



**BİYOUYUMLU Ti-Ni-Sn ALAŞIMININ
MİKROYAPI VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ezel KARAKUŞ

Danışman
Doç. Dr. Atilla EVCİN
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

Haziran 2019

Bu tez çalışması 17.FEN.BİL.15 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BİYOUYUMLU Ti-Nb-Sn ALAŞIMININ MİKROYAPI VE
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Ezel KARAKUŞ

Danışman
Doç. Dr. Atilla EVCİN

BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2019

TEZ ONAY SAYFASI

Ezel KARAKUŞ tarafından hazırlanan “Biyouyumlu Ti – Nb – Sn alaşımının mikroyapı ve mekanik özelliklerinin araştırılması” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 14 / 06 / 2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Atilla EVCİN

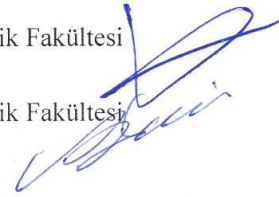


Başkan : Doç. Dr. Bülent AKTAŞ
Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

İmza


Üye : Doç. Dr. Uçman ERGÜN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Atilla EVCİN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi



Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

**Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım
bu tez çalışmada;**

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

14/06/2019



İmza

Ezel KARAKUŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BIYOUYUMLU Ti-Nb-Sn ALAŞIMININ MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ezel KARAKUŞ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Atilla EVCİN

Bu araştırmada, hafif, yüksek sertlik, aşınma direnci gibi mükemmel mekanik özelliklere sahip ve biyouyumlu Ti – 10Nb – 10Sn alaşımı ve Ti – 10Nb – 10Sn – xMo (x = 1, 2, 3) alaşımları sekiz saat mekanik alaşımlama yöntemiyle sentezlenmiştir. Mekanik alaşımlanan toz numuneler soğuk presleme ile 500 MPa basınç altında elde edilmiştir. Sinterleme işlemi 400°C’de 1 saat, 1000°C’de 2 saat olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Alaşımların değişen oranlarının mikroyapı ve mekanik özelliklere olan etkisi araştırılmıştır. Toz alaşımlar ve sinter numunelerin faz ve mikroyapı karakterizasyonları Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile mikroyapı ve partikül boyut analizleri Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) ve X-Işını Difraksiyonu (XRD) teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. Preslenmiş ve sinterlenmiş numunelerin sertlik, yoğunluk, aşınma, temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen bulgular sonucunda Ti10Nb10Sn alaşımına %1, 2, 3 Mo ilavesi biyomalzeme koşullarını olumlu olarak sağlamaktadır.

2019, xi + 63 sayfa

Anahtar Kelimeler: Biyouyumluluk, titanyum, Ti-Nb-Sn alaşımı, implant, mikroyapı, mekanik özellikler

ABSTRACT
M.Sc. Thesis

INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES
OF BIOCOMPATIBLE Ti-Nb-Sn ALLOY

Ezel KARAKUŞ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Biomedical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Atilla EVCİN

In this research Ti – 10Nb – 10Sn alloy and Ti – 10Nb – 10Sn – xMo (x = 1, 2, 3) alloys which have excellent mechanical properties such as light weight, high hardness and abrasion resistance were synthesized by mechanical alloying method for eight hours. Mechanically alloyed powder samples were obtained by cold pressing under a pressure of 500 MPa. The sintering process was carried out for 1 hour at 400, and 2 hours at 1000°C. The effect of varying rates of alloy on microstructure and mechanical properties was investigated. Phase and microstructure characterization of powder alloys and sintered samples were performed by means of Scanning Electron Microscopy (SEM) and particle size analysis, Energy Distribution Spectroscopy (EDS) and X-Ray Diffraction (XRD) techniques. Hardness, density, wear, contact angle measurements of the pressed and sintered samples were made. The obtained data result of Ti – 10Nb – 10Sn alloys % 1, 2, 3 Mo addition provides favorable conditions the biomaterial.

2019, xi + 63 pages

Keywords: Biocompatibility, titanium, Ti-Nb-Sn alloy, implant, microstructure, mechanical properties

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı öncelikle tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Atilla EVCİN ve Sayın Ar. Gör. Ahmet Burçin BATIBAY' a, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Melis CANER' e, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 17.FEN.BİL.15 numaralı proje ile AKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiş olup, desteklerinden dolayı AKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederim.

Ezel KARAKUŞ

AFYONKARAHİSAR, 2019

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
RESİMLER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Biyomalzemeler	3
2.2 Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler	5
2.2.1 Biyoyumluluk	5
2.2.2 Kemige yakın elastik modülü ve mekanik özellikler	7
2.2.3 Korozyon direnci	7
2.2.4 Biyoaktivite	8
2.2.5 Tasarım	8
2.3 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	8
2.3.1 Polimerik Biyomalzemeler	10
2.3.2 Seramik Biyomalzemeler	12
2.3.3 Kompozit Biyomalzemeler	14
2.3.4 Metalik Biyomalzemeler	14
2.3.4.1 Titanyum ve Titanyum Alaşımları.....	17
2.3.4.2 Metalik Biyomalzemelerin Üretimi	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	28
3.1 Kullanılan Malzemeler	28
3.2 Deney Numunelerinin Hazırlanması.....	29
3.2.1 Mekanik Alaşımlama.....	30
3.2.2 Presleme	31
3.2.3 Sinterleme.....	31
3.3 Deney Numunelerinin Karakterizasyonu.....	32
3.3.1 Mikroyapı ve Faz Karakterizasyonu.....	32

3.3.2 Partikül Boyut Ölçümü	33
3.3.3 Mikrosertlik Ölçümü	33
3.3.4 Yoğunluk Ölçümü	34
3.3.5 Aşınma Testi.....	35
3.3.6 Temas Açısı Ölçümü	36
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	38
4.1 Toz Alaşımların Karakterizasyonu	38
4.1.1 Partikül Boyut Sonuçları	38
4.1.2 Mikroyapı ve Faz Karakterizasyonu.....	39
4.2 Sinter Kompozitlerin Karakterizasyonu	45
4.2.1 Mikroyapı ve Faz Karakterizasyonları	45
4.2.2 Mikrosertlik Değerleri	47
4.2.3 Yoğunluk Değerleri	48
4.2.4 Aşınma Testi Ölçüm Değerleri.....	49
4.2.5 Temas Açısı Ölçüm Değerleri	51
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	54
6. KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

µm	Mikrometre
Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
Al ₂ O ₃	Alümina
°C	Santigrat Derece
CaP	Kalsiyum Fosfat
Co	Kobalt
CoCrMo	Vitalyum
Cr	Krom
Fe	Demir
GPa	Gigapascal
Gr	Gram
Hf	Hafniyum
HV	Vickers Sertlik
Mm	Milimetre
Mo	Molibden
MPa	Megapascal
Nb	Niyobyum
Ni	Nikel
Pb	Kurşun
Pt	Platinum
Rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
Sn	Kalay
Sn	Saniye
SS	Paslanmaz Çelik
Ta	Tantal
Ti	Titanyum
Ti-6Al-4V	Ti64
V	Vanadyum
W	Tungsten
Zr	Zirkonyum
ZrO ₂	Zirkonya
A	Alfa
B	Beta

Kısaltmalar

ASTM	American Society for Testing and Materials
BİTAM	Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi
CP Ti	Saf Ti
CT	Tomografi
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
HA	Hidroksiapatit

Kısaltmalar (Devam)

HCA	Hidroksikarbonat apatit
HMK	Hacim Merkezli Kübik
HSP	Hegzogonal Sıkı Paket
MA	Mekanik Alaşımlama
MR	Manyetik Rezonans
PA	Poliamid, Naylon
PE	Polietilen
PET	Polietilentereftalat
PKA	Proses Kontrol Ajanı
PMMA	Polimetilmetakrilat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PTFE	Politetrafloroetilen, Teflon
PU	Poliüretan
PVC	Polivinilklorür
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
ST	Çözeltiyle muamele edilmiş
TCP	Trikalsiyum fosfat
TM	Toz Metalurjisi
TUAM	Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
XRD	X-Işını Difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Biyoseramiklerin kullanım alanları.....	13
Şekil 2.2 (a) Diz yapay eklemleri ve (b) ayak bileği yapay eklemleri	15
Şekil 2.3 Titanyum alaşımları	17
Şekil 2.4 Biyomedikal alaşımların elastisite modülü	18
Şekil 2.5 Toz metalurjisi üretim aşamaları.....	23
Şekil 2.6 Elektrolitik toz üretiminde kullanılan bir hücre	24
Şekil 2.7 Kimyasal yöntemlerle demir tozu üretimi	25
Şekil 2.8 Düşey gaz atomizasyon ünitesi	26
Şekil 2.9 Mekanik alaşımlama şematik gösterimi.....	27
Şekil 3.1 Deneysel akış şeması.....	29
Şekil 3.2 Gonyometre test cihazı.....	36
Şekil 4.1 T10, T11, T12 ve T13 alaşımlarının partikül boyut grafiği.	38
Şekil 4.2 Partikül boyut ölçümlerinin SEM görüntüleri	39
Şekil 4.3 MA uygulanan T10, T11, T12 ve T13 toz alaşımlarının XRD sonuçları.	40
Şekil 4.4 MA uygulanan toz T10 ve sinter T10 alaşımlarının XRD sonuçları.	45
Şekil 4.5 MA uygulanan toz T11 ve sinter T11 alaşımlarının XRD sonuçları.	46
Şekil 4.6 MA uygulanan toz T12 ve sinter T12 alaşımlarının XRD sonuçları	46
Şekil 4.7 MA uygulanan toz T13 ve sinter T13 alaşımlarının XRD sonuçları.	47
Şekil 4.8 MA uygulanan T10, T11, T12 ve T13 alaşımlarının sertlik değerleri.	47
Şekil 4.9 MA uygulanan T10, T11, T12 ve T13 alaşımlarının yoğunluk grafiği.	48
Şekil 4.10 MA uygulanan T10, T11, T12, T13 alaşımlarının aşınma test EDS değerleri.	49
Şekil 4.11 MA uygulanan T10, T11, T12 ve T13 alaşımlarının aşınma oranları grafiği	50
Şekil 4.12 MA uygulanan T10, T11, T12 ve T13 alaşımlarının sürtünme katsayıları grafiği.....	50

Şekil 4.13 MA uygulanan T10, T11, T12 ve T13 alaşımlarının yüzey pürüzlülüğü grafiği.....	50
Şekil 4.14 MA uygulanan T10, T11, T12 ve T13 alaşımlarının temas açısı grafiği.....	53



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Biyomalzemelerin tarihi.....	3
Çizelge 2.2 Biyomalzemelerin geliştirilecek bilgi alanları	5
Çizelge 2.3 Biyomalzemelerin doku ile etkileşimine göre sınıflandırılması	6
Çizelge 2.4 Biyomateryallerin kullanımı	9
Çizelge 2.5 Organlarda biyomateryaller	9
Çizelge 2.6 Vücut sistemlerinde biyomateryaller	9
Çizelge 2.7 İmplant amaçlı ile kullanılan dört grup sentetik malzemenin uygulanması, avantajları ve dezavantajları	10
Çizelge 2.8 Polimerik biyomateryallerin biyomedikal uygulaması	11
Çizelge 2.9 Ti ve bazı metal alaşımlarının karşılaştırılması	15
Çizelge 2.10 Biyomedikal titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri	19
Çizelge 4.1 T10 alaşımının EDS elementel analiz haritası.	41
Çizelge 4.2 T11 alaşımının EDS elementel analiz haritası.....	42
Çizelge 4.3 T12 alaşımının EDS elementel analiz haritası	43
Çizelge 4.4 T13 alaşımının EDS elementel analiz haritası.	44
Çizelge 4.5 T10, T11, T12, T13 alaşımlarının yoğunluk değerleri	48
Çizelge 4.6 T10, T11, T12, T13 alaşımlarının temas açısı değerleri.	52

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 3.1	a) Mbraun LABstar glove box, b) Ohaus hassas terazide numune hazırlanması.....	30
Resim 3.2	a) Çelik mekanik alaşımlama kabı, b) SPEX 8000D mekanik alaşımlama cihazı.....	31
Resim 3.3	Sinter sonrası üretilen numuneler.	32
Resim 3.4	a) Shimadzu XRD - 6000 cihazı, b) Hitachi - SU 1510 EDS analiz cihazı..	33
Resim 3.5	Shimadzu marka mikrosertlik test cihazı.....	34
Resim 3.6	A&D GR-200 yoğunluk test ölçüm cihazı.	35
Resim 3.7	TRDWear aşınma test ölçüm cihazı	35
Resim 3.8	Attension Theta gonyometre test ölçüm cihazı.....	37

1. GİRİŞ

Biyomedikal alanlarda kullanılacak malzemelerin, biyolojik sistemlerle etkileşime girdiği zaman herhangi bir komplikasyon oluşturmada sisteme uyum sağlayabilmeleri için yoğun bir güç harcanmaktadır. Zaman geçtikçe ehemmiyeti artan biyouyumlu malzemeler, insan vücudunda doku ve ya organların fonksiyonlarını yerine getirmek, desteklemek gayesiyle devamlı ya da belirli aralıklarla vücut sıvılarıyla temas halindedir (Pasinli 2004). Eğer bir malzeme canlı bir organizmada kullanılıyorsa malzemenin korozyon ve aşınma gibi kimyasal etkilere, kas hareketi ve vücut ağırlığı gibi mekanik etkilere, radyasyona, sıcaklığa, toksik etkisi olmayan yani osteointegrasyon özelliğine sahip olması istenir (Ceyhan ve Köse 2011).

İnsan vücudunda hareket sistemi açısından görülen bozukluk ve ya dejenerasyonların giderilmesinde implant adı verilen malzemeler kullanılmaktadır. İmplant, vücut içerisine yerleştirilerek, erimeden kalabilen ve dokularla uyumluluk sağlayarak bir fonksiyonu iyileştiren ve ya destekleyen geçici ve ya kalıcı olarak travmatoloji ve ortopedide kullanılan her türlü malzemelerdir (Zümrüt 2009, Mobarakeh *et al.* 2019). Yıllardır toksik ve alerjik olmayan elementler içeren doğru implant malzemesi seçimi araştırma konusu olmuştur (Nnamchi *et al.* 2016). Paslanmaz çelik (SS), altın (Au), kobalt (Co), titanyum (Ti) ve alaşımları güçlü mekanik bağları ve kristal yapılarından dolayı implant malzemesi olarak kullanılmaktadır. Fakat metaller arasında yüksek özelliklere sahip titanyum ve alaşımları son yıllarda implant uygulamaları için ön plana çıkmıştır (Zümrüt 2009).

Titanyum ve alaşımları inert yapısı, hafif olması, manyetik ve toksik olmaması, korozyon direnci, kemiğinkine yakın elastisite modülü gibi mekanik özelliklerinin iyi olması, biyouyumluluğunun yüksekliği, nano boyutta numunelerin sentezlenebilmesi gibi özelliklerinden dolayı, biyomalzeme olarak kullanılmaktadır (Gür ve Taşkın 2004). Ayrıca Ti alaşımları, paslanmaz çelik ve CoCr alaşımlarından daha düşük sertlik sunar (Nnamchi *et al.* 2016).

Ti ve alaşımlarında β fazı yüksek sıcaklıklarda bulunur. Bu nedenle β fazını düşük

sıcaklıklarda dengelemek ve düşük elastisite modülüne sahip Ti ve alaşımları elde etmek için toksik olmayan β dengeleyici (Nb, Zr, Mo, Ta, Hf) alaşım elementlerine ihtiyaç duyulur. Nb ve Zr mükemmel biyouyumlu alaşım elemanlarıdır. Mo kullanımı ise hala tartışılmakta olsa bile son çalışmalarda, Ti – Mo, Ti – Mo – Ta veya Ti – Mo – Zr – Fe gibi Mo içeren Ti alaşımları yeterli mekanik uyumluluk ve iyi biyouyumluluğu göstermiştir (Ho *et al.* 1999, Trentani *et al.* 2002, Nag *et al.* 2005). Bunun yanı sıra Ti alaşımlarında Mo ilavesinin avantajı, Ta ve Nb elementlerinden daha güçlü β dengeleyici özelliklere sahip olmasıdır (Nnamchi *et al.* 2016).

Yapılan tez çalışmasında, literatürde daha önce çalışılmamış olan Ti-10Nb-10Sn ve Ti – 10Nb – 10Sn – xMo (x=1, 2, 3) alaşımları homojenliği sağlamak için iki saat bilyesiz ön karıştırma, sekiz saat mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilerek özgün dörtlü bileşikler elde etmek ve elde edilen alaşımların mikroyapı ve mekanik özellikler üzerindeki etkisi incelenerek kemiğin yapısına yakın biyouyumlu, lokal ve sistemik toksisitesi olmayan, kemik-implant entegrasyonunu artırıcı, yüksek kalitede yeni nesil implantların üretilmesi hedeflenmektedir.

Titanyuma yapılan Nb ilavesi beta-Ti fazını kararlı hale getirecek ve bu sayede alaşımların korozyona karşı dayanıklılığı arttırılacaktır. Bazı çalışmalar Ti – (ağırlıkça % 20 – 50) Nb alaşımlarının elastisite modülünün 60 GPa olduğunu göstermektedir. Ti – Nb alaşımına eklenen Sn alaşımının gücünü arttırabilir (Wang *et al.* 2013). Ayrıca Sn ilavesiyle alaşımların ergime noktası düşürülecek, malzemenin mukavemetini arttırılacaktır. Ti-10Nb-10Sn alaşımına Mo katkılандırılmasıyla da alaşımların bölgesel korozyon direncinin arttırılması beklenmektedir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Biyomalzemeler

Biyomalzemeler, canlı organizmalarda dokuların görevini yerine getiremediği ya da destek gerektiren durumlarda kullanılan tabii veya komplike malzemelerdir. Bu malzemelerin kullanımı, kısmen veya tamamen vücut içinde ya da vücut dışında olabilir (Zümrüt 2009). Biyomalzemeler, sadece implant ya da protez olarak düşünülmemeli, ekstrakorporeal cihazlar (vücut dışına yerleştirilen fakat vücut ile etkileşim halindeki cihazlar), teşhis kitleri de yaygın olarak kullanılmaktadır (Güven 2014).

Biyomalzeme akademik kavramda yeni bir ifade olmasının tersine uygulamada kullanımı, geçmiş zamanlara kadar uzanmaktadır (Pasinli 2004). İnsanoğlu sağlık problemleriyle mücadele eden ve muhafaza, iyileşme, alıkoyma mekanizmalarının bazen korunmasız kaldığı canlı organizmalardır. İnsanoğlu savunmasız kaldığı bu nedenlerden dolayı zayıflıklarını gidermenin yollarını araştırmıştır ve kaybettiği kolu, bacağı, dişi yerine biyolojik yapıya en uygun komplike malzemeyi koymayı hedeflemiştir. Aradan geçen zamanda biyomalzemelerin yapısı, etkileşimleri daha iyi anlaşılacak bilimsel anlamda da ciddi gelişmeler olmuştur (Tüylek 2017). Çizelge 2.1’de geçmişten günümüze kullanılan biyomalzemeler gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 Biyomalzemelerin tarihi (Zümrüt 2009).

Kullanıldığı Yıl	Kullanan Kişi	Kullanılan Biyomalzeme
~500 M.Ö.	Etruscan	Altın plaka (Dişçilik)
~100 M.S.	Romalı Askerler	Demirden diş implantı (Fransa’nın güneyinde 1995’de bulunmuştur.)
1565	Petronius	Yarık dudağın (yarık damağın) altın plaka ile kaplanması
17. yüzyıl	Hieronymus Fabricius	Yaralara dikiş atmak için demir, altın ve bronz tellerin kullanılması
1829	Levert	Vücutta metallerin biyoyumluluğu araştırıldı. En az tahriş gösteren Pt, zehirli olan ise Pb.
1869-1883	J. Lister	Kırılan diz kapağının yerleştirilmesi için gümüş tel kullanımı ve antisepsis geliştirme

Çizelge 2.1 (Devam) Biyomalzemelerin tarihi (Zümrüt 2009).

1886	H. Hansmann	İlk kemik plakası (çelik üzerine nikel kaplama)
1893-1912	W. A Lane	Kemik kusurlarını tedavi için çelik vida ve plakaların geliştirilmesi
1909	A.Lambotte	Al, Ag ve Cu plakalarının geliştirilmesi
1912	W. O'Neil Sherman	Yüksek mukavemetli V alaşımı çelikten ilk kemik plaka
>1920	Krupp	Cr-Ni ve Cr-Ni-Mo çeliklerinin geliştirilmesi
1930	Erdle	CoCr (Vitalyum) alaşımının geliştirilmesi ve alçı protezde ilk kez kullanımı
1938	P. Wiles	İlk bütün kalça protezi
1940-1950	Leventhal	Ta, Ti, soğuk şekillendirilmiş W ve Ni içeren Co alaşımlarının implant malzemesi olarak incelenmesi
>1946	J.Cotton	Ti ve alaşımlarının üretimi
1956	Mckee and Farrar	Uzun ömürlü bütün kalça protezi

Biyomalzemelerin üretiminde imal tekniklerinin ve cerrahi yöntemlerin gelişmesiyle 1960'lardan itibaren ilerlemeler kaydedilmiştir. 1972 yılında zirkonya ve alümina adı verilen, herhangi bir biyolojik olumsuzluk yaratmayan iki seramik malzeme kullanılmaya başlanmıştır. Fakat zamanla bu malzemelerde oluşan dokuya bağlanma sorunu yeni malzeme arayışını tekrardan başlatmıştır. Aynı yıllarda hidroksiapatit ve biyocam gibi biyoaktif seramik malzemelerin Hench tarafından keşfi bu sorunu da ortadan kaldırmıştır (Evcin 2016). Günümüzde de biyomalzeme üretimi yapan pek çok firma çalışmalarına umut vadeci olarak devam etmekte olmasına rağmen, aşılammış sorunlar da çok fazladır. Bu sorunların aşılabilmesi için Çizelge 2.2'de görüldüğü gibi disiplinler arası bir çalışma gerekmektedir. Biyoteknoloji, nanoteknoloji, rejeneratif tıp, doku mühendisliği gibi alanlardaki ilerlemelerle daha mükemmel uyuma sahip biyomalzeme kullanımı hedeflenmektedir (Tüylek 2017).

