

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS

SKP İLE ÜRETİLEN $Ti_{13}Nb_{13}Zr/HA$ KOMPOZİTLERİN
MEKANİK VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

BEYZA BEGÜM OKUR

Danışman: Doç. Dr. Özlem BARAN ACIMERT

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2023
Her Hakkı Saklıdır.

Kabul ve Onay Sayfası

Doç. Dr. Özlem BARAN ACIMERT danışmanlığında, Beyza Begüm OKUR tarafından hazırlanan bu çalışma tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anabilim Dalı Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans/Doktora Tezi olarak kabul oybirliği/oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Tefvik KÜÇÜKÖMEROĞLU İmza:

Üye : Doç. Dr. Özlem BARAN ACIMERT İmza:

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Mevra ASLAN ÇAKIR İmza:

Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun / / 20.... tarih ve / sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

Bilimsel Etiğe Uygunluk Sayfası

“SKP ile Üretilen Ti13Nb13Zr/HA Kompozitlerin Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi” isimli “Yüksek Lisans” tezim tarafımca intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiğı gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 23/02/2023

(İmza)

Beyza Begüm OKUR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SKP İLE ÜRETİLEN Ti13Nb13Zr/HAKOMPOZİTLERİN MEKANİK VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Beyza Begüm OKUR

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Özlem BARAN ACIMERT

Ti-bazlı biyomedikal malzemeler üretmek için birçok modifikasyon yöntemi uygulanmaktadır. Bu çalışmada, Ti13Nb13Zr alaşımına Sürtünme Karıştırma Prosesi (SKP) uygulanarak takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda hidroksiapatit (HA) takviyeli Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin yapısal, mekanik ve tribolojik özellikleri araştırılmıştır. Yapısal özellikleri belirlemek amacıyla XRD, FTIR, SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Yüzey pürüzlülük değerleri 3D optik mikroskop kullanılarak belirlenmiştir. Mekanik ve tribolojik özelliklerin belirlenmesi için ise sırasıyla mikrosertlik ve aşınma test cihazları kullanılmıştır. Aşınma testleri kuru ortam ve fosfat tamponlu tuz çözeltisi (PBS) içinde gerçekleştirilmiştir. Aşınma testleri sonucu oluşan aşınma izleri SEM ve 3D optik profilometre ile analiz edilmiştir. Yüzey ıslanabilirlik özellikleri temas açısı ölçer ile incelenmiştir. Yapılan XRD analizleri sonucunda elde edilen kompozitlerin amorf bir yapı sergiledikleri görülmüştür. FTIR analizleri sonucu HA PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} ve OH^- bağlarına sahiptir. SKP prosesi Ti13Nb13Zr alaşımının sertliğini ve her iki atmosferde de aşınma direncini artırmıştır. Ayrıca Ti13Nb13Zr/HA kompozitleri Ti13Nb13Zr alaşımı ve SKP uygulanarak modifiye edilmiş Ti13Nb13Zr alaşımının sertliğini ve aşınma direncini önemli ölçüde artırmıştır. Tüm numuneler hücrelerin yapışması için uygun hidrofilik yüzeyler sergilemiştir.

2023, 73 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Aşınma, FTIR, Hidroksiapatit, SKP, Ti13Nb13Zr

ABSTRACT

MSc Thesis

THE INVESTIGATION OF MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF Ti13Nb13Zr/HA COMPOSITES FABRICATED WITH FSP

Beyza Begüm OKUR

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Assoc. Dr. Özlem BARAN ACIMERT

Many modification methods are applied to produce Ti-based biomedical materials. In this study, the structural, mechanical and tribological properties of unreinforced Ti13Nb13Zr alloy and Ti13Nb13Zr/HA composites with different ratios of hydroxyapatite (HA) reinforcement were investigated by Friction Stirring Process (FSP) to Ti13Nb13Zr alloy. XRD, FTIR, SEM and EDS analyzes were performed to determine the structural properties. Surface roughness values were determined using a 3D optical microscope. Microhardness and wear test devices were used to determine the mechanical and tribological properties, respectively. Wear tests were carried out in dry environment and phosphate buffered saline solution (PBS). The wear tracks were analyzed by SEM and 3D optical microscope. Surface wettability properties were investigated with a contact angle. The composites obtained as a result of the XRD analyzes were found to exhibit an amorphous structure. As a result of FTIR analysis, HA has PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} and OH^- bonds. The hardness and wear properties of the Ti13Nb13Zr alloy were increased with SKP process. In addition, Ti13Nb13Zr/HA composites significantly increased the hardness and wear resistance of Ti13Nb13Zr alloy and modified Ti13Nb13Zr alloy by applying SKP. All samples exhibited hydrophilic surfaces suitable for cell adhesion.

2023, 73 Pages

Keywords: FTIR, Hydroxyapatite, SKP, Ti13Nb13Zr, Wear

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle her daim paylaşan, kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek adına elinden gelenden fazlasını sunan, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli ve danışman hoca statüsünü hakkıyla yerine getiren sayın hocam Doç. Dr. Özlem BARAN ACIMERT'e teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum. Karadeniz Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarının imkânlarından faydalanmamı sağlayıp kıymetli vaktini bana ayıran değerli hocam Prof. Dr. Tevfik KÜÇÜKÖMEROĞLU'na, Hitit Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünden değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Ayşenur KELEŞ DAYAUÇ'a ve değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Yusuf KANCA'ya çok teşekkür ederim. Ayrıca bu tez çalışmasını FBA-2020-728 Nolu proje ile destekleyen Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Beni yetiştiren, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen, beni ben yapan değerli aileme ve sevgili eşime sonsuz teşekkürü ve minnettarlığı bir borç bilirim.

Beyza Begüm OKUR

Şubat, 2023

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ.....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	8
2.1. Biyomedikal İmplantlar.....	8
2.2. Biyomedikal İmplantlarda Kullanılan Ti Alaşımları.....	10
2.2.1. Ti13Nb13Zr alaşımları.....	13
2.3. Ti ve Ti Alaşımları için Yüzey Modifikasyon İhtiyacı.....	14
2.3.1. Biyomedikal özelliklerini iyileştirmek için Ti ve Ti alaşımlarının yüzey modifikasyonları.....	15
2.3.1.1. Hidroksiapatit.....	20
2.4. Yüzey Modifikasyon Teknikleri	21
2.4.1. Sürtünme karıştırma prosesi.....	22
2.4.1.1. SKP'nin çalışma prensibi.....	25
2.5. Biyomedikal Uygulamalarda Sürtünme Karıştırma Prosesinin Uygulanması....	26
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	29
3.1. Materyal	29
3.2. Yöntem	29
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	35
4.1. Yapısal Analiz Sonuçları.....	35
4.2. Sertlik Test Sonuçları	39
4.3. Aşınma Test Sonuçları	40
4.4. Yüzey Islanabilirlik Özellikleri.....	51
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	53
KAYNAKLAR	55

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Alaşım elementlerinin titanyum alaşımlarının faz diyagramlarına etkisi	13
Şekil 2.2. Hidroksiapatitin temel hücresi	21
Şekil 2.3. Sürtünme karıştırma tabanlı teknolojilerin sınıflandırılması	23
Şekil 2.4. SKP tekniğinin şematik gösterimi	25
Şekil 2.5. SKP proses değişkenlerinin sınıflandırılması	26
Şekil 3.1. Freze tezgahında açılan kanallara ait örnek bir yüzey	29
Şekil 3.2. Sürtünme karıştırma prosesi cihazı	29
Şekil 3.3. a)SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı, b)SKP ile üretilen HA takviyeli Ti13Nb13Zr/HA kompozit	30
Şekil 3.4. XRD cihazı	31
Şekil 3.5. FTIR analiz cihazı	31
Şekil 3.6. Taramalı Elektron mikroskobu (SEM)	32
Şekil 3.7. Mekanik test cihazı	32
Şekil 3.8. Aşınma test cihazı	33
Şekil 3.9. Temas açısı ölçer cihazı	34
Şekil 4.1. Ti13Nb13Zr alaşımı ve Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerine ait XRD grafikleri	35
Şekil 4.2. HA için FT-IR spektrumu	36
Şekil 4.3. SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımının yüzey SEM görüntüsü ..	37
Şekil 4.4. SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%7.5HA kompozitinin yüzey SEM görüntüsü	37
Şekil 4.5. SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%15HA kompozitinin yüzey SEM görüntüsü	38
Şekil 4.6. SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%22.5HA kompozitinin yüzey SEM görüntüsü	38
Şekil 4.7. Ti13Nb13Zr alaşımının kuru ortam ve PBS çözeltisindeki aşınma testlerinden elde edilen sürtünme katsayısı (COF)-zaman grafiği	41
Şekil 4.8. SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr alaşımının kuru ortam ve PBS çözeltisindeki aşınma testlerinden elde edilen sürtünme katsayısı (COF)-zaman grafiği	42
Şekil 4.9. SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%7.5HA kompozitinkuru ortam ve PBS çözeltisindeki aşınma testlerinden elde edilen sürtünme katsayısı (COF)-zaman grafiği	42

Şekil 4.10. SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%15HA kompozitin kuru ortam ve PBS çözeltisindeki aşınma testlerinden elde edilen sürtünme katsayısı (COF)-zaman grafiği	43
Şekil 4.11. SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%22.5HA kompozitin kuru ortam ve PBS çözeltisindeki aşınma testlerinden elde edilen sürtünme katsayısı (COF)-zaman grafiği	43
Şekil 4.12. Ti13Nb13Zr alaşımının aşınma testlerinden elde edilen aşınma izlerinin SEM ve 3D optik profilometre görüntüleri a) kuru ortamda, b) PBS çözeltisinde	46
Şekil 4.13. SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımının aşınma testlerinden elde edilen aşınma izlerinin SEM ve 3D optik profilometre görüntüleri a) kuru ortamda, b) PBS çözeltisinde	47
Şekil 4.14. SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%7.5HA kompozitin aşınma testlerinden elde edilen aşınma izlerinin SEM ve 3D optik profilometre görüntüleri a) kuru ortamda, b) PBS çözeltisinde	48
Şekil 4.15. SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%15HA kompozitin aşınma testlerinden elde edilen aşınma izlerinin SEM ve 3D optik profilometre görüntüleri a) kuru ortamda, b) PBS çözeltisinde	49
Şekil 4.16. SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%22.5HA kompozitin aşınma testlerinden elde edilen aşınma izlerinin SEM ve 3D optik profilometre görüntüleri a) kuru ortamda, b) PBS çözeltisinde	50
Şekil4.17.Temas açısı değerleri a) Ti13Nb13Zr b) SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr c) Ti13Nb13Zr/%7.5HA kompoziti d) Ti13Nb13Zr/%15HA kompoziti e) Ti13Nb13Zr/%15HA kompoziti	52

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr alaşımı ve Ti13Nb13Zr/HA kompozitleri için proses parametreleri.....	30
Tablo 4.1. SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin elementel bileşimi	39
Tablo 4.2. Sertlik değerleri.....	40
Tablo 4.3. Sürtünme katsayısı.....	44
Tablo 4.4. Aşınma oranı ve yüzey pürüzlülük değerleri.....	45

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

<i>Ag</i>	Gümüş
<i>Al</i>	Alüminyum
<i>Al₂O₃</i>	Alüminyum oksit
<i>B₄C</i>	Bor karbür
<i>cm</i>	Santimetre
<i>Co</i>	Kobalt
<i>CO₃⁻²</i>	Karbonat
<i>Cr</i>	Krom
<i>dk</i>	Dakika
<i>Fe</i>	Demir
<i>gf</i>	Gram-kuvvet
<i>GPa</i>	Gigapaskal
<i>Hf</i>	Hafnium
<i>HPO₄⁻²</i>	Hidrojen Fosfat
<i>K</i>	Kelvin
<i>kg</i>	Kilogram
<i>Mg</i>	Magnezyum
<i>mm</i>	Milimetre
<i>Mo</i>	Molibden
<i>Nb</i>	Niyobyum
<i>OH</i>	Hidroksit
<i>pH</i>	Asitlik veya bazlık derecesini tarif eden ölçü birimidir
<i>PO₄⁻³</i>	Fosfat
<i>Pt</i>	Platin
<i>s</i>	Saniye
<i>SiC</i>	Silisyum karbür
<i>Sr</i>	Stronsiyum
<i>Ta</i>	Tantal
<i>Ti</i>	Titanyum
<i>Ti-CaP</i>	Titanyum-kalsiyum fosfat
<i>TiN</i>	Titanyum nitrür
<i>TiO₂</i>	Titanyum dioksit
<i>V</i>	Vanadyum
<i>Zn</i>	Çinko
<i>ZnO</i>	Çinko oksit
<i>Zr</i>	Zirkonyum
<i>α</i>	Alfa
<i>β</i>	Beta

θ	Açı
μm	Mikrometre
φ	Fi
%	Yüzde
°	Derece
316L	Düşük karbonlu çelik

Kısaltmalar

COF	Sürtünme Katsayısı
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HA	Hidroksiapatit
HMK	Hacim Merkezli Kübik
HSP	Hegzagonal Sıkı Paket
HV	Vickers Sertliği
MMC	Metal Matrisli Kompozit
PBS	Fosfat Tamponlu Tuz
SBF	Simule Edilmiş Vücut Sıvısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SKK	Sürtünme Karıştırma Kaynağı
SKP	Sürtünme Karıştırma Prosesi
XRD	X-Işını Difraksiyonu

1. GİRİŞ

Son 20-30 yılda, ortalama yaşam süresindeki artış, dünya nüfusunun ortalama yaşını yükseltmiştir. 2001 yılında, Ekonomik ve Sosyal İşler Nüfus Bölümü (ABD) “Dünya Nüfusunun Yaşlanması: 1950-2050” başlıklı bir rapor yayınlamıştır. Bu rapora göre, genel ortalama yaşın 1950’de 29.0’dan 2000’de 37.3’e yükseldiği belirtilmiş ve 2050’de 45.5’e yükseleceği tahmin edilmektedir. Dünya çapında nüfusun ortalama yaşındaki bu artış; insan vücudunun yaşlandıkça yük taşıyan eklemlerinin hastalığa daha yatkın hale gelmesinden dolayı protez implantasyonunu içeren cerrahi prosedürlerin sayısının hızla artmasına neden olmuştur. Buna ek olarak, gençler kış sporları, basketbol, bisiklet, futbol, kayak vb. birçok spor dalında spor yaralanmasına maruz kalmaktadır. Ulusal Güvenlik Konseyi’ne göre 2003 yılında en tehlikeli spor dallarının başında basketbol (533.509 kişi), ardından bisiklet (521.578 kişi) ve futbolun (420.581 kişi) geldiği ve bu spor dalları ile ilgilenenlerin çoğunun 5-24 yaş arasında olduğu rapor edilmiştir (Cotrut vd., 2017). Bu nedenle, özellikle genç hastalarda, cerrahi revizyon sayısını azaltarak yaşam kalitesini ve normal yaşam beklentisini artırmak için implantların düzgün çalışması gerekmektedir. Buradan hareketle, özellikle kemik fiksasyon cihazları ve yapay eklemler tüm tıbbi cihazların %44’ünü oluşturduğundan, implant başarısızlığının mekanizması günümüzde implantın hizmet ömrünü artırmayı amaçlayan yoğun araştırmaların hedefidir. Genel olarak, tıbbi uygulamalarda kullanılan malzemelere gereksinimler; iyi klinik davranış, erişilebilir üretim süreci, maliyet etkinliği ve revizyon süresiyle ilgili daha iyi performansa sahip olmayı içerir. 1960’lardan beri titanyum alaşımları, paslanmaz çelik, kobalt krom ve şekil hafızalı alaşımlar gibi diğer biyomalzemelerle birlikte tıbbi uygulamalarda en yaygın kullanılan malzemeler olmuştur (Özcan ve Hämmerle, 2012; Niinomi, M., 2003; Liu vd., 2004; De Almeida vd., 2015).

