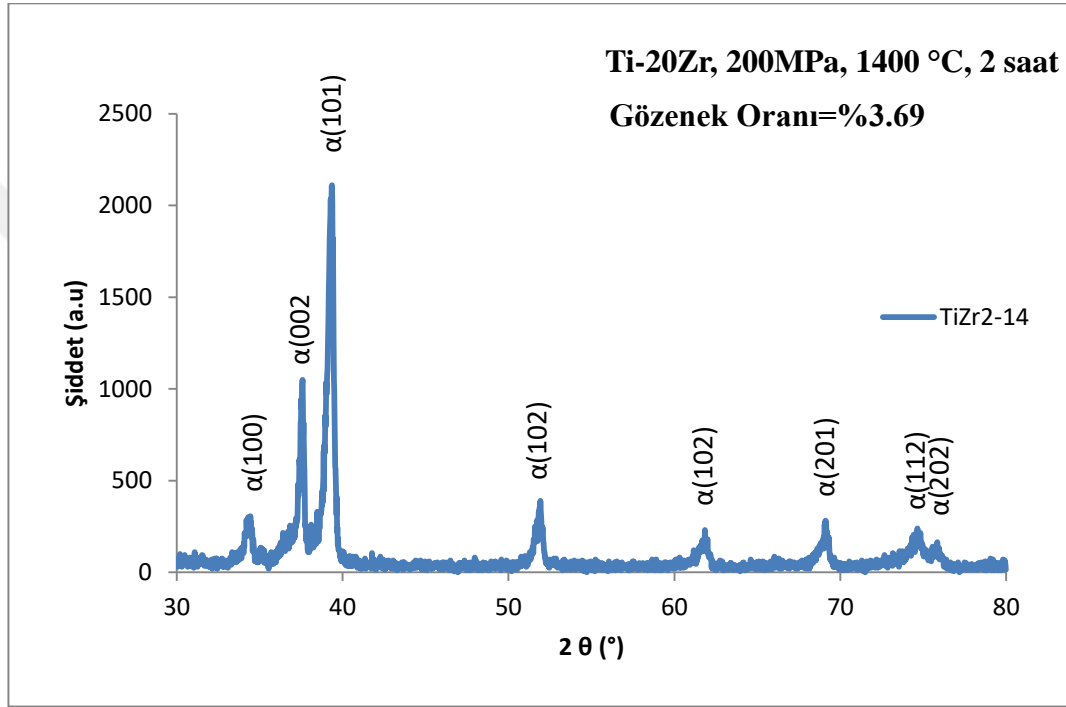
<b>2θ°</b>	<b>d (Å°)</b>	<b>hkl</b>	<b>faz yapısı</b>
34.620	2.5888	(100)	α
36.655	2.4496	(002)	α
37.941	2.3695	(101)	α
39.740	2.2663	(102)	α
52.280	1.7484	(110)	α
61.524	1.5060	(201)	α
61.979	1.4960	(112)	α
69.380	1.3534	(202)	α

(b)

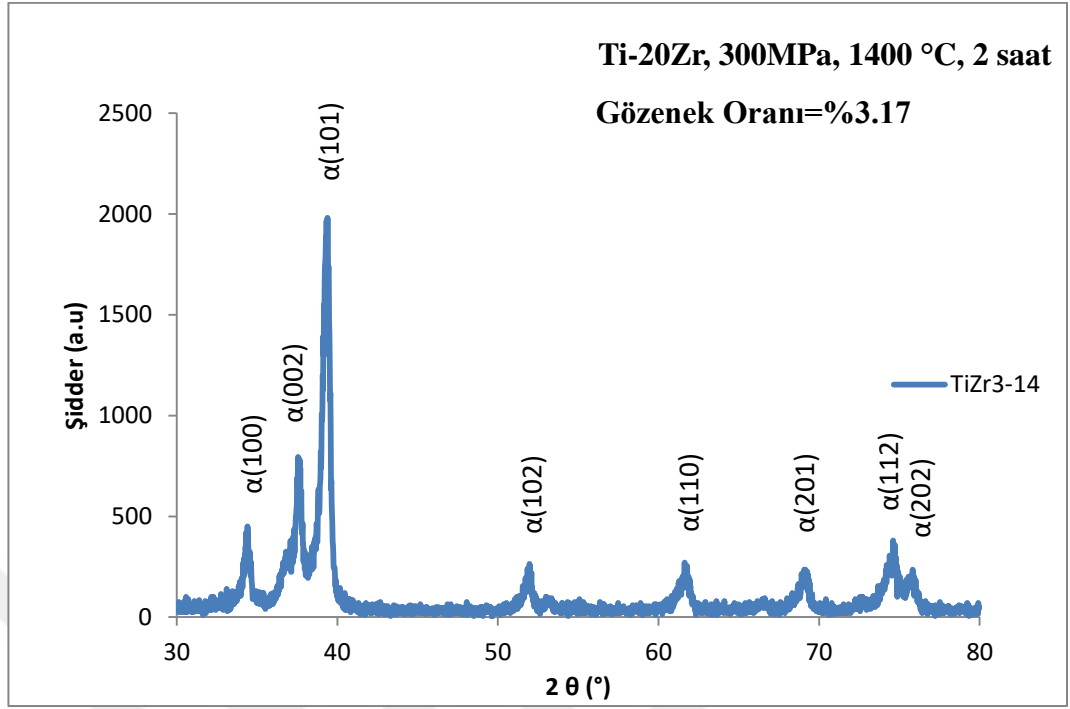
<b>2θ°</b>	<b>d (Å°)</b>	<b>hkl</b>	<b>faz yapısı</b>
34.439	2.6020	(100)	α
37.600	2.3902	(002)	α
39.381	2.2861	(101)	α
51.980	1.7578	(102)	α
61.781	1.5004	(110)	α
69.140	1.3575	(201)	α
72.935	1.2960	(112)	α
74.701	1.2696	(202)	α

(c)

Şekil 4.11 (a,b)'de farklı presleme basıncı (200 ve 300 MPa) ile soğuk preslendikten sonra 1400 °C'de sıcaklıkta sentezlenen Ti-20Zr alaşımının XRD görüntüleri ile Çizelge 4.2'de faz yapıları gösterilmektedir. Her iki numune için de benzer fazların varlığı söz konusu olup  $\alpha$  fazının baskın olduğu görülmektedir. Aynı durum mikroyapı görüntülerinde de anlaşılmaktadır. 200 MPa basınçla soğuk preslenen ve 1400 °C'de sinterlenen ile 300 MPa numunesi XRD desenleri karşılaştırılırsa belirgin bir faz değişikliğinin olmadığı anlaşılmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 4.11. Farklı basınçlarda briketlendikten sonra 1400 °C’de sıcaklığında sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunelerine ait XRD görüntüleri (a) 200 MPa (b) 300 MPa

Çizelge 4.2. Farklı basınçlarda briketlendikten sonra 1400 °C’de sıcaklığında sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları (a) 200 MPa (b) 300 MPa

<b>2θ°</b>	<b>d (Å°)</b>	<b>hkl</b>	<b>faz yapısı</b>
34.360	2.6078	(100)	α
37.578	2.3915	(002)	α
39.359	2.2873	(101)	α
51.919	1.7597	(102)	α
61.841	1.4990	(110)	α
69.081	1.3585	(201)	α
74.657	1.2703	(112)	α
75.939	1.2520	(202)	α