Çizelge 2.2 Biyomalzemelerin geliştirilecek bilgi alanları (Park and Bronzino 2003).

Disiplin	Örnekleri
Bilim ve Mühendislik	Malzeme bilimleri: metaller, seramikler, polimerler, kompozitler, dokular (kan ve bağ dokuları) vb. dahil olmak üzere sentetik ve biyolojik materyallerin yapı-özellik ilişkisi.
Biyoloji ve Fizyoloji	Hücre ve moleküler biyoloji, anatomi, hayvan ve insan fizyolojisi, histopatoloji, deneysel cerrahi, immünoloji vb.
Klinik Bilimler	Tüm klinik uzmanlık alanları: diş hekimliği, çene cerrahisi, nöroşirürji, doğum ve kadın hastalıkları, göz hastalıkları, ortopedi, kulak burun boğaz, plastik ve rekonstrüktif cerrahi, torasik ve kardiyovasküler cerrahi, veterinerlik ve cerrahi vb.

2.2 Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler

Canlı bir organizmada kullanılacak bir malzeme, yerini aldığı dokunun mekanik özelliklerine yakın, biyouyumlu, lokal ve sistemik toksisitesi olmayan, kemik implant entegrasyonunu artırıcı özelliklere sahip olmalıdır. Yeni biyomalzemelerin geliştirilmesi disiplinler arası bir çabadır. Bir implantın, negatif bir yanıt vermeden uzun süre boyunca güvenli ve doğru bir şekilde hizmet etmesi için biyouyumluluk, biyoaktivite, korozyon direnci, kemiğe yakın elastisite modülü, mekanik özellikler ve tasarıma sahip olmalıdır.

2.2.1 Biyouyumluluk

Mühendislik biliminde yeni bir alan olan biyomalzemeler, canlı bir yapının fonksiyonlarını yerine getiren ya da desteklemek için kullanılan malzemelerdir (Özkan ve ark. 2016).

Biyomalzeme seçiminde ilk ve en önemli gereklilik, insan vücudu tarafından kabul edilebilirliğidir. Biyouyumluluk, bir malzemenin tıbbi tedaviye göre istenen fonksiyonlarını yerine getirme, belirli bir uygulamada konağın tepkisini çözümleme, herhangi bir yaralanma, toksisite veya reddetme riski olmadan, canlı sistemlerle etkileşime girme yatkınlığı olarak tanımlanmaktadır (Mobarakeh *et al.* 2019).

Williams’a göre, biyo-cihazların tüm özellikleri, implantların doku ve hücre ilişkileri biyouyumluluk kapsamı altındadır (Manam *et al.* 2017). Biyomalzemelerin başarısı da temel olarak insan vücudunun implanta verdiği tepkiye bağlıdır ve bu durum materyalin biyolojik uyumluluğunu ölçer (Geetha *et al.* 2009). Örneğin, ortopedik bir implantın konak tarafından reddedilmesi kritik bir bozulmaya yol açacaktır. Bu nedenle bir metalik implantın insan vücudunda alerjik reaksiyonlar ve iltihap oluşturmayacak şekilde hazırlanması gerekir. Ayrıca trombojenik özelliklerden dolayı ortopedik cerrahide kullanılan bir malzeme, kardiyovasküler uygulamalar için uygun olmayabilir. Biyomalzemelerin biyouyumluluğu, sitotoksosite, kanserojenite, alerjenite, trombojenite ve mutajeniteye karşı koruma sağlar (Manam *et al.* 2017).

Bazı araştırmacılar biyouyumluluk kavramını daha geniş kapsamda ele alarak yapısal ve yüzey uyumluluğu olarak ikiye ayırmaktadır. Yapısal uyumluluk; malzemenin etrafını çevrelediği dokularla, malzemenin mekanik davranışının sağladığı uyumdur. Yüzeysel uyum ise; fiziksel, kimyasal, biyolojik olarak malzemenin vücut dokularına uyumluluğudur (Evcin 2016).

Biyomalzemeler, Çizelge 2.3’de gösterildiği gibi dokuyla etkileşimlerine göre biyobozunur, biyoinert, biyoaktif olarak 3 gruba ayrılırlar. Biyoinert; malzemenin dokuyu değiştirmeden mekanik bağ oluşturarak bir arada bulunmasıdır. Biyoaktif; malzemelerin yumuşak dokuyla ya da kemikle kimyasal bağ kurarak birleşmesidir. Biyobozunur materyaller ise günbegün dokuyla yer değiştiren malzemelerdir (Evcin 2016).

Çizelge 2.3 Biyomalzemelerin doku ile etkileşimine göre sınıflandırılması (Evcin 2016).

Biyomalzeme Tipi	Doku Malzeme Etkileşimi	Örnekler
Biyoinert	Mekanik Bağ	Al, Zr, Ti oksitler
Biyoaktif	Kimyasal Bağ	Hidroksiapatit (HA), biyocam, cam seramikler
Biyobozunur	Yer Değiştirme	Trikalsiyum fosfat (TCP)

Tüm biyouyumluluk kategorileri dikkate alınarak, malzemelerin konak hücreye değerlendirilebilir hasar vermemesi konusunda genel bir biyouyumluluk tanımı yapılmıştır. Biyolojik korumaya dayanarak, tıbbi cihazların fonksiyon göstermesi için biyouyumluluğa gereksinim vardır (Manam *et al.* 2017).

2.2.2 Kemiğe yakın elastik modülü ve mekanik özellikler

İmplant olarak kullanılacak olan bir biyomalzemenin biyouyumlu olmasının yanı sıra kemiğe yakın elastisite modülüne ve mekanik özelliklere sahip olması gerekir. Sertlik, çekme mukavemeti, elastisite modülü gibi temel öneme sahip mekanik özellikler belirli bir uygulama için seçilecek olan malzeme tipine karar verilmesini sağlamaktadır. Malzemenin tekrarlanan yüklere tepkisi, malzemenin yorulma mukavemetini ve bu yüklemeye maruz bırakılan implantın uzun vadeli başarısını belirler.

Biyomalzemeler vücudun farklı bölgelerinde farklı kuvvet ve etkilere maruz kalmaktadırlar. Bir implant yetersiz güç ya da uyumsuzluktan dolayı kırılırsa, bu biyomekanik uyumsuzluk olarak adlandırılır. Kemik yerine kullanılacak malzemenin, kemiğin elastisite modülüne eşdeğer modüle sahip olması beklenir. Günlük aktiviteler esnasında kemikler 4 MPa, tendonlar ise 40-80 Mpa gerilme altındadır. Örneğin bir kalça kemiği ortalama vücut ağırlığının 3 katı kadar yüke maruz kalırken, sıçrama sırasında bu yük 10 katına kadar çıkmaktadır. Günlük aktiviteler sırasında maruz kalınan yükler durma, koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli olarak tekrarlanır. İmplant olarak kullanılacak bir biyomalzemenin mekanik olarak bu çalışma koşullarına dayanıklı olması beklenmektedir (Gümüşderelioğlu 2002, Geetha *et al.* 2009).

2.2.3 Korozyon direnci

Biyomalzemelerin seçiminde bir diğer önemli konu ise korozyona karşı malzemelerin direncidir. Korozyon, metallerin çevresiyle istenmeyen kimyasal reaksiyona girerek oksijen, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozunması ve hasara uğraması diye tanımlanabilir. İnsan vücudundaki akışkanlar su, protein, klorür, çözünmüş oksijen ve hidroksit gibi iyonlar bulundurulur. Bu sebeplerden, vücut içinde kullanılacak metalik

biyomalzemeler için insan vücudu korozyif bir ortamdır. Korozyif ortam, metallerin mukavemetini düşürmekle birlikte metallerle oluşturdıkları bileşikler de hücrelere zarar vermektedir. Bu nedenlerden dolayı biyomalzeme olarak seçilecek malzemenin korozyon direncinin yüksek olması gerekmektedir (Güven 2010).

2.2.4 Biyoaktivite

Malzeme ve doku arasında bağ oluşumunu sağlayan, malzeme ara yüzeyinde biyolojik tepkiye neden olan spesifik malzemeler biyoaktif malzemeler olarak tanımlanabilir. Biyoaktif malzemeler, mekanik kuvvetlere karşı dayanım göstererek, dokularla yapışık bir ara yüz geliştirirler. Biyoaktifliği yüksek olan cam ve seramiklerin ortak özelliği, yüzeylerinin kollajen lifleriyle ile bağlanan hidroksi karbonat apatit (HCA) tabakasını oluşturmalarıdır. Biyoaktif implantlar üzerinde de oluşan bu HCA fazı, insan kemiğinin yapısına hem fiziksel olarak hem de kimyasal olarak denktir (Black and Hastings 1998).

2.2.5 Tasarım

Bir biyomalzemenin üretimi sırasında yukarıda bahsedilen özelliklerinin yanı sıra tasarımının da doğru yapılmış olması büyük önem taşımaktadır. Biyomalzemelerin tasarımı ve seçimi amaçlanan tıbbi uygulamaya bağlıdır. Yeni biyomalzemelerin geliştirilmesi de disiplinler arası bir çaba gerektirir. Optimum özelliklerin elde edilebilmesi için implant malzemelerinin tasarlanması iyi anlaşılmalıdır. Yanlış tasarlanan her bir biyomalzeme insan hayatını riske atmaktadır.

2.3 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler, canlı sistemler ile etkileşim halinde, terapötik veya teşhis yöntemlerinin gidişatını yönlendirebilecek bir form almak için tasarlanmış malzemelerin toplamıdır (Mobarakeh *et al.* 2019). Günümüzde biyomalzeme kavramı yeni yeni tanınmasına rağmen, insanoğlunun eksikliklerini giderme çabaları çok eski zamanlara dayanmaktadır. Mısır mumyalarında karşımıza çıkan yapay burun, dişler biyomalzemelerin çok eski zamanlarda da kullanıldığının kanıtıdır.

Biyomalzemeleri kullanıldıkları doku ve ya organ türü (Çizelge 2.5), problem türü (Çizelge 2.4), vücut sistemleri (Çizelge 2.6), malzeme cinsine (Çizelge 2.7) göre sınıflandırabiliriz. Biyomalzemeler sahip oldukları özelliklere göre biyomedikal alanda farklı yerlerde kullanılmaktadır. Kemik plaka ve vidaların kullanılması iyileşmeye yardımcı sınıflandırma, kalp için kalp pilinin kullanılması, böbrek için diyaliz makinasının kullanılması doku ve organ türüne göre sınıflandırmaya, boşaltım sisteminde kateter kullanımı vücut sistemlerine göre sınıflandırmaya örnek verilebilir. Bizim üstünde duracağımız en genel sınıflandırma ise malzeme cinslerine göre sınıflandırmadır. Malzemeleri cinslerine göre; seramik, polimerik, kompozit ve metalik biyomalzemeler olarak sınıflandırabiliriz (Evcin 2016).

Çizelge 2.4 Biyomateryallerin kullanımı (Park and Bronzino 2003).

Problem	Örnekleri
Hastalıklı ve ya hasarlı bölgenin değiştirilmesi	Yapay kalça eklemi, diyaliz makinesi
İyileşmeye yardımcı	Sütürler, kemik plakaları, vidalar
Fonksiyonu iyileştirme	Kalp pili, kontakt lens
Doğru kozmetik problem	Mamoplasti ve çene augmentasyonu
Tanıya yardım	Sondalar, kateterler
Tedaviye Yardım	Kateterler, drenler

Çizelge 2.5 Organlarda biyomateryaller (Park and Bronzino 2003).

Organ	Örnekler
Kalp	Kalp pili, suni kalp kapakçığı, suni kalp
Akciğer	Ventilatör
Göz	Kontakt lens
Kulak	Suni üzengi, koklea implantı
Kemik	Kemik plakası, intramedüller çubuk
Böbrek	Diyaliz makinesi

Çizelge 2.6 Vücut sistemlerinde biyomateryaller (Park and Bronzino 2003).

Sistem	Örnek
İskelet	Kemik plaka, toplam eklem replasmanları
Kas	Sütürler, kas stimülatörleri
Dolaşım	Suni kalp kapakçıkları, kan damarları
Solunum	Ventilatör
Deri	Yanık elbiseleri, suni deri
Üriner	Kateterler, stent, diyaliz makinesi
Sinir	Kalp pili, sinir stimülatörü

Çizelge 2.7 İmplantı amacı ile kullanılan dört grup sentetik malzemenin uygulanması, avantajları ve dezavantajları (Park and Bronzino 2003, Özalp ve Özdemir).

Materyaller	Avantajları	Dezavantajları	Örnekler
POLİMERLER *Silikon kauçuk *Polyester *Politetrafluoroetilen *Naylon	Esnektirler, üretimleri kolaydır, düşük yoğunluktadır.	Mekanik güçleri düşüktür ve zamanla parçalanırlar.	Cerrahi iplikler, arter-ven damarları, tendonlar, burun, kulak, elmacık kemiği
METALLER *316L SS *Co-Cr alaşımı *Titanyum Alaşımları *Au, Ag, Pt vb.	Sert, sünek ve dayanıklı malzemelerdir.	Korozyona uğrarlar, yüksek yoğunluğa sahiptirler, üretimleri zordur,	Ortopedik birleştiriciler (plak, vida, çivi vb.), diş implantları
SERAMİKLER *Alüminyum Oksitler *Kalsiyum Fosfatlar *HA *Karbonlar	Kararlı, iyi biyoyumluluğa sahip, sıkıştırılmaya dayanıklıdır .	Mekanik güvenleri düşüktür, esneme özellikleri olmadığından ve yüksek yoğunluklu olduklarından üretim zorlukları vardır.	Kalça protezleri, dişler, deri altı sistemleri
KOMPOZİTLER *Seramik kaplı metal *Karbon kaplı metal	Kararlı, iyi biyoyumluluğa sahip, dayanıklı malzemelerdir.	Materyal üretimleri zordur.	Kalp kapakçığı, diz kapağı implantları

2.3.1 Polimerik Biyomalzemeler

Polimerlerin tıpta kullanımı, neredeyse polimer alanının doğuşuna dayanır. Hemen

hemen her sentetik polimer, bulunuşundan kısa bir süre sonra deneysel cerrahi çalışmalarda yer almıştır ve çoğu klinik uygulamanın da temelini oluşturmuştur. 1940'lı yılların başında naylon sütürler rapor edilmiş ve naylon, polimetilmetakrilat (PMMA), dacron poliester, polivinil klorür gibi polimerlerin cerrahi kullanımı ile ilgili makaleler incelenmiştir. 1940'ların ortalarında da önemli tıp dergilerinde görülmeye başlanmıştır. Bu orijinal materyaller, ilk kullanımları sonrasında başka amaçlar için de kullanılmak üzere benzer şekilde uyarlanmış polimerler (teflon, yüksek yoğunluklu polipropilen, poliüretan) ile birleştirilmiştir. Bu polimerler, klinik implantlar, kalça implantları, yapay lensler, geniş çaplı vasküler greftler, kateterler vb. dahil olmak üzere kalıcı protez cihazlarının temel bileşenleri olarak klinik tıpta önemini korumaktadır ve araştırmalar bu malzemelerin stabilitesini ve performansını in-vivo olarak optimize etmektedir (Griffith 2000).

Her ne kadar yüzlerce polimer kolaylıkla sentezlenip, biyomateryal olarak kullanılabilirse bile, çizelge 2.8'de verildiği gibi sadece 10-20 polimer tek kullanımlık ya da uzun süreli implantasyon imalatlarında kullanılabilir (Park and Bronzino 2003).

Çizelge 2.8 Polimerik biyomateryallerin biyomedikal uygulaması (Park and Bronzino 2003).

Sentetik Polimerler	Uygulamaları
Polivinilklorür (PVC)	Kan ve solüsyon torbası, cerrahi paketleme, kateter şişeleri, konektörler ve kanül, diyaliz cihazları
Polietilen (PE)	İlaç şişesi, ortopedik implantlar, dokunmamış kumaş, kateter, esnek kap
Polipropilen (PP)	Tek kullanımlık şırıngalar, sütür, nonwoven kumaş, suni vasküler greftler
Polimetilmetakrilat (PMMA)	Kan diyalizörü için membran, implante edilebilir göz merceği, kemik çimentosu, kan pompası
Polistiren (PS)	Doku kültürü flaskları, silindir şişeleri
Polietilentereftalat (PET)	İmlante edilebilir sütür, suni vasküler greftler, kalp kapağı
Politetrafloroetilen (PTFE)	Kateter ve suni vasküler greftler
Poliüretan (PU)	Film, boru ve bileşenler
Poliamid (Naylon)	Ambalaj film, kateterler, sütürler, kalıp parçaları

Polimerik malzemelerin tıbbi amaçlı kullanımı hızlı bir şekilde artmaktadır. Polimerler, doku mühendisliği, tıbbi cihazların ve suni organların implantasyonu, protezler, oftalmoloji, diş hekimliği, kemik onarımı gibi çeşitli biyomedikal alanda uygulama alanı bulurlar (Park and Bronzino 2003). Polimerlerin üç boyutlu doku ve organ yapılarının yenilenmesine yardımcı olmak için kullandığı nispeten yeni doku mühendisliği alanındaki uygulamalar yeni yeni gelişmektedir ve biyolojik talepler ile daha fazla bütünleşmektedir (Banoriya *et al.* 2017).

2.3.2 Seramik Biyomalzemeler

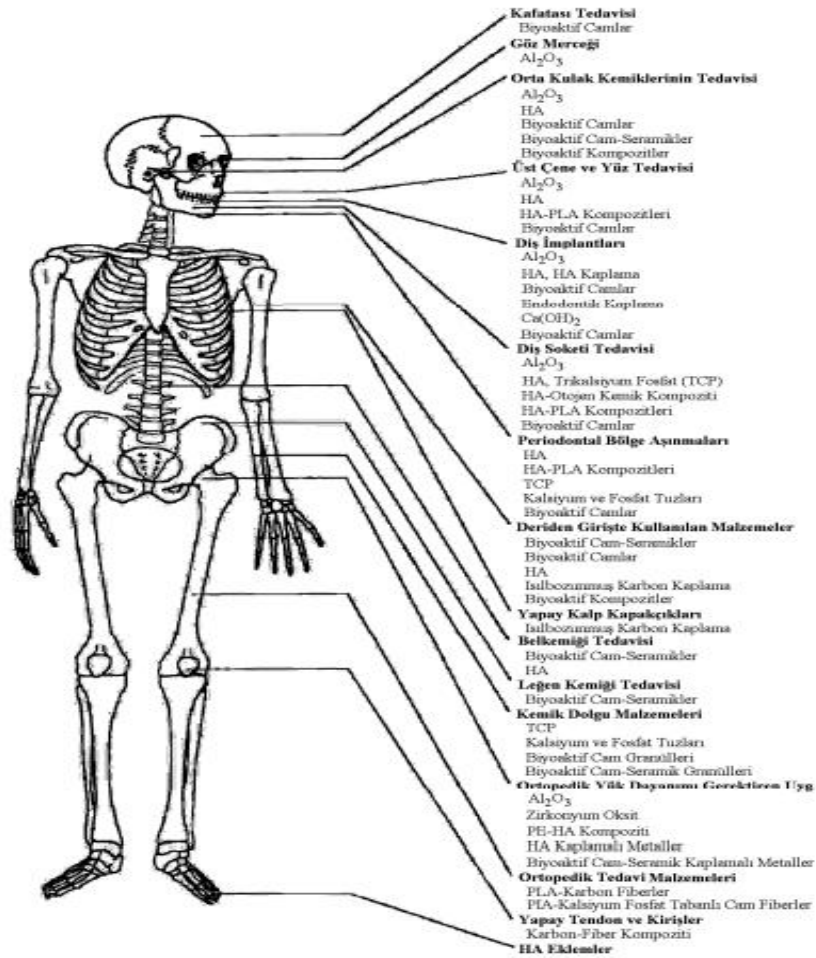
Seramikler inorganik, metalik olmayan ve çeşitli kombinasyonlarda iyonik ve kovalent bağ içeren bileşiklerdir (Gümüşderelioğlu 2002). Vücudun aşınmış, hasarlı ve hastalıklı doku parçalarının onarımı ve yeniden inşasında kullanılmak üzere tasarlanan biyouyumlu seramik malzemeler ise biyoseramik tanımlanmaktadır (Yılmaz *et al.* 2019). Biyoseramik malzemeler, biyouyumlulukları son derece yüksek ve korozyona karşı dirençli malzemelerdir. Fakat düşük mekanik dayanımı, kırılabilirlik, işlenmesinin zor olması, esnek olmaması, yüksek yoğunluğa sahip olması gibi özellikler biyoseramik malzemelerin dezavantajlarındandır (Gümüşderelioğlu 2002).

Biyoseramikler, şekilsiz veya kristalli, yoğun veya gözenekli formlarda üretilebilir ve nano parçacıklar, çimento, iskele, kaplama halinde uygulanabilirler (Yılmaz *et al.* 2019). Seramikler biyoinert, biyoaktif olmak üzere 2 temel gruba ayrılırlar. Alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2) gibi biyoinert seramikler yapısal seramiklerdir. Alümina yüksek mukavemet, saflık, yoğunluk, korozyon direnci ve biyouyumluluk özelliklerinden dolayı diş implantlarında, kalça protezlerinde kullanılır. Bir diğer biyoinert olan zirkonya ise yüksek bükülme dayanımından dolayı uyluk kemiği protezlerinde kullanılır.