Diğer alaşımlarla karşılaştırıldığında Ti6Al4V, tıpta özellikle omuz ve total kalça implantlarında en çok kullanılan alaşımdır. Bu nedenle, birçok araştırma çalışması Ti6Al4V alaşımlarının analizine odaklanmıştır. Azevedo ve Hippert (2002) Ti6Al4V oral maksillofasiyal (ağız dış-çene) plağın başarısızlıklarının, yoğun lokalize korozyon ve taneler arası çatlamanın varlığının teşvik ettiği korozyon yorgunluğundan kaynaklandığını kanıtlamıştır. Bununla birlikte, Ti6Al4V alaşımlarında bulunan Al ve V elementlerinin toksisitesi ile ilgili birçok endişe vardır. İnsan vücut sıvısına uzun süre

maruz kaldıktan sonra, metalik iyonların salınmasının, akciğerler ve/veya beyin gibi hedeflenen alanlarda önemli bir toksisiteye yol açabileceği ve dolayısıyla olumsuz bir doku tepkisine neden olabileceği bildirilmiştir. Ayrıca, Ti6Al4V alaşımının diğer dezavantajları, insan sıvısı ortamlarıyla temasta yüksek ve kararsız sürtünme katsayısı ve düşük aşınma direncidir (Miller ve Holladay, 1958; Qu vd., 2005). Steinemann vd. (1980) V elementinin toksisitesini araştırmış ve Ti6Al4V alaşımının diğer Ti bazlı alaşımlarla değiştirilmesini önermiştir. Bu soruna bir çözüm olarak, Nb, Ta, Zr, Mo, Hf, Pt, Fe gibi başlıca toksik olmayan ve alerjik olmayan elementlerden oluşan çeşitli alaşımlar geliştirilmiştir (Geetha vd., 2009; Braic vd., 2015). Long ve Rack (1998), Nb ve Zr'nin, TiNbZr bazlı alaşımların mikro yapısı ve özellikleri üzerinde büyük etkisi olan, yüksek biyouyumluluğa sahip toksik olmayan elementler olduğunu göstermiştir. Ayrıca, α ve α -yakın Ti bazlı alaşımların ortam sıcaklığında düşük mukavemetle üstün korozyon direnci gösterdiği, β alaşımlarının ise yüksek mukavemete, iyi şekillendirilebilirliğe, yüksek sertleşebilirliğe, düşük elastik modüle ve yüksek korozyon direncine sahip olduğu bildirilmiştir. Böylece α/β oranı ve termal ve termomekanik işleme koşulları kontrol edilerek TiNbZr esaslı alaşımların özellikleri kontrol edilebilir (Wang vd., 2016).

Tüm bu özelliklerine rağmen, Ti bazlı alaşımlar biyoinert malzeme olarak sınıflandırıldıkları için yüzeylerinde kemik oluşumunu indükleyemezler. Ayrıca, kemik dokularının yetersiz büyümesi nedeniyle implant başarısızlığı meydana gelir (Raphel vd., 2016). Bu nedenle, osseointegrasyon fenomenini iyileştirmek için Ti bazlı alaşımlar üzerinde çeşitli yüzey modifikasyonları uygulanmıştır (Boanini ve Bigi, 2006). Bu alandaki çığır açan gelişmelerden biri, Ti bazlı implantların yüzey ve biyolojik özelliklerini artırmak için metal-biyoseramik katman kombinasyonlarının geliştirilmesidir (Roy vd., 2012). İmplantasyon sırasında uygun mekanik stabiliteyi korumak için biyo-seramik kaplamalar, yüzey işlemleri, alaşımlama ve kimyasal işlemler gibi farklı modifikasyon teknikleri kullanılır (Tian vd., 2005). Literatürde, titanyum alaşımlarının tribolojik performansının ve biyouyumluluğunun iki yaklaşımla iyileştirilebileceği bildirilmektedir. Bunlardan biri, hidroksiapatit (Mao vd., 1999a; Mao vd., 1999b) gibi kaplamaların biyomimetik (biyotaklit) birikimidir. Bir diğeri ise, yüzeylere nano veya mikro yapıların takviye edilmesidir (Ning vd., 2016a, Ning vd., 2016b).

Hidroksiapatit veya HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), diş minesi de dahil olmak üzere insan kemiği içeriğinin %70'ini oluşturan inorganik kalsiyum ve fosfora benzeyen yapay bir bileşendir (Szcze's ve Holysz, 2017). HA biręok protez uygulamasında, özellikle optimal kemik gelişimi için gözenekli bir malzeme olarak uygulanan biyoaktif bir malzemedir. Klinik testler, HA'nın omurgalıların dokularıyla uyumlu olduğunu kanıtlamış ve bu da onu çekici bir biyoimplant malzemesi haline getirmiştir (Yip vd., 1997). HA'nın insan kemiğine biręok kimyasal ve biyolojik benzerliği vardır (Jeong vd., 2014; Mondal vd., 2019).Biyolojik ortamda hidroksiapatit, taban malzemeden salınan metal iyonlarına karşı koruyucu bir bariyer görevi görür (Singh vd., 2019; Rasha vd., 2020). Titanyum malzemeler üzerinde nanokristal HA kaplamaların varlığı, osteoblast hücrelerinin yapışmasını ve ayrıca yüzeyde kalsiyum hidroksiapatit, tri-kalsiyum fosfat, sodyum kalsiyum fosfat ve kalsiyum hidrojen fosfatlar gibi biyoaktif fazların çökmesini iyileştirerek ortopedik implantların osseointegrasyonuna yardımcı olabilir (John vd., 2016).

Fosfatların kaplanması, genellikle HA kaplamalar, elektroforetik biriktirme (EPD) (Drevet vd., 2015; Bartmanski vd., 2016), elektrokimyasal destekli katodik biriktirme (ECAD) (Strakowska vd., 2016; Huang vd., 2017) veya her ikisinin birlikte kullanıldığı hibrit kaplama (Rath vd., 2012), sığratma tekniği (Greish vd., 2016; Badea vd., 2016), hidrotermal kaplama (Liu, vd., 2011), plazma püskürtme (Levingstone vd., 2015), sol-jel yöntemi (Usinskas vd., 2016) ve biyomimetik (kimyasal) biriktirme (Pylypchuk vd., 2015) vb. teknikler kullanılarak geręekleřtirilmiřtir. Plazma püskürtme tekniği, Ti6Al4V gibi titanyum alaşımları üzerine HA biriktirmenin popöler bir yöntemidir. Plazma püskürtme yöntemi ile üretilen HA kaplı implantlar, kaplanmamış implantlara göre iyi bir bağ kuvveti gösterir ve kaplamalı implantlar daha erken ve daha güçlü fiksasyon sağlar (Oonishi vd., 1989). Bununla birlikte, plazma püskürtme yöntemi ile üretilen bir HA kaplama, zaman geętikęe kademeli olarak çözünür ve kırılganlığı ile düşük kristalliği nedeniyle taban malzemeden ayrılır. Bu durum plazma püskürtmeli HA kaplama implantların ilk fiksasyonuna katkıda bulunsa da, implantların gevşemesi için endişe vericidir (Cook vd., 1988; Ducheyne vd., 1980; Geesink vd., 1988). Öte yandan, sol-jel işleminin zaman alıcı olması ve işlem sonrası tavlama gerektirmesi gibi dezavantajlarından dolayıda, iyon implantasyon uygulamalarının plazma püskürtme ve sol-jel tekniklerinden daha iyi olduğu rapor edilmiştir (Rautray vd., 2011). HA/Ti6Al4V kompozitlerinin mekanik özelliklerini geliştirmek için Sıcak İzostatik Presleme (HIP)

yöntemi uygulanmıştır. Böylece, biyomedikal implantlar ve protezler için titanyum alaşımlarının mükemmel mekanik özellikleriyle HA'nın biyoaktif özelliğinin bir kombinasyonu oluşturulabilmiştir (Khor vd., 1997). Uygulanan bu yöntemlerin çeşitli avantaj ve dezavantajları göz önüne alındığında HA'nın başarılı ortopedik implantasyonun anahtarlarından biri, implantasyondan sonra uzun süreli stabilite ile HA'yı sabitlemek için güvenilir bir yöntemin oluşturulmasıdır (Teraokavd., 2000). Bunun başlıca nedeni, implantın canlı kemiğe fiksasyonunun hala gelişmekte olması ve esas olarak titanyum ve alaşımlarından bazıları kimyasal olarak bağlanamamasıdır. Bu amaçla Ti yüzeyine Hidroksiapatit implante etmek için mekanik olarak Ti yüzeyinde biyoaktif noktalar oluşturulmuştur (Rattan vd., 2012). Yüzeyde biyoaktif noktalar sağlanarak titanyum implantların stabil fiksasyonu sağlanmaya çalışılmıştır. Böylece hem yeterli mekanik güce hem de kemik afinitesine sahip bir Ti-alaşımı-HA hibriti elde etmek için HA granülleri (ϕ 32–38 μ m) 17 MPa, 1023 K'de bir süperplastik titanyum alaşımına (Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo) implante edilmiştir (Nonami vd., 1998). HA granülleri, alaşımın yüzeyinde mekanik olarak tutulabilir, bu da ortopedik implantların yüzey modifikasyonu için HA implantasyonu olasılığını akla getirir. HA kaplama tabakası, taban malzeme üzerinde çatlak büyümesini engelleyemeyen bir tek parçadan oluşurken, implante edilen her HA granülü bağımsızdır, yani implante edilen HA granüllerinin bazılarındaki eksiklikler veya çatlaklar diğerlerini etkilemeyecektir. Bu nedenle HA implante edilmiş saf titanyum implantın, diş ve ortopedik implantlar için iyi ve elverişli olduğu kabul edilir. Çünkü implante edilen HA seramiklerinin kemiğe saf titanyumdan çok daha hızlı bağlanması ve bunun sonucunda implantın ilk fiksasyonunun daha hızlı olması beklenir (Teraoka vd., 2000).

Bununla birlikte, Ti'nin mukavemet, sertlik, aşınma direnci, korozyon ve biyouyumluluk gibi mekanik ve biyolojik özelliklerini iyileştirmek için Ti-matris nanokompozitlerini geliştirmede bazı yüzey modifikasyon teknikleri ortaya çıkmıştır (Liu vd., 2004; Geetha vd., 2009; Tjong ve Ma, 2000). Mishra ve ark. (Mishra vd., 1999; Berbon vd., 2001; Mishra ve Mahoney, 2001), yüzey modifikasyonu ve metal matris kompozit üretimi için umut verici bir teknik olarak sürtünme karıştırma prosesini (SKP) geliştirmiştir. SKP, sürtünme karıştırma kaynağına (SKK) dayalı bir katı hal yöntemidir. Bu sistemde, bir pim ve bir omuzdan oluşan bir döner takım bir numuneye sokulur ve işleme hattı boyunca sürüklenir. Daha sonra, aşırı plastik deformasyon, malzeme karışımı ve termal ısıya maruz kalmanın bir sonucu olarak mikroyapısal

incelme ve homojenizasyon meydana gelir (Ma, 2008). Yüzey metal-matriks kompozitlerinin (MMC) imalatı, kontrol edilebilirliği, enerji açısından verimliliği (Ma, 2008) ve metal matris ile güçlendirici maddeler arasındaki olumsuz ara yüzey kimyasal reaksiyonları gibi kötüleştirici metalurjik olayları önlemesi nedeniyle SKP tekniği ilgi çekici yüzey modifikasyon yöntemlerinden biri olmuştur (Sharma vd., 2015).