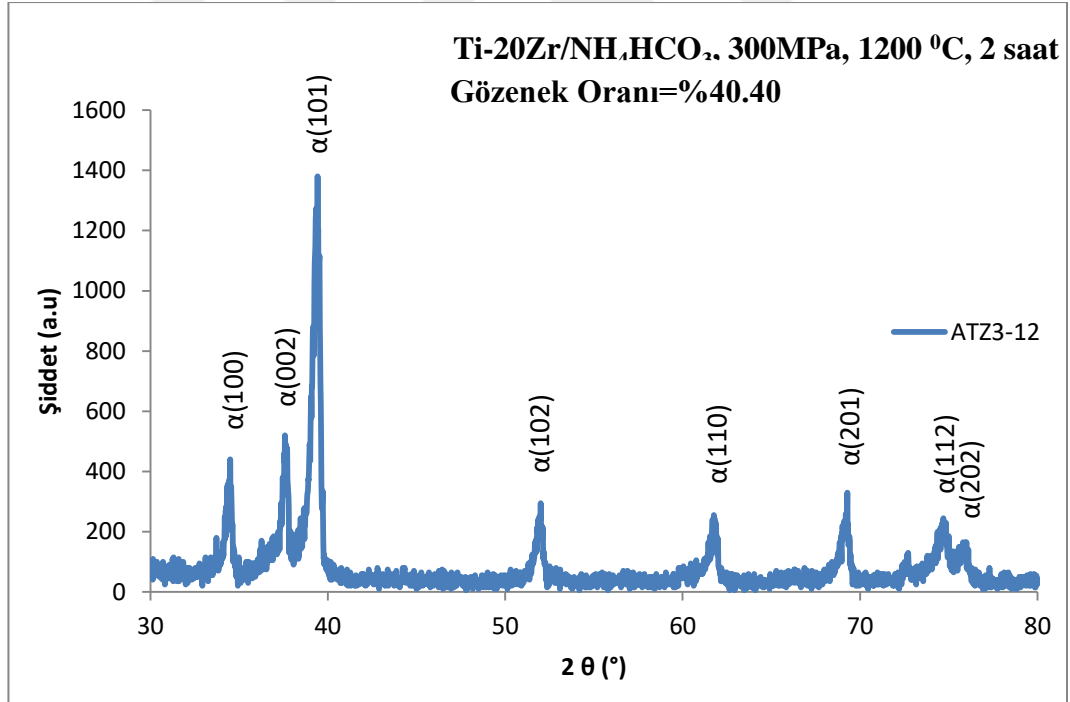
(a)



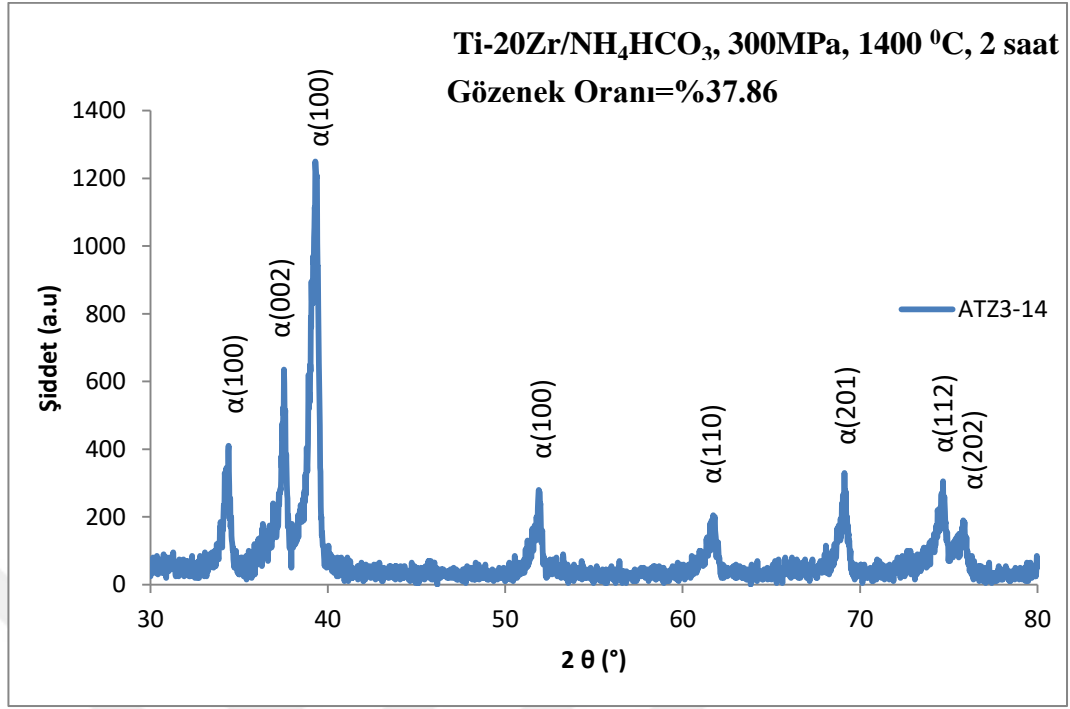
$2\theta^\circ$	$d$ (Å°)	hkl	faz yapısı
34.419	2.6035	(100)	$\alpha$
37.620	2.3890	(002)	$\alpha$
39.380	2.2862	(101)	$\alpha$
51.978	1.7578	(102)	$\alpha$
60.553	1.5278	(110)	$\alpha$
61.642	1.5034	(201)	$\alpha$
69.238	1.3558	(112)	$\alpha$
74.682	1.2699	(202)	$\alpha$

(b)

Şekil 4.12 (a,b)'de 300 MPa soğuk preslendikten sonra sırasıyla 1200 °C ve 1400 °C'de 2 saat süreyle sinterlenmiş çok gözenekli Ti-20Zr alaşım numunelerinin XRD desenleri görülmektedir. Bu numuneler için difraksiyon desenlerinin gerçekleştiği düzlemler Çizelge 4.3'te verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.12. 300 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra sırayla (a) 1200 °C ve (b) 1400 °C’de 2 saat süreyle sinterlenen çok gözenekli Ti-20Zr alaşım numunelerinin XRD görüntüleri

Çizelge 4.3. 300 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra (a)1200 °C ve (b)1400 °C’de sıcaklığında 2 saat süreyle sinterlenen çok gözenekli Ti-20Zr alaşım numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları

<b>2θ°</b>	<b>d (Å°)</b>	<b>hkl</b>	<b>faz yapısı</b>
34.420	2.6034	(100)	α
37.581	2.3914	(002)	α
39.419	2.2840	(101)	α
51.998	1.7572	(102)	α
61.761	1.5008	(110)	α
69.278	1.3552	(201)	α
72.718	1.2993	(112)	α
74.719	1.2694	(202)	α

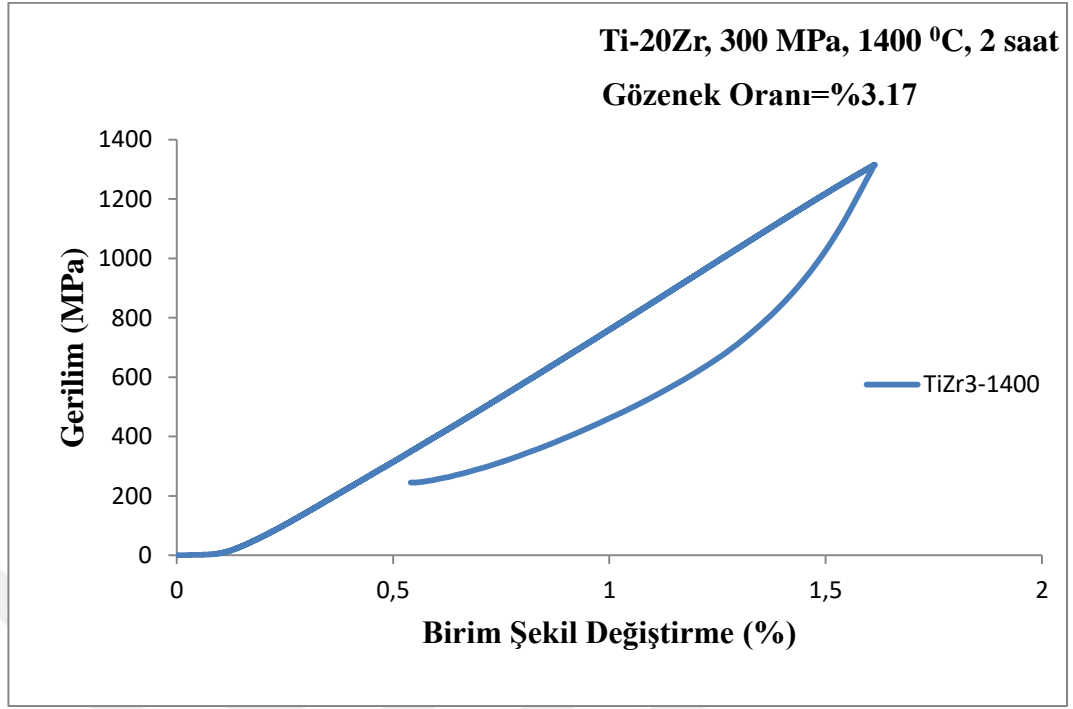
(a)