Biyoaktif seramikler kalsiyum-fosfat (Ca-P) içeren seramiklerdir. Hidroksiapatit kemik içerisinde doğal olarak bulunan, en yaygın kullanılan kalsiyum-fosfat seramiğidir. Kemiğe en yakın özellikler gösteren biyomalzeme olduğu için metalik implantlar üzerinde kaplama olarak, diş implantlarında, ortopedide kullanılır. Biyoaktif camlar ise

üstün biyouyumluluk özelliğine sahip olduğundan implant ve doku arasında kimyasal bağlanmada kullanılırlar (İnt.Kyn.1).

Vücuda yerleştirilecek bir biyoseramik malzemenin; toksik, karsinojenik, alerjik olmaması, iltihap oluşturmaması, biyouyumlu ve biyofonksiyonel olması beklenir (Park and Bronzino 2003).



Şekil 2.1 Biyoseramiklerin kullanım alanları (Kükürtcü 2008).

2.3.3 Kompozit Biyomalzemeler

Kompozit malzemeler, belli bir hedefe yönelik ayrı iki ve ya daha fazla malzemenin belirli oran ve şartlarda, istenilen özellikleri sağlayacak biçimde makro düzeyde bir araya getirilmesiyle elde edilen malzemelerdir. Bir araya getirmede amaç, homojen bir malzemeye kıyasla yalnız başına var olmayan bir özelliğin ortaya çıkmasıdır. Başka bir tabirle, elde edilen yeni malzemenin daha üstün özelliklere sahip olması hedeflenmektedir (Subaşı ve ark. 2017).

Kompozit malzemeler, homojen materyallere karşın çeşitli avantajlar sunmaktadır. Düşük elastisite modülü ve yüksek mukavemete sahip olmaları kompozit malzemelerin ortopedik uygulamalarda da kullanılabileceğini öngörmektedir. Bunun yanı sıra korozyon direnci, metal iyon salınımının görülmemesi, düşük yoğunluk, kırılabilirliğin azalması gibi üstün özellikleri, üretilecek implantın kullanım yerine göre kompozit bileşimleri değiştirilerek fizyolojik ve mekanik şartlara uyum kolaylaştırılabilir. Polimer kompozitler, manyetik özellik taşımadıkları ve radyo-opaklıkları ayarlanabildiği için manyetik rezonans (MR) ve tomografi (CT) gibi teşhis sistemlerine son derece uygundur. Diş dolgu malzemeleri, güçlendirilmiş metil metakrilat kemik çimentosu, yüzey gözenekli ortopedik implantlar biyomateryal kullanımındaki bazı kompozit biyomalzemelere örnek verilebilir (Özkan ve ark. 2016).

2.3.4 Metalik Biyomalzemeler

Metalik biyomalzemeler, alaşım durumunda seramik ve polimerler gibi diğer biyomateryallere kıyasla aşırı derecede yüksek ve dinamik bir yapıya sahip olan çekme gerilmelerine dayanabilecek üstün özelliğine sahiptirler (Black and Hastings 1998).

Bazı saf metaller, implant olarak kullanım için mükemmel özelliklere sahip olsa bile çoğu metalik implantlar, SS, Co-Cr alaşımları ve Ti alaşımlarından yapılır (Geetha *et al.* 2009). Medikal implantlarda metalik malzemelerin kullanımı, Sanayi Devrimi esnasında metal endüstrisinin genişlemeye başladığı 19. yüzyıla kadar uzanmaktadır. Metalik implantların ilerlemesi temel olarak, uzun kemiklerin iç kırık fiksasyonundan

kaynaklı kemik onarımına yönelik taleplerden kaynaklanmıştır. Bununla birlikte, 1860’larda Lister’in aseptik cerrahi tekniği uygulanıncaya kadar, spinal teller ve demir, altın veya gümüşten yapılmış kemik pimleri gibi metalik cihazların implante edilme girişimleri neredeyse hiç başarılı olmamıştır (Park and Lakes 2007). İmplant malzemesinin yerleştirileceği doku ile benzer mekanik özelliklere sahip olması klinik başarısını arttırmaktadır (Uzun ve Bayındır 2010). Çizelge 2.9’da titanyumun bazı metal alaşımları ile özellikleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.9 Ti ve bazı metal alaşımlarının karşılaştırılması (Uzun ve Bayındır 2010).

Özellik	Titanyum	Ti – 6Al – 4V	Co – Cr
Yoğunluk (g/cm^3)	4,5	4,5	8,9
Döküm Sıcaklığı (°C)	1700	1700	1500
Çekme Mukavemeti (MPa)	520	1000	850
Elastisite Modülü (GPa)	110	85 – 115	190 – 230
Sertlik (VHN)	200	-	360 – 430
Esneklik (%)	20	14	2 – 8

Metalik malzemeler, implantların, cerrahi aletlerin ve cihazların imalatında olduğu gibi tıpta çeşitli şekillerde kullanılmışlardır. Bazı metaller, total kalça ve diz eklemleri gibi sert doku protezleri için pasif ikame maddeleri olarak, mükemmel mekanik özellikler ve korozyon direnci nedeni ile kemik plakları ve vidaları, omurgalama cihazları ve diş implantları olarak kırık tedavisinin iyileşme sürecinde de kullanılır (Park and Lakes 2007).



Şekil 2.2 (a) Diz yapay eklemleri ve (b) ayak bileği yapay eklemleri (Manam *et al.* 2017).

İnsan kullanımı için ilk metal alaşımı, kemik kırılmalarında kullanılan plakaları (Sherman plakaları) ve vidaları imal etmek için özel geliştirilen “vanadyum çeliği” idi. Demir (Fe), krom (Cr), kobalt (Co), nikel (Ni), titanyum (Ti), tantal (Ta), niyobyum (Nb), molibden (Mo) ve tungsten (W) gibi çoğu metaller implant imalatına yönelik alaşımların yapımında kullanıldıklarında, sadece birkaç dakika vücut tarafından tolere edilebilir. Bazen bu metalik elementler, alyuvar fonksiyonlarında (Fe) ya da bir B12 vitamininin (Co) sentezinde olduğu gibi doğal olarak meydana gelen formlarda esastır, ancak vücutta büyük miktarlarda tolere edilemezler (Black 1992). Metalik implantlar in-vivo ortamda korozyona uğrayabildikleri için biyouyumlulukları büyük bir endişe kaynağıdır. Korozyon sonucunda implant kendi başına parçalanacaktır, bu durum implantın zayıflamasına ve korozyon sonucu oluşan ürünlerin çevre doku ve organlara hasar vermesine sebep olacaktır (Park and Bronzino 2003).

Günümüzde cerrahi implantlarda, 316L paslanmaz çelik (316L SS), kobalt – krom (Co-Cr) alaşımları ve Ti alaşımları kullanılmaktadır. Korozyona bağlı olarak vücut ortamında 316L SS ve Co-Cr alaşımlarından Ni, Co ve Cr elementlerinin salındığı bulunmuştur. Wapner, protez ve implantlardan salınan Ni, Co ve Cr metallerinin toksik etkilerini gözden geçirmiştir. Ni toksisitesine bağlı olarak “dermatit” gibi deri ile ilişkili hastalıklar bildirilmiştir. Co’nun varlığına bağlı olarak yapılan hayvansal çalışmalarda ise kanserojen etki tespit edilmiştir. Ayrıca 316L SS ve Co-Cr alaşımlarının her ikisi de kemikten çok daha yüksek modüle sahip olduğu için zamanla kemiğin erimesine ve implantasyondan birkaç yıl sonra implantın gevşemesine neden olan yetersiz stres transferine yol açmaktadır. İmplant uygulamaları için mevcut malzemeler arasında Ti

esaslı malzemeler, gelişmiş biyouyumluluk, yüksek mukavemet, düşük yoğunluk (yüksek özgül mukavemet), düşük elastisite modülü, korozyona karşı yüksek direnç, vücuda tam inertlik gibi üstün özelliklerinin birleşiminden kaynaklı doğal olarak seçilmektedir (Black and Hastings 1998).

2.3.4.1 Titanyum ve Titanyum Alaşımları

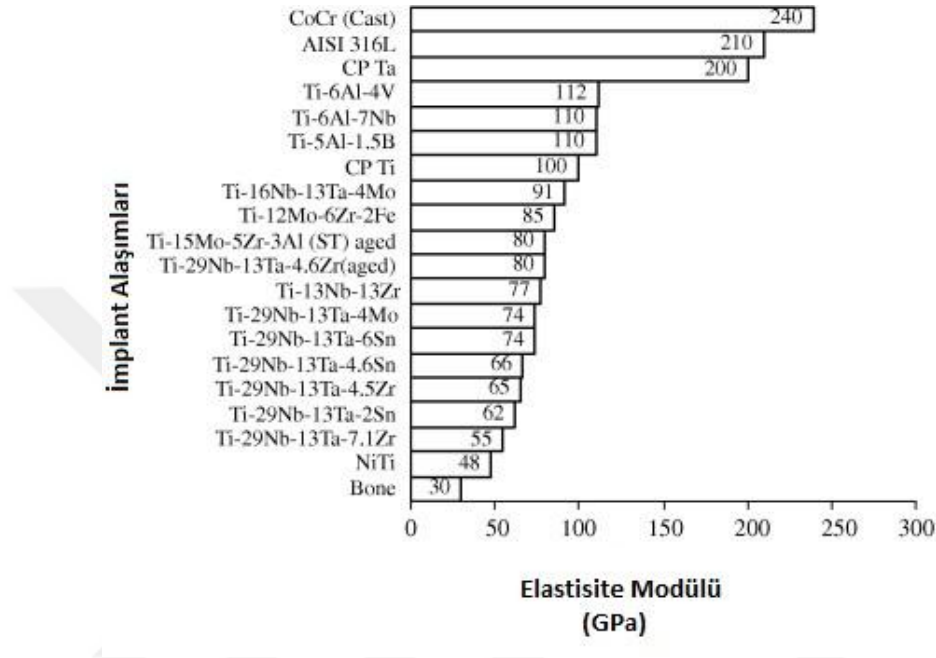
Titanyumun implant üretiminde kullanılmasına yönelik girişimler, 1930'ların sonlarına doğru titanyumun, paslanmaz çelik ve vitilyum (bir CoCrMo alaşımı) gibi diğer implant malzemelerinde olduğu gibi kedi femurlarında iyi tolere edildiği bulunmuştur. Ticari olarak saf Ti ve Ti – 6Al – 4V ELI (Ti64, ekstra düşük geçişli), implant uygulamaları için en fazla kullanılan titanyum malzemeleridir. Ti64' ün aslında havacılık uygulamaları için geliştirilmiş olmasına rağmen, yüksek korozyon direnci ve mükemmel biyolojik uyumluluk göstermesi biyomedikal endüstrisine girmesini sağlamıştır. İmplant uygulamalarının dışında titanyum alaşımları, mükemmel uyumlulukları ve alerjik olmayan doğası nedeniyle suni uzuvlar, tekerlekli sandalyeler vb. sağlık ürünlerinde kullanılmaktadır (Niinomi 2003) .



Şekil 2.3 Titanyum alaşımları (Evcin 2016).

Titanyum alaşımlarının mukavemeti 316 L SS' ye çok yakındır ve yoğunluğu çeliğe göre % 55 daha azdır, dolayısıyla özgül mukavemet ile karşılaştırıldığında, titanyum alaşımları herhangi bir implant malzemesinden daha iyi performans gösterir. Ticari olarak saf (CP) titanyum malzemeleri ve biyomedikal cihazlarda kullanılan bazı önemli alaşımları, mekanik özellikleri ile birlikte Çizelge 2.10'da listelenmiştir. Titanyum ve

alaşımlarının tıbbi alandaki uygulama alanı gerçekten şaşırtıcıdır. Uygulamalar, ortodontik cerrahi için dental implantları ve parçaları, kalça, diz, omuz, omurga, dirsek ve el bileği için eklem yedek parçaları, çivi, vida, somun ve plaka gibi kemik fiksasyon malzemelerini kapsar (Geetha *et al.* 2009).



Şekil 2.4 Biyomedikal alaşımların elastisite modülü (Geetha *et al.* 2009).

Titanyum ve alaşımlarından Ti64 başlarda korozyon direnci ve biyouyumluluk açısından mükemmel bir üne sahip olmasına rağmen, bu alaşımların uzun süreli kullanımlarında Al ve V salınımı beraberinde bazı kaygıları da getirmiştir. Ti64 alaşımından salınan Al ve V iyonlarının, Alzheimer hastalığı, nöropati ve osteomalazi gibi uzun vadeli sağlık sorunları ile ilişkili olduğu bulunmuştur (Nag *et al.* 2005) . Ayrıca vanadyumun, hem elementel halde hem de yüzeyde bulunan V_2O_5 oksitleri de toksittir (Eisenborth *et al.* 2004, Gao *et al.* 2011) .

Titanyum, kendi arasında ve ya diğer metallerle sürtündüğünde ciddi aşınma eğilimindedir (Miller and Holladay 1958). Yüksek sürtünme katsayısına sahip olan titanyum bazlı alaşımlar, enflamatuar reaksiyonla sonuçlanan aşınma kalıntısı oluşumuna neden olabilir. Bu durum osteoliz nedeniyle implantların gevşemesine sebep

olabilir. Çizelge 2.10'da listelenen birinci nesil malzemelerin yukarıda da belirtilen kısıtlamaları nedeniyle, bunlardan yapılan implantların hizmet süresi 10-15 ile sınırlandırılmıştır. Bu durum biyomedikal araştırmacıları, insan kemiğini taklit eden optimize edilmiş bir protez geliştirmek için teşvik etmiştir ve kemiğe daha yakın bir modül içeren düşük modüllü beta titanyum alaşımlarının geliştirilmesine yol açmıştır. Halen büyük ilgiyle araştırılan düşük modüllü alaşımlar Çizelge 2.10'da verilmiştir. Bir biyomalzemenin mekanik, aşınma ve korozyon özellikleri büyük ölçüde mikro yapısı tarafından belirlenir. Ti alaşımları, alaşım kimyasına ve termomekanik işlemeye bağlı olarak geniş bir mikro yapı yelpazesine sahip olması bakımından ayrıcalıklıdır. Bu durum, ihtiyaçlar doğrultusunda Ti alaşımlarını tasarlamak için oldukça uygun hale getirir (Geetha *et al.* 2009).

Çizelge 2.10 Biyomedikal titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri (Geetha *et. al* 2009).

Malzeme	Standart	Elastisite Modülü (GPa)	Çekme mukavemeti (MPa)	Alaşım tipi
İlk nesil biyomateryaller (1950 – 1990)				
Ticari saf Ti (CP sınıfı 1 – 4)	ASTM 1341	100	240 – 550	α
Ti – 6Al – 4V ELI işlenmiş	ASTM F136	110		$\alpha + \beta$
Ti – 6Al – 4V ELI standart sınıf	ASTM F1472	112	895 – 930	$\alpha + \beta$
Ti – 6Al – 7Nb Dövme	ASTM F1295	110	900 – 1050	$\alpha + \beta$
Ti – 5Al – 2.5Fe	-	110	1020	$\alpha + \beta$
İkinci nesil biyomateryaller (1990'dan günümüze kadar)				
Ti – 13Nb – 13Zr Dövme	ASTM F1713	79 – 84	973 – 1037	Yarı kararlı β
Ti – 12Mo – 6Zr – 2 Fe (TMZF)	ASTM F 1813	74 – 85	1060 – 1100	β
Ti – 35Nb – 7Zr – 5Ta (TNZT)		55	596	β
Ti – 29Nb – 13Ta – 4.6Zr		65	911	β
Ti – 35Nb – 5Ta – 7Zr – 0.4O (TNTZO)		66	1010	β
Ti – 15Mo – 5Zr – 3Al		82		β
Ti – Mo	ASTM F2066			β

Titanyum iki allotropik formda bulunur. Düşük sıcaklıklarda yaygın olarak α olarak bilinen hegzagonal sıkı paket (HSP), 883°C üzerinde hacim merkezli kübik (HMK) yapıya sahiptir. Saf titanyumun $\alpha + \beta$ dönüşüm sıcaklığı alaşım elementlerine bağlı olarak artar ya da azalır. α fazını dengeleme eğilimi gösteren Al, O, N vb. alaşım elementlerine alfa dengeleyici denir ve bu elementlerin eklenmesi beta dönüşüm sıcaklığını attırır. β fazını dengeleyen V, Mo, Fe, Cr, Nb vb. alaşım elementlerine beta dengeleyici denir. Bu elementlerin eklenmesi β dönüşüm sıcaklığını düşürür. Herhangi bir fazın dengelenmesi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olmayan, fakat titanyum ile katı çözeltiler oluşturan elementlerin bazıları nötr elementler (Zr, Sn) olarak adlandırılır (Geetha *et al.* 2009). Bununla beraber Geetha ve arkadaşları (Geetha *et al.* 2001) ve Tang ve diğerleri (Tang *et al.* 2000) Zr ilavesinin Ti – Zr – Nb sisteminde β fazını dengelediğini göstermiştir.

α ve β fazları, titanyum alaşımlarında normal kabul edilen sınıflandırmanın temelini oluşturur. Sadece α dengeleyici olan ve tamamen α fazından oluşan alaşımlar α alaşımları olarak bilinir. % 1 – 2 oranında β dengeleyici ve % 5 – 10 β fazı içeren alaşımlar, yakın α alaşımları olarak adlandırılır. Mikro yapısında % 10 – 30 β fazı ve yüksek miktarda β dengeleyici içeren alaşımlar $\alpha + \beta$ alaşımları olarak bilinir. Hızlı soğutma ile fazın muhafaza edilebileceği daha yüksek dengeleyicilere sahip alaşımlar, metastabil (yarı kararlı) alaşımlar olarak bilinir. Bu alaşımlar yaşlanmayla $\alpha + \beta$ fazına ayrışırlar. Biyomedikal titanyum alaşımlarının çoğu $\alpha + \beta$ veya yarı kararlı β sınıfına aittir.

Geleneksel titanyum alaşımlarının tümünde α ile β dönüşüm sıcaklığı ısıtma işlemi ve işleme programının belirlenmesinde teknolojik olarak büyük öneme sahiptir ve mikro yapının gelişiminde de merkezi rol oynar. β dönüşüm sıcaklığı üstünde ısıtma işlemi tabi tutulmuş alaşımlar tipik β muamele edilmiş yapı olarak bilinir ve lamel ya da asiküler yapılara neden olur. Bu alaşımlar β dönüşüm ($\alpha + \beta$ faz alanı) altında ısıtma işlemi tabi tutulduğunda mikroyapı $\alpha + \beta$ fazına eşdeğer olur. Yarı kararlı alaşımlarda, β fazı genellikle, β faz alanında su verme işlemine tabi tutulur ve düşük sıcaklıklarda yaşlanmada çok ince α çöker. Bu durum sonucunda alaşımların çok yüksek mukavemete sahip olması sağlanmaktadır.

Ti64 alaşımı hala en yaygın kullanılan biyomedikal $\alpha + \beta$ titanyum alaşımıdır ve normalde tavlanmış olarak kullanılır. Yarı kararlı biyomedikal alaşımlar ise, yaşlandırılmış ya da çözeltiliyle muamele edilmiş (ST) koşullarda tercih edilir. $\alpha + \beta$ davranışına sahip alaşımlar daha yüksek mukavemete, sünekliğe ve daha düşük devir yorgunluğuna sahipken, β davranışa sahip yapılar daha yüksek kırılma tokluğuna sahiptir. Genel olarak, bir alaşımın mukavemeti β dengeleyici içeriği arttıkça artar. Alaşımların elastik modülü üzerinde, alaşım kimyası ve yapısal bileşimin önemli bir etkisi olduğu görölmektedir (Geetha *et. al* 2009).

$\alpha + \beta$ titanyum alaşımlarında yüksek modül, kemik rezorpsiyonu ve implant gevşemesine sebep olduğundan daha düşük modül alaşımları dikkat çekmektedir. Song ve ark. (Song *et. al* 1999), Nb, Zr, Mo ve Ta elementlerinin, HMK Ti'nin elastisite modülünü mukavemetten ödün vermeden azaltmak için eklenebilecek en uygun alaşım elementleri olduğunu göstermişlerdir. Fakat bu alaşım elementlerinin belirli bir ağırlık yüzdesine kadar eklenmesinin modülü azalttığı, bunun ötesinde ω faz oluşumu ve yaşlanmada α çökmesinden kaynaklı modüllerde artış olduğu not edilmiştir. Bu elementlerin toksik olmayan elementler kategorisine girdiğine dikkat çekmek de önemlidir, bu da bu elementlerin implant uygulamaları için daha uygun hale getirir. Bu değerlendirmelere dayanarak son zamanlarda geliştirilen biyomedikal titanyum alaşımları esas olarak Ti, Ta, Nb ve Zr' den oluşmaktadır. Ti – 29Nb – 13Ta – 4.6Zr, Ti – 35Nb – 7Zr – 5Ta gibi alaşımlarda oldukça dikkat çekmiştir ve ciddi araştırılmıştır.

β alaşımlarında elastisite modülü, yapı içinde mevcut olan β faz miktarına bağlıdır. β titanyum alaşımları genellikle β faz alanında çözeltili ile işlenir ve yarı kararlı fazları ayırđtırmak ve yüksek mukavemete ulaşmak için yaşlandırılır (Geetha *et al.* 2009). β alaşımlarının yaşlanması, ince α fazında çökelmeye bağlı olarak alaşımın sertliğinde ve modüllerinde artışa neden olur. Bununla birlikte, ince α fazı varlığı her zaman mukavemet ve modüllerdeki artışla ilgili değildir. α kökeni ve diğer mikroyapısal özellikler de bu durumu belirler. Örneğin Ti – 34Nb – 9Zr – 8Ta'nın (TNZT) yaşlanması düşük modülle ve mukavemet ile sonuçlanır. Bu durum B2 fazının çözünmeye bağlıdır (Nag *et al.* 2005).