Birçok araştırmacı, farklı metalik alaşımların yüzey özelliklerini iyileştirmek için TiO_2 , HA, Al_2O_3 , SiC, B_4C ve diğer granüler malzemeler gibi tek takviyeli parçacıklar ekleyerek SKP aracılığıyla MMC'ler üretmiştir (Wu vd., 2022). Kullanılan takviye partikül malzemeleri arasında seramikler, yüksek kimyasal kararlılık ve aşınma direnci avantajlarına sahiptir. Wang vd. (2019), $Ti6Al4V$ alaşımının mekanik özelliklerini ve biyouyumluluğunu iyileştirmek için $Ti6Al4V/Ag$ nanokompozitlerini hazırlamada SKP'yi kullanmıştır. Elde edilen $Ti6Al4V/Ag$ nanokompozitlerinin tane boyutunun küçüldüğü gözlemlenmiştir. Oluşan bu küçük taneler, dislokasyon yoğunluğunu artıran ve yeniden kristalleşmeyi destekleyen, böylece tane irileşmesini önleyen Ag agregasyonuna atfedilmiştir. Zhang vd. (2017) ve Ding vd. (2016) SKP ile $Ti6Al4V/TiO_2$ kompozitlerini üretmiştir. SKP sırasında, aşırı plastik deformasyon büyük miktarda karıştırma ısısı üretmiş ve karıştırma bölgesinde nanokristal ve amorf TiO_2 gözlenmiştir. İşlemsiz numune ile karşılaştırıldığında, TiO_2 kompozit yüzeye eşit olarak dağılmış ve kompozitlerin yüzey mikrosertliğini ve biyouyumluluğunu iyileştirmiştir. Ayrıca kompozitin simüle edilmiş vücut sıvılarında (SBF) korozyon performansı incelenmiş ve SKP ile TiO_2 eklendikten sonra kompozitlerin korozyon hızının ve korozyon olasılığının azaldığı bulunmuştur. Rahmati ve Khodabakhshi, (2018), HA nanoparçacıkları ile güçlendirilmiş Ti bazlı alaşımın Ti'nin mekanik özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. Farnoush vd. (2013), SKP kullanılarak Ti-bazlı nanokompozitlerin oluşumunda bir takviye maddesi olarak HA'nın dâhil edildiğini bildirmiştir. SKP ile nano-boyutlu HA-partiküllerinin Ti taban malzeme içine gömülmesiyle üretilen Ti-CaP nanokompozitinin tribolojik ve korozyon davranışı, vücut sıvısının atmosferine uygun olarak simüle edilmiş durumda incelenmiştir. Sonuçlar, sırasıyla korozyon hızının azaldığını ve aşınma direncinin arttığını göstermiştir. Diğer çalışmalarında ise, $Ti6Al4V$ taban malzemelerin yüzeyinde elektroforetik olarak kaplanan (Farnoush vd., 2013) sol-jel türevli (Abdi Bastami vd., 2013) HA kaplamalar ile SKP uygulanarak nano boyutlu HA parçacıklarının dahil

edildiği numuneler karşılaştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar SKP ile işlenmiş numunenin korozyon direncini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir.

Literatür çalışmaları incelendiğinde, Ti13Nb13Zr/HA ile ilgili sınırlı sayıda çalışmanın olduğu gözlemlenmiştir. He vd. (2016), kıvılcım plazma sinterleme yöntemini kullanarak Ti13Nb13Zr/HA biyokompozitlerini sentezlemiş ve bu biyokompozitlerin mikroyapı, mekanik ve korozyon özelliklerinin üzerinde HA miktarının (ağırlıkça %0 ile %20 arasında) etkisini araştırmışlardır. Çalışmanın sonucu kıvılcım plazma sinterleme ile Ti-13Nb-13Zr'nin ultra düşük modülü ve yüksek mekanik özellikleri ve HA'nın yüksek biyoaktivitesinin bir kombinasyonun ilk kanıtını sağlamıştır. Ti13Nb13Zr-HA biyokompozitlerinin sinterleme işlemi sırasında HA ve alaşım elementleri arasında karmaşık reaksiyonların meydana geldiği gözlemlenmiştir. Ayrıca sentezlenen biyokompozitler, Ti13Nb13Zr, Ti-HA ve Ti6Al4V-HA'ya kıyasla üstün mekanik özellikler ve daha düşük elastik modülü sergilemiştir. HA nanoparçacıkları ile güçlendirilmiş biyokompozitlerin, Ti13Nb13Zr'den daha iyi bir korozyon direnci sergilediği, ancak biyokompozitlerdeki HA içeriği %15'in üzerinde olduğunda korozyon direncinin azaldığı belirtilmiştir. İyi mekanik özellikler, düşük elastik modül ve yüksek korozyon performansının benzersiz kombinasyonu, Ti13Nb13Zr-HA'yı ideal uzun vadeli yük taşıyan sert doku değişimleri için iyi bir potansiyel aday yapacağı rapor edilmiştir. Jazdzewska ve Majkowska-Marzec (2017) Ti13Nb13Zr alaşımının osseointegrasyonunu artırabilmek amacıyla lazer işlemi ile modifiye edilmiş Ti13Nb13Zr alaşımının üzerinde elektroforetik biriktirme ile elde edilen HAp kaplamanın yapısı ve nihai pürüzlülüğünün etkisini belirlemek amacıyla bir çalışma gerçekleştirmiştir. Çalışma sonucunda lazer işleminin yüzey pürüzlülüğünü artırdığı ancak HAp kaplamadan sonra pürüzlülük değerinin biraz daha fazla arttığı ve böylece bu tür bir yüzey pürüzlülüğünün yüzey gelişimi (gerçek yüzey alanındaki artış) ile osteoblastların daha iyi yapışmasına neden olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmaların yanı sıra; Bartmanski vd. (2017) elektroforetik kaplama yöntemiyle Ti13Zr13Nb alaşımı üzerine nanohidroksiapatit-nanogümüş kaplamalar, Singh vd. (2020) elektroforetik kaplama yöntemiyle Ti13Nb13Zr alaşımı üzerine Hidroksiapatit-demir oksit-kitosan kaplamalar ve Bansal vd. (2021) da plazma sprej yöntemi ile Ti13Nb13Zr alaşımı üzerine HA/ZnO kaplamaları biriktirerek HA bileşenli kompozitlerin Ti13Nb13Zr alaşımı üzerindeki çeşitli özelliklerini (yüzey özellikleri, mekanik özellikleri, korozyon direnci, vb.) araştırmışlardır.

Bu bilgiler ışığında SKP prosesi kullanılarak HA takviyeli Ti13Nb13Zr/HA kompozitinin üretildiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada biyomedikal alanda kullanılan Ti13Nb13Zr alaşımına SKP uygulanarak takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı miktarlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerinin yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Biyomedikal İmplantlar

Biyomedikal implantlar biyolojik sistemlerle etkileşime girmek için tasarlanmış cihazlardır (Vignesh vd., 2019). Herhangi bir malzemeyi implant olarak kabul etmeden önce, söz konusu malzemenin herhangi bir zarar verici etkiye neden olmadığından, yani insan vücudu ile biyouyumlu olduğundan emin olunması gerekir. Williams, biyouyumluluğu, “bir biyomateriyalin, bir tıbbi tedavi ile ilgili olarak istenen işlevi, bu tedavinin alıcısında veya yararlanıcısında herhangi bir istenmeyen lokal veya sistemik etkiye yol açmadan en uygun yararlı hücresel veya doku tepkisini üreterek yerine getirme yeteneği” olarak tanımlamıştır (Williams, 2008). Genel olarak biyomedikal implantlar, kırık kemiğin işlevlerini yerine getiren ve destekleyen kemik kırıkları için kullanılır. Biyomedikal implantlar için geleneksel malzemeler arasında paslanmaz çelik, kobalt-krom, tungsten ve titanyum esaslı alaşımlar yer alır. Bu implant malzemelerinin, insan kemiğinden daha fazla ve istenmeyen yoğunluğa, mukavemete ve elastisite modülüne sahip olduğu evrensel olarak bilinmektedir. İmplant materyalleri vücudun belirli bir bölgesine iletilen ortak gerilmeleri emmek için yüksek bir eğilim oluşturur. Bu nedenle, implantlar komşu dokuları bu ortak stresten korur. Bu stres kalkanı, kemik yoğunluğunu bozan gelişmekte olan kemiği yeniden emmek için vücut mekanizmasını tetikler. Büyüyerek gelişme süreçleri implantın gevşemesine ve kemiğin yeniden kırılmasına yol açar (Vignesh vd., 2019). Ayrıca, biyomateriyal bilimlerde geçici biyomalzemeler tamamen yenilenme veya yara izi iyileşmesi tamamlanana kadar iyileşme dokusunu destekler. Bu dokunun iyileşme sürecinde, geçici biyomateriyal devam eden bozulma süreci ile mekanik özelliğini yavaş yavaş kaybedebilir (Witte vd., 2011).

Günümüzde implantlar için kullanılan en yaygın paslanmaz çelik 316L'dir. Diğer ortopedik metallerle karşılaştırıldığında paslanmaz çelik daha düşük mukavemete sahiptir. İnsan vücudunun ortamı fizyolojik olarak aşındırıcı bir ortama yatkın olabileceğinden, korozyon direnci kritik öneme sahiptir. Ancak paslanmaz çelik diğer ortopedik metallerle karşılaştırıldığında daha düşük korozyon direncine sahiptir; fakat yüzeyi nitrik asitle pasifleştirilebilir. Paslanmaz çeliğin bir başka sınırlaması da diğer alaşımlara kıyasla nispeten zayıf aşınma direncidir. Paslanmaz çeliğin nikel içeriğiyle

ilgili endişeler, artan sayıda nikel alerjisi olan hastalarda ve implante edildiğinde enfeksiyon sürecini taklit edebilen biyolojik bir tepki ile ilgilidir. Paslanmaz çelik genellikle kablolarda ve kırık tespit cihazlarında kullanılır (Jones vd., 2017).

İlk olarak 1932'de bir diş uygulaması için geliştirilen tıbbi sınıf kobalt-krom (Co-Cr) alaşımı ilk olarak ortopedide kırıkların iç fiksasyonu için kullanılmıştır (Venable ve Stuck, 1941). Co-Cr alaşımlarının başlıca güçlü yönleri, yüksek aşınma direnci ve korozyon direncidir. Güçlü, sert ve yorulmaya karşı dirençlidirler. Aşınma direncinin yüksek olması nedeniyle, total eklem değiştirme protezlerinde sıklıkla yatak çiftlerinden biri olarak kullanılmıştır. Co-Cr alaşımı biyouyumlu bir malzeme olarak kabul edilse de onu oluşturan iki malzemenin (krom ve nikel) sitotoksitesine ilişkin bazı endişeler vardır (Granchi vd., 2006). Ayrıca ortopedik uygulamalar için Co-Cr alaşımının diğer bir zayıflığı, üzerinde yapılan son işlemlerin malzeme özelliklerini değiştirebilmesidir. Örneğin, biyolojik fiksasyon için total eklem implantlarına gözenekli kaplamaların uygulanmasında kullanılan sinterleme işlemi bu alaşımların yorulma mukavemetini azaltabilir (Brunski, 2004).

Bazen implantlar, korozyon, aşınma, Young modülünün vücut parçalarıyla uyumsuzluğu ve düşük mukavemet gibi çeşitli nedenlerle uzun vadede başarısızlık gösterebilir. Sonuç olarak, ikinci bir ameliyat gerekli hale gelir. Bu revizyon ameliyatları pahalı, ağrılı ve bazen başarılı bile olunmayan ameliyatlardır. Yüksek mukavemete, korozyona ve aşınmaya dayanıklı, biyouyumlu, biyoaktif ve uzun süre bozulmadan hayatta kalabilen malzemelerin geliştirilmesi bu durumların yaşanmaması için önemlidir. Bu nedenle implant malzemelerinin performansını etkileyen faktörler hakkındaki bilgilerin doğruluğu oldukça önemlidir (Planell ve Navarro, 2009). Bu durum, yeni nesil implant malzemelerinde araştırma ve geliştirme ihtiyacını gerektirir. Biyometalik malzemeler arasında Titanyum (Ti) alaşımları sert dokunun yerini alan implantlarda kullanım için en uygun olanlardır (Davidson vd., 1994). Çekici mekanik özellikleri ve biyokimyasal uyumluluğu nedeniyle Ti alaşımları; kalça, diz veya omuz eklemleri gibi yapay eklemler için implant malzemesi olarak uzun süredir kullanılmaktadır (Cvijović-Alagić vd., 2010). Ancak biyomedikal malzeme olarak Ti alaşımları, performansı ve servis ömrünü sınırlandıracak zayıf yüzey aşınma özellikleri gösterebilir (Ding vd., 2019). Bir kemik parçası implanta sürtünürken veya toplam eklem replasmanının iki kısmı birbirine sürtünürse, aşınma kalıntısı oluşur. Bu aşınma

kalıntılarının birikmeleri; iltihaplanma, sınırlı etki, vücutta ağrı ve hatta osteoliz nedeniyle implantın gevşemesine yol açan olumsuz bir hücrel tepkiye neden olur (Cvijović-Alagić vd., 2010). Ek olarak, yüzeydeki küçük parçacıklar, yüzey korozyonu arttıkça soyulacak, bu da yumuşak dokularda daha kötü iltihaplanma ile sonuçlanacaktır. Bu nedenle, çeşitli çalışma ortamlarında gereklilikleri daha iyi karşılayabilmeleri için Ti alaşımlarının hem mikro yapısının hem de özelliklerinin kontrolünü gerçekleştirmek için uygun önlemler alınmalıdır (Ding vd., 2019).

2.2. Biyomedikal İmplantlarda Kullanılan Ti Alaşımları

Titanyum, dünyada en bol bulunan dokuzuncu elementtir. 1950’lerde titanyum havacılık uygulamaları için geliştirilmiş, ancak daha sonra 1960’lı yıllarda cerrahi implantlarda kullanılmıştır. Titanyum, diğer metalik implant malzemeleriyle karşılaştırıldığında mükemmel mukavemet, Young modülü ve biyouyumluluk kombinasyonu nedeniyle çok popüler hale gelmiştir (Planell ve Navarro, 2009). Titanyum implantlar, diğer metal implantlardan farklı olarak kemiğe bağlanır ve fibröz bir doku tarafından kapsüllenmez; bu durum, titanyum bazlı implantlar ile diğer metalik implantlar arasındaki en büyük farktır. Biyolojik süreçler hidrojen peroksit üretir ve bunun yüzey oksit ile etkileşimi Ti’nin yüzeyinde bir titanyum-peroksit jel oluşturabilir. Bu, Ti’nin biyoaktivitesinin olası bir nedeni olabilir (Tengvall ve Ljunstrom, 1992).