$2\theta$	$d$ (Å)	hkl	faz yapısı
34.398	2.6050	(100)	$\alpha$
37.521	2.3950	(002)	$\alpha$
39.340	2.2884	(101)	$\alpha$
51.881	1.7609	(102)	$\alpha$
61.801	1.4999	(110)	$\alpha$
69.121	1.3579	(201)	$\alpha$
74.659	1.2703	(112)	$\alpha$
75.820	1.2537	(202)	$\alpha$

(b)

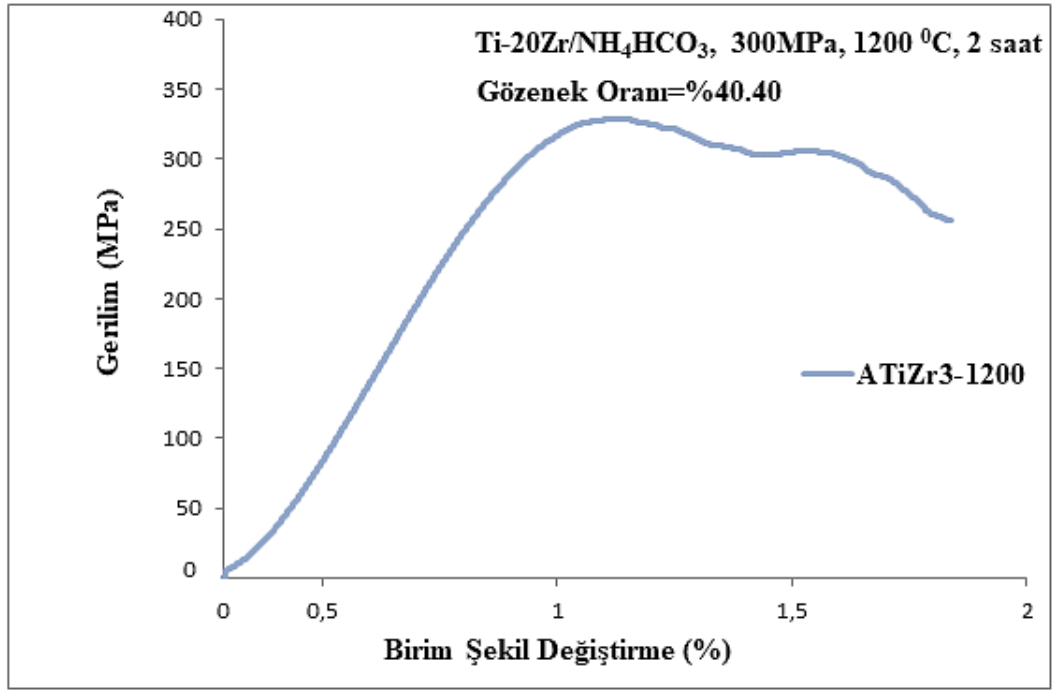
#### 4.4. Basma Dayanımı Ölçümleri

Şekil 4.13'te 300 MPa soğuk preslenmiş ve 1400 °C'de sinterleme sıcaklıklarında 2 saat süreyle sinterlenmiş Ti-20Zr alaşım numunelerine ait gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri verilmiştir. Bu numuneler için maksimum basma dayanımları 1291 birim şekil değiştirmeleri ise %1.5 olarak bulundu. Elastik modülleri yaklaşık 89 GPa olarak hesaplandı. Bu durum şöyle açıklanabilir; presleme basıncı arttığı zaman taneciklerin birbirine daha yakın olmasından dolayı gözenek oranı azalmaktadır ve buna bağlı olarakta basma dayanımı artmaktadır. Basma testi sırasında numunelerin basma dayanımı yaklaşık 1300 MPa'a kadar test edilebildi. Daha fazla basma dayanımı uygulanamadı. Yük yavaş yavaş kaldırıldı, böylece malzeme tekrar eski şekline döndü. Bu durum bize bu malzemenin süperelastik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

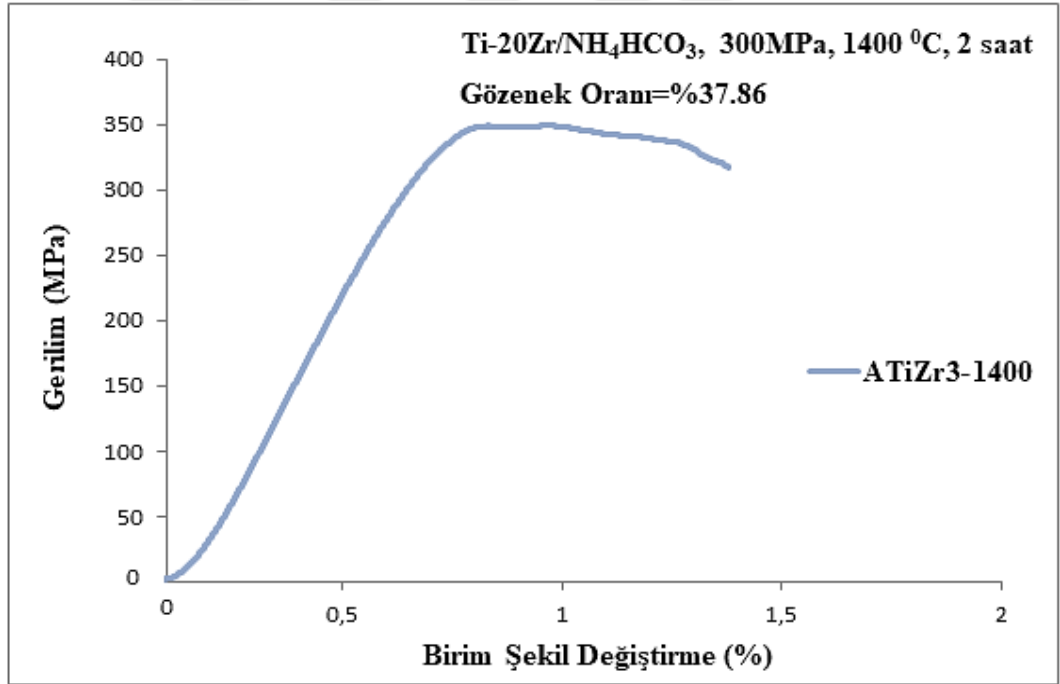


Şekil 4.13. 300 MPa soğuk preslendikten sonra 1400 °C’de sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterlenen Ti-20Zr alaşım numunelerine ait gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri

Şekil 4.14 (a,b)’de 300 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1200 °C ve 1400 °C’de sinterleme sıcaklıklarında 2 saat süreyle sinterlenmiş gözenekli Ti-20Zr alaşım numunelerine ait gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri verilmiştir. Bu numunelerin gözenek oranlarını arttırmak amacıyla Ti-20Zr alaşımına kütlece %30 oranında  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ile karıştırıldığı ve  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ’ün uçup yerini gözenekli yapıya bırakması için etüv fırında 180 °C’de 2 saat süreyle ön sinterleme işlemine maruz bırakıldığını daha önce belirtmiştik. Grafikteki basma dayanımı sonuçlarına bakıldığında gözenek oranının artırılması ile basma dayanımlarının düştüğü görülmektedir. Bu numuneler için maksimum basma dayanımları (a) 326, (b) 347 ve birim şekil değiştirmeleri ise (a) %1.8 (b) %1,4 olarak hesaplandı. Elastik modülleri yaklaşık (a) 53.1 (b) 60.3 GPa olarak hesaplandı. Bu çalışmada çok gözenekli olarak üretilen numunelerin basma dayanımları kemiğin basma dayanımına göre (> 170 MPa) çok düşük değerdedir. Ancak gözenek oranları ortopedik alanda kullanılacak olan implant malzemelerin gözenek oranlarına (%30-90) yakın değerlerdedir. Daha öncede belirtildiği gibi bu çalışmada daha çok numunelerin toz metalurjisi ile üretilebilirliği ve biyouyumluluğu göz önüne alınmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 4.14. 300 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra (a) 1200 °C ve (b) 1400 °C'de sıcaklığında 2 saat süreyle sinterlenen çok gözenekli Ti-20Zr alaşım numunelerine ait gerilme-birim şekil değişirme grafikleri