Hala alışmalar faz dönüşümleri, mikroyapı, elastisite modülü ve deformasyon davranışı gibi çeşitli yönleriyle alaşım ilavelerinin, işlem parametrelerine ve ısıl işlem prosedrlrine etkilerini anlamak için beta alaşımlar üzerine kapsamlı bir şekilde devam etmektedir. Tüm bu çalışmaların temel amacı, implantların uzun ömürlü olmasını sağlayacak özelliklere sahip biyomedikal alaşımı geliştirmektir (Geetha *et al.* 2009).

2.3.4.2 Metalik Biyomalzemelerin retimi

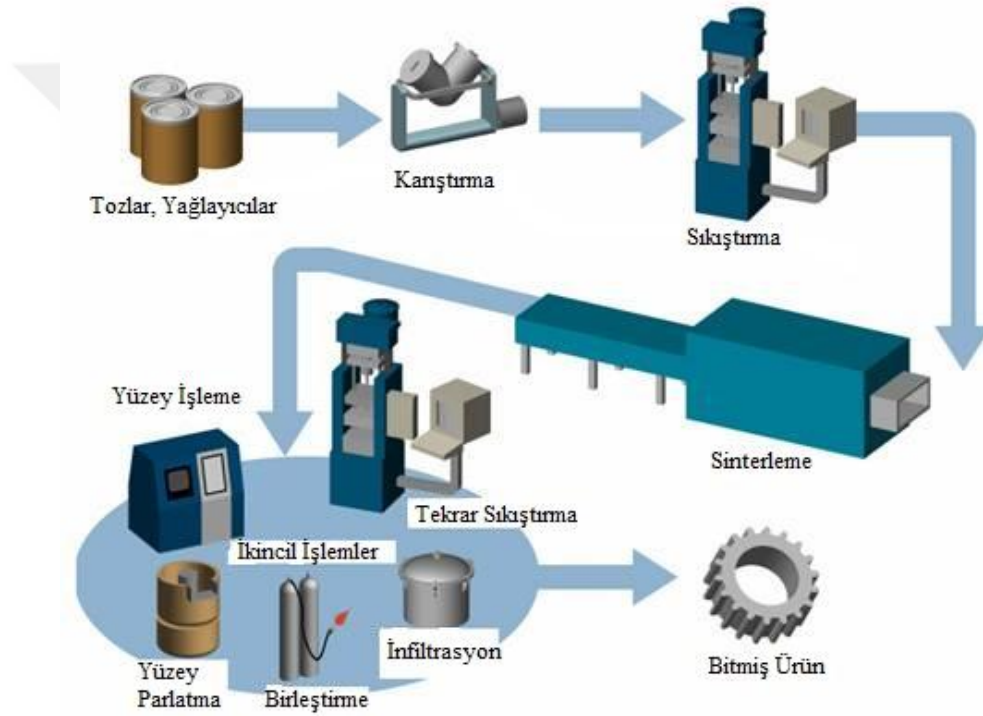
Günümüz teknoloji eksikliklerinden biri de bazı metal alaşımlarının imalatında yaşanan zorluklardır. Kullanılan retim teknikleri ile üretilen daha hafif, sert ve sağlam mekanik özelliklere sahip malzemelere olan talebin artması yeni malzemelerin tasarlanıp geliştirilmesini gereklilik haline getirmiştir. Yakın zamanda metal alaşımlamalarında kullanılan tekniklerin ilerlemesi de eski tekniklerden kaynaklanan alaşımlama kısıtlılıklarından doğmuştur. Bu tekniklerden biri “ Mekanik Alaşımlama” (MA) tekniğidir. Kullanılan bu yöntem geleneksel metalurji yöntemleri ile üretilmesi imkansız ve ya zor olan alaşımların imal edilmesine olanak sağlamıştır (Milli 2017) .

Toz Metalurjisi

Metal tozlarının bağlayıcı ve yağlayıcılarla karıştırılarak uygun sıcaklıklarda pekiştirilen numunelerin kombinasyonlarının istenilen şekillerde imal edilmesini sağlayan üretim şekli toz metalurjisi (TM) olarak tanımlanmaktadır (İnt.Kyn.2, İnt.Kyn.3). TM retim aşamaları toz hazırlama, karıştırma, presleme, sinterleme, ikincil işlemler ve ürün olarak şekil 2.5’te gösterilmektedir (Milli 2017).

TM gelişmekte ve geleneksek imal tekniklerini değiştirmektedir. Tarihsel süreçte de TM tekniğinin kullanılmasındaki amaç değişime uğramıştır. İlk zamanlarda üretilen malzemeler, düşük maliyetlerinden dolayı tercih edilmekteyken, günümüzde arttırılmış nitelik, homojenlik, özelliklerin geliştirilmesi üretim kolaylığı ve cazip maliyetlerle birleştirilmiştir. Bu durum daha esnek bir imal sağlayarak malzemelerin geliştirilmesi ve üretilmesi bakımından geniş bir alan sağlamaktadır (Söyler 2008).

Hemen hemen bütün malzemeler uygun yöntemlerle toz haline getirilebilmektedir (Milli 2017). Metalik bir tozun nasıl imal edildiğinin bilinmesi, o tozun çeşitli özellikleri hakkında başlangıçta fikir sahibi olunmasını sağlar (Cerit 2016). Tozların geometrik şekilleri üretim yöntemlerine göre karmaşık, küresel gibi çeşitli şekillerde olabilir. Ayrıca üretim yöntemlerine bağlı olarak toz yüzeyleri de farklılık gösterebilmektedir. Çeşitli toz üretim yöntemleri olmasına rağmen, genellikle mekanik, elektroliz, kimyasal ve atomizasyon yöntemleri tercih edilmektedir (Milli 2017).

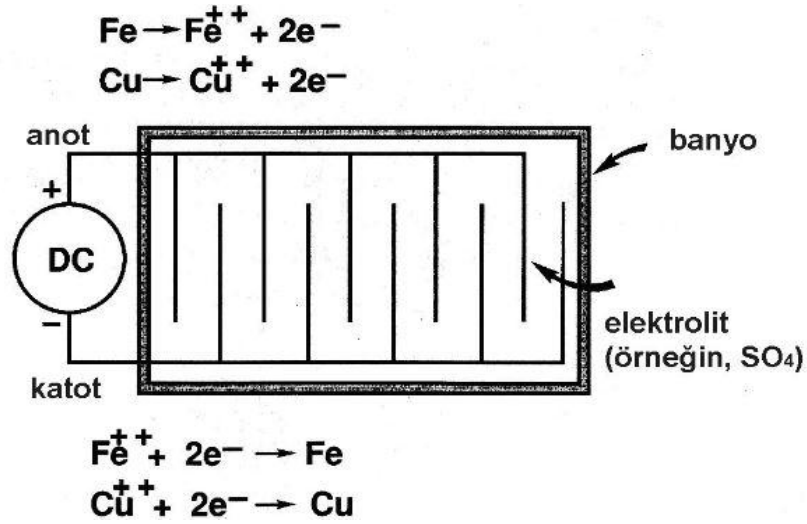


Şekil 2.5 Toz metalurjisi üretim aşamaları (İnt.Kyn.3).

Elektroliz Yöntemi

Birçok metal (paladyum, demir, çinko, krom, mangan, gümüş) elektroliz yöntemi ile toz haline getirilebilmektedir (Cerit 2016, İnt.Kyn.4). Kurulum ve uygulama maliyeti düşük, yüksek saflıkta metal imalatı gerçekleştirilebilen bir yöntemdir. Diğer yöntemlere kıyasla yüksek dayanımlı ve daha az oksijen içeren toz imalatı için daha

avantajlıdır (İnt.Kyn.4). Element tozları belirli işlem koşullarında bir elektroliz hücresinin katodu üzerinde biriktirilebilir. Hücreye uygulanan voltaj altında anot çözünmesi başlar. Cu ve Fe için anot-katot tepkimeleri şekil 2.6’da verilmiştir (Cerit 2016). Sülfat esaslı elektrolit üzerinden gerçekleşen madde taşınması ile katotta saf çökeltme gerçekleşir. Katotta oluşan poröz çökeltiler hazneden alınarak yıkama, kurutma, tavlama, öğütme işlemlerine tabi tutularak istenilen boyutta toz elde edilir (İnt.Kyn.4).

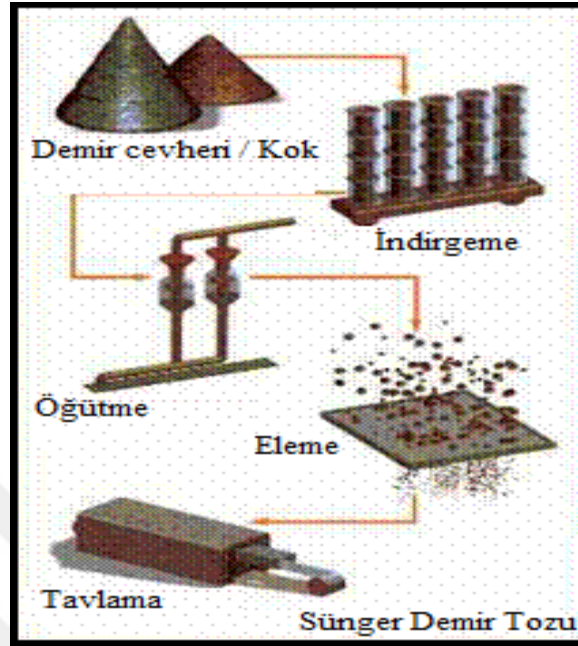


Şekil 2.6 Elektrolitik toz üretiminde kullanılan bir hücre (İnt. Kyn. 4).

Kimyasal Yöntem

Metal tozlarının kimyasal teknikle üretimi, W, Mo, Cu, Ni, Fe, Co gibi metal oksitlerin CO ve ya hidrojen gibi indirgeyicilerle oksitlerinden kimyasal indirgenmesidir. Sünger – demir tozu kimyasal yöntemle üretilen önemli uygulama örneğidir. Demiroksitin uygun indirgeyicilerle indirgenerek süngerimsi bir yapıya dönüştürülmesiyle sünger – demir elde edilir. Kireç taşı ve kok ile harmanlanan magnetit seramik kaplara doldurulur. Hazırlanan karışım 1260°C sıcaklıktaki fırınlarda 68 saat süreyle seramik kaplar içinde bekletilir. İndirgenme işleminin tamamlanmasıyla sünger – demir elde edilir. Demir tozunun kimyasal teknikle üretimi Şekil 2.7’de görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda elde edilen sünger – demir kütleleri öğütülerek istenilen tane büyüklüğüne

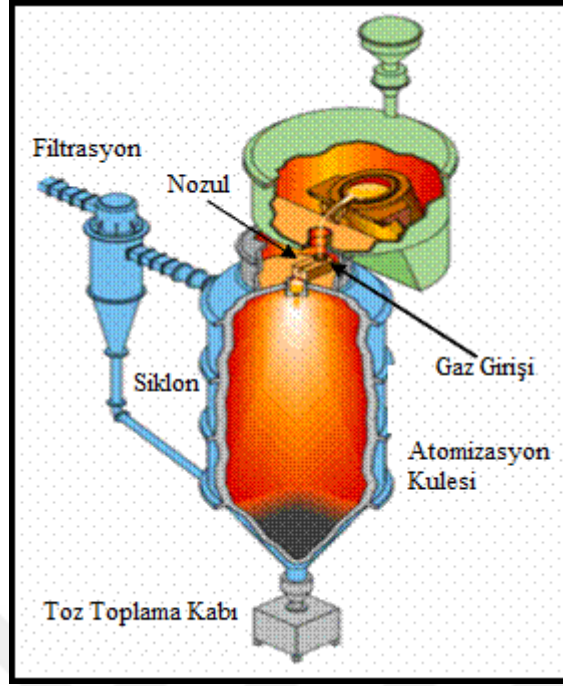
getirilir. 870°C'de hidrojen gazı altında tavlanaarak karbon ve oksijenden olabildiğince arıtılır ve son işlem olarak elekten geçirilir (İnt.Kyn.5).



Şekil 2.7 Kimyasal yöntemlerle demir tozu imalatı (İnt.Kyn.5).

Atomizasyon Yöntemi

Atomizasyon, ergitme işlemi yapılan tüm metallerde toz imalatı yapmak için kullanılan bir yöntemdir. Atomizasyon yönteminde temel prensip, ergimiş bir metalin pota alt kısmında bulunan oyuktan süzülürken, basınçlı gaz ve ya sıvıya maruz bırakılarak ergimiş olan metalin çok ince tanelere ayrılarak katılaştırılmasına dayanır. Atomizasyon yöntemi su, gaz, santrifüj, vakum, döner elektrot atomizasyonu olmak üzere beş ana gruba ayrılır. Bu yöntemlerden su atomizasyonu en yaygın kullanılan atomizasyon yöntemidir. Akışkan atomizasyonu olarak da adlandırılan gaz ve su atomizasyonu yüksek kapasitede ve ucuz toz üretimi için tercih edilen yöntemlerdendir (İnt.Kyn.6). Ticari demir, bronz, kalay, kurşun, bakır, alaşımlı çelikler, çinko, pirinç, takım çelikleri, kadmiyum gibi tozların üretilmesinde kullanılır (Evcin 2007).



Şekil 2.8 Düşey gaz atomizasyon ünitesi (İnt.Kyn.5).

Mekanik Yöntemler

Mekanik yöntemler de diğer imal teknikleri gibi temelinde enerji kullanmak suretiyle yeni yüzey alanları oluşturma prensibine dayanır (İnt.Kyn.7). Mekanik teknikler talaşlı imalat, öğütme ve mekanik alaşımlama olmak üzere 3 grupta incelenebilir.

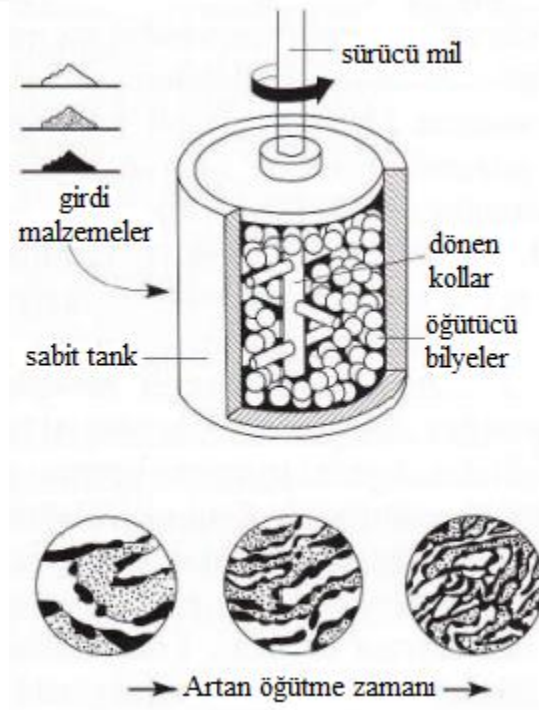
Talaşlı imalat ile frezeleme, tornalama, taşlama gibi talaş kaldırma yöntemleriyle büyük ve komplike tozlar elde edilebilir. Talaşlı üretimde yağlanma, oksitlenme, kir tutma gibi zorluklar meydana gelebilir (İnt.Kyn.5).

Öğütme yöntemi ise metal toz üretim yöntemi olmasıyla beraber, diğer yöntemlerle imal edilen tozların kırılması için de kullanılır. Öğütme işlemi bilyeli değirmenlerde yapılmaktadır. Bu yöntemin temeli, sert cisimle malzeme arasında darbe meydana gelmesi ile kırılabilir malzeme tozlarının imal edilmesini sağlamaktır. Öğütülecek metal, kaba bir şekilde kırılmış, aşınmaya dirençli, sert ve büyük çaplı bilyelerin bulunduğu kaba yerleştirilir. Bu bilyeler malzeme ile birlikte darbe etkisiyle öğütücü kap içerisinde daha ufak tozlara parçalanır. Bu yöntem genellikle gevrek malzeme üretiminde

kullanılır. Sünek malzemeler de darbe sonucu şekil değişikliği ya da topaklanma meydana geleceği için tercih edilmez (İnt.Kyn.5).

Mekanik alaşımlama yöntemi öğütme işlemleri arasında en başarılı tekniklerdendir. Mekanik alaşımlamada temel prensip elementel toz ile bir miktar bilyenin metal bir karıştırıcı kabın içerisinde karıştırılması işlemine dayanır. Karıştırma sırasında mikroskobik boyutlarda gerçekleşen çarpışma, soğuk kaynama, kırılma işlemleri tekrarlanarak istenilen kompozit tozun imal edilmesi sağlanır. Şekil 2.9’da mikroskobik homojenleştirme kavramı şeklin alt kısmında gösterilmiştir (Cerit 2016).

Mekanik alaşımlama basit ve çok yönlü bir yöntem olmasının yanında ekonomik açıdan uygun ve birçok açıdan teknik avantajı olan bir tekniktir. Normal şartlarda hiçbir yöntemle karıştırılması başarılamayan soy elementlerin alaşımlandırılması mekanik alaşımlamanın en büyük avantajlarındanıdır. Mekanik alaşımlama bütünüyle katı hal prosesinden oluşan ve faz diyagramlarını geçersiz kılarak sınırları ortadan kaldıran bir yöntem olmuştur (Özgün 2008).



Şekil 2.9 Mekanik alaşımlama şematik gösterimi (Cerit 2016).

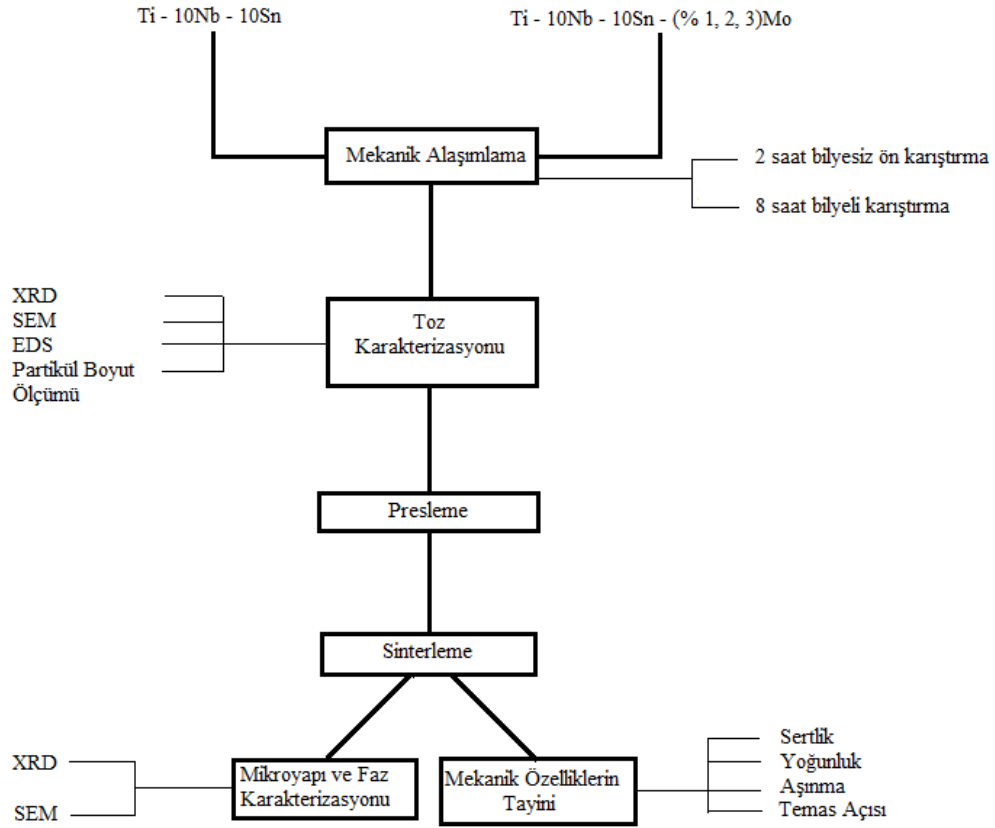
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada, mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen biyouyumlu Ti – 10Nb – 10Sn ve Ti – 10Nb – 10Sn – xMo alaşımlarının mikroyapı ve mekanik özellikleri hakkında kullanılabilir bilgi sağlayabilmek amaçlanmıştır.

Deneylerde Ti – 10Nb – 10Sn (T10) içerisine ağırlıkça % 1, 2, 3 Mo katkısı yapılarak Ti – 10Nb – 10Sn – 1Mo (T11), Ti – 10Nb – 10Sn – 2Mo (T12) ve Ti – 10Nb – 10Sn – 3Mo (T13) alaşımlarına Mo'nun etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmanın deneysel prosedürü, Şekil 3.1'de verilen akış şemasında özetlenmiştir. Deneysel çalışmada üretilen numuneler Necmettin Erbakan Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Toz Metalürjisi laboratuvarında üretilmiştir.

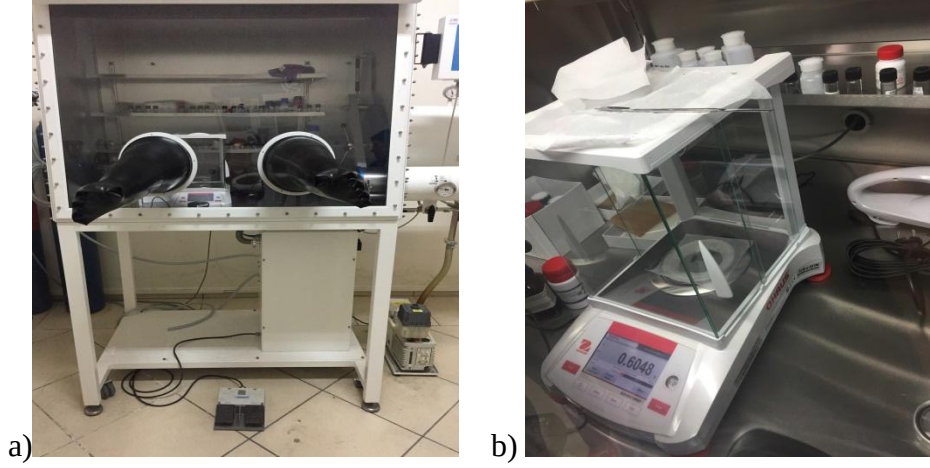
Ti içerisine ağırlıkça %1, 2, 3 Mo eklenerek üç farklı oranda toz karışım hazırlanmıştır. Toz partikülleri arasında soğuk yapışmanın önüne geçmek için toz metalurjide proses kontrol ajanı (PKA) olarak adlandırılan %1 stearik asit eklenerek denemeler yapılmıştır.