Ti6Al4V alaşımı, ortopedik implantlar için kullanılan ana titanyum alaşımlarından biridir. Bu $\alpha+\beta$ titanyum alaşımı başlangıçta aerospace ve denizcilik endüstrilerinde kullanılmak üzere tasarlanmıştır, ancak daha sonra biyomedikal uygulamalar için benimsenmiştir (Niemeyer vd., 2009). Yüksek mukavemeti, düşük yoğunluğu, düşük elastik modülü, iyi yorulma direnci, gelişmiş korozyon direnci ve üstün biyouyumluluk ile mükemmel kombinasyonu bu alaşımı biyomedikal cihazlar için ideal bir seçim haline getirir. Biyomedikal titanyum alaşımları, özellikle Ti6Al4V alaşımı, cerrahi implantlar için yaygın olarak kullanılmasına rağmen, 10-15 yıllık kullanımdan sonra bozulmaya uğrarlar. Aşınma ve korozyon hataları bu bozulmanın ana nedenleridir (Majumdar vd., 2008). Statik koşullar altında mükemmel korozyon direnci gösteren bu implant malzemeleri aşınmaya maruz kaldığında, alaşım pasifleşirken aktif korozyon oluşmasına izin vererek pasif oksit filmi çıkarılabilir (Khodabakhshi vd., 2019). Standart Ti6Al4V alaşımı normalde çözelti tavlanmış durumda kullanılır. Bununla

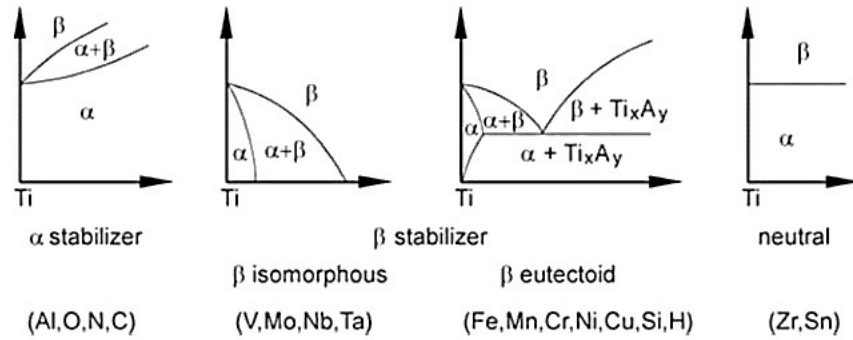
birlikte, Ti6Al4V alaşımının mekanik cevabı mikroyapıdan büyük ölçüde etkilenir ve mikroyapı kontrolü ile daha iyi performans elde edilebilmektedir. Çözelti işleme sıcaklığına, soğutma hızına ve son yaşlanma sıcaklığına bağlı olarak, α/β hacim fraksiyonu ve morfolojisi değişebilir (Ma vd., 2003; Farnoush vd.,2013; Vignesh vd.,2019). Sonuç olarak, Ti6Al4V alaşımında farklı mikro yapılar üretilebilir ve biyomedikal uygulamalar için gerekli mekanik özelliklerin artırılmasını sağlar. Geetha vd. (2009), eşitlenmiş mikro yapının $\alpha+\beta$ alaşımlarında mekanik özelliklerin en iyi kombinasyonuna sahip olduğunu göstermiştir. Daha ince mikroyapıların oluşumuna yol ačan ciddi plastik deformasyon prosedürleri ile daha fazla gelişme sağlanabilir (Cvijović-Alagić vd., 2010). Mikroyapısal özelliklerin, alaşımların implant uygulamaları için çok önemli bir özellik olan elastik modülü üzerinde de önemli bir etkisi vardır. Yeterli mekanik stresi bitişik kemiğe aktarmak ve "stres kalkanı" etkisinden kaçınmak için (Sumner ve Galante, 1992) elastik modülünün bir insan kemiğine yakın olması gerekir. $\alpha+\beta$ titanyum alaşımlarının, paslanmaz çeliklerden veya Co-Cr-Mo alaşımlarından yaklaşık iki kat daha düşük elastik modülüne sahip olduğu bilinmektedir (Long ve Rack, 1998). Buna rağmen, elastik modülleri (yaklaşık 120 GPa) hala yaklaşık elastik modülü 10-30 GPa olan kemiğinkinden daha büyüktür (Niinomi, 2008). $\alpha+\beta$ alaşımlarının elastik modülü, uygun üretim yönteminin seçilmesiyle azaltılabilir, ancak bu prosedürün belirgin bir etkisi yoktur. Bu nedenle, Ti6Al4V alaşımına alternatif olarak ikinci nesil düşük modüllü yakın- β ve β -tipi titanyum alaşımları geliştirilmiştir. Nb, Zr ve Ta içeren bu Ti bazlı alaşımlar, $\alpha+\beta$ faz alaşımları üzerinde üstün biyomekanik ve biyokimyasal uyumluluğa sahiptir (Cvijović-Alagić vd., 2010). β alaşımlarının elastik modülü mikro yapılarında bulunan β fazı miktarına bağlıdır. Ti6Al4V alaşımında V yerine β stabilizatörleri olarak bilinen Nb ve daha az ölçüde Ta'nın belirli miktarlara kadar eklenmesi ile mukavemetten ödün vermeden elastik modülünü azalttığı bulunmuştur. Zr, hem α hem de β fazları ile izomorftur ve nötr bir eleman olarak işlev görür. Bu alaşım elementlerinin kombinasyonu, gerekli mekanik mukavemeti sağlamak için nihai mikroyapıda tek fazlı bir β mikro yapı veya hala yeterli α bulunan bir mikro yapı geliştirmeyi mümkün kılar. Alaşımın kimyası; elastik modülü üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu için, alaşımda optimum Nb ve Zr miktarının seçilmesi, mukavemet ve elastik modülün optimize edilmesi için gereklidir. Dolayısıyla, β 'ye yakın bir alaşım olarak Ti13Nb13Zr alaşımının, ortopedik implantlardaki uygulamalar için Ti6Al4V alaşımından daha uygun

olduğu önerilmektedir. Elastik modülü uygun sıcaklıkta yaşlandırma yöntemi ile 79 GPa'dan 65 GPa'ya düşürülebilir. Ek olarak, bu alaşımın biyokimyasal uyumluluğunun $\alpha+\beta$ tipi alaşımlara kıyasla mükemmel olduğu bulunmuştur. Bu üstünlüğün ana nedeni, periferik nöropati, osteomalazi ve alzheimer hastalıkları gibi uzun vadeli sağlık sorunlarına neden olan Al ve V'nin aksine hem Nb hem de Zr'nin toksik olmayan ve insan vücudunda olumsuz reaksiyon oluşturmayan elemanlar olarak tanımlanmasındandır. Ti6Al4V alaşımının tribolojik davranışının araştırılması için çok fazla çaba harcanmıştır. Aşınma direnci, kuru ve ıslak koşullarda, vücut sıvısı ortamını simüle eden bir veya daha fazla yağlama sıvısı kullanılarak araştırılmıştır. Tribolojik çalışmaların çoğunda yüzeyi işlenmiş Ti6Al4V kullanılmıştır (Cvijović-Alagić vd., 2010; Long ve Rack, 1998). Bununla birlikte, yeni Ti13Nb13Zr alaşımının aşınma davranışı üzerinde sınırlı bir çalışma vardır. Majumdar vd. (2008), çeşitli mikro-yapılar üretmek için farklı koşullar altında sıcak işlenmiş ve ısıl işlem görmüş Ti13Nb13Zr alaşımının aşınma tepkisini araştırmışlardır. Araştırma, çözelti muamelesinden sonra daha hızlı soğutmanın Hank çözeltisinde ve sıgır serumunda daha yüksek aşınma oranıyla sonuçlandığını ortaya koymuştur. Daha ince mikro-yapının hızlandırılmış bir “korozyon-aşınmasına” neden olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar deformasyonun aşınma üzerindeki etkisini gösterebilir ve özellikle tribolojik parametrelerin kontrol koşulları altında derinlemesine bir çalışma gerektirir (Cvijović-Alagić vd., 2010).

Ti13Nb13Zr, Ti6Al4V'ye kıyasla daha iyi korozyon direnci gösterir çünkü niyobyum ve zirkonyumun korozyon ürünleri insan plazmasında alüminyum ve vanadyuma göre daha az çözünür. Ayrıca Ti13Nb13Zr üzerinde oluşan okside tabakası çok daha inerttir. Oksit tabakası, malzemenin korozyon direncinden sorumludur, ancak bozularak implantı korozyona karşı savunmasız bırakabilir. Bu nedenle, alaşımların yeniden pasifleştirme kapasitesi son derece önemlidir. Khan ve diğerleri tarafından Fosfat tamponlu tuz (PBS) çözeltisinde yeniden pasifleştirme yeteneklerini incelemek için Ti6Al4V, Ti6Al7Nb ve Ti13Nb13Zr üzerinde bir araştırma yapılmıştır (Khan vd., 1999). pH artışının Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb'nin korozyonunu Ti13Nb13Zr'ye göre daha fazla etkilediği bulunmuştur. pH artışı Ti6Al4V'nin ve Ti6Al7Nb'nin korozyon direncini azaltmıştır ki bu azalma yeniden pasivasyonun zorlaştığı anlamına gelmektedir. pH'daki artışın Ti13Nb13Zr üzerinde ise ters etkisi olmuştur. Bunun nedeni, niyobyum ve zirkonyum iyonunun, alüminyum ve vanadyum iyonlarına kıyasla artan hidroksil konsantrasyonlarının varlığında daha düşük çözünürlüğü olabilir.

2.2.1. Ti13Nb13Zr alaşımları

Titanyum alaşımlarında β fazı ve α fazı dahil olmak üzere iki tip faz bulunur. β fazı, yüksek sünekliğe ve orta derecede çekme akma dayanımına ($\sigma_{0.2}=860$ MPa) sahip bir hacim merkezli kübik (HMK) kafes yapıya sahiptir. Buna karşılık, α fazı, nispeten kırılgan ancak daha yüksek mukavemetli bir hegzagonal sıkı paket kafes (HSP) yapıya sahiptir. Titanyum alaşımları genellikle, α -Ti alaşımları, α -Ti'ye yakın alaşımlar, $\alpha+\beta$ Ti alaşımları, β -Ti'ye yakın (metastabil β) alaşımlar ve β -Ti alaşımları dahil olmak üzere farklı bir faz kombinasyonuna dayalı olarak beş kategoride sınıflandırılırlar (Boyer vd., 2007). Saf titanyuma eklenen alaşım elementleri ile alfa ve beta fazlarının bulunabileceği sıcaklıklar değiştirilir. Beta transusun altındaki alfa ve beta fazlarının oranları üzerindeki etkilerine bağlı olarak, alaşım elementleri üç gruba ayrılır: α stabilizatörleri, β stabilizatörleri ve nötr elementler. Beta stabilizatörleri iki gruba ayrılır: β izomorfik ve β ötektoid. β izomorfik grubu, vanadyum, molibden ve niyobyum gibi titanyum çözünürlüğü sınırsız olan alaşım elementlerini içerir. Ötektoid β grubunun titanyum ile ötektoid reaksiyonları olan elementleri arasında magnezyum, demir, krom ve bakır bulunur. Şekil 2.1, elementlerin titanyum alaşımlarının faz diyagramları üzerindeki etkisini şematik olarak göstermektedir (Lütjering ve Williams, 2007).



Şekil 2.1. Alaşım elementlerinin titanyum alaşımlarının faz diyagramlarına etkisi (Lütjering ve Williams, 2007).

Ti13Nb13Zr alaşımı (bazı makalelerde TNZ olarak adlandırılır) 1990 yılında Davidson ve Kovacs (1992) tarafından geliştirilmiştir. Günümüzde, tıbbi implantlarda kullanılan yeni bir biyomedikal alaşım sınıfının parçasıdır (Niemeyer vd., 2009). Ti13Nb13Zr alaşımı, suyla söndürülmüş durumda bir ($\alpha'+\beta$) alaşımıdır (Pérez vd., 2019). Sonraki yaşlanma ile alaşım, HSP martensit (α') ve tutulan bir HMK β fazından oluşur. Dağınık beta fazı malzemeyi güçlendirir ve sertleştirir. Yaşlandırma işlemi genellikle

martenzitin bir $\alpha+\beta$ karışımına dönüşmesiyle sonuçlanır (Florêncio vd., 2009). Suyla söndürülmüş durumda, bu alaşım 65 GPa civarında bir elastisite modülüne sahiptir (Mishra vd., 1996). Bu alaşımın elastisite modülü kemiğe (30 GPa) çok daha yakın olduğu için, 220 GPa elastisite modülüne sahip AISI Tip 316L paslanmaz çelik ve 240 GPa elastisite modülüne sahip Co-Cr-Ni alaşımı gibi geleneksel alaşımlarla karşılaştırıldığında daha iyi bir alternatif olarak kabul edilir (Geetha vd., 2004). Ayrıca toksik olmayan elementlerden oluşan Ti13Nb13Zr alaşımının, üstün korozyon direnci ve biyouyumluluğu nedeniyle ortopedik implantlar için Ti6Al4V alaşımından daha uygun olduğu bilinmektedir (Khan vd., 1999). Bu üstünlüğün nedenleri arasında, küçük alaşım elementleri olan niyobyum ve zirkonyumun korozyon ürünleri alüminyum ve vanadyumdan daha az çözünür olması ve bunun sonucunda Ti13Nb13Zr alaşımının kendiliğinden pasivasyonu sırasında daha az metal iyonu salınımının meydana gelmesi gerçeği yer almaktadır (Oliveira vd., 2006). Ayrıca, alaşımın yüzeyindeki pasif oksit tabakası, alttaki alaşıma daha fazla koruma sağlayan yoğun bir rutil yapıdan oluşan inert bir yapıdır (Davidson vd., 1994). Öte yandan, Ti13Nb13Zr alaşımları, iyi mukavemet özelliklerine osseointegrasyon yeteneği (Tęczar vd., 2019) sayesinde biyomedikal uygulamalarda özellikle de ortopedik implantlarda artan ilgiye sahip biyomalzemelerdir.