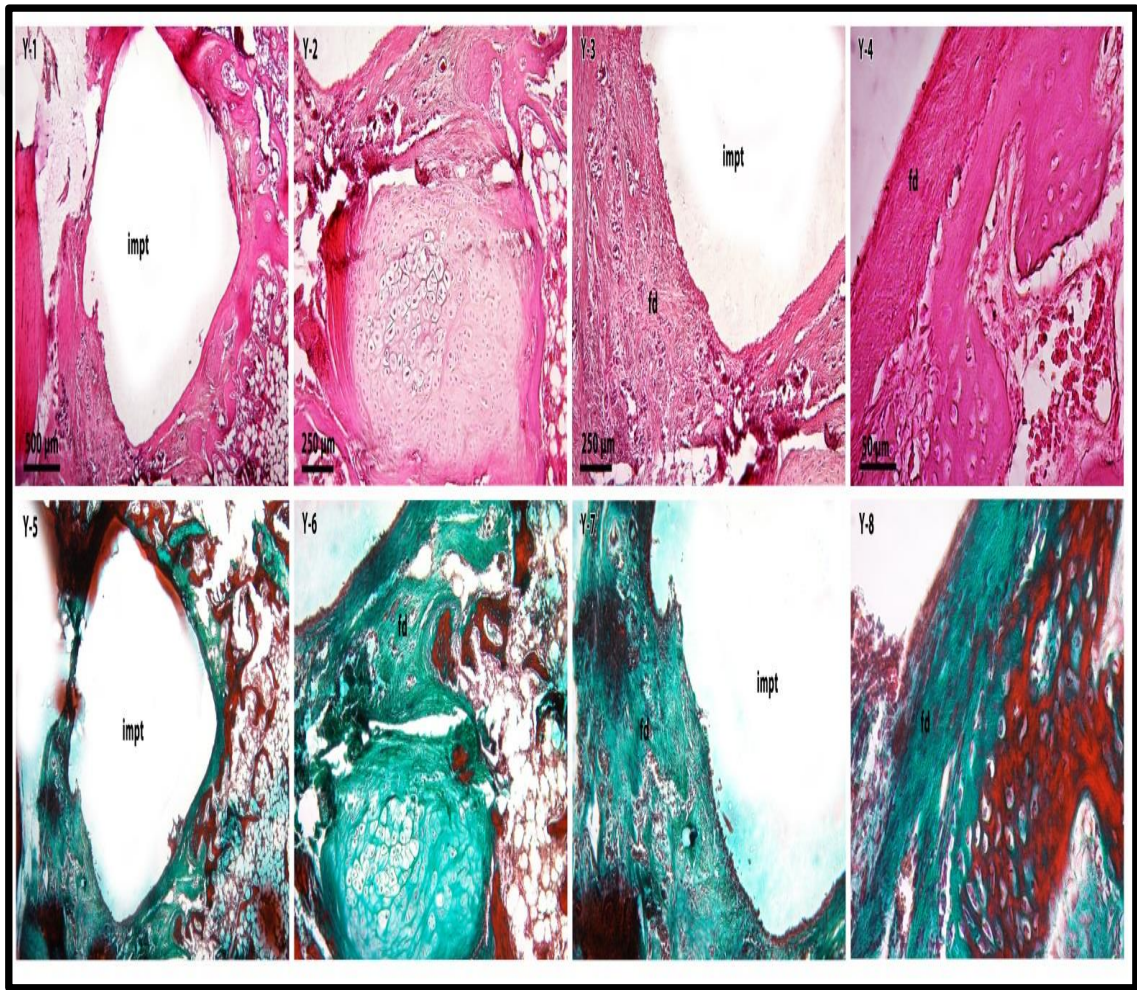
## 4.5. Histopatolojik İnceleme

İn vivo ortamda biyouyumluluğu araştırılmak için geleneksel sinterleme yöntemi ile üretilen az gözenekli Ti-20Zr ve çok gözenekli amonyum bikarbonat Ti-20Zr alaşım numunelerinin canlı deney hayvanları üzerinde meydana getirdiği etkinin nasıl olacağı araştırıldı. Numuneler deney hayvanı olarak seçilen ratlara hijyenik bir ortamda cerrahi bir işlemle başarılı bir şekilde yerleştirildi ve 45 gün sonunda bu ratların tamamı (18 adet) 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. Daha sonra bu numunelerin Adıyaman Üniversitesi Tıp Fakültesi Histoloji Laboratuvarında Hematoksilen-Eosin ve Masson-Goldner trichrome boyar maddeler kullanılarak doku incelemesi yapıldı.

### 4.5.1. Histopatholojik bulgular

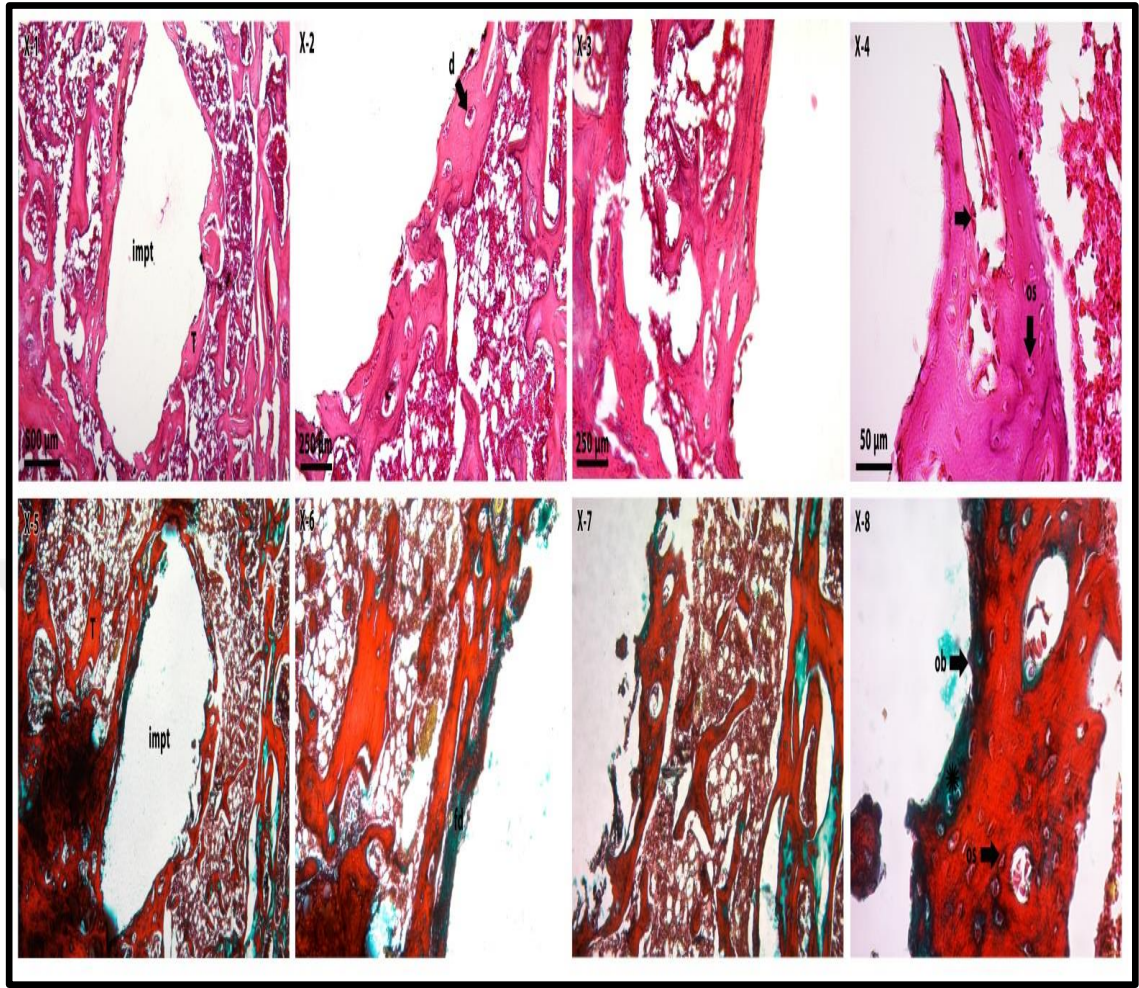
Y grubu olarak seçilen deney hayvanlarının kemik dokusuna 300 MPa soğuk preslenmiş ve 1200 °C'de 2 saat süreyle sinterlenmiş çok gözenekli (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> ile gözenek oranı arttırılmış) Ti-20Zr (30 mg) alaşım numuneleri yerleştirildi. Kemik doku hücreleri olan osteositler Şekil 4.16'da Y grubu (Ti-20Zr/NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 1200 °C'de sıcaklığında) dışında normal görünümdeydi. Osteoblastik aktivitenin yer yer devam ettiği görüldü ve implantın bulunduğu alan çevresindeki bölgelerde damarlanmanın olduğu gözlemlendi. Gruplara ait yapılan incelemede Şekil 4.16'da Y grubu (Ti-20Zr/NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 1200 °C'de sıcaklığında) implant materyali çerçevesinde fibroz doku alan oranı diğer gruplara göre çok azdı ve implant materyali etrafında kemik trabekül oluşumu fazlaydı. X grubu olarak seçilen deney hayvanlarının kemik dokusuna 300 MPa soğuk preslenmiş ve 1400 °C'de 2 saat süreyle sinterlenmiş az gözenekli Ti-20Zr (30 mg) alaşım numuneleri yerleştirildi. Kemik dokunun dışında periosteum mevcuttu ve kemik trabeküllerinde yeni kemik oluşumu için matriks sentezlendiği saptandı. Şekil 4.15'te X grubu Ti-20Zr 1400 °C'de sıcaklığında yeni kemik trabeküllerinin oluşumunun diğer gruba oranla çok az olduğu fark edildi. Ayrıca bu grupta fibroz doku alanlarının diğer gruba göre daha fazla olduğu saptandı. Bu fibroz doku osteogenezesi bozarak kemik formasyonu engellediği fikrini uyandırdı. (Fibroz doku oluşumu sonucu kemiğin devamlılığı ve fonksiyonu sağlanamadığından tekrar bir cerrahi operasyon