Şekil 3.1 Deneysel akış şeması.

3.2 Deney Numunelerinin Hazırlanması

Hazırlanan numuneler Resim 3.1a ve 3.1b’de bulunan Mbraun™ LABStar glove box içinde inert ortamda Ohaus™ marka hassas terazi ile tartılarak hazırlanmıştır. Alaşımlama ortamı olarak inert ortam tercih edilmesinin nedeni kap içerisinde oksijen bulunması halinde tozlarda oluşabilecek oksitlenmenin önüne geçmektir. Bu nedenle alaşımların hazırlanma, kap içerisine alınma ve çıkarılma işlemleri eldivenli kapalı ortam kutusu (glove box) içerisinde gerçekleştirilmiştir.



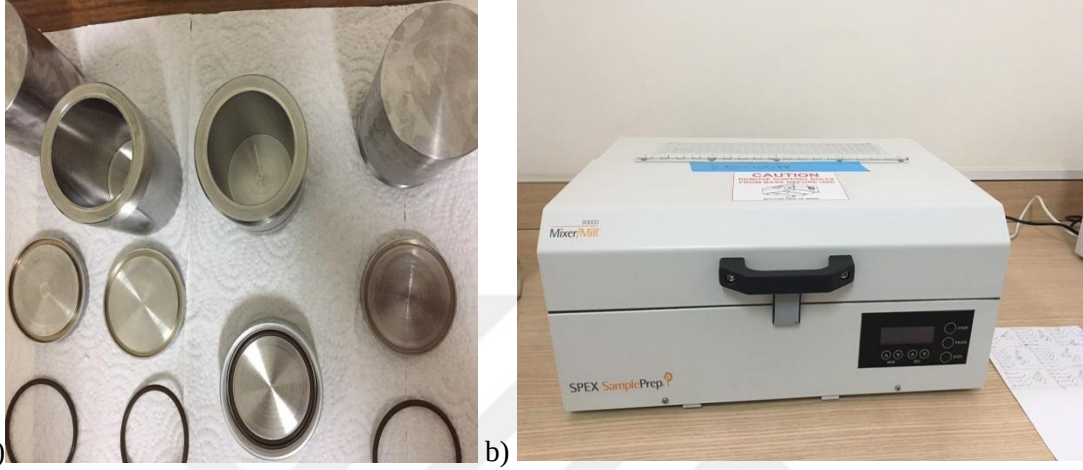
Resim 3.1 a) Mbraun™ LABstar glove box, b) Ohaus™ hassas terazide numune hazırlanması.

3.2.1 Mekanik Alaşımlama

Hazırlanan karışımlar Resim 3.2a’da görülen çelik mekanik alaşımlama kabı içerisine konularak 3.2b’de görülen 1200 rpm hızda çalışan SPEX™ 8000D öğütme cihazında mekanik alaşımlanmıştır. Alaşımlamada, 1,1 gr olan küçük bilyelerden 17, 2,06 gr olan büyük bilyelerden 16 tane kullanılmıştır. Alaşımlama 10:1 bilye / toz oranında, kuru ve argon ortamında yapılmıştır. Hazırlanan tüm toz karışımları 2 saat bilyesiz ön karıştırma, 8 saat bilyeli olarak mekanik alaşımlanmıştır. Her bir karışımın mekanik alaşımlanmasının ardından, toz ile kaplanan kabın iç yüzeyi ve çelik toplar etil alkol ile temizlenmiştir.

Mekanik alaşımlama sırasında sünek malzemelerin kırılmaya kıyasla şiddetli soğuk kaynaklara maruz kalması, toz parçacığının topaklaşmasına ve sonunda toplara ve kaba yapışmasına neden olduğu bilinmektedir. Bu durumun önüne geçmek için alaşımlama sırasında proses kontrol ajanı (PKA) eklenir. Öğütme sırasında toza PKA eklenmesi, toz yüzeylerinde adsorpsiyon yaratarak parçacıklar arasında kaynağı azaltır. Böylece daha ince toz parçacıkları oluşur ve tozların kaba yapışması azaltılır. Metanol, etilen glikol, stearik asit proses kontrol ajanı olarak kullanılmaktadır (Anas *et al.* 2019). Nouri ve arkadaşları (Nouri *et al.* 2010) PKA’nın toz metalurjisi ile üretilen biyomedikal Ti – Sn – Nb alaşımlarının gözenekli yapısı ve mekanik özelliklerine etkisini görmek için farklı oranlarda stearik asit ve etilen bis-stearamid üzerine çalışma yapmıştır ve alaşıma ilave

edilen optimum %1'lik PKA'nın dengeli bir soğuk kaynağa ve titanyum alaşımı oluşumuna neden olduğu sonucuna vararak homojen dağılım elde etmişlerdir. Çalışmamızda soğuk yapışmayı azaltmak ve engellemek için %1 stearik asit PKA olarak kullanılmıştır.



Resim 3.2 a) Çelik mekanik alaşımlama kabı, b) SPEX™ 8000D mekanik alaşımlama cihazı.

3.2.2 Presleme

Mekanik alaşımlanmış tozlar 500 MPa basınç altında soğuk presleme ile yaklaşık 10 mm çaplı silindirler şeklinde preslenmiştir. Kuvvet 1 dakika boyunca pres ile uygulanmıştır.

3.2.3 Sinterleme

Sinterleme işlemi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Preslenen tozlar ilk olarak yüksek sıcaklık fırınında stearik asidin yapıdan uzaklaşmasını sağlamak için 400°C'de 1 saat, ikinci aşama olarak Ti alaşımı elde edebilmek için ısı 1000°C'ye çıkarılarak 2 saat süre ile bu sıcaklıkta sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sinterleme rejimi daha önce üretilen Ti – Nb – Sn alaşımlarının sinterleme sıcaklıkları ve süreleri göz önüne alınarak belirlenmiştir. Nouri ve arkadaşları (Nouri *et al.* 2010) Ti – 16Sn – 4Nb alaşımına PKA etkisini araştırırken PKA'yı uzaklaştırmak için 170°C'de 3 saat ve gözenekli bir yapı elde etmek için 1200°C'de 3 saat sinterleme işlemi gerçekleştirmişlerdir. Sanchez ve

arkadaşları (Sanchez *et al.* 2018) sinterlenmiş Ti – 35Nb – 4Sn alaşımlı yapının mekanik özellikleri, gözenekliliği ve gözenek boyutunun doku mühendisliğinde uygunluğunu araştırırken % 2'lik stearik asidi alaşımdan uzaklaştırmak için 250°C'de 2 saat, daha sonra ise sıcaklık 1100°C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 3 saat sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Xiong ve arkadaşları (Xiong *et al.* 2008) ise biyomedikal uygulamalar için gözenekli Ti – 18Nb – 4Sn alaşımının alkali ısıtılmasıyla mekanik özellikleri ve yüzey modifikasyonu üzerine inceleme yaparken PKA'yı uzaklaştırmak için 175°C'de 2 saat ve gözenekli alaşım elde edebilmek için 1200°C'de 3 saat sinterleme işlemi gerçekleştirmişlerdir.



Resim 3.3 Sinter sonrası üretilen numuneler.

3.3 Deney Numunelerinin Karakterizasyonu

MA uygulanan Ti – 10Nb – 10Sn ve Ti – 10Nb – 10Sn – xMo alaşımlarının karakterizasyonunda toz partiküllerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmış, enerji dağılımı spektrometresi (EDS), X-ışını difraksiyonu (XRD) analizleri yapılmıştır. Sinter kompozitlerin ise XRD analizi ve SEM görüntüleri alınmıştır. Ayrıca numunelerin Vickers mikrosertlikleri, yoğunlukları, temas açıları ve aşınma ölçümleri yapılmıştır.

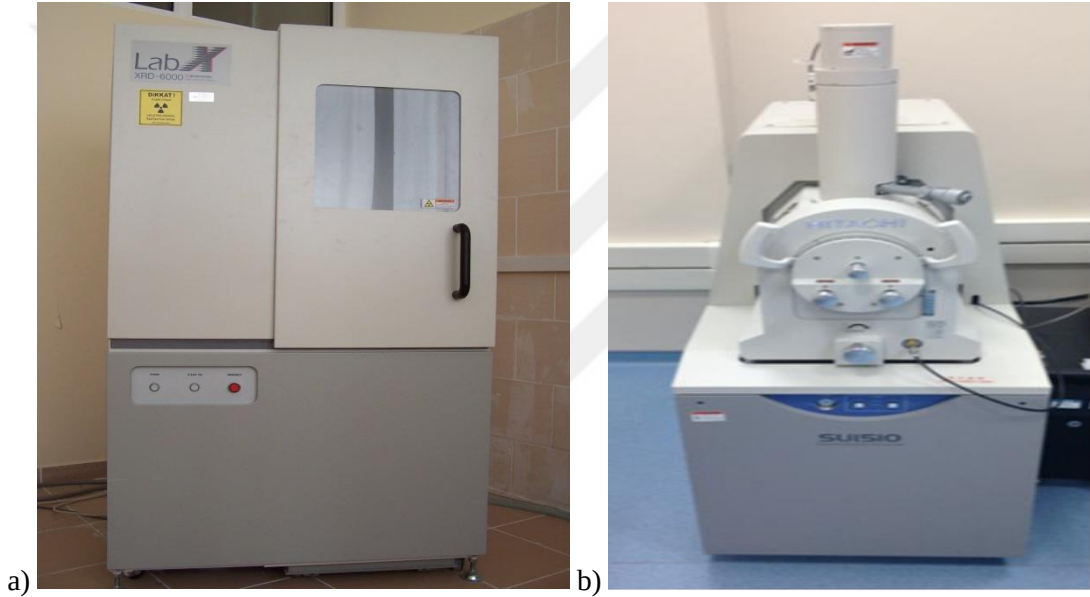
3.3.1 Mikroyapı ve Faz Karakterizasyonu

Mikroyapı ve faz karakterizasyonları SEM, XRD, EDS analizleri ile yapılmaktadır. Sinterlenen numunelerin karakterizasyonuna başlamadan önce metalografik olarak

numune hazırlama işlemleri yapılmıştır.

XRD analizleri Shimadzu marka XRD – 6000 model cihazla Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM (Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi)’da yapılmıştır. (Resim 3.4a)

SEM ve EDS analizleri Hitachi – SU1510 marka model cihazla Necmettin Erbakan Üniversitesi BİTAM (Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi)’da incelenmiştir. Elde edilen görüntüler farklı büyütmelemlerle elde edilmiştir. (Resim 3.4b)



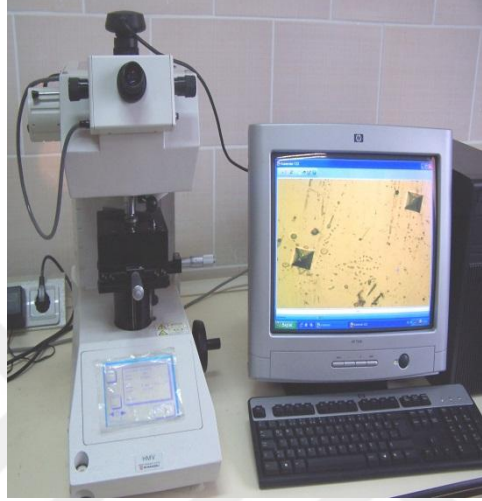
Resim 3.4 a) Shimadzu XRD - 6000 cihazı, b) Hitachi - SU 1510 EDS analiz cihazı.

3.3.2 Partikül Boyut Ölçümü

Toz boyut dağılımı, Resim 3.4b’de görülen taramalı elektron mikroskobu (SEM) Hitachi – SU1510 cihazının kullanımıyla gerçekleştirilmiştir. Ölçümleri yapılan toz numunelerin partikül boyutlarının ortalamaları alınarak her bir numunenin ortalama partikül boyut değerleri elde edilmiştir.

3.3.3 Mikrosertlik Ölçümü

Numunelerin mikrosertlik ölçümleri Resim 3.5'te görülen Shimadzu marka mikrosertlik test cihazıyla, Vickers cinsinden 300 gr yükün 15 sn boyunca uygulanmasıyla ölçülmüştür. Sertlik testinin sonuçları, beş ölçümün ortalaması alınarak hesaplanmıştır.



Resim 3.5 Shimadzu marka mikrosertlik test cihazı (İnt.Kyn.8).

3.3.4 Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenen numunelerin yoğunlukları hacim kütle arasındaki ilişkiyle hesaplanmıştır. Yoğunluk ölçümü, sıvı yer değiştirmesine yani Arşimet prensibine dayanmaktadır. Numuneler ilk havada, daha sonra saf su içerisinde en son olarak da saf sudan çıkarılarak nemli bir şekilde tartılmıştır. Havadaki kütle, nemli ve sıvıdaki sonucun farkına bölünerek, sıvının yoğunluğuyla çarpılmıştır. Yoğunluk ölçümleri resim 3.6'da görülen A&D GR-200 marka model test cihazıyla yapılmıştır.



Resim 3.6 A&D GR-200 yoğunluk test ölçüm cihazı.

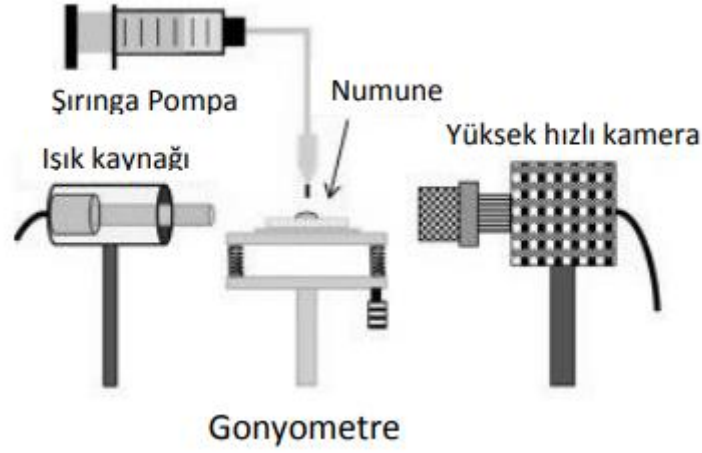
3.3.5 Aşınma Testi

Yüzeyi ayna parlaklığında hazırlanan sinter numunelerinin başlangıç ağırlığı hassas terazi yardımıyla ölçüldükten sonra pin-on-disk aşınma test cihazına yerleştirilmiştir. Numuneler 2N yük altında, 0.2 m/s kayma hızında 50 m aşınma mesafesinde W – Co aşındırıcı bilye kullanılarak kuru ortamda aşınma test işlemlerine tabi tutulmuştur. Deney sonucunda numunelerde meydana gelen ağırlık kayıpları ölçülerek özgül aşınma miktarları belirlenmiştir. Sinterlenen numunelerin aşınma testleri Resim 3.7’de görülen TRDWear aşınma test cihazıyla yapılmıştır.



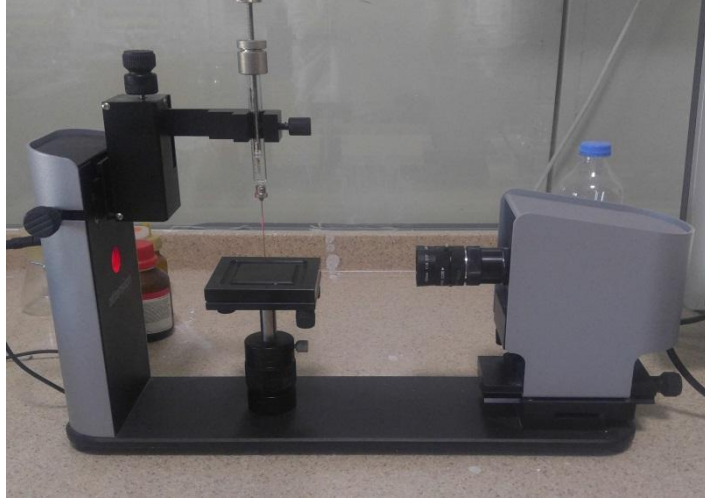
Resim 3.7 TRDWear aşınma test ölçüm cihazı (İnt.Kyn.9).

3.3.6 Temas Açısı Ölçümü



Şekil 3.2 Gonyometre test cihazı (Geçim).

Gonyometre cihazı Şekil 3.2’de görüldüğü gibi başlıca olarak damlanın bırakıldığı hücre, mikro şırınga (pipet), ışık kaynağı, yüksek çözünürlüklü alıcı ve bilgisayardan oluşmaktadır. Numunelerin temas açısı ölçümleri Resim 3.8’de görülen “Attension Theta gonyometre test cihazı ile ölçülmüştür. Damla yayılımı yöntemi, hamilton mikroşırınga aracılığıyla numune üzerine damlatılan saf suyun numune yüzeyinde oluşturduğu damlanın, temas açısının optik kamerayla görüntülenerek, dijital gonyometre ile temas açısının ölçülmesi prensibine dayanır. Damlanın biçimi, akışkanın yüzey geriliminin, akışkan ile akışkanı saran ortam arasındaki yoğunluk farkının bir bağıntısıdır. Saf su numuneye damlatıldığı anda milisaniye aralıklarında on farklı görüntü alınarak su damlasının numune ile yaptığı temas açısı belirlenir. Bu açı su damlasının her iki yönde yaptığı açının ortalamasıdır. Temas açısı her numune için üç farklı bölgeden alınan on damla görüntüsünün ortalaması alınarak hesaplanmıştır.



Resim 3.8 Attension Theta gonyometre test ölçüm cihazı.

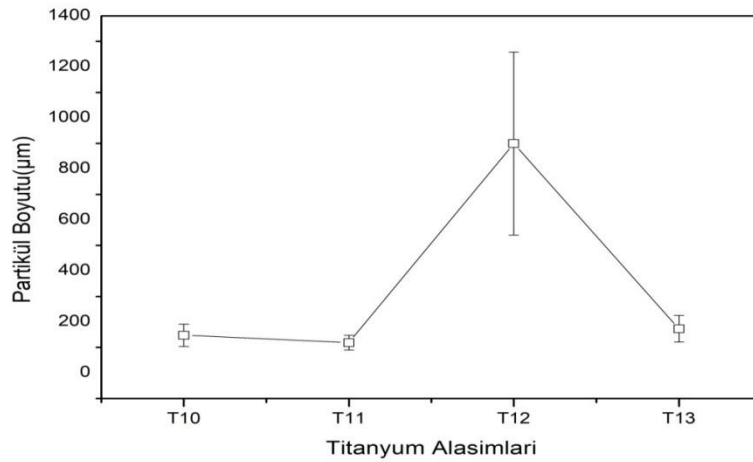
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu araştırmada, T10, T11, T12 ve T13 alaşımları toz ve sinter alaşımlar olarak iki ana başlık altında verilecektir.

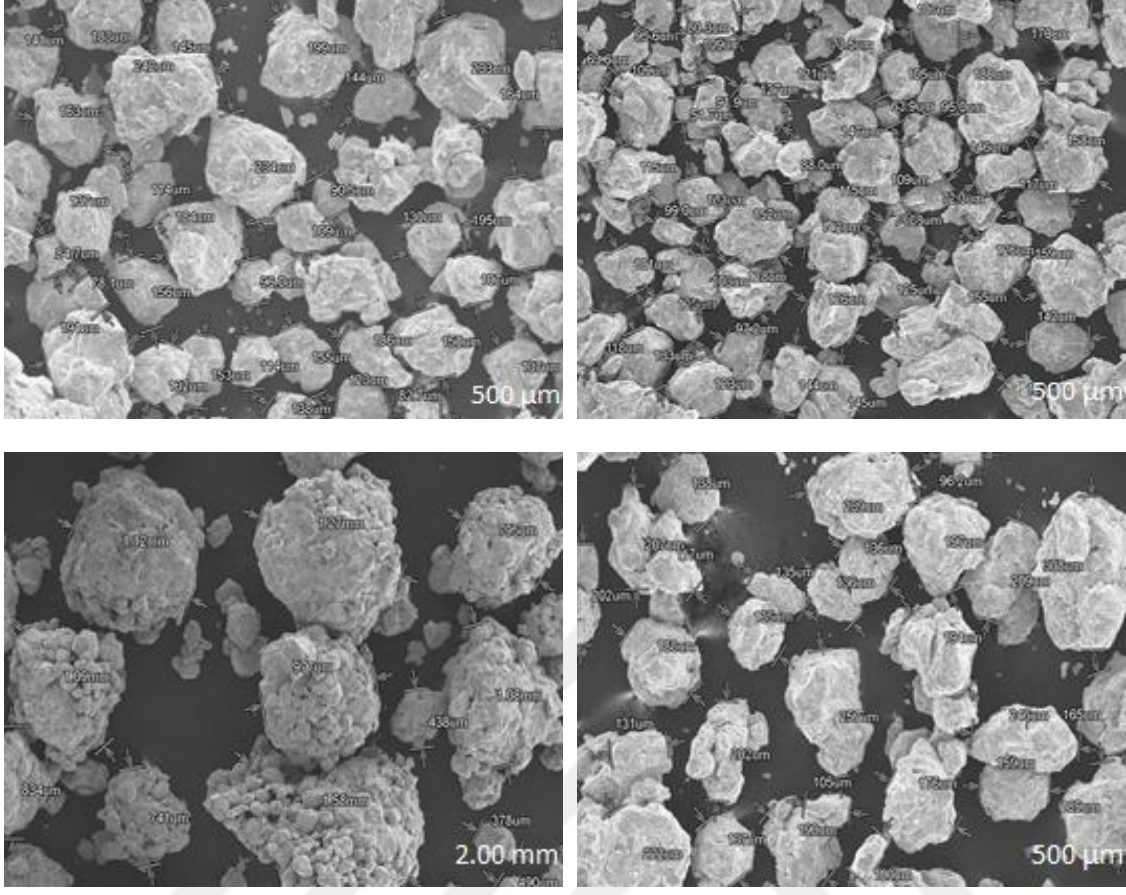
4.1 Toz Alaşımların Karakterizasyonu

4.1.1 Partikül Boyut Sonuçları

Mekanik alaşımlanan Ti alaşımlarının partikül boyut grafiği Şekil 4.1’de görülmektedir. Partikül boyutları Şekil 4.2’de görülen farklı açılardan elde edilen SEM görüntülerindeki partiküllerin boyut ölçümlerinin ortalamaları alınarak hesaplanmıştır. T10 alaşımına %1’lik Mo ilavesi partikül boyutunun azalmasına, %2’lik Mo ilavesi ise malzeme sünekliğini arttırmasından dolayı partikül boyutunda artışa neden olmuştur. Alaşıma eklenen Mo ilavesinin arttırılmasıyla MA prensibi olan yapışma ve kırılma olaylarının görülmesi partikül boyutunu önce arttırmış daha sonra azaltmıştır. Elde edilen sonuçlara göre alaşımlar arasında en küçük partikül boyutuna T11 alaşımı sahipken, en büyük partikül boyutuna T12 alaşımının sahip olduğuna ulaşılmıştır.