2.3. Ti ve Ti Alaşımları için Yüzey Modifikasyon İhtiyacı

Büyüleyici özellikleri nedeniyle, Ti ve Ti alaşımlarının kullanımı çeşitli alanlarda artmıştır. Bununla birlikte, Ti ve Ti alaşımları hala bazı içsel dezavantajlara sahiptir. Örneğin, Ti, 150-200 HV aralığında nispeten düşük sertliğe sahiptir (Poondla vd., 2009). Diğer elementlerle alaşımlandıktan sonra bile, Ti alaşımları hala düşük sertlik sergiler (Niinomi, 1998; Poondla vd., 2009; Qian vd., 2004; Brandl vd., 2012). Buna bağlı olarak, Ti ve Ti alaşımları nispeten düşük aşınma direnci sergiler ve bu da kullanım sırasında kolayca bozulmalara neden olabilir (Stolyarov vd., 2004; Budinski, 1991). Ayrıca, çalışma sıcaklığı 600 C°'den yüksek olduğunda, Ti ve Ti alaşımları, yüksek sıcaklıktaki ortamlardaki yüklemeye dayanamayacak kadar şiddetli bir mukavemet düşüşü gösterirler (Semiatin vd., 1983; Wanjara vd., 2005; Zhang vd., 2013; Jia vd., 2011). Bu dezavantajlar, Ti ve Ti alaşımlarının yapısal malzemeler olarak daha sonraki uygulamalarını kısıtlamıştır. Ek olarak, Ti ve Ti alaşımları insan vücudunda mükemmel korozyon direnci ve biyouyumluluk sergilemelerine rağmen, oluşan pasivasyon filmleri çevreleyen dokularla karşılaştırıldığında önemli ölçüde farklı

kimyasal bileşimlere sahiptir. Böyle bir fark, biyomedikal implantların çevresinde fiber kapsüllerin oluşturulmasının zorluğuna neden olur. Bu nedenle, Ti implantlar ve çevre dokular arasında güçlü bir kimyasal kemik bağı yerine sadece mekanik osseointegrasyon oluşur (Fukuda vd., 2011). Ayrıca pasivasyon filmi, kesme kuvveti ve vücut sıvısının ortak etkisi nedeniyle soyulabilir ve/veya insan vücudunda çözünebilir. Aşınma kalıntıları veya salınan iyonlar insan vücudunda iltihaba yol açabilir (Liu vd., 2004). Bu dezavantajlar, Ti ve Ti alaşımlarının yük taşıyan sert doku implantları olarak uzun vadeli hizmet performansını da kısıtlamaktadır.

Gerçek uygulamalarda Ti ve Ti alaşımlarının bozunması her zaman yüzeylerinde başlar. Ti ve Ti alaşımlarının korozyon direnci, aşınma direnci ve biyouyumluluğu, yüzey katmanlarının özelliklerinden önemli ölçüde etkilenir. Ti ve Ti alaşımlarının yüzeyinde koruyucu veya biyouyumlu katmanların sentezi, hizmet ortamlarında sürelerini ve güvenilirliklerini sağlayabilir. Bu nedenle, son 50 yılda Ti ve Ti alaşımlarının performansını daha da iyileştirmek için çeşitli yüzey modifikasyon yöntemleri kullanılmıştır (Liu vd. 2004; Zhang ve Chen, 2019; Wang vd., 2015; Deng vd., 2013; Browne ve Gregson, 1994; Bloyce vd., 1998). Örneğin, yüzey modifikasyonu ile elde edilmiş bazı katmanlar, işlemsiz Ti ve Ti alaşımlarına kıyasla önemli ölçüde geliştirilmiş aşınma direnci ve/veya korozyon direnci sergiler (Zhang vd., 2017; Rebenne ve Bhat,1994). Yüzey modifikasyonu ile elde edilmiş diğer bazı katmanlar, son derece düşük termal iletkenlik sergiler ve böylece altta yatan Ti ve Ti alaşımları üzerindeki ısının etkisini azaltmak için bir termal bariyer görevi görebilirler (Zhou vd., 2007; Braun vd., 2007). Ayrıca yüzey modifikasyonu ile elde edilmiş biyoaktif katmanlar, daha iyi hücre afinitesine ve/veya antibakteriyel aktiviteye sahip olabilir (Zheng vd., 2011; Fukuda vd., 2011; Liu vd., 2002; Yang vd., 2018). Yüzey modifikasyonu ile elde edilen bu tür işlevsel katmanlar, birçok endüstride Ti ve Ti alaşımlarının uygulamalarını genişletir.

2.3.1. Biyomedikal özelliklerini iyileştirmek için Ti ve Ti alaşımlarının yüzey modifikasyonları

Titanyum alaşımları yüksek sürtünme katsayısına, düşük yüzey sertliğine ve sonuç olarak düşük aşınma direncine sahiptir. İmplantlarda aşınma, aşınma kalıntılarının implantın gevşemesine ve sonunda başarısızlığa neden olması nedeniyle bir sorun haline gelir. Titanyum implantların aşınma direncini arttırmak için bazı yüzey

modifikasyonları kullanılmaktadır. Termal işlem, titanyum implantların aşınma direncini artırmak için kullanılmıştır. Termal işlem ile işlenmiş Ti6Al4V, önemli ölçüde geliştirilmiş aşınma direnci ile sonuçlanmıştır. Bunun nedeni, yüzeyde oluşan sert rutil faz oksit filmidir. Bu film sınır yağlamasını iyileştirir, dolayısıyla da aşınma oranını azaltır (Dong ve Bell, 2000). Molibden (Mo), titanyum alaşımlarının aşınma direncini arttırmak için kullanılmıştır. Guo vd. (2016), Ti-5Zr-3Sn-5Mo-15N'nin yüzeyinde değiştirilmiş Mo katmanları üretmiştir. Bu, daha düşük bir sürtünme katsayısı ve geliştirilmiş korozyon direnci ile sonuçlanmıştır. McKellop ve Rostlund (1990) tarafından yapılan bir çalışma, Ti6Al4V'nin aşınma direncinin nitrojen iyonu implantasyonu ile iyileştirilebileceğini göstermiştir.

İmplantlarda korozyon önemli bir problemdir. İmplantların korozyonu öncelikle iki nedenden dolayı istenmeyen bir durumdur; birincisi malzemenin mukavemetini etkilemesi ve ikincisi ise insan vücudu için potansiyel olarak tehlikeli olan ürünleri açığa çıkarmasıdır. Her metalin farklı korozyon direnci vardır. Yüzey kaplamaları, titanyum alaşımlarının korozyon özelliklerinin iyileştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Oliveira vd. (2014), Ti6Al4V alaşımı üzerinde TiN ve TiAlN/TiAlCrN biriktirmek için plazma destekli fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniğini kullanmıştır. TiN ve TiAlN/TiAlCrN kaplamaların sonucunda Ti6Al4V alaşımının korozyon direncinin arttığı bulunmuştur. TiN tek katmanlı kaplama, TiAlN/TiAlCrN çok katmanlı kaplamaya göre daha iyi korozyon direnci göstermiştir. TiO₂ rutil fazı ile kaplama, doğal olarak oluşan okside kıyasla daha yüksek bağlanma mukavemetine ve kalınlığa sahip olduğuna inanıldığından çok dikkat çekmiştir. Wang vd. (2014), termal işlem kullanarak Ti6Al4V alaşımları üzerinde sertleştirilmiş rutil TiO₂ kaplamalar oluşturmuş ve kaplamaların alaşımların korozyon direncini ve aşınmasını iyileştirdiği görülmüştür. Xu vd. (2015), polimer destekli biriktirme (PAD) tekniğini kullanarak titanyum taban malzemeler üzerine tantal oksit katmanları biriktirmiştir ve bunun sonucunda taban malzemelerin korozyon direnci iyileştiğini rapor etmiştir. Mokgalaka vd. (2015), korozyon direncini artırmak için lazer metal biriktirme (LMD) işlemini kullanarak Ti6Al4V yüzeyinde NiTi intermetalik kaplamalar oluşturmuştur. NiTi'nin Ti6Al4V'den daha asil olması nedeniyle kaplamalar korozyon direncini artırmıştır.

Kapsülleşmeyi önlemek ve kemik ile implant arasında güçlü bir bağ sağlamak için implantın sentetik doğasının maskelenmesi gerekmektedir. Ayrıca implantlar vücudun

bileşenlerini taklit edebilmelidir. Bu nedenle implantlara kemik ankrajını ve biyoaktivitesini iyileştirmek için bir dizi yüzey modifikasyon tekniği kullanılmıştır. Biyoaktiviteyi geliştirmek için Ti taban malzemeler üzerinde HA tabakası oluşturulmuştur (Arifin vd., 2014; Świeczko-Żurek ve Bartmański, 2016; Khodabakhshi vd., 2019; He vd., 2016a; He vd., 2016b). Biyofiksasyonu iyileştirmek için ise Ti alaşımları üzerinde biyoaktif cam kaplamaları büyütülmüştür (Schrooten ve Helsen, 2000). Magnezyum ile yüzey modifikasyonunun kemik bağlanmasını iyileştirebileceği görülmüştür (Revell vd., 2004; Mróz vd., 2014; Park vd., 2010). Magnezyum, titanyum implantların özelliklerini iyileştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır çünkü Mg^{2+} salınımı bile metabolik reaksiyonu ve kemik bağını iyileştirmektedir. Jiang vd. (2018), düşük Young modülü, yeterli dayanıklılık ve mükemmel biyouyumluluk ile yük taşıyan bir implantı sentezlemek için Ti-Mg kompozitlerini geliştirmiştir. Tao vd. (2016), titanyum implantlarda magnezyum (Mg), stronsiyum (Sr) ve çinko (Zn) ilaveli HA kaplamaların osseointegrasyon üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Liu vd. (2017), kumlanmış ve asitle oyulmuş titanyum implantlar üzerinde kalsiyum karbonat kaplamalar hazırlamıştır. Kalsiyum karbonat kaplamalar ile osseointegrasyonun düzeldiği sonucuna varılmıştır. Li vd. (2018), titanyum alaşımlarının osseointegrasyonunu iyileştirmek için grafen kaplamaları kullanmıştır. Grafenin sadece osseointegrasyonu iyileştirmekle kalmayıp aynı zamanda titanyum alaşımının biyouyumluluğunu da geliştirdiği, dolayısıyla kemik defekti onarımı için nano kaplamalar için umut verici bir malzeme olabileceği bulunmuştur. Yu vd. (2017), Zn katkılı kalsiyum silikat kaplamaların daha iyi kemik teması ve gelişmiş yenilenme ile sonuçlandığını ve osteoporotik kemik dokusunun tedavisinde yardımcı olabileceğini bulmuşlardır. Titanyum implant üzerine bir Sr tabakası dahil edilmesinin, Sr kemik erimesini azaltabileceği ve kemik oluşumunu iyileştirebileceği için osseointegrasyonu geliştirdiğine inanılmaktadır (Shi, vd., 2017). Aynı zamanda, sert bir nanoyapılı TiC tabakasının, kaplanmamış implanttan daha iyi bir kemik-implant teması sağladığı bulunmuştur (Veronesi vd., 2017). Osseointegrasyon, implant başarısızlığı olasılığını en aza indirmek için de önemlidir. Kemik ve implant arasında güvenli bir temasın oluşmasını sağlamak için farklı teknikler kullanılmıştır. Covarrubias vd. (2016), titanyum yüzeyinde biyoaktif cam nanopartiküller yüklü bir nanogözenekli silis kaplama imal etmiş ve bunun apatit oluşumunu hızlandırdığını bulmuşlardır. Ayrıca osseointegrasyonu ve stres kalkanını iyileştirmek için gözenekli titanyum alaşımları

biyoaktif malzemelerle kaplanmaktadır. Domínguez-Trujillo ve ark. (Domínguez-Trujillo vd., 2018a; Domínguez-Trujillo vd., 2018b), gözenekli titanyum taban malzemeler kullanmış ve yüzeyine biyocam ve HAp kaplamalar uygulamıştır. Gözeneklerin bir sonucu olarak, HAp'ın sızması kolaylaşmış ve iyi bir kemik büyümesi sağlamıştır. Nano-HAp kaplı Ti-13Nb-11Zr alaşımı osteoblast adezyonunun artmasına da neden olduğu bildirilmiştir (Bigi vd., 2008). Yüzey ıslanabilirliği, osseointegrasyon oranını etkileyebilen başka bir özelliktir (Gittens vd., 2014). Biyomalzemeler söz konusu olduğunda, yüzey ıslanabilirliği çoğunlukla temas açıları (θ) ölçülerek değerlendirilir. Yüksek bir temas açısı değeri, düşük ıslanabilirlik veya hidrofobik yapıyı gösterir ve düşük bir temas açısı, yüksek ıslanabilirlik veya hidrofilik yüzey anlamına gelir (Menzies ve Jones, 2010). Yapılan çalışmalar sonucunda bir yüzeyin statik su temas açısı $\theta > 90^\circ$ olduğunda hidrofobik ve $\theta < 90^\circ$ olduğunda hidrofilik olduğu tanımını kabul edilmiştir (Law, 2014). Hidrofilik implant yüzeylerinin, hidrofobik yüzeylere kıyasla daha hızlı osseointegrasyonla sonuçlandığı bildirilmiştir (Lang vd., 2011; Sartoretto vd., 2017). Oshida vd. (1992), cp-Ti, Ti6Al4V, titanyum-nikel alaşımı (TiNi), saf Ni, 316L paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımının ıslanabilirliği üzerindeki yüzey dokusunun etkisini incelemek için karşılaştırmalı bir çalışma yapmıştır. Bu malzemeler 300°C'de 30 dakika saf oksijen içinde mekanik parlatma ve oksidasyona tabi tutulmuştur. Titanyum malzemelerin TiO₂ film ile kaplandığı görülmüştür. 316L paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımı ve saf Ni, kübik yapıli bir spinel oksit film ile kaplanmıştır. Ti6Al4V üzerinde oluşan tetragonal rutil filmdüşük bir temas açısı dolayısıyla da yüksek ıslanabilirlik (hidrofilik özellik) sergilemiştir. 316L paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımı üzerindeki spinel oksit filmi ise yüksek temas açısı ve dolayısıyla düşük ıslanabilirlik (hidrofobik özellik) sergilemiştir. Ayrıca yüzeyde nano ölçekli TiO₂ nanotüp topografisinin dâhil edilmesi (Huang vd., 2017), geleneksel kum püskürtmeli büyük taneli ve asitle dağlanmış titanyum implantların kimyasal modifikasyonu (Schwarz vd., 2007), kitosan (CHI) gibi polielektrolitlerin yüzey adsorpsiyonu, poli (L-glutamik asit) (PGA) ve poli (L-lizin) (PLL) (Park vd., 2011) gibi farklı modifikasyonların titanyum implantların hidrofilik doğasını artırdığı ve dolayısıyla osseointegrasyonu geliştirdiği belirtilmiştir.