gereksinimin doğabileceği söz konusu olabilir.). Z grubu olarak seçilen deney hayvanlarının kemik dokusuna 300 MPa soğuk preslenmiş ve 1400 °C’de 2 saat süreyle sinterlenmiş çok gözenekli (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> ile gözenek oranı arttırılmış) Ti-20Zr (30 mg) alaşım numuneleri yerleştirildi. Şekil 4.17’de Z grubu Ti-20Zr/NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 1400 °C’de sıcaklığında implant materyali etrafında kemik trabekül oluşumu mevcuttu fakat grup Y kadar iyi değildi. Fibroz doku alanı bu grupta da gözlemlendi. Dolayısıyla implant etrafındaki kemik oluşumunun fibroz doku oranıyla doğrudan ilişkili olduğu fark edildi. Fibroz dokunun artmasıyla rejenerasyonun yavaşladığı kanısına varıldı. Gruplarda yabancı cisim reaksiyonu şeklinde bir reaksiyon olan inflamasyon alanı gözlenmedi.



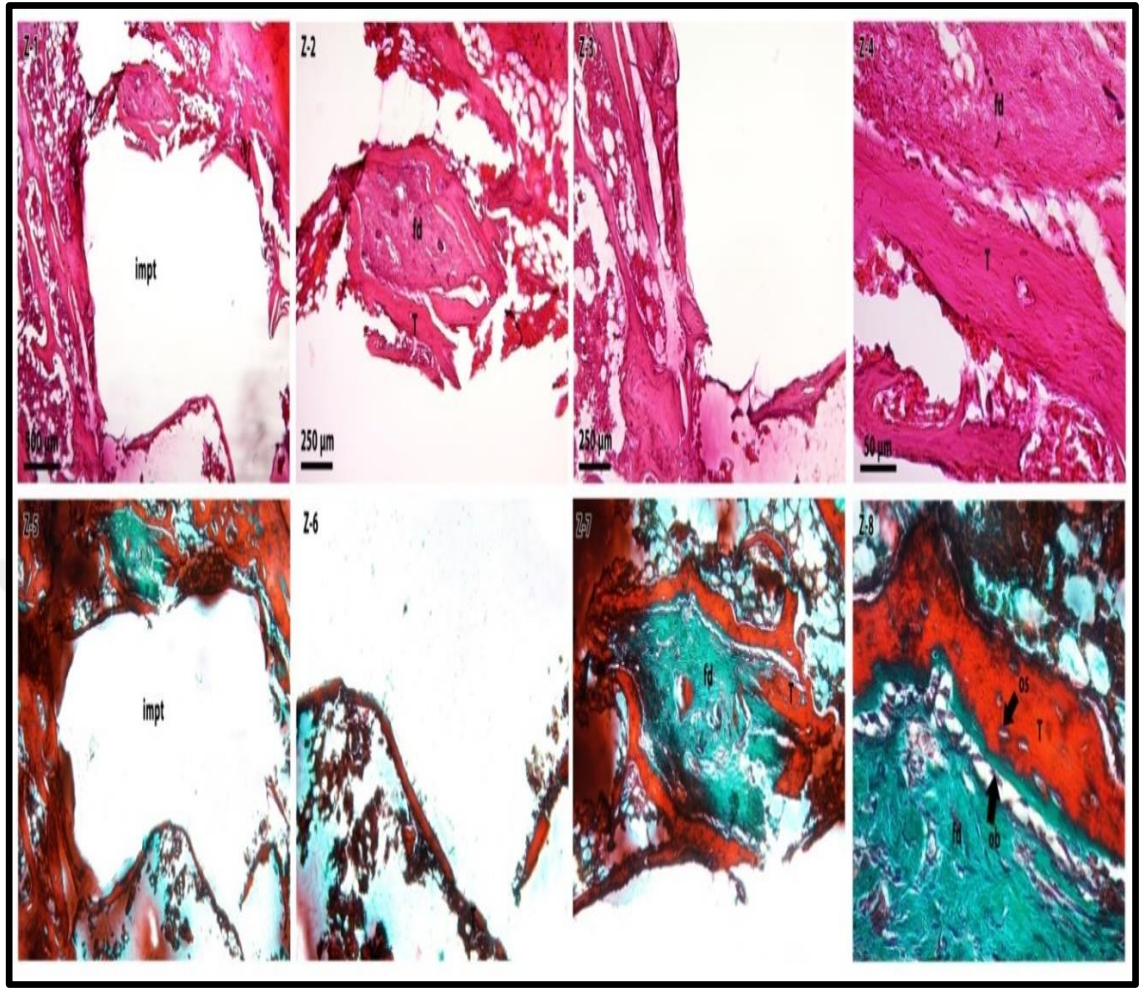
Şekil 4.15. X grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen görüntüleri (1, 2, 3 ve 4 Hematoksilen&Eozin boyama sırasıyla X4, X10, X10, X40’lık büyütmelere ait görüntüler) ve (5, 6, 7 ve 8 Masson & Goldner Trichrome boyama sırasıyla X4, X10, X10, X40’lık büyütmelere ait görüntüler) İmpt: İmplant bölgesi, Fd: Fibroz doku, T: Kemik trabekülü, D: Damar, Os: Osteosit, Ob: Osteoblast, \*: Yeni kemik oluşumu





Şekil 4.16. Y gurubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen görüntüleri (1, 2, 3 ve 4 Hematoksilen&Eozin boyama sırasıyla X4, X10, X10, X40'lık büyütmelere ait görüntüler) ve (5, 6, 7 ve 8 Masson & Goldner Trichrome boyama sırasıyla X4, X10, X10, X40'lık büyütmelere ait görüntüler) İmpt: İmplant bölgesi, Fd: Fibroz doku, T: Kemik trabekülü, D: Damar, Os: Osteosit, Ob: Osteoblast, \*: Yeni kemik oluşumu





Şekil 4.17. Z grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen görüntüleri (1, 2, 3 ve 4 Hematoksilen&Eozin boyama sırasıyla X4, X10, X10, X40'lık büyütmelere ait görüntüler) ve (5, 6, 7 ve 8 Masson & Goldner Trichrome boyama sırasıyla X4, X10, X10, X40'lık büyütmelere ait görüntüler) İmpt: İmplant bölgesi, Fd: Fibroz doku, T: Kemik trabekülü, D: Damar, Os: Osteosit, Ob: Osteoblast, \*: Yeni kemik oluşumu