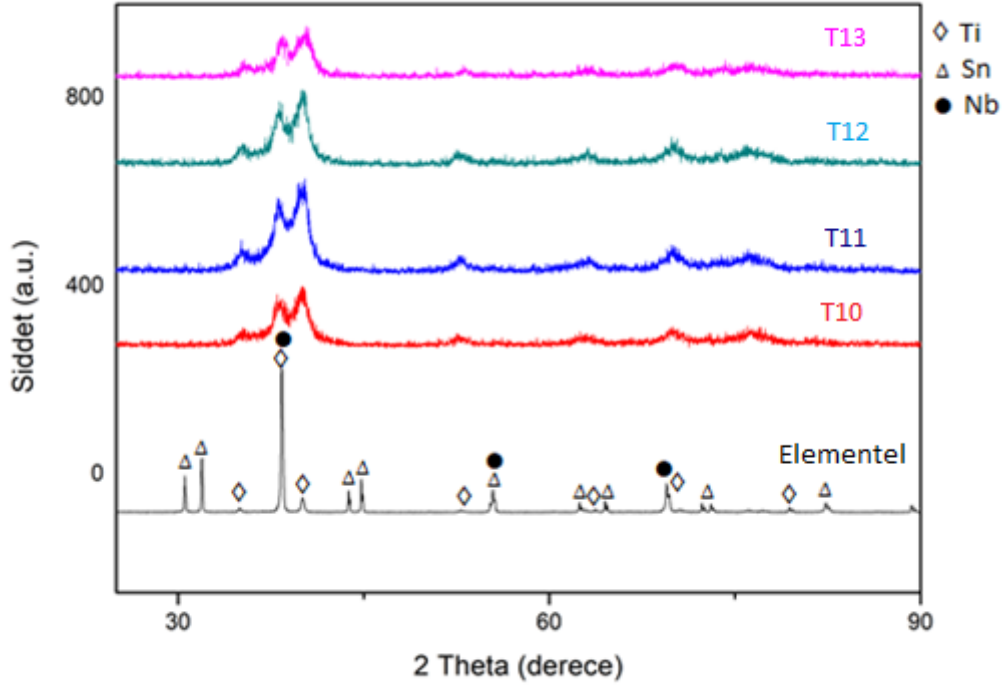
Şekil 4.1 T10, T11, T12 ve T13 titanyum alaşımlarının partikül boyut grafiği.



Şekil 4.2 Partikül boyut ölçümlerinin SEM görüntüleri.

4.1.2 Mikroyapı ve Faz Karakterizasyonu

2 saat bilyesiz, 8 saat bilyeli olarak mekanik alaşımlanan T10, T11, T12, T13 alaşımlarının toz kristal yapıları X – ışını difraksiyonu (XRD) ile dalga boyu = 1:54060 olan Cu – K α X-ışınları kullanılarak karakterize edilmiş ve veriler 2 θ , 20° ile 90° aralığında 0.02°'lik bir adımla alınmıştır. MA sonrasında katı çözelti oluşmuştur. Şekil 4.3'te XRD grafikleri verilen toz alaşımlarda görüleceği üzere elementel tozlardan yansıyan piklerin şiddetleri oldukça yüksek ve belirgindir. Pikler dar, keskin ve kristal bir yapıya sahiptir. 8 saatlik MA işleminden sonra elementel piklerin büyük çoğunluğunun kaybolduğu ve şiddetlerindeki düşüşle birlikte genişlediği gözlemlenmiştir. Bunun sebebi deformasyona maruz kalan tozların tane boyutlarındaki azalmalar ve tekrar eden kırılma ve kaynaşmalardır. Ayrıca pikler incelendiğinde sadece Ti piklerinin gözlemlenmesi, mekanik alaşımlamanın gerçekleştiğini göstermektedir.

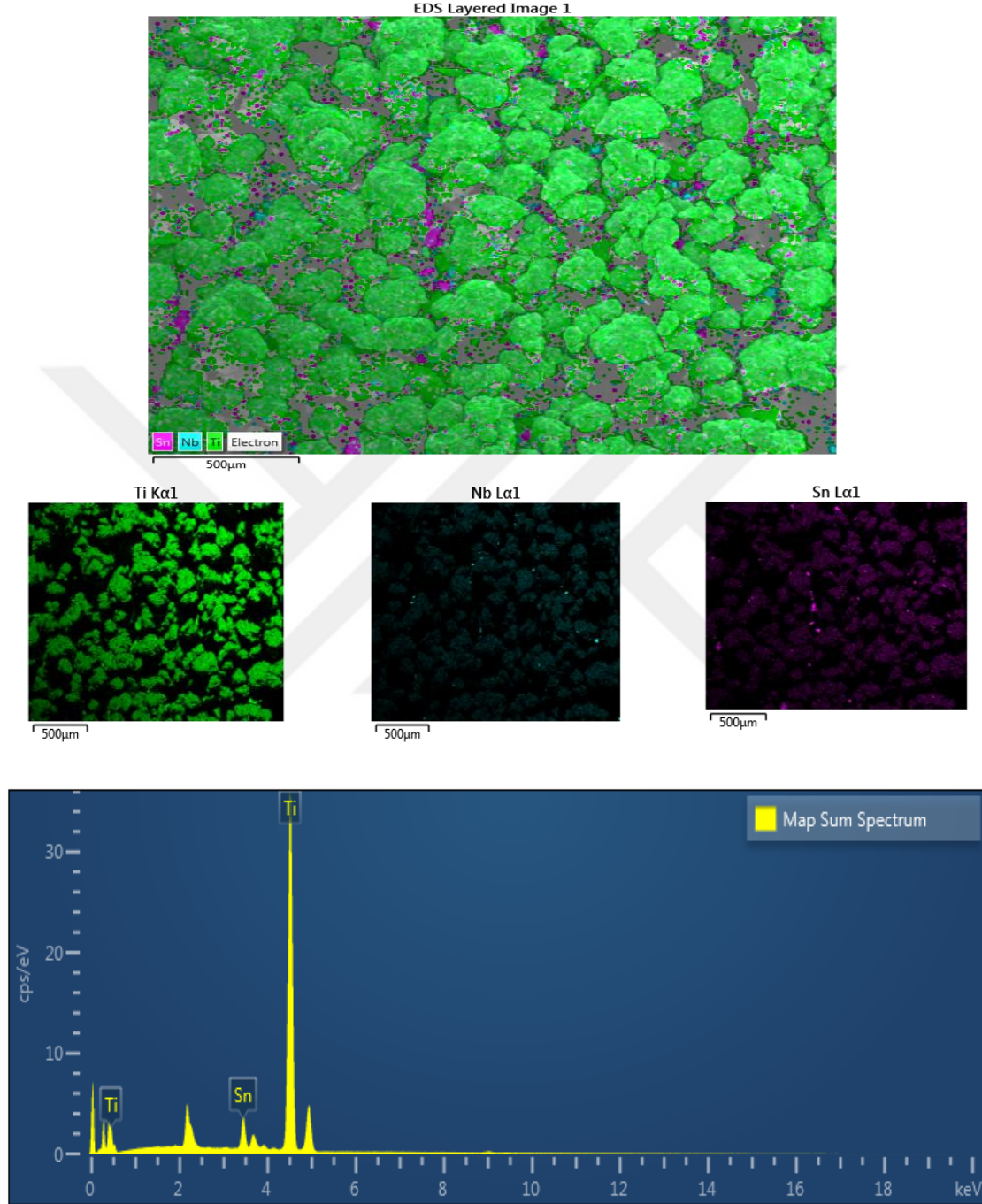


Şekil 4.3 MA uygulanan T10, T11, T12 ve T13 toz alaşımlarının XRD sonuçları.

Mekanik alaşımlama sonrası Ti alaşımlarının EDS elementel analiz haritaları çizelgelerle gösterilmiştir. Alınan noktalardan gerçekleştirilen EDS haritalamaları doğrultusunda elde edilen alaşımlarda homojen bir karışım ve oranlarımıza yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar belirli bir noktadan alınan örneklerdir, malzeme bütününe ifade etmemektedirler.

Çizelge 4.1 T10 alaşıminın EDS elementel analiz haritası.

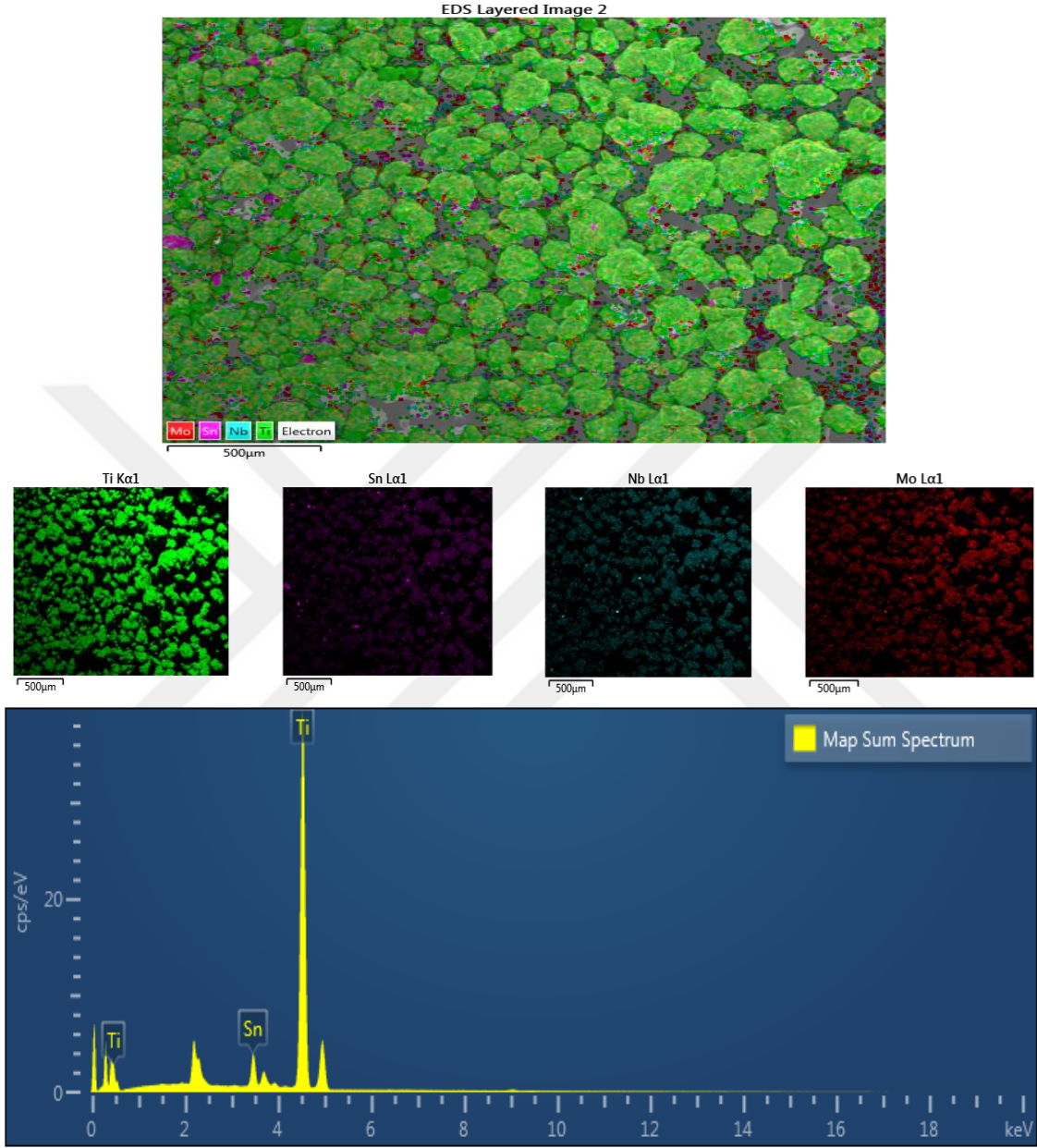
Ti – 10Nb – 10Sn



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Ti	78.83	89.08
Nb	9.97	5.81
Sn	11.20	5.11
Toplam	100.00	100.00

Çizelge 4.2 T11 alaşımlarının EDS elementel analiz haritası.

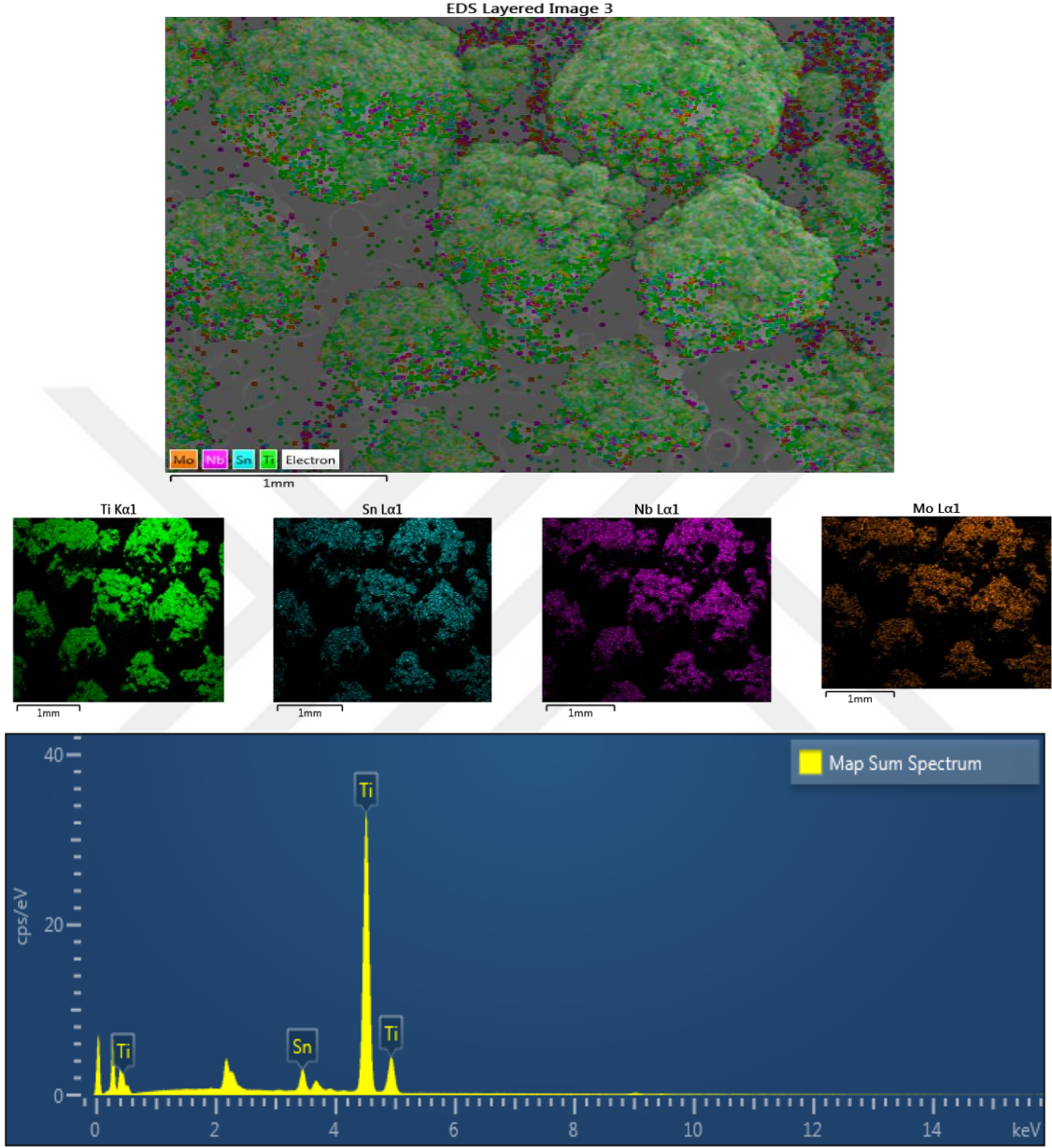
Ti – 10Nb – 10Sn – %1Mo



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Ti	77.03	87.93
Nb	9.82	5.78
Sn	11.03	5.08
Mo	2.11	1.21
Toplam	100.00	100.00

Çizelge 4.3 T12 alaşımlarının EDS elementel analiz haritası.

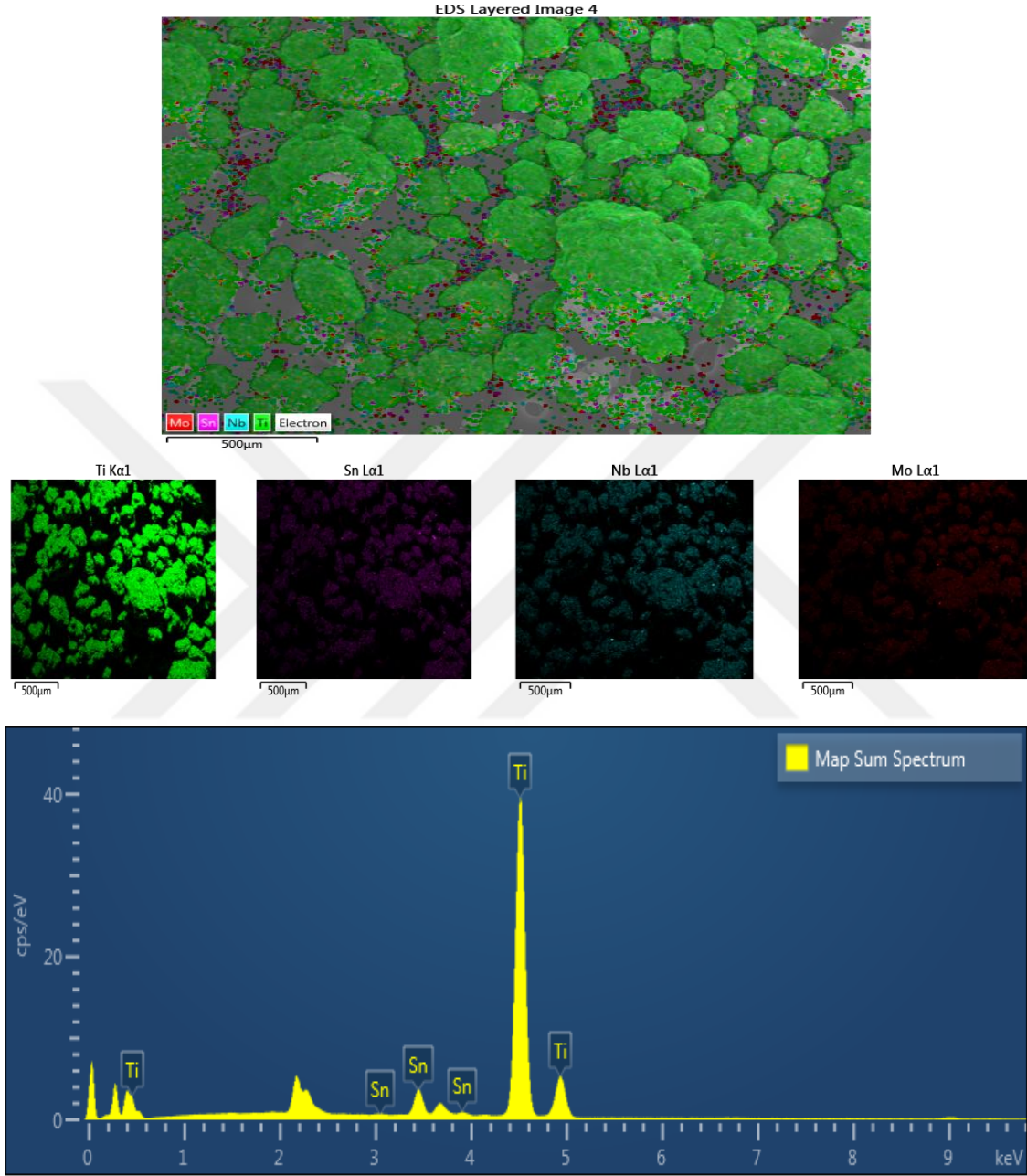
Ti – 10Nb – 10Sn – %2Mo



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Ti	78.30	88.66
Nb	9.53	5.56
Sn	10.17	4.65
Mo	1.99	1.13
Toplam	100.00	100.00

Çizelge 4.4 T13 alaşımlarının EDS elementel analiz haritası.