Ayrıca biyoyumluluk, başarılı implantasyonu sağlamak için malzemenin sahip olması gereken başka bir özelliktir. Biyoyumluluğu ve biyoaktiviteyi iyileştirmek için implant

yüzeyinde farklı kaplamalar kullanılmıştır. Biyouyumluluk, biyouyumlu oldukları için SiO_2 , B_2O_3 ve diğer alkali metal oksitler gibi seramiklerle kaplanarak geliştirilebilir. Urbanski vd. (2017) sol-jel yöntemi ile paslanmaz çelik 316L (SS) ve titanyum alaşımı (Ti6Al4V) üzerine titanyum dioksit (TiO_2) ve silika (SiO_2) kaplamalar büyötmüştür. Bu malzemeler sıçan femuruna implante edilmiştir. Bunun, her iki biyomalzemede daha düşük inflamatuvar yanıtla sonuçlandığını bulmuşlardır ki bu da doğrudan biyouyumlulukta iyileşme olduğunu göstermektedir. Titanyumun mükemmel mekanik özelliklerini ve HA'nın biyouyumluluğunu birleştirdiği için, titanyum implantların plazma püskürtmeli HA ile kaplanması yaygın bir uygulama haline gelmiştir. Ke vd. (2017), HA'ya MgO ve SiO_2 'yi ilave etmiş ve elde edilen kaplamalar sonucunda osteogenez, osseointegrasyon ve kemik mineralizasyonu artmıştır.

İmplantlarda bakteriyel enfeksiyon üretimi ameliyat sonrası istenmeyen kemik kaynamalarına neden olabilir. İmplantların yüzey modifikasyonu ile bu komplikasyonları en aza indirmek için de girişimlerde bulunulmuştur. İmplantta bakteri yapışmasını önlemek için bir dizi teknik kullanılmıştır. Bhadra vd. (2015), titanyum yüzeyler üzerinde titanyum nanodesenli dizilerin üretimi için kimyasal hidrotermal işlem ve yüksek sıcaklık kullanmıştır. Bu yaklaşımın insan hücrelerinin taban malzemeye yapışmasını iyileştirdiği ve yüzeyin bakterisidal (bakterileri yok eden) özelliklerini arttırdığı bulunmuştur. Zhao vd. (2014), bir titanyum taban malzeme üzerinde kitosan-laurik asit konjugatını sentezledi ve immobilize etti. Ara katman olarak polidopamin kullanılmıştır. Bunların osteoblast büyümesini arttırdığı ve bakteriyel adezyonu engellediği sonucuna varıldı. Fielding vd. (2012) antibakteriyel aktiviteyi ve kemik oluşumunu arttırmak için titanyum taban malzemeleri gümüş ve stronsiyum katkılı HA ile kaplamıştır. Yamaguchi vd. (2017) tarafından yapılan başka bir çalışmada galyum iyonları, kimyasal ve ısıl işlemle titanyumun yüzeyine dâhil edilmiştir. Bu iki işlem yüzeyde apatit tabakası oluşturarak kemik erimesini engellemiş ve galyum iyonları salarak antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Ordikhani ve Simchi (2014), bir titanyum taban malzeme üzerinde bir kitosan biyoaktif cam kaplama üretmişlerdir. Kitosan, antibakteriyel ve antimikrobiyal özellikleriyle bilinirken, biyocam, osteointegrasyon ve biyoaktiviteyi artırmaktadır. Kitosan, bir antibiyotik olan vankomisin ile yüklenmiş böylece kaplamaların üzerinde neredeyse hiçbir bakterinin yaşamadığı tespit edilmiştir. Bu da bu kaplamaların enfeksiyon riskini önemli ölçüde azalttığını kanıtlamıştır. Kalaivani vd. (2014), elektroforetik biriktirme tekniği ile Ti

metali üzerine Cu^{2+} katkılı CaSiO_3 kaplaması üretmiş ve bunların biyoaktivite ve anti bakteriyel özellikler sergilediğini bulmuştur. Bakteriyel yapışmayı önlemek için titanyum taban malzemeler üzerinde polimer tabakası oluşturmak (Shi vd., 2009), tantal oksit kaplamaları uygulamak (Chang vd., 2014) ve titanyum dioksit nanotüp imal etmek (Liu vd., 2017) gibi işlemler de uygulanmıştır.

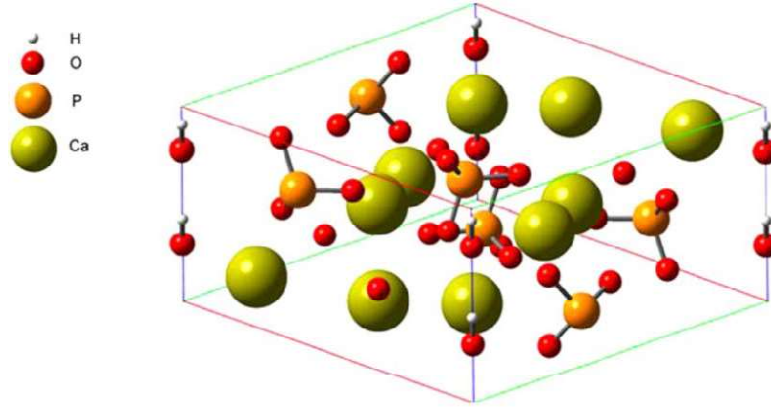
Kemiklerin yüzey pürüzlülüğünü taklit ederek implantların özelliklerini iyileştirmenin mümkün olması beklenmektedir (Oliveira ve Nanci, 2004; Zhang vd., 2013). Yüzey pürüzlülüğünü arttırmak için patlatma ve aşındırma gibi teknikler kullanılarak yüzey modifikasyonları yapılır. Lazer, yapıyı mikrometre ve nanometre düzeyinde değiştirmek için kullanılan nispeten yeni bir tekniktir. Branemark vd. (2011) kemik oluşumunu iyileştirmek için lazer kullanarak implantların bölgeye özgü yüzey modifikasyonunun etkisini incelemeye çalışmıştır. Mikro ve nano ölçekli topografiye sahip implantlar tavşan tibia ve femurlarına yerleştirilmiştir. Lazer işleminin kemik-implant arayüzü ankrajını iyileştirdiği sonucuna varılmıştır. Shah vd. (2016) seçici olarak lazerle kesilen cp-Ti implantları kesmiştir. Lazerle modifiye edilmiş yüzeylerin kemik bağlanmasını iyileştirdiği sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak mikro ve nano ölçekte yüzey pürüzlülüğünün de osseointegrasyonu iyileştirebileceği bulunmuştur.

2.3.1.1.Hidroksiapatit (HA)

HA teorik olarak 1912'de önerilen apatitin son üyesi hidroksil olarak bulunmuştur (Schaller, 1912). Hidroksiapatit, kayada gözlenen apatit yapılarından biridir. Apatit yapısı $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ temel formülüne sahiptir. Formüldeki X, apatitin temsil grubu üyesidir ve hidroksiapatit için bir hidroksil (OH) grubunu, florapatit için bir florür (F) grubunu ve klorapatit için bir klorür (Cl) grubunu ifade eder (Tönsuaadu vd., 2011).

Biyoseramikler, bileşenleri doğal kemiğe benzer olduğundan, yüzeyinde kemiğin büyümesini destekler. Ayrıca biyoseramikler kemik dokusunun implantlara adezyonunu artırır ve implant-kemik sınırında mekanik stabilite sağlar. HA (Şekil 2.2), metal implantların kaplanmasında ve insan kemiklerindeki eksilmenin doldurulmasında en yaygın kullanılan biyoseramiktir (Tahmasbim-Rad vd., 2014). HA, hastalık veya kaza sonucu hasar gören insan vücudunun sert dokularının yerine yaygın olarak uygulanmaktadır. Bir implant olarak HA, kemik mineraline kimyasal benzerliği

nedeniyle doğal doku büyümesini bağlayabilir ve teşvik edebilir (Ruys vd., 1995; Tampieri vd., 2000; Chang vd., 2000; Biemond vd., 2011).



Şekil 2.2.Hidroksiapatitin temel hücresi (Tahmasbim-Rad vd., 2014).

Hidroksiapatit (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), mükemmel osteokondüktivite ve osteoindüktivite ile kemik matrisinin ve dişlerin (Zhou ve Lee, 2011) inorganik bileşenlerine kimyasal ve kristalografik benzerlikler gösterir. Dental ve ortopedik implantlar üzerinde biyoaktif kaplamalar şeklinde klinik olarak kullanılan HA, osteoblast hücrelerinin protez yüzeyine yapışmasını ve çoğalmasını sağlayarak kemik dokuları ile implant arasında biyolojik fiksasyona neden olmuştur (Mohseni vd., 2014). Ancak HA'nın mekanik özellikleri, daha yüksek mukavemet ve kırılma tokluğu gerektiren sert doku uygulamalarında kırılman olmasından dolayı doğrudan kullanım için yeterli değildir. Bu nedenle yüksek mukavemete sahip biyoaktif biyomalzemeler elde etmek için metalik implant yüzeylerinde kaplama malzemesi olarak genellikle HA tercih edilmektedir (Hoepfner, 1999).

2.4. Yüzey Modifikasyon Teknikleri

Ti ve Ti alaşımlarının yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla, son 50 yılda hizmet ortamlarının gereksinimlerini karşılamak için çeşitli yüzey modifikasyon teknolojileri geliştirilmiştir. Yüzeyi değiştirilmiş/iyileştirilmiş katmanların oluşum mekanizması açısından bu teknolojiler temelde geleneksel yüzey modifikasyon yöntemleri ve ileri yüzey modifikasyon yöntemleri olmak üzere ikiye ayrılabilir. Bu yöntemler de genel olarak kendi aralarında aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

A- Geleneksel Yüzey Modifikasyon Yöntemleri:

- 1- Mekanik metodlar
- 2- Fiziksel metodlar
 - a- Termal sprey
 - b- Glow deşarj plazma işlemi
- 3- Kimyasal metodlar
 - a- Kimyasal işlemler
 - b- Elektrokimyasal işlemler

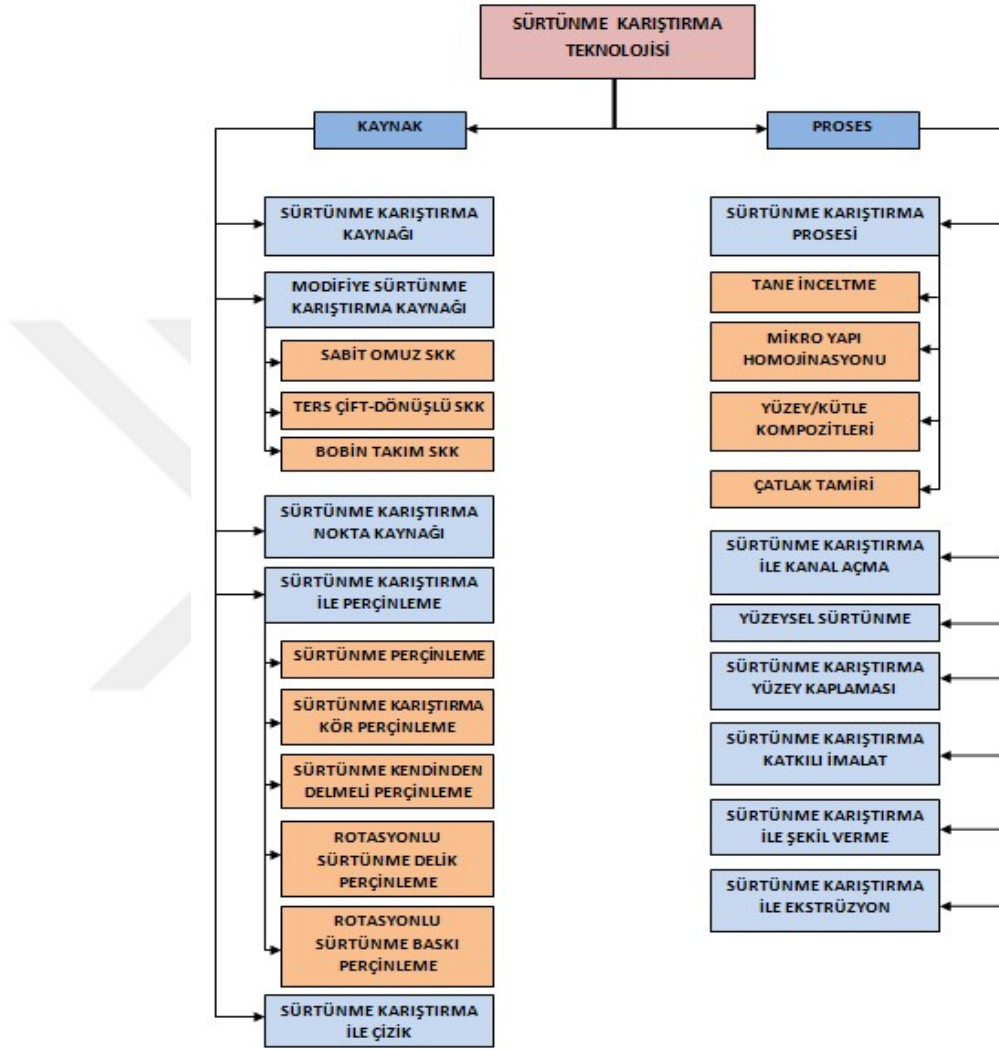
B- İleri Yüzey Modifikasyon Yöntemleri:

- 1- İleri mekanik metodlar
 - a- Sürtünme Karıştırma Prosesi
 - b- Mekanik Yüzey Aşındırma İşlemi (Surface Mechanical Attrition Treatment)
- 2- İleri fiziksel metodlar
 - a- İyon implantasyon
 - b- Lazer yüzey modifikasyonu
 - c- Fiziksel buhar kaplama
- 3- İleri Kimyasal metodlar
 - a- Mikro ark oksidasyon
 - b- Sol-Jel
 - c- Kimyasal buhar kaplama(Zhang vd., 2020)

2.4.1. Sürtünme karıştırma prosesi

1991 yılında Cambridge Kaynak Enstitüsü (The Welding Institute-TWI) tarafından icat edilen ve bir katı hal birleştirme tekniği olan Sürtünme Karıştırma Kaynağı (SKK) 'nın temel prensiplerine dayanarak, mikro yapısal modifikasyonlar için yeni bir genel işleme tekniği olan Sürtünme Karıştırma Prosesi (SKP) geliştirilmiştir (Mishra vd., 2003). SKP, çalışma prensibi olarak SKK'ya benzer. Ancak, kullanım amaçları birbirlerinden farklıdır. SKK, esas olarak malzemelerin birleştirilmesi içindir (Padhy vd., 2018). SKP ise, yüzey kompozitlerinin imal edilmesi ve mikro yapısal özelliklerin değiştirilmesi için kullanılan bir tekniktir (Sharma vd., 2015). Sürtünme karıştırma esaslı işlemler, uygulamaları açısından, kaynak ve işleme olmak üzere iki ana kategoride sınıflandırılabilir (Şekil 2.3). Kaynak kategorisi altındaki teknolojiler esas olarak

malzeme birleşmesi için kullanılırken, fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri bakımından malzemenin kalitesini artırmaya yönelik uygulamalar için işleme teknolojileri benimsenmektedir (Padhy vd., 2018).



Şekil 2.3. Sürtünme karıştırma tabanlı teknolojilerin sınıflandırılması (Padhy vd., 2018).

SKP, malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla katı halde uygulanan termo mekanik bir işlemdir (Rosemark, 2006). Proses bir iş parçası ile temas halinde olan bir takımın dönme hareketiyle oluşacak sürtünme sayesinde işlem için gerekli ısı enerjisinin üretilmesi prensibine dayanır (Padhy vd., 2018). SKP ile parçada, ince taneli bir yapı elde etmek için yeniden kristalleştirme işlemi gerçekleştirilir. Karıştırma prosesi, basit ve kontrol edilmesi kolay bir işlemdir. Karmaşık yüksek enerjili lazer cihazı ve yüksek voltaj elektron üretici gibi ekipmanlara ihtiyaç yoktur (Mishra vd.,

2003). Tanelerin inceltilmesinin yanı sıra mikro yapısal ve bileşimsel homojenlik, yüzey ve dökme kompozit üretimi, süper esnekliğin artırılması, yüzey modifikasyonu veya yüzey sertliğinin iyileştirilmesi ve metal matris kompozitlerin üretimi için büyük ölçüde yararlı bir yöntemdir (Padhy vd., 2018). 2001 yılında bulunduktan sonra SKP'nin uygulama alanları oldukça genişlemiştir (Threadgill vd., 2009). Son zamanlarda özellikle malzemelerin yüzey özelliklerini iyileştirmek için ve kullanım ömürlerini arttırmak amacıyla lazer ile ergitme ve plazma sprej gibi yöntemlerin yanı sıra SKP birçok uygulamada kullanılmaktadır (Mishra ve Ma, 2005). SKP metal matrisli kompozit yapılar, döküm alüminyum, toz metalurjisi ile üretilen alüminyum alaşımları, çelikler, plastikler, bakır alaşımları, titanyum, magnezyum, çinko, kurşun alaşımlarında başarı ile uygulanmaktadır (Mishra ve Mahoney, 2007).

Prosesin uygulanması sırasında ana malzemede fiziksel ve mekanik özelliklerin diğer uygulamalara kıyasla nispeten daha fazla korunuyor olması ve bu sayede oluşturulan yüzey kompozitinin üstün özellikleriyle elde edilmesini sağlamak en önemli avantajdır.

Bu avantajlara ek olarak;

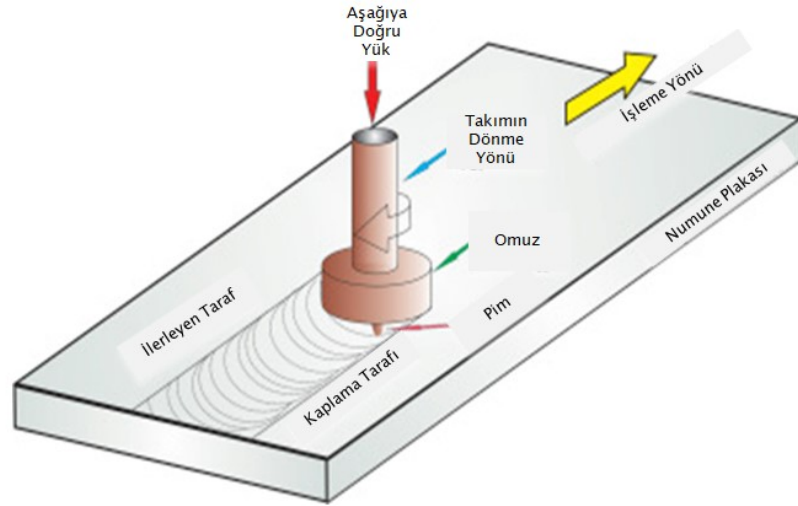
- Proses işlemi devam ederken aktif bir soğuma/ısıtma işlemi uygulanarak proses bölgesinin mekanik özellikleri ve mikroyapısı kontrol edilerek malzeme yapısında yoğunlaşma ve homojenleşme elde edilebilir.
- Diğer metal işleme yöntemlerine kıyasla SKP'de, proses bölgesindeki derinlik amaca bağlı olarak kontrol edilebilir.
- Malzemenin işlenmesi, imalatı ve sentezi için kullanılabilecek bir yöntemdir.
- SKP çevre dostudur, üretim alanında ve sonrasında radyasyon, zararlı gaz, gürültü gibi olumsuz etkilere neden olmayan; sürtünme, ısı ve plastik deformasyona dayalı enerji tasarruflu bir işlemdir.
- SKP ile üretilecek parçalarda boyutsal olarak kararlılık sağlanabilmektedir (Şık ve Kayabaş, 2003).

Bu avantajların yanı sıra prosesin bazı dezavantajları da vardır. Bunlar:

- İşlenecek parçayı tezgâha tutturmak için özel bir kelepçe sistemine ihtiyaç duyulur.
- Karmaşık geometrili yapıların işlenmesi zordur (Dalkılıç, 2012).

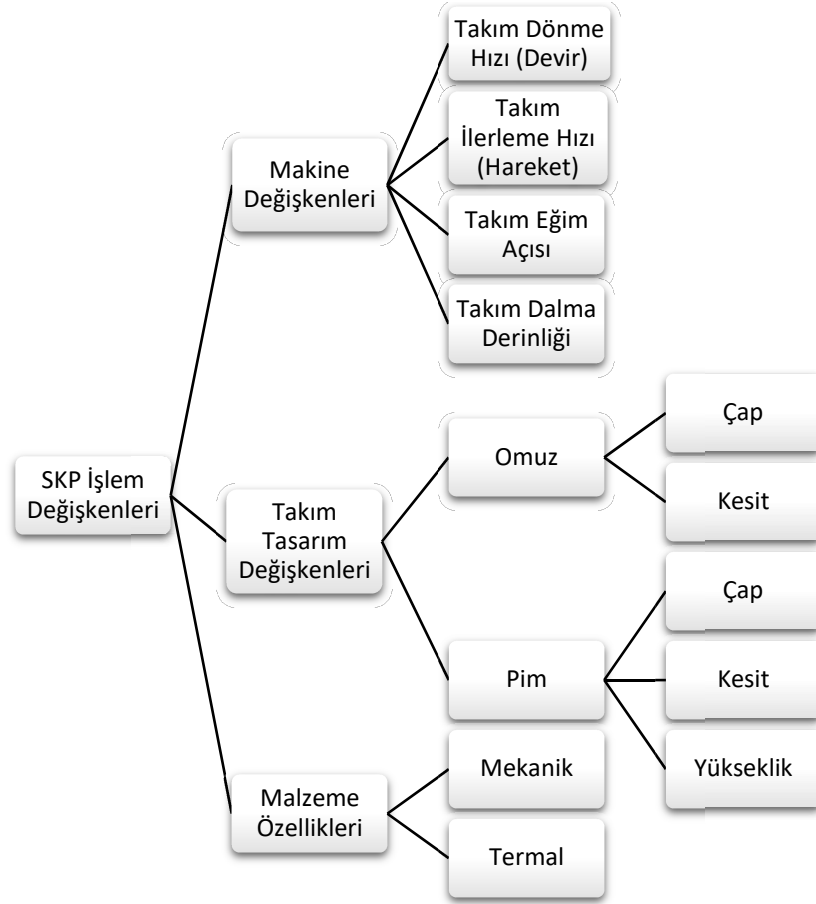
2.4.1.1.SKP'nin çalışma prensibi

SKP'de, mikro yapısal modifikasyon için bir malzeme parçasına pim ve omuz ile dönen bir alet bastırılır ve ilgilenilen bölgeyi kapsayacak şekilde istenen çizgi boyunca ilerletilir (Şekil 2.4). Takımın temelde iki amacı vardır. Bunlardan birincisi, iş parçasının ısınmasını sağlamak, ikincisi ise malzemenin akışını sağlayarak karıştırma prosesini gerçekleştirmektir. İşlem esnasında bölgesel olarak ısının artması, pimin etrafındaki malzemede plastik deformasyonun başlamasına ve pimin etrafının yumuşamasına sebep olur. Bundan dolayı pimin önünden arka tarafına doğru malzeme akışı gerçekleşir. Bu işlem ile malzeme yoğun bir plastik deformasyona uğrar ve bu da malzemenin tane boyutunda incelmeye meydana getirir (Mishra vd., 2003; Mishra ve Ma, 2005).



Şekil 2.4.SKP tekniğinin şematik gösterimi (Mishra ve Ma, 2005).

Prosesle ait parametreler; takımın baskı kuvveti, ayarlanabilir bir parametre olan dönme hızı, takımın ilerleyeceği bir doğrultu olan ilerleme yönü, dakikada kat ettiği mesafe olan ilerleme hızı (mm/dk) ve takımın geometrisidir (Rosemark, 2006). Daha detaylı olarak Şekil 2.5'te proses değişkenlerinin üç ana başlıkta nelere bağlı olduğu verilmiştir (Sharma vd., 2015).



Şekil 2.5.SKP proses değişkenlerinin sınıflandırılması (Sharma vd., 2015).

2.5. Biyomedikal Uygulamalarda Sürtünme Karıştırma Prosesinin Uygulanması

SKP uygulanarak HA, TiC, SiC, SiO₂ ve Al₂O₃ nanoparçacıkları ve ayrıca CNT'ler ile güçlendirilmiş magnezyum alaşımlarının, havacılık, otomotiv, elektronik ve biyomedikal endüstrilerindeki uygulamalar için uygun olduğu rapor edilmiştir (Sunil vd., 2016). Al-geçiş metalleri (Al-Ti/Ni/Cu/Fe/Mo/Ta), Al-metal oksitleri (Al-TiO₂/NiO/SiO₂/CuO/Cr₂O₃) ve Al-salt reaksiyon sistemleri (Al-TiC/TiB₂) SKP tarafından üretilen ve literatürde bildirilen Al-matris nanokompozit sistemlerinden bazılarıdır (Gangil vd., 2017; Sun ve Apelian, 2012). Nanokompozit üretimi ile ilgili olarak, çoğu çalışma, sertlik açısından sınırlandırılmış mekanik özelliğin ve aşınma direncinin iyileştirilmesi amacıyla ticari olarak saf titanyum veya Ti6Al4V alaşımlarının matriksinin içine Al₂O₃, SiC, TiN, TiC ve TiO₂ takviye edici malzemelerin ilave edilmesine odaklanılmıştır. Ayrıca, bası artık gerilme davranışı da takviye edici malzemelerin eklenmesiyle (Hall-Petch ilişkisine göre) önemli ölçüde iyileşmiştir (Khodabakhshi vd., 2017). SKP ile üretilen Ti-matriks nanokompozitlerin mekanik ve