#### 4.5.2. Morfolojik inceleme

Bütün bu gözlemler ışığı altında incelenen bütün numunelerde enfeksiyon oluşumuna ve hücre zedelenmesine rastlanılmadı. Fibröz bağ doku az, yeni kemik oluşumu ve vaskülarizasyonun en yüksek olduğu grup Y (Ti-20Zr/NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 1200 °C'de sıcaklığında) grubuydu. X grubuna (Ti-20Zr 1400 °C'de sıcaklığında) ait numunelerde de fibröz bağ doku oluşumu, yeni kemik oluşumu ve vaskülarizasyon artışı gözlenmiş olsa da Y grubuna kıyasla azdı. Z grubuna (Ti-20Zr/NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 1400 °C'de sıcaklığında) implant materyali etrafında kemik trabekül oluşumu mevcuttu fakat

grup Y grubu kadar iyi değildi. Fibroz doku alanı bu grupta da gözlemlendi. Dolayısıyla implant etrafındaki kemik oluşumunun fibröz doku oranıyla doğrudan ilişkili olduğu fark edildi. Fibroz dokunun artmasıyla rejenerasyonun yavaşladığı kanısına varıldı. Gruplarda yabancı cisim reaksiyonu şeklinde bir reaksiyon olan inflamasyon alanı gözlenmedi. Bu değerlendirmeler biyouyumluluk oranının en az X grubunda olduğu fikrini uyandırdı.

Bir implant malzemede gözenek oranı kemiklerin büyümesi için önemli bir faktördür. Gözenek oranının fazla olması durumunda kemik oluşumu gözenekler içerisine doğru ilerler ve implant malzeme besin taşınmasına imkân sağlar. Bu sebepten Y grubunda kullandığımız implant malzemelerin gözenek oranının fazla olması ve daha homojen bir yapıya sahip olmasından dolayı en iyi sonuçlar bu grupta görüldü. Z grubuna ait implant malzemelerin gözenek oranlarının Y grubundakilerle azda olsa aynı değerlerde olmasına rağmen homojenliğinin zayıf olmasından dolayı biyouyumluluğunda Y grubuna kıyasla zayıf sonuçlandı X grubuna ait implant malzemelerin gözenek oranlarının düşük olmasından dolayı en düşük biyouyumluluk değerleri bu grupta görüldü.

Yoshiaki Ikarashi ve ark (2005) yaptıkları çalışmada ark ergitme yöntemi ile üretilen TiZr alaşımından elde edilen malzemelerde in vitro lenfosit proliferasyon testinin biyouyumluluğunun incelenmesi sonucu implant etrafında hücre uyumunun gerçekleştiği, alerjik reaksiyonun oluşmadığı ve bağışıklık aktivitesinin değerlendirilmesi için de yararlı olduğu belirtilmektedir. M. Geetha ve ark (2004) yaptıkları çalışmada ısıl işlem yöntemi ile üretilen TiNbZr alaşımından Zr ilavesi biyouyumluluk incelemelerinde kemik gelişiminin implantlarda kullanıldığında yüksek düzeyde kan uyumluluğunu sağladığını belirtmektedir. C.E. Wen vd.(2006) yaptıkları çalışmada ısıl işlem yöntemi ile üretilen TiZr alaşımında Ti ve Zr'nin iyi biyouyumluluk özelliklerine sahip toksik olmayan metaller olduğunu belirtmişlerdir. Bottino vd. (2008) tarafından toz metalurjisi ile üretilen TiNbZr numunelerinin in vivo (canlı vücudu) ortamında inceledikleri biyouyumluluk incelemelerinde kemik gelişiminin gözenekli yapıda daha iyi olduğu belirtilmektedir. Bottino vd. (2008) tarafından toz metalurjisi ile üretilen TiNbZr numunelerinin in vivo (canlı vücudu) ortamında inceledikleri biyouyumluluk incelemelerinde kemik gelişiminin gözenekli yapıda daha iyi olduğu belirtilmektedir. H. Michelle Grandin vd (2012) yaptıkları çalışmada kemiksel dış

implantlarında Titanyum-Zirkonyum (TiZr) alaşımlarının incelenmesinde Titanyum-Zirkonyum (TiZr) alaşımlarının en azından saf titanyum kadar biyolojik olarak uyumlu olduğunu ve bazı durumlarda saf titanyum (cp-Ti'ye) üstün biyoyumluluk göstermektedir. TiZr'nin korozyon direnci saf titanyum (cpTi'den) daha iyi olmasına karşın  $\alpha$  fazlı kristal yapısı Ti implantlarının osseointegrasyonunu arttırmaktır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar TiZr implantlarının en azından IV. Dereceden Ti implantları uyguladığını göstermektedir. TiZr için iyi osseointegrasyon ve yüksek implant başarı oranları göstermektedir. Sonuç olarak, TiZr en azından saf titanyum (cp-Ti'yi) in vitro hayvanlarda biyoyumluluk özelliği belirtmektedir. Yolun (2016) yaptığı çalışmada geleneksel sinterleme yöntemi ile üretilen toz metalurjisi ile üretilen TiNb alaşımının biyoyumluluk özelliğinin incelenmesi iyi biyoyumluluk özelliklerine sahip toksik olmayan metaller olduğunu belirtmiştir. Çakmak (2017) yaptığı çalışmada geleneksel sinterleme yöntemi ile üretilen TiNbSn alaşımının toz metalurjisi ile üretimi ve biyoyumluluk özelliği incelenmesi iyi biyoyumluluk özelliklerine oluşan yeni kemik dokunun implant ile bağlanma meydana getirerek implanta doğru ilerlediği görüldü ve kemik dokunun dışında bağ doku alanı mevcuttu ve bağ doku çoğu yerde implant etrafında da görülmekteydi. Kemik doku hücreleri normal görünümde. olduğunu belirtmiştir.

Bu tez çalışmasında TiZr alaşımına karar verdik ve üretilen numunelerin in vivo ortamda biyoyumluluk özelliklerinin incelenmesi ile implant ve numune arasında herhangi bir alerjik reaksiyonun oluşmadığı, gözenek oranının fazla olduğu numunelerde ise implant etrafında fibröz bağ doku oluşumu, yeni kemik oluşumu ve vaskülarizasyonun beklendiği gibi daha iyi olduğu görüldü.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında son zamanlarda popüler olan TiZr alaşımı, yüksek saflıkta Ti, ve Zr tozları kullanılarak Ti-20Zr atomik oranlarında geleneksel sinterleme yöntemi ile az gözenekli ve çok gözenekli olarak üretildi. Farklı üretim şartlarında üretilen numunelerin mikroyapıları, mekanik davranışları ve in vivo ortamda biyouyumlulukları incelenerek aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