Ti – 10Nb – 10Sn – %3Mo



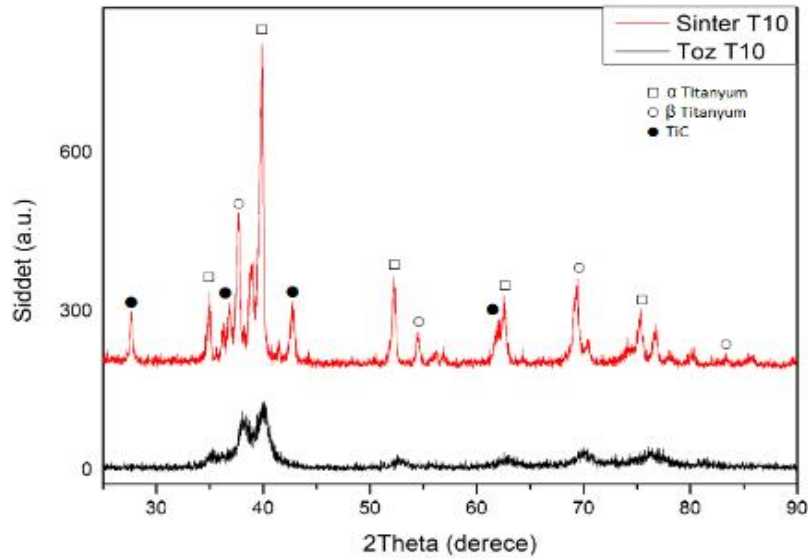
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Ti	77.31	88.05
Nb	9.35	5.66
Sn	10.33	4.75
Mo	2.71	1.54
Toplam	100.00	100.00

4.2 Sinter Kompozitlerin Karakterizasyonu

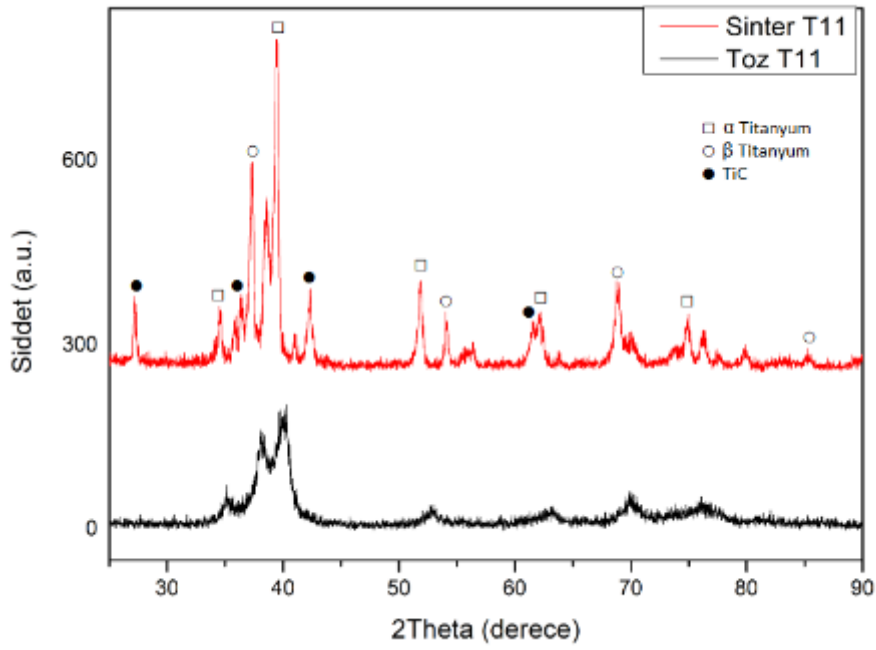
Mekanik alaşımlama sonrasında numunelerin XRD, SEM, EDS analizleri ile mikroyapı ve faz karakterizasyonları belirlenirken, yoğunluk, mikrosertlik, aşınma, temas açısı ile mekanik özellikleri belirlenmiştir.

4.2.1 Mikroyapı ve Faz Karakterizasyonları

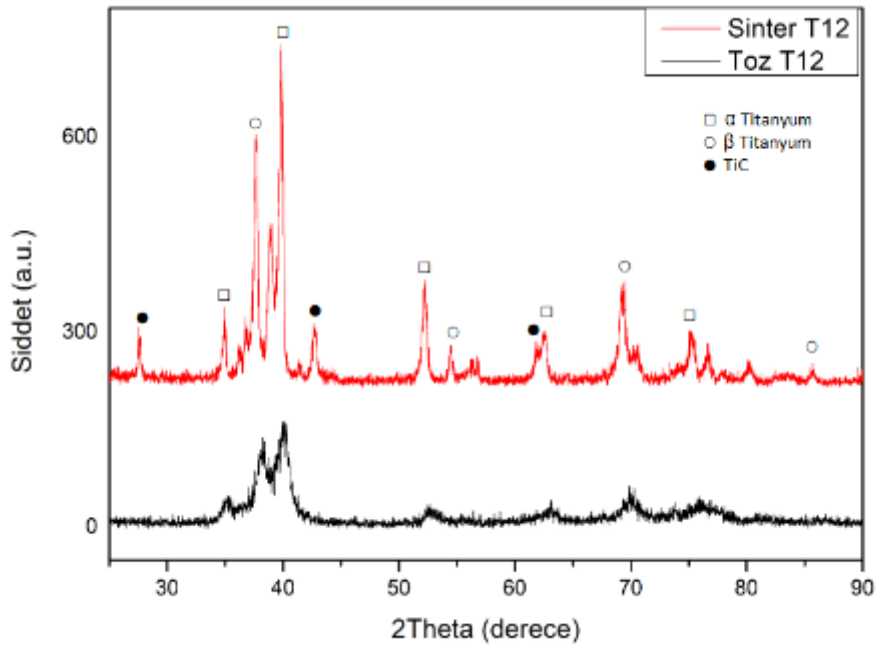
2 saat bilyesiz ön karıştırma, 8 saat bilyeli olarak mekanik alaşımlanan T10 (Şekil 4.4), T11 (Şekil 4.5), T12 (Şekil 4.6), T13 (Şekil 4.7) alaşımlarının 1000°C 2 saat sinter sonrası X – ışını difraksiyon sonuçları görülmektedir. Sinter numunelerin α -Ti pikleri HMK yapıya sahip Ti'nin kafes yapısında Nb ve Sn elementlerinin yapıda çözünmesinden dolayı kafes parametresinin artışına neden olmuştur. β dengeleyici olan Nb miktarının çok fazla olmamasından kaynaklı β -Ti pikleri nispeten düşüktür. Bunun yanı sıra difraksiyon görüntülerinde yeni piklerin (β -Ti ve TiC) oluştuğu gözlenmiştir. β -Ti pikleri Nb'nin β kararlaştırıcı etkisinden dolayı yapıya β -Ti pikleri oluşturmuştur. TiC pikleri ise alaşıma eklenen %1 stearik asitten ($C_{18}H_{36}O_2$) ve mekanik alaşımlama sırası bilyelerden yapıya gelen kirlilik nedeniyle oluşmuştur.



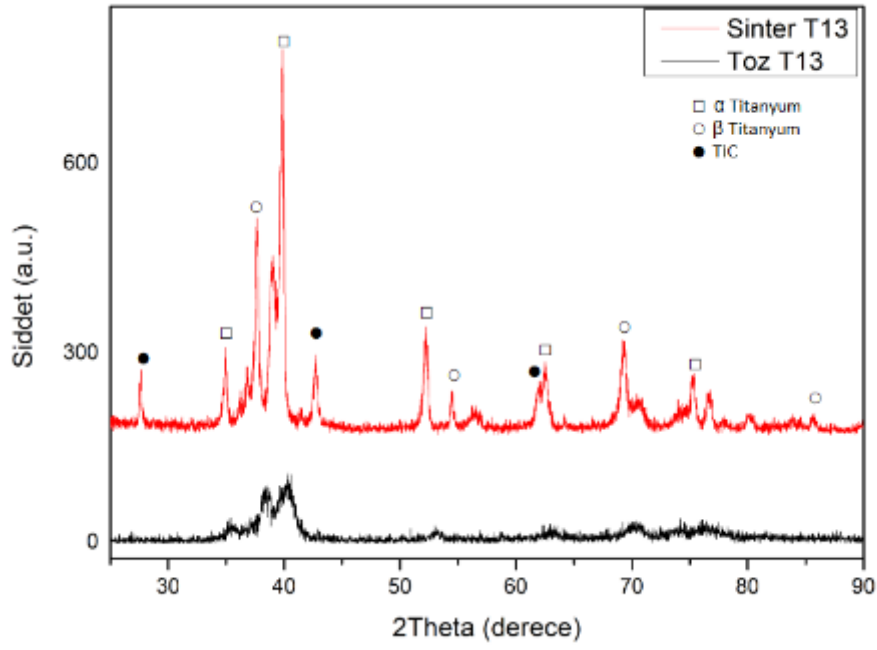
Şekil 4.4 MA uygulanan toz T10 ve sinter T10 alaşımlarının XRD sonuçları.



Şekil 4.5 MA uygulanan toz T11 ve sinter T11 alaşımlarının XRD sonuçları.

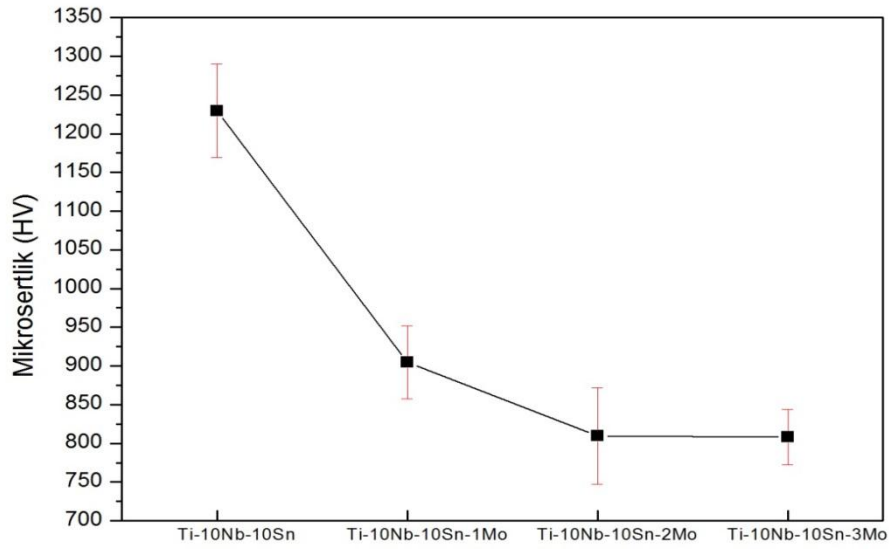


Şekil 4.6 MA uygulanan toz T12 ve sinter T12 alaşımlarının XRD sonuçları.



Şekil 4.7 MA uygulanan toz T13 ve sinter T13 alaşımlarının XRD sonuçları.

4.2.2 Mikrosertlik Değerleri



Şekil 4.8 MA uygulanan T10, T11, T12, T13 alaşımlarının mikrosertlik değerleri.

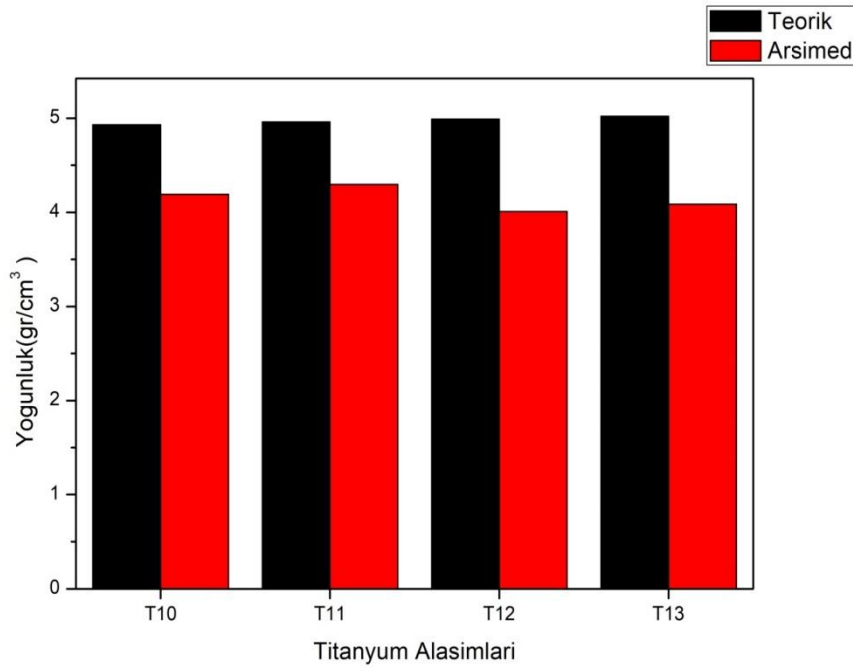
Şekil 4.8'de MA uygulanan alaşımların mikrosertlik değerleri verilmiştir. Yapıya %1

Mo eklenmesi sertlik deęerini ilk bařta keskin bir řekilde dūřurmūřtır. Alařıma eklenen %2 ve %3 Mo ilavesi ise sertlik deęerini %1 Mo ilavesine gōre daha az dūřurmūřtır. Mo ilavesi sertlik deęerinin dūřmesine neden olmuřtur.

4.2.3 Yoğunluk Değerleri

Çizelge 4.5 T10, T11, T12, T13 alaşımlarının yoğunluk değerleri.

Malzeme	Teorik Yoğunluk	Bulk Yoğunluğu	Gōreceli Yoğunluk (%)	Gōrūnen Porozite	Su Emme
T10	4,93	4,191	85,01	0,03	0,01
T11	4,96	4,296	86,61	0,15	0,03
T12	4,99	4,008	80,32	12,22	3,05
T13	5,02	4,086	81,39	10,72	2,62

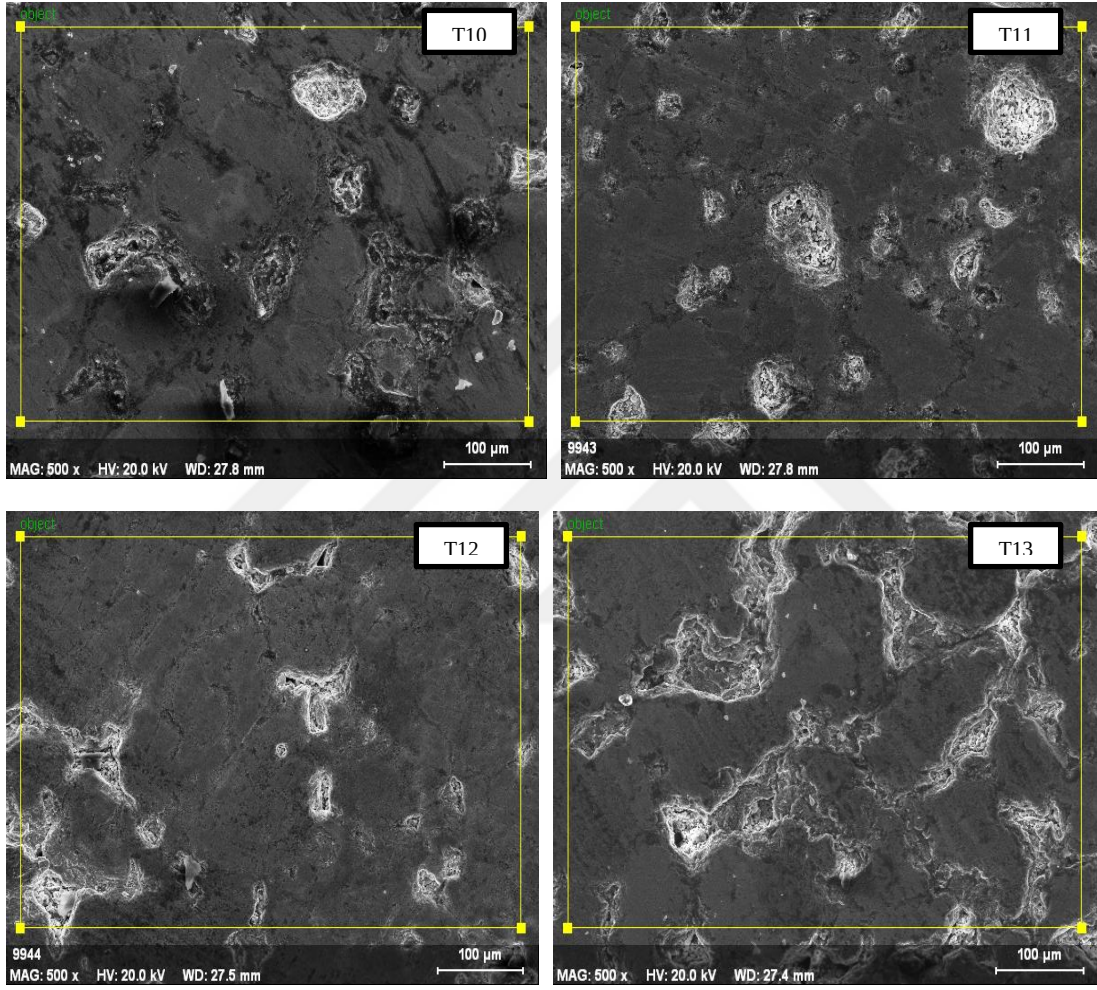


Şekil 4.9 MA uygulanan T10, T11, T12, T13 alaşımlarının yoğunluk grafikleri.

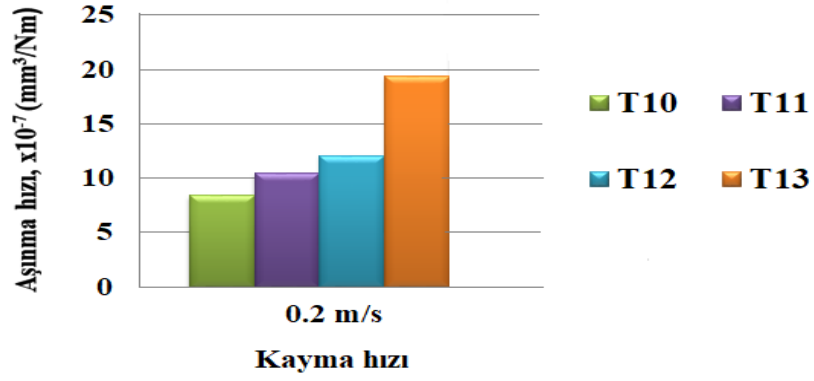
Yapılan ölçūmler sonucunda teorik yoęunluk ile Arřimet yoęunluęu karřılařtırıldıęında hesaplanan Arřimet yoęunluklarında azalma gōzlemlenmiřtir. Yoęunluk deęerlerinde gōrūlen bu dūřūřun sebebi numuneler ūretilirken oluřan gōzenekli yapılardır. Ūretilen numuneler arasında ölçūm sonrasında en dūřūk gōzeneklilięe 13,39 toplam poroziteye

sahip olan T11 alaşımı, en yüksek gözenekliliğe ise 19,67 ile T12 alaşımının sahip olduğu gözlemlenmiştir. T10 ve T13 alaşımları ise T11 ile T12 alaşımlarının gözenek değerlerinin arasında olduğu belirlenmiştir.

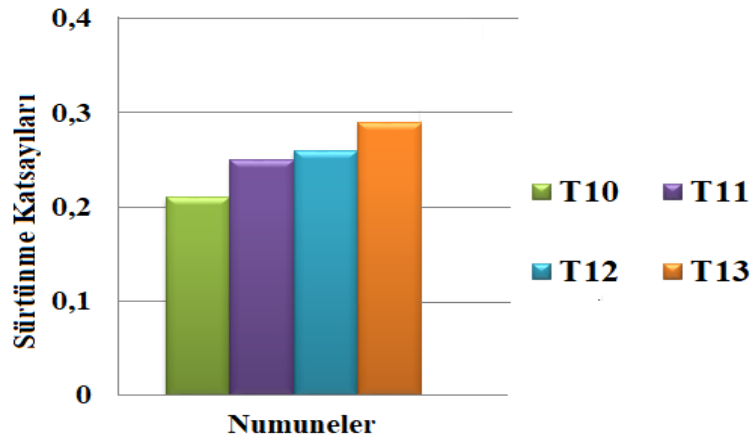
4.2.4 Aşınma Testi lm Değerleri



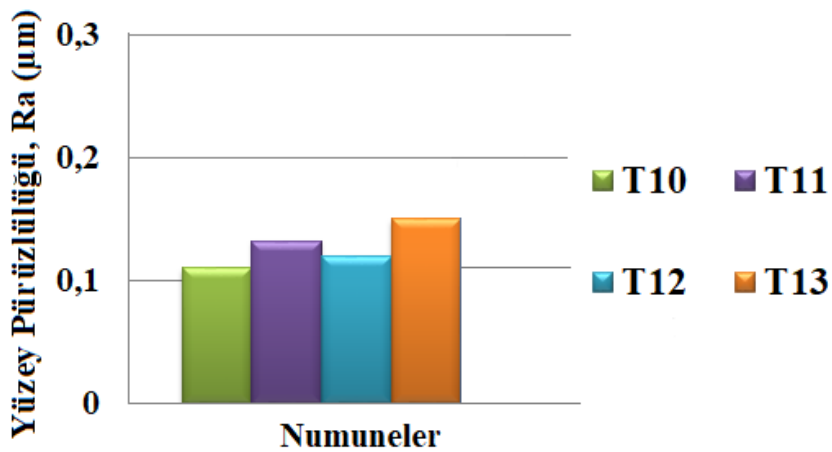
şekil 4.10 MA uygulanan T10, T11, T12, T13 alaşımlarının aşınma test EDS görüntüleri.



Şekil 4.11 MA uygulanan T10, T11, T12, T13 alaşımlarının aşınma oranları grafikleri.



Şekil 4.12 MA uygulanan T10, T11, T12, T13 alaşımlarının sürtünme katsayıları grafikleri.



Şekil 4.13 MA uygulanan T10, T11, T12, T13 alaşımlarının yüzey pürüzlülüğü grafikleri.

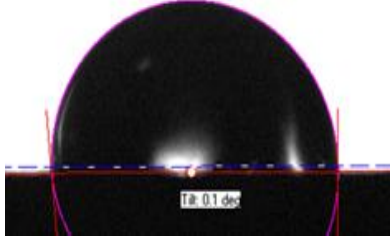
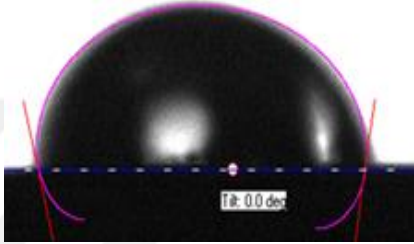
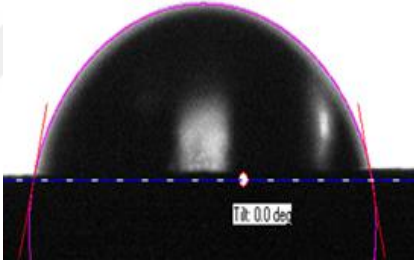
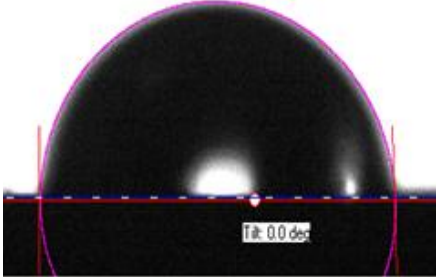
Aşınan iki yüzey arasında sert partiküllerin yumuşak malzemede plastik deformasyona sebep olduğu abrazif aşınma ve yüzey pürüzlerinin kayma noktalarında birbirleri üzerinden sürekli olarak hareketi sonucu delaminasyon (tabakalaşma) aşınma meydana gelmiştir. Delaminasyon aşınması yüzey altında küçük çatlakların görüldüğü durumdur. Sürekli yüklemeler ve deformasyon sürecinin devam etmesi yüzey altındaki çatlakları büyüterek komşu çatlaklarla birleşmesine neden olmaktadır (Koraman 2011).

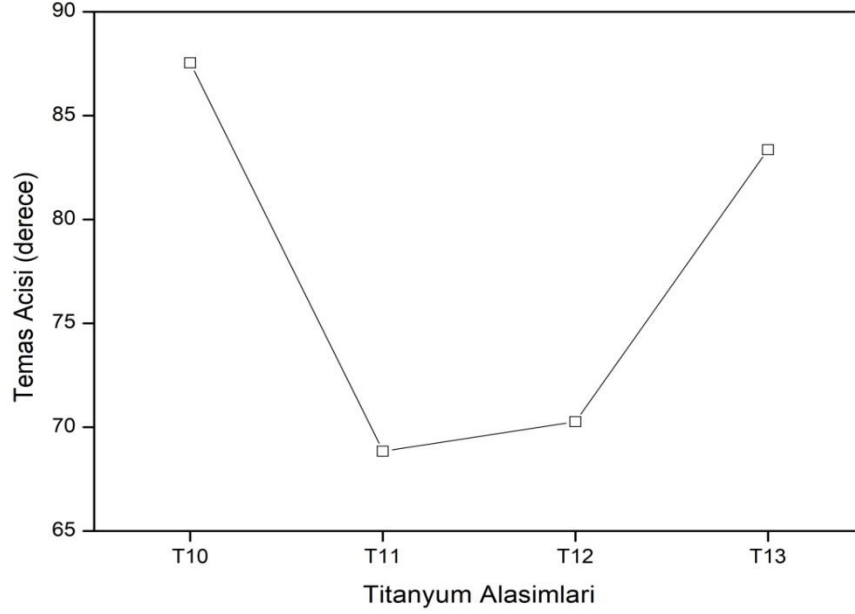
Aşınma oranı, sürtünme katsayısı ve yüzey pürüzlülüğü T10 alaşımına Mo ilavesiyle artmaktadır. Yüzey sürtünmesinin ve aşınma direncinin artması biyomedikal implantlar için istenilen bir özelliktir. Yüzey pürüzlülüğü protein adsorpsiyonu, hücre yapışması, hücre göçü ve farklılaşmasında önemli bir etkidir (Yingchao and Luquan 2018). Yüzey pürüzlülüğü implantlarda osteointegrasyonu arttırdığı için istenilen bir özelliktir ve Mo katkılandırılması ile yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. En yüksek yüzey pürüzlülüğüne T13 alaşımı sahipken, en düşük yüzey pürüzlülüğüne T10 alaşımı sahiptir.

4.2.5 Temas Açısı Ölçüm Değerleri

Biyomateryallerde yüzey ıslatabilirliği yüzey enerjisine bağlıdır ve biyoyuyumluluğu belirler (Kalelioğlu 2015). Biyomalzemelerin yüzey ıslanabilirliği temas açısı (CA) ölçümü ile belirlenmektedir. CA değerindeki yükseklik ve ya düşüklük biyomalzemenin hidrofilik ve ya hidrofobik yapıda olduğunu gösterir. CA değerindeki yükseklik hidrofobik(düşük ıslanabilirlik), düşüklük ise hidrofilik(yüksek ıslanabilirlik) yüzey anlamına gelmektedir (Kaur and Singh 2019). Hidrofilik özelliğe sahip implantlar osteointegrasyonun gerçekleşmesinde önemli rol oynayarak başarı oranını arttırmaktadır (Kalelioğlu 2015). Temas açısı ölçümlerinde damlanın sağ tarafla yaptığı açı CA(R), sol tarafla yaptığı açı CA(L) ve bu ikisinin ortalaması CA(M) olarak çizelge 4.6'da hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6 T10, T11, T12, T13 alaşımlarının temas açısı değerleri.

Numune	CA(R)	CA(L)	CA(M)	
T10	86,68	88,40	87,54	
T11	67,52	70,16	68,84	
T12	69,92	70,63	70,27	
T13	84,33	82,39	83,36	



Şekil 4.14 MA uygulanan T10, T11, T12 ve T13 alaşımlarının temas açısı grafikleri.

Yapılan temas açısı ölçümleri sonucunda üretilen numunelerin hepsi hidrofilik özellik göstermektedir ve T10 alaşımına eklenen Mo ilavesi genel olarak yüzey ıslatılabilirliğinde artışa neden olmuştur. Alaşıma eklenen % 1'lik Mo ilavesi ile T11 alaşımı en yüksek yüzey ıslatılabilirliğine sahiptir. % 2 ve % 3'lük Mo ilavesi ile T12 ve T13 alaşımlarının temas açılarında tekrardan yükselme meydana gelmiştir. Alaşıma eklenen Mo ilavesi hidrofilisitede ilk başta yükseltici etki yaratsa bile, Mo ilavesi arttıkça alaşımın hidrofilisitesinde düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Islatılabilirlik, implantın yerleştirileceği konak hücre ile ara yüzey arasında bağ kurabilme yeteneğini arttırdığı için biyomateryallerde istenilen bir özelliktir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada $Ti - 10Nb - 10Sn$ ve $Ti - 10Nb - 10Sn - xMo$ ($x= 1, 2, 3$) alaşımları toz metalurjisi yöntemi ile istenilen oranlarda başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Mikro yapı, sertlik, yoğunluk, aşınma, temas açısı özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar aşağıdaki gibidir:

2 saat ön karıştırma, 8 saat bilyeli karıştırma yapılan Ti alaşımları SEM ve EDS analizleri sonucunda homojen bir dağılım gösteren numuneler olarak başarılı bir şekilde üretilmiştir.

Mekanik alaşımlanan toz numuneler soğuk presleme ile 500 MPa basınç altında 1 dakika boyunca kuvvet uygulanarak 10 mm çaplı silindir numuneler elde edilmiştir.

Sinterleme işlemi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Preslenen numuneler ilk olarak %1 stearik asidi numuneden uzaklaştırmak için 400°C sinterlenmiştir. Daha sonra sıcaklık 1000°C'ye çıkarılarak numuneler bu sıcaklıkta 2 saat boyunca sinterlenmiştir.

Yapılan test ve analiz sonuçları göz önünde bulundurulduğunda, XRD sonuçlarına göre $Ti - 10Nb - 10Sn$ ve $Ti - 10Nb - 10Sn - xMo$ ($x=1, 2, 3$) alaşımlarında Nb ve Sn elementleri Ti'nin kafes yapısı içine yerleşerek katı çözelti oluşturmaktadır. β dengeleyici Nb β -Ti fazını kararlı hale getirmiştir. Sinter numunelerin difraksiyonlarında ise TiC fazına rastlanmıştır. Bu durum bize sinter numunelerde dolayı kirlenme meydana geldiğini göstermektedir.

Yapılan SEM ve EDS haritalamalarda, alaşım elementlerinin homojen bir dağılım sergilediği gözlemlenmiştir.

Partikül boyut testi sonuçlarına göre T10 alaşımına %1'lik Mo ilavesi partikül boyutunun azalmasına, %2'lik Mo ilavesi ise malzeme sünekliğini arttırmasından dolayı partikül boyutunda artışa neden olmuştur. Alaşıma eklenen Mo ilavesinin arttırılmasıyla mekanik alaşımlama prensibi olan yapışma ve kırılma olaylarının görülmesi partikül

boyutunu önce arttırmış daha sonra azaltmıştır. Elde edilen sonuçlara göre alaşımlar arasında en küçük partikül boyutuna T11 alaşımı (119,02 μ m) sahipken, en büyük partikül boyutuna T12 (899,41 μ m) alaşımının sahip olduğuna ulaşılmıştır.

Yapılan aşınma testi sonuçlarına göre numunelerde abrazif ve delemantasyon (tabakalaşma) aşınmaları meydana gelmiştir. T10 alaşımına eklenen Mo ilavesi genel olarak aşınma oranı, sürtünme katsayısı ve yüzey pürüzlülüğünde artışa neden olmuştur. En yüksek yüzey pürüzlülüğüne T13 alaşımı sahip iken en düşük T10 alaşımının sahip olduğuna ulaşılmıştır.

Yapılan temas açısı ölçümleri sonucunda üretilen numunelerin hepsi hidrofilik özellik göstermektedir ve T10 alaşımına eklenen Mo ilavesi genel olarak yüzey ıslatılabilirliğinde artışa neden olmuştur. Alaşıma eklenen %1'lik Mo ilavesi ile T11 alaşımı en yüksek yüzey ıslatılabilirliğine sahiptir. T10 alaşımına eklenen %2 ve %3'lük Mo ilavesi ile T12 ve T13 alaşımlarının temas açılarında yükselme meydana gelmiştir. Alaşıma eklenen Mo ilavesi hidrofilisitede ilk başta yükseltici etki yaratsa bile, Mo ilavesi arttıkça alaşımın hidrofilisitesinde düşüş olduğu gözlemlenmiştir.

Yapılan yoğunluk ölçümleri sonucunda T10 alaşımına Mo ilavesi numune yoğunluğunu arttırmış. Üretilen numuneler arasında en düşük gözenekliliğe 13,39 toplam poroziteye sahip olan T11 alaşımı, en yüksek gözenekliliğe ise 19,67 ile T12 alaşımının sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Ti10Nb10Sn alaşımına eklenen %1, %2 ve % 3'lük Mo ilavesi ile oluşturulan Ti alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanımı düşünülmektedir. Bunun için biyoyumluluk, sitotoksik, antimikrobiyal ve korozyon özellikleri incelenerek uygunluğu sonrasında Ti alaşımı olarak endüstride kullanımının sağlanması ileriki çalışmaları oluşturmaktadır.

Elde ettiğimiz verilere göre Ti10Nb10Sn alaşımına eklenen %1, %2 ve %3 Mo ilavesi biyomalzeme olarak olumlu değerler arasındadır. Fakat alaşıma eklenecek Mo ilavesinin artması ile alaşımın hidrofilisitesinde azalış, yoğunluk ve aşınma oranında

artış gibi meydana gelebilecek değişimler olabileceği öngörülmektedir. Bu durum bize Ti10Nb10Sn alaşımına eklenebilecek Mo ilavesinin artmasının üretilen alaşım üzerinde olumlu ya da olumsuz etki yapabileceği konusunda kesin olarak kaynak oluşturmamaktadır.



6. KAYNAKLAR

- Anas, N., Ramakrishna, M., Dash, R., Rao, T. N., Vijay, R. (2019). Influence of process control agents on microstructure and mechanical properties of Al alloy produced by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering:A*, **751**: 171-182.
- Banoriya, D., Purohit, R., Dwivedi, R. K. (2017). Advanced Application for Polymer Based Biomaterials. *Materialstoday : Proceedings*, **4**: 3534-3541.
- Black, J. (1992). Biological Performance of Materials. New York.
- Black, J., Hastings, G. (Dü). (1998). *Handbook of Biomaterial Properties*. London: Chapman & Hall.
- Cerit, A. A. (2016). Toz Metalurjisi.
- Ceyhan, T., Köse, N. (2011). Ortopedide biyomalzeme kullanımı:Genel bilgiler ve tanımlar. *TOTBİD Dergisi*, **10**:79-82.
- Eisenborth, E., Velten, D., Müller, M., Thull, R., and Breme, J. (2004). Biocompatibility of β - stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*, **25**: 5705 - 5713.
- Evcin, A. (2007). Atomizasyon. Toz Üretim Teknikleri Ders Notu. Afyonkarahisar.
- Evcin, A. (2016). Biyomalzemelere Giriş. Ders Notu. Afyonkarahisar
- Evcin, A. (2016). Biyomalzemelerin Sınıflandırılması. Ders Notu. Afyonkarahisar
- Evcin, A. (2016). Biyouyumluluk. Ders Notu. Afyonkarahisar
- Gao, X., He, R.-X., Yan, S.-G., Wu, L.-D. (2011). Dermatitis associated with chromium following total knee arthroplasty. *The Journal of Arthroplasty*, **26**: 665.
- Geçim, G. *Yüzey Gerilimi ve Temas Açısı Ölçümü*. Kimya Mühendisliği Laboratuvarı III, Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bursa.
- Geetha, M., Singh, A. K., Muraleedharan , K., Gogia, A. K., Asokamani, R. (2001). Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti - 13Nb - 13Zr alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **329**: 264 - 271.
- Geetha, M., Singh, A., Asokamani, R., Gogia, A. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. *Progress in Materials Science*, **54**: 397 - 425.
- Griffith, L.G. (2000). Polymeric Biomaterials. *Acta Materialia*, **48**: 263-277.
- Gümüşderelioğlu, M. (2002). Yeni Ufuklara Biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik Dergisi*

7:2-5.

- Gür, A., Taşkın, M. (2004). Metalik Malzemeler ve Biyouyum. *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları*.
- Güven, Ş.Y. (2010). Ortopedik Malzemelerin Biyouyumlulukları ve Mekanik Özelliklerine Göre Seçimi. 2. *Ulusal Tasarım İmalat ve Analiz Kongresi*. Balıkesir.
- Güven, Ş.Y. (2014). Biyouyumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 303-311.
- Ho, W. F., Ju, C. P., & Lin, J. C. (1999). Structure and properties of cast binary Ti - Mo alloys. *Biomaterials*, **20**: 2115-2122.
- Kalelioğlu, D. (2015). Kemik ve doku implant malzemeleri: Osseointegrasyon ve antimikrobiyel etkinlik. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kaur, M., & Singh, K. (2019). Review and titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering:C*.
- Koraman, E. (2011). Al-Fe-V-Si alaşımlarının yüksek sıcaklık aşınma özelliklerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kükürtcü, B. (2008). Biyoaktif Cam ve Cam-Seramik Malzemelerin Üretimi ve Yapay Vücut Sıvısı İçerisindeki Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Manam, N. S., Harun, W., Shri, D., Ghani, S., Kurniawan, T., Ismail, M., et al. (2017). Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, **701**: 698-715.
- Miller, P., Holladay, J. (1958). Friction and wear properties of titanium. *Wear*, **2**: 133-140.
- Milli, A. (2017). Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile (B₄C+FeTi) Takviyeli Fe Esaslı Kompozit Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Mobarakeh, L. G., Kolahreez, D., Ramakrishna, S., Williams, D. (2019). Key terminology in biomaterials and biocompatibility. *Current Opinion in Biomedical Engineering*, **10**: 45-50.

- Nag, S., Banerjee, R., Fraser, H. (2005). Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti- Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys. *Materials Science and Engineering:C*, **25**: 357 - 362.
- Niinomi, M. (2003). Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Science and Technology of Advanced Materials*, **4**: 445 - 454.
- Nnamchi, P. S., Obayi, C. S., Todd, I., & Rainforth, M. W. (2016). Mechanical and Electrochemical Characterisation of New Ti - Mo - Nb - Zr Alloys for Biomedical Applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **60**: 68-77.
- Nouri, A., Hodgson, P. D., Wen, C. E. (2010). Effect of process control agent on the porous structure and mechanical properties of a biomedical Ti-Sn-Nb alloy produced by powder metallurgy. *Acta Biomaterialia*, **6**: 1630-1639.
- Özalp, Y., Özdemir, N. . Biyomateryaller ve Biyouyumluluk. Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Ankara.
- Özgün, E. (2008). Mekanik Alaşımlama Yöntemiyle Sentezlenen Al - TiC ve Al - Ti - C ve Sinter Kompozitlerin Mikroyapısal ve Fiziksel Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özkan , A., Şişik, N., Öztürk, U. (2016). Kompozit Malzemelerin Ağız, Yüz, Çene Cerrahisinde Kullanımı ve Malzeme Uygunluklarının Belirlenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 227-242.
- Park, J. B., Bronzino, J. D. (Dü). (2003). *Biomaterials Principles and Applications*. CRC Press.
- Park, J. B., Lakes, R. S. (2007). *Biomaterials: An Introduction*. New York: Springer.
- Pasinli, A. (2004). Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 25-34.
- Sanchez, C. T., McLaughlin, J., Fotticchia, A. (2018). Porosity and pore size effect on the properties of sintered Ti35Nb4Sn alloy scaffolds and their suitability for tissue engineering applications. *Journal of Alloys and Compounds*, **731**: 189-199.
- Song, Y., Xu, D., Yang, R., Li, D., Wu, W., Guo, Z. (1999). Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β type bio-titanium

- alloys. *Materials Science and Engineering:A*, **260**: 269 - 274.
- Söyler, A. U. (2008). Mekanik Alaşımlama Yöntemleri ile Üretilmiş Al-Fe Tabanlı SiC ve Y2O3 Pekiştiricili Kompozitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Subaşı, A., Zurnacı, M., Kahyaoğlu, A., Demir, E. (2017). Polyester/Grafen Kompozitlerin Mekanik ve Termal Özelliklerinin Analizi. *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*, **4**: 472-481.
- Tang, X., Ahmed, T., Rock, H. J. (2000). Phase transformations in Ti - Nb - Ta and Ti - Nb - Ta - Zr alloys. *Journal of Materials Science*, **35**: 1805 - 1811.
- Trentani, L., Pelilo, F., Pavesi, F. C., Cecilian, L., Cetta, G., Forlino, A. (2002). Evaluation of the TiMo12Zr6Fe2 alloy for orthopaedic implants: in vitro biocompatibility study by using primary human fibroblasts and osteoblasts. *Biomaterials*, **23**: 2863-2869.
- Tüylek, Z. (2017). Nanotıp ve Biyomateryal Kullanımı. *Mühendis Beyinler Dergisi*, **1**: 2.
- Uzun, İ. H., & Bayındır, F. (2010). Dental Uygulamalarda Titanyum ve Özellikleri - Derleme. *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, **20**: 213-220.
- Wang, X., Chen, Y., Xu, L., Liu, Z., Woo, K. D. (2013). Effects of Sn Content on the microstructure, mechanical properties and biocompatibility of Ti - Nb - Sn / Hydroxyapatite biocomposites synthesized by powder metallurgy. *Metarial & Design*, **49**: 511 - 519.
- Xiong, J., Li, Y., Wang , X., Hodgson, P., Wen, C. (2008). Mechanical properties and bioactive surface modification via alkali-heat treatment of a porous Ti-18Nb-4Sn alloy for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, **4**: 1963-1968.
- Yılmaz, B., Alshemary, A. Z., Evis, Z. (2019). Co-doped hydroxyapatites as potential materials for biomedical applications. *Microchemical Journal*, **144**: 443-453.
- Yingchao, S., Luquan , R. (2018). Bioinspired surface functionalization of metallic biomaterials. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **77**: 90-105.
- Zümrüt, Z. (2009). Tam faktöriyel deney tasarımı tekniği ile hidroksiapatit kaplı titanyum implant malzemelerin mekanik özellikleri üzerine parametrelerin etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri

Enstitüsü, İstanbul.



İnternet Kaynakları

- 1) <http://aves.erciyes.edu.tr/ImageOfByte.aspx?Resim=8&SSNO=7&USER=7395>, 13.06.2018
- 2) <https://www.muhendisol.com/2018/01/28/toz-metalurjisi-nedir/>, 20.03.2019
- 3) <http://www.muhendisalemi.com/toz-metalurjisi-nedir-malzeme-nasil-uretilir/>, 20.03.2019
- 4) <https://docplayer.biz.tr/47621717-Elektrolitik-toz-uretim-teknikleri-prof-dr-muzaffer-zeroen.html>, 21.03.2019
- 5) https://rahmiunal.net/toz/tozuretimi/powder_product.html, 22.03.2019
- 6) <https://malzemebilimi.net/atomizasyon-nedir-gaz-ve-su-atomizasyonu-yontemleri-ile-nasil-toz-uretilir.html>, 24.03.2019
- 7) <https://www.muhendisbeyinler.net/toz-metalurjisi-nedir/>, 24.03.2019
- 8) <https://tuam.aku.edu.tr/mikrosertlik-analizi/>, 15. 10. 2018
- 9) <http://www.dutap.duzce.edu.tr/5169-sayfa-asinma-test-cihazı>, 07.11.2018

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : EZEL KARAKUŞ
Doğum Yeri ve Tarihi : Kilis / 1994
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : +090 507 726 25 43, ezelkarakus94@gmail.com /
ezel.karakus@boun.edu.tr

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Kilis Nedim Ökmen Anadolu Öğretmen Lisesi,
(2008-2012)
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Biyomedikal
Mühendisliği Bölümü, (2012-2016)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri
Enstitüsü, Biyomedikal Mühendisliği Anabilim
Dalı, (2016-2019)