1. Ti ve Zr element tozları kullanılarak geleneksel sinterleme yöntemi ile gözenekli ve biyouyumlu TiZr alaşımının üretilmesi mümkündür.
2. Üretilen numunelerde soğuk presleme basıncının ve sinterleme sıcaklığının artması ile gözenek oranının azaldığı belirlendi. Ayrıca, kullanılan amonyum birkarboantın gözenek oluşumu üzerinde etkiye sahip olduğu anlaşıldı.
3. Optik görüntülere bakıldığında mikro gözeneklerin varlığı ve yapının iki fazmış gibi olduğu görüldü.
4. SEM-EDX görüntüleri incelendiğinde yapının genel olarak iki faza benzer olduğu ancak yapının aslında tek fazdan ( $\alpha$  fazı) ibaret olduğu, EDX, XRD ve denge diyagramında anlaşılmaktadır. Açık renkli bölgelerin zirkonyum oranı, koyu renkli bölgeleri zirkonyum oranında fazla fazladır.
5. Basma dayanımı sonuçlarında, numunelerin gözenek oranlarının azalması ile basma dayanımlarının arttığı anlaşıldı. Bu numuneler gözenek oranları ve basma dayanımları açısından ideal bir implant malzemesi olarak kullanılabileceği görülmektedir. Eğer göznek oranını arttırmak istersek amonyum birkarbonat kütlece %35 karıştırılabilir ve basma dayanımlarında kemiğin basma dayanımından yine yüksek olacağı öngörülmektedir.
6. Çok gözenekli (Y grubu Ti-20Zr/NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) alaşımından elde edilen implant malzemelerinin uygulandığı Y grubu deney hayvanlarına ait histopatolojik incelemelerde, bu alaşımın gözenek oranının fazla olması ve daha homojen bir yapıya sahip olmasından dolayı fibröz bağ doku oluşumu az, yeni kemik oluşumu ve vaskülarizasyonun daha iyi olduğu anlaşıldı.
7. Yapılan doku incelemelerinde kullanılan implant malzemenin doku nekrozuna (bozulma) neden olmadığı ve biyouyumlu bir malzeme olarak gelecekte kullanılabileceği anlaşılmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Akdoğan, G., Sarıtaş, S., (2002). Toz metalürjisinin biyomalzemelerin gelişmesine katkısı, 3rd international powder metallurgy conference, september 4 - 6, turkish powder metallurgy association, Gazi University, Ankara, Turkey, 1244 - 1262.
- Albayrak, Ç., (2008). Cp - titanyum'un anodizasyonu Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Alsaran, A., (2004). Toz metalurjisi ([http://muhserv.atauni.edu.tr/makine/akgun/Erişim tarihi: 21.12.2015](http://muhserv.atauni.edu.tr/makine/akgun/Erişim_tarihi:21.12.2015)).
- Aydoğmuş, T., (2010). Processing and characterization of porous titanium nickel shape memory alloys, the graduate school of natural and applied sciences of middle east technical university, the degree of doctor of philosophy in metallurgical and materials engineering.
- Bottino, M C., Coelho, P G., Vinicius, A, R. H., Olga, Z, H., Ana, H, A, B., Jose, C, B., (2008). Processing, characterization, and in vitro/in vivo evaluations of powder metallurgy processed Ti-13Nb-13Zr alloys Published online 11 March 2008 in Wiley InterScience ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)). DOI: 10.1002/jbm.a.31912.
- Çağar, P.K., (2009). Co Bazlı implant malzemeler üzerine hap filmlerinin üretilmesi ve fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin incelenmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Çakmak, Ö., (2017). TiNbSn Alaşımının Toz Metalürjüsü ile üretimi ve biyoyumluluk özelliğinin incelenmesi Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adıyaman.
- Çavdar, U., Atik, E., (2011). C B Ü Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi Yıl:2011 Cilt:1 Sayı:15.
- Cerit, A. A., (2008). Toz metalurjisi (<http://alpercerit.com/dersnotu/TM> erişim tarihi 21.12.2015).
- C,E, Wen., Y, Yamada., P,D, Hodgson., (2006). Fabrication of novel TiZr alloy foams for biomedical applications materials science and engineering c 26 1439-1444.

- Demirel, M., (2012). Ortopedide alternatif kemik biyo-greftlerinin üretim ve in Vivo/in vitro biyouyumluluk-biyomekanik analizleri, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Eğitimi Anabilim Dalı, doktora tezi.
- Denizalp, F., (2012). Yüksek safiyette molibden tozunun spark plazma sinterleme yöntemiyle şekillendirme şartlarının belirlenmesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- D.R.N.Correa, F.B. Vicente, T.A.G. Donato, V.E. Arana-Chavez, M.A.R. Buzalaf, C.R. Grandini., (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, 354-349.
- Dikici, B., (2010).Toz metalurjisi yöntemiyle nikel titanyum alaşımlarının üretimi, İstanbul üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi.
- Er, Y., (2008). Nikel - krom - molibden alaşımından, üç boyutlu gözenekli bir implant üretimi ve in-vivo şartlarda biyo uyumunun araştırılması, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Eğitimi Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Fabio B. Vicente, Diego R N. Correa, Tatiani A. G. Donato, Victor E. Arana-Chavez, Marilia A. R. Buzalaf and Carlos R. Grandini., (2014). The influence of small quantities of oxygen in the structure, microstructure, hardness, elasticity modulus and cytocompatibility of Ti-Zr alloys for dental applications materials, 7,542-553.
- Fındık, F., Cosan M., (2002). Biomedikal uygulamalarda metalik malzeme seçimi, makine ve metal teknolojisi dergisi, 129 9, 32-40.
- Gümüşderelioğlu,M., (2002).Tıbbın geleceği biyomalzemeler. Bilim ve Teknik,3,50-62.
- Gür, A,K., Taşkın, M., (2004). Metalik biyomalzemeler ve biyouyum, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları.
- Gridnev, V. N., Trefilov, V. I., Minakov, V. N (1960). Dokl. Akad. Nauk SSSR 134-1334;Sov. Phys. Dokl. (Engl. Transl.), 5, 1094.
- Griza, S., Souza S., Batista, W., Pereira, L., (2014). Microstructure and mechanical properties of hot rolled TiNbSn alloys, materials and design, 56: 200-208.
- H, Michelle Grandin, Berner, S and Dard M., (2012). A review of titanium-zirconium (Ti-Zr) alloys for use in endosseous dental implants materials,5(8),1348-1360.

- Huang, Y. C., Suzuki, S., Kaneko, H., Sato, T., (1970). Sci. Technol. Appl. Titanium Proc. Int.Conf., R.I. Jaffee (Ed.) 695.
- Hsueh-Chuan Hsu, Shih-Ching Wu, Yu-Chih Sung, Wen-Fu Ho., (2009). The structure and mechanical properties of as - cast Zr – Ti alloys journal of alloys and compounds 488, 279–283.
- Kahraman, N., (2013). Metalik implant malzeme yüzeylerinin biyo uyumlu polimerlerle kaplanarak biyo aktif hale getirilmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Kaya, M., (2008). Toz metalurjisi ile üretilen Ni-Ti şekil hatırlamalı alaşımların metalurjik ve mekanik karakteristiklerinin incelenmesi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Kaya, M., Orhan, N. ve Somunkıran, İ., (2008)Toz metalurjisi ile üretilen gözeneklik NiTi alaşımında gözenek oranının basma dayanımı üzerindeki etkisi, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 23, No 4, 931-936.
- Kaya, M., Orhan, N. Ve Tosun, G., (2010). Phase transformation behaviours of porous NiTi SMA fabricated as hollow and solid cylinders by SHS, Material Science and Technology vol. 26 no 5.
- Koç, V., (2006). Toz metalurjisi tekniği ile üretilen bir paslanmaz çelikte katkı elemanlarının aşınma direncine etkileri, Fırat üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Korsacılar, D., (2012). Metalik implant malzeme yüzeylerinin elektropolimerizasyon yöntemi ile sentetik hidrojel polimerle kaplanarak biyoyoumluluğun artırılması, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kurt, A.O., (2004). Toz üretim yöntemleri ve sinterleme, Sakarya Üniversitesi, ders notları.
- Langer, R., Cima, L.G., Tamada, J.A. ve Wintermantel, E., (1990). Future Directions in Biomaterials, Biomaterials, Vol. 11, s. 742.
- Masatoshi, T., Masafumi, K ve Osamu, O., (2009). Grindability of dental cast Ti - Zr alloys materials transactions, vol. 50, no. 4 pp 859-863.
- M.Geetha,A.K.Singh, A.K.Gogia ve R.Asokamani., (2004). Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti-Nb-Zr alloys Journal of Alloys and Compounds 384, 131–144.

- Murray, J.L., (1987). Phase diagrams of binary titanium alloys , J. L. Murray (ed.), monograph series on alloy phase diagrams, ASM international, metals park, ohio.
- M.T. Perez-Prado, A. Sharafutdinov, A.P. Zhilyaev., (2010). Thermal stability of pure bcc Zr fabricated by high pressure torsion Materials Letters 64, 211–214.
- Oliveira, C. S. S., Griza, S., Oliveira, M.V., Ribeiro, A. A. and Leite, M. B., (2015). Study of the porous Ti35Nb alloy processing parameters for implant applications, Powder Technology 281, 91–98.
- Özcan, G., (2010). Şekil hafızalı alaşımların farklı sıcaklıklarda (5-3000 K) manyetik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü sayı 1,13-14.
- Paul A. F. ve Sanford A., (1966). On the system titanium-zirconium volüme 236, july 1966-1061.
- Pasinli, A. ve Aksoy, R. S., (2010). Yapay kemik uygulamaları için hidroksiapatit, Biyo Teknoloji Elektronik Dergisi Cilt: 1, No: 1, (41-51).
- Pasinli, A., (2004). Hidroksiapatit biyoseramiklerin biyomedikal uygulamaları, Celal Bayer Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, Doktora Tezi.
- Penrod, L.E., (2003). Fabrication and characterization of porous shape memory alloys, Texas A&M University, A Thesis.
- Sabiha G, Vasile P, Irina Ti, Victor V. J, Anca M, Patrik S, Ionana D., (2014). The two step nanotube formation on TiZr as scaffolds for cell growth bioelectro chemistry 98, 39-45.
- Sarsılmaz, F., (2003). Polimer-hidroksiapatit kompozitlerinin ortopedik biyomalzeme olarak kullanılmasının araştırılması, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Yüksek Lisans Tezi, 5-6.
- S.Banerjee ve R.Krishnan., (1973). Martensitic transformation in Zr-Ti alloys metallurgical transactions august 1973, volüme 4, issue 8, pp 1811-1819.
- Somunkıran, İ., (2006). Demir esaslı Molibden, Nikel, Bakır katkılı toz metal alaışımının mekanik özelliklerine bakır oranının etkisi, Fırat Üniverisitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.



- S.X. Liang, L.X. Yin, Y.K. Zhou, X.J. Feng, M, Z. Ma, R.P. Liu , C. L. Tan., (2014). Abnormal martensitic transformation of high Zr-containing Ti alloys Journal of alloys and compounds 615, 804–808.
- Takuo Okuchi, Akinori Hoshikawa and Toru Ishigaki., (2015). Forge-hardened Ti-Zr null- matrix alloy for neutron scattering under extreme conditions metals, 5, 2340-2350.
- Tosun, G., (2007). Ni-Ti Alaşımı bir implant üretim ve in vivo koşullarında, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Wen-Fu Ho, Chung-Hsiao Cheng, Chang-Hung Pan, Shih-Ching Wu, Hsueh-Chuan Hsu., (2009). Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti–10Zr–X alloys Materials Science and Engineering C 29, 36–43
- Yalçın, B., (2007). Toz metalurjisi yöntemiyle imal edilen titanyum alaşımı implantların temel özelliklerinin araştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora tezi.
- Yalçın, C., (2012). NiMnGa alaşımının fiziksel özelliklerine termal yaşlandırmanın etkisi ve x ışını mikro-tomografi analizi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve malzeme Anabilim dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Yavuz N., Güner, R., (2002). Demir esaslı toz metal parçaların elektrik direnç kaynağında optimum kaynak şartlarının belirlenmesi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 221-227.
- Yıldız, F., (2009). Farklı yüzey işlemlerinin metalik implant malzemeler üzerine etkileri, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Yolun, A., (2016). Toz metalurjisi ile üretilen TiNb alaşımının biyouyumluluk özelliğinin incelenmesi Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adıyaman.
- Yoshiaki Ikarashi., Kazuhiro Toyoda, Equo Kobayashi, Hisashi Doi, Takayuki Yoneyama, Hitoshi Hamanaka and Toshie Tsuchiya., (2005). Improved biocompatibility of Titanium–Zirconium (Ti–Zr) alloy: tissue reaction and sensitization to Ti–Zr alloy compared with pure Ti and Zr in rat implantation study materials transactions, vol. 46, No. 10, pp. 2260 - 2267.

Y. Li, Y. Cui, F. Zhang and H. Xu., (2011). Shape memory behavior in Ti–Zr alloys  
scripta materialia 64, 584–587.

Y. Yao, X. Li, Y.Y. Wang, W. Zhao, G. Li, R.P. Liu., (2014). Microstructural evolution  
and mechanical properties of Ti–Zr beta titanium alloy after laser surface  
remelting Journal of Alloys and Compounds 583, 43–47.

Zhou Yun-Kai, Jing Ran, Ma Ming-Zhen, Liu Ri-Ping., (2013). Tensile strength of ZrTi  
binary alloy vol. 30, No. 11, 116201.

<http://dergiler.ankara.edu.tr/dergiler/24/1084/12995.pdf>.

[https://makinecim.com/bilgi\\_5797\\_biyomalzemelerin-T-M-uygulamaları](https://makinecim.com/bilgi_5797_biyomalzemelerin-T-M-uygulamaları).

<http://www.teknolojikarastirmalar.com/e-egitim/periodik/periodic/periodic/Zr.html>.

<https://akademi.itu.edu.tr/dikicioglu/DosyaGetir/125645/ch16-toz%20metalurjisi.pdf>,  
12/10/2016).

## EK-1. Etik kurulu kararı



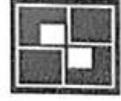
T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu Başkanlığı

### ETİK KURULU KARARI

Toplantı Tarihi	Toplantı Sayısı	Karar No	Protokol No	Proje Yürütücüsü
21.04.2017	2017/08	103	2016/90	Doç. Dr. Mehmet KAYA

05.10.2016 Tarih ve 162 Karar No' lu Etik Kurul kararı ile onaylanan "**Şekil Hatırlamalı TiZr Alaşımının Toz Metalurjisiyle Üretimi ve Biyouyumluluk Özelliğinin İncelenmesi**" başlıklı araştırma projenizin hayvan sayısını 24 den 18 Adete düşürmeniz Etik Kurulumuzda görüşülmüş ve uygun olduğuna oy birliğiyle karar verilmiştir.

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



**ETİK KURULU KARARI**

Toplantı Tarihi	Toplantı Sayısı	Karar No	Protokol No	Özü
05.10.2016	2016/17	162	2016/90	Doç. Dr. Mehmet KAYA

**KARAR**

“Şekil Hatırlamalı TiZr Alaşımının Toz Metalurjisiyle Üretimi ve Biyouyumluluk Özelliğinin İncelenmesi” başlıklı araştırma projenizde 24 Adet Sprague-Dawley Rat kullanılacağı ve hayvanlar üzerinde yapılacak girişimlerde hayvan kullanım etiği ilkelerine uyulacağı tarafınızdan beyan edilmiştir. Bu çerçevede aşağıda ismi bulunan araştırmacılara ait bu çalışmanın “Fırat Üniversitesi Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurul Yönergesi” yönünden uygun olduğuna oybirliği ile karar verilmiş ve kontrol grubu yerine sham grubunun eklenmesi önerilmektedir.

1. Doç. Dr. Mehmet KAYA
2. Yük. Lis. Öğr. Abdurrahman AKKUŞ
3. Doç. Dr. Mustafa KÖM
4. Yrd. Doç. Dr. Ebru ELİBOL

GÖREVİ	ADI SOYADI	BÖLÜMÜ	İMZA
Başkan	Prof. Dr. Gülsüm ÖKSÜZTEPE	Veteriner Fakültesi	
Üye	Prof. Dr. Sinan CANPOLAT	Tıp Fakültesi	
Üye	Prof. Dr. Azize BEŞTAŞ	Tıp Fakültesi	
Üye	Doç. Dr. Asiye BAŞUSTA	Su Ürünleri Fakültesi	
Üye	Doç. Dr. Mustafa İSSİ	Veteriner Fakültesi	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Serkan DÜNDAR	Diş Hekimliği Fakültesi	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Burcu GÜL BAYKALIR	Sağlık Bilimleri Fakültesi	
Üye	Vet. Hek. Özgür BULMUŞ	FÜDAM	
Üye	Onur UYGUR	Sivil Üye	Bulunmadı
Üye	Murat DAĞHAN	Sivil Üye	Bulunmadı

## **ÖZGEÇMİŞ**

Adı Soyadı : Abdurrahman AKKUŞ  
Doğum Yeri : Adıyaman/Merkez  
Doğum tarihi : 20.12.1980  
Medeni Hali : Bekar  
Yabancı Dili : İngilizce

### **Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)**

Lise : Adıyaman Lisesi  
Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik  
Bölümü  
Yüksek Lisans : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

### **Yayınları (SCI ve diğer)**

Yolun, A., Kaya, M., Akkuş, A., (2016). Biyomalzeme ve Korozyon, International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC'16) April 8, Nevşehir, Turkey.