biyolojik özelliklerini anlayabilmek için birçok yayın mevcuttur. Ti6Al4V matrisine TiO₂ nanoparçacıklarının eklenmesinin, yüzey sertliği ve aşınma direncinin artırılması üzerindeki önemli etkisinin yanı sıra, insan vücudu ortamındaki korozyon oranını ve olasılığını azalttığı bildirilmiştir (Zhang vd., 2017; Ding vd., 2016). Al₂O₃ nanoparçacıklarının düzgün dağılımı, kompozit yapı içinde yüksek açılı sınırlara sahip ultra ince taneli yapının oluşmasına yol açan sürekli dinamik yeniden kristalleşmenin oluşumunu uyarır (Shafiei-Zarghani vd., 2016). TiN (%2,3 hacim) (Shamsipur vd., 2013) ve TiC (Li vd., 2013a) parçacıklarının cp-Ti ve Ti6Al4V taban malzemeye takviye edilmesiyle sırasıyla ~972 HV'lık bir maksimum sertlik değeri (alınan malzemeye kıyasla altı kat daha yüksek) ve ~680HV sertlik değeriyle sonuçlanmıştır. Kriyojenik sıcaklıkta sıvı nitrojen ortamı altında SKP ile Ti6Al4V/TiN (Li vd., 2013b) ve cp-Ti/TiN (Shamsipur vd., 2017) sistemlerinden önemli sertlik artışları ile kompozit benzeri yapılar oluşturulmuştur. Ayrıca, literatürde titanyum bazlı SKP ile işlenmiş taban malzemelerin tatmin edici biyouyumluluk ve biyogüvenlik davranışları gözden geçirilmiştir (Arifin vd., 2014; Farnoush vd., 2013a; Gangwar ve Ramulu, 2018). Ti bazlı kompozitler içindeki kemik iliği stromal hücrelerinin (BMSC'ler) proliferasyonunu ve östrojenik farklılaşma yeteneğini değerlendirmek için SKP yöntemiyle bir Ti/SiC nanokompozit üretimi üzerine deney yapılmıştır (Zhu vd., 2016). Başka bir çalışmada (Ding vd., 2018), daha yüksek sertlik değerleri göstermesine atfedilen SKP ile titanyum numunesinin daha fazla stabilitesi, yüzeyde toksik iyonların salınmasının daha zor olmasına neden olmuştur. Sonuç olarak, TiO₂ nano-boyutlu toz ile doldurulan SKP ile titanyum taban malzeme, hiçbir sitotoksikite göstermemiştir. Yüksek ağırlık/ağırlık oranı, düşük elastisite modülü, yüksek biyouyumluluk ve korozyona karşı dirençli ve özellikle yük taşıyan biyo-implant uygulamaları için en yaygın kullanılan titanyum alaşımı olan Ti6Al4V taban malzemelere de hidroksiapatit kaplama uygulaması dikkat çekmiştir. Yüksek osseo iletkenliği olan biyouyumlu bir seramik malzeme olan hidroksiapatit, ampute kemiğin yerini almak için bir dolgu maddesi olarak veya protez implantların içine kemik büyümesini teşvik etmek için bir kaplama olarak kullanılır (Farnoush vd., 2013). Rahmati ve Khodabakhshi (2018) SKP uygulayarak elde ettikleri Ti-HA nanokompozitlerinin mikroyapısal ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Sonuçlar, proses uygulanmış malzemelerde çeşitli mikroyapısal özelliklere ve mekanik özelliklere sahip farklı bölgelerin oluştuğunu göstermiştir. İri taneli titanyum taban malzemenin SKP modifikasyonu sonrasında

yüzeyinde ultra ince taneli yapı ve ~400 HV'ye kadar sertlik değerine sahip ince bir tabaka oluşmuştur. Belirgin biyoaktif özellikler kazandırmak için çok geçişli SKP sırasında nano boyutlu hidroksiapatit (n-HA) ilave edilerek magnezyum alaşımlarının güçlendirilmesi de araştırmacılar tarafından birkaç kez çalışılmıştır (Ahmadkhaniha vd., 2016; Ratna Sunil vd., 2014a; Ratna Sunil vd., 2014b; Hanas vd., 2018). Titanyum taban malzemeler üzerinde nanokristal HA kaplamaların varlığı, osteoblast hücrelerinin yapışmasını ve ayrıca yüzeyde kalsiyum hidroksiapatit, tri-kalsiyum fosfat, sodyum kalsiyum fosfat ve kalsiyum hidrojen fosfatlar gibi biyoaktif fazların çökmesini iyileştirerek ortopedik implantların osseo-entegrasyonuna yardımcı olabilir (John vd., 2016). Farnoush vd. (2013a), SKP'yi uygulayarak Ti bazlı nanokompozitlerin oluşumunda takviye maddesi olarak HA'nın takviye edildiğini bildirmiştir. SKP ile nano-boyutlu HA-partiküllerin Ti taban malzemenin içine gömülmesiyle üretilen Ti-CaP nanokompozitinin tribolojik ve korozyon davranışı, simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) içinde incelenmiştir. Sonuçlar, korozyon hızının azaldığını ve aşınma direncinin arttığını göstermiştir (Farnoush vd., 2013a). Diğer çalışmalarda, Ti6Al4V taban malzeme yüzeyinde elektroforetik biriktirilmiş (Farnoush vd., 2013b) sol-jel türevli (Abdi Bastami vd., 2013) HA kaplamalar büyütülmüştür. Elde edilen sonuçlar, SKP ile nano boyutlu HA parçacıklarının takviye edildiği numune ile karşılaştırılmıştır. Ti-CaP tabakasının varlığında, SKP korozyon direnci önemli ölçüde iyileştirmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada biyomedikal uygulamalarda kullanılan Ti13Nb13Zr (%0,04 C, %0,05 Fe, %0,019 N, %0,11 O, %13,00 Zr, %13,00Nb ve %72,78 Ti) alaşımının mekanik, tribolojik ve biyomedikal özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla SKP uygulanarak takviyesiz Ti13Nb13Zr ve farklı oranlarda HA takviye edilerek Ti13Nb13Zr/HA kompozitleri üretilmiştir. Bu amaçla öncelikle 250mmx70mmx10mm ölçülerindeki Ti13Nb13Zr levhalar üzerine HA tozunu takviye edebilmek için freze tezgâhında yüzeylere 0.4 mm genişliğinde ve 1.2 mm derinliğinde 10 adet kanal açılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1.Freze tezgâhında açılan kanallara ait örnek bir yüzey

3.2. Yöntem

Sürtünme Karıştırma Prosesi (SKP) ile takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve hidroksiapatit (HA) takviyeli Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerini üretmek için Şekil 3.2’de verilen SKP cihazı kullanılmıştır. Ayrıca SKP parametreleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.2.Sürtünme karıştırma prosesi cihazı

Çizelge 3.1.SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr alaşımı ve Ti13Nb13Zr/HA kompozitleri için proses parametreleri

	Değişken Parametreler	Sabit Parametreler
	HA miktarı (%hacimce)	Takım malzemesi: Tungsten Karbür
Ti13Nb13Zr	-	Takım açısı:2°
Ti13Nb13Zr/%7.5HA	7.5	Takım çapı:20mm (küresel uç)
Ti13Nb13Zr/%15HA	15	Takım devir sayısı:1250dev/dk
Ti13Nb13Zr/%22.5HA	22.5	İlerleme hızı:65 mm/dk
		Takım baskı kuvveti:300±20 kg
		Pim çapı:6mm (konik uç)

SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşım ve hidroksiapatit (HA) takviyeli Ti13Nb13Zr/HA kompozit yüzeylerine ait örnekler Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3.a)SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı, **b)**SKP ile üretilen HA takviyeli Ti13Nb13Zr/HA kompozit

SKP uygulanmamış ve uygulanmış levhalardan 50mmx35mmx10mm boyutunda numuneler kesilmiştir. Elde edilen numunelerin yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerinin incelenebilmesi için yüzeyleri sırasıyla 220-400-600-800 ve 1200 mesh SiC zımparalar kullanılarak zımparalanıp parlatılmıştır. Parlatılan numuneler etil alkol ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin kristal yapıları Cu-Ka radyasyon kaynaklı Panalytical Empyrean-XRD (Şekil 3.4) cihazı kullanılarak 0.2 dk⁻¹ tarama hızı ve 2θ=20-90° tarama aralığında belirlenmiştir.



Şekil 3.4.XRD cihazı

Ti13Nb13Zr/HA kompozitindeki HA'nın organik bağ yapısı Thermo Scientific-Nicolet 6700 FTIR analiz cihazı (Şekil 3.5) ile belirlenmiştir.



Şekil 3.5. FTIR analiz cihazı

Ti13Nb13Zr alaşımı, SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin yüzey pürüzlülük değerleri de 3D optik mikroskop (temassız profilometre) ile belirlenmiştir.

Ti13Nb13Zr alaşımı, SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin mikroyapıları ve

elementel kompozisyonları FEI Quanta FEG-450 SEM-EDS (Şekil 3.6) ile karakterize edilmiştir.



Şekil 3.6.Taramalı Elektron mikroskobu (SEM)

Ti13Nb13Zr alaşımı, SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin mekanik özelliklerini belirleyebilmek için BRUKER UMT-2 mekanik test cihazı (Şekil 3.7) kullanılmıştır. Numunelerin sertlik değerleri Vickers uç kullanılarak 10 gf yük altında 15s sürede ölçülmüştür.



Şekil 3.7.Mekanik test cihazı

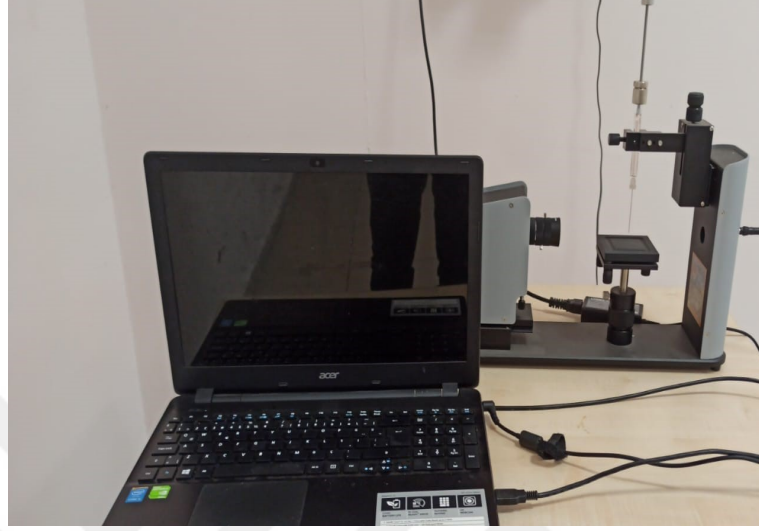
Ti13Nb13Zr alaşımı, SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin sürtünme ve aşınma özelliklerini belirlemek için aşınma testleri Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi laboratuvarında bulunan aşınma test cihazı (Şekil 3.8) ile yapılmıştır. Aşınma testleri ASTM G-133 standardına göre doğrusal git-gel hareketi ile gerçekleştirilmiş olup, aşındırıcı malzeme olarak 6 mm çaplı alümina (Al_2O_3) top kullanılmıştır. Aşınma testleri kuru ortamda ve fosfat tamponlu tuz (Phosforic Buffered Salline (PBS)) çözeltisinde yapılmıştır. PBS, birçok biyolojik uygulamada kullanılan çok iyi bilinen bir ticari üründür ve kullanımı birçok laboratuvar protokolünde de standardize edilmiştir. Tampon yapısı, pH'ı sabit tutmaya yardımcı olur; çözeltinin ozmolaritesi ve iyon konsantrasyonları genellikle insan vücudununkilerle eşleşir (yani izotoniktir) (Rossi vd., 2010). Bu nedenle bu çalışmada simüle vücut sıvısı olarak PBS; 8,0 g/L NaCl, 1,15 g/L Na_2HPO_4 , 0,2 g/L KCl ve 0,2 g/L KH_2PO_4 'ün distile su içinde çözünmesiyle hazırlanmıştır. Deneyler 2N yük altında, 20m/s hız ve 10 mm strok genişliğinde 15 dk süreyle gerçekleştirilmiştir. Aşınma testleri sonucu elde edilen aşınma izleri SEM ile karakterize edilmiştir. Aşınma oranları ise 3D optik mikroskop (temassız profilometre) ile analiz edilerek hesaplanmıştır.



Şekil 3.8.Aşınma test cihazı

Ti13Nb13Zr alaşımı, SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin su temas açısı ölçümleri bir bilgisayar setiyle bir açısız temas gonyometresi kullanılarak

gerçekleştirilmiştir. Ölçümler düşen damla yöntemi ile yapılmıştır. Sonuçlar, 10 saniye sonra oda sıcaklığında gerçekleştirilen üç ölçümün aritmetik ortalamasından elde edilmiştir.

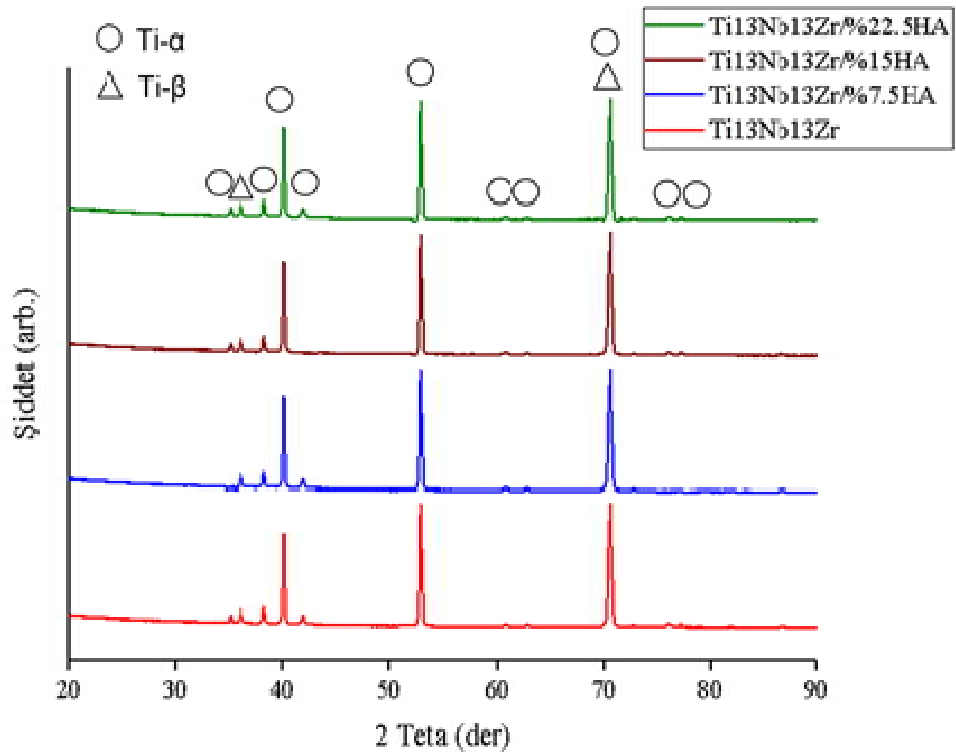


Şekil 3.9. Temas açısı ölçer cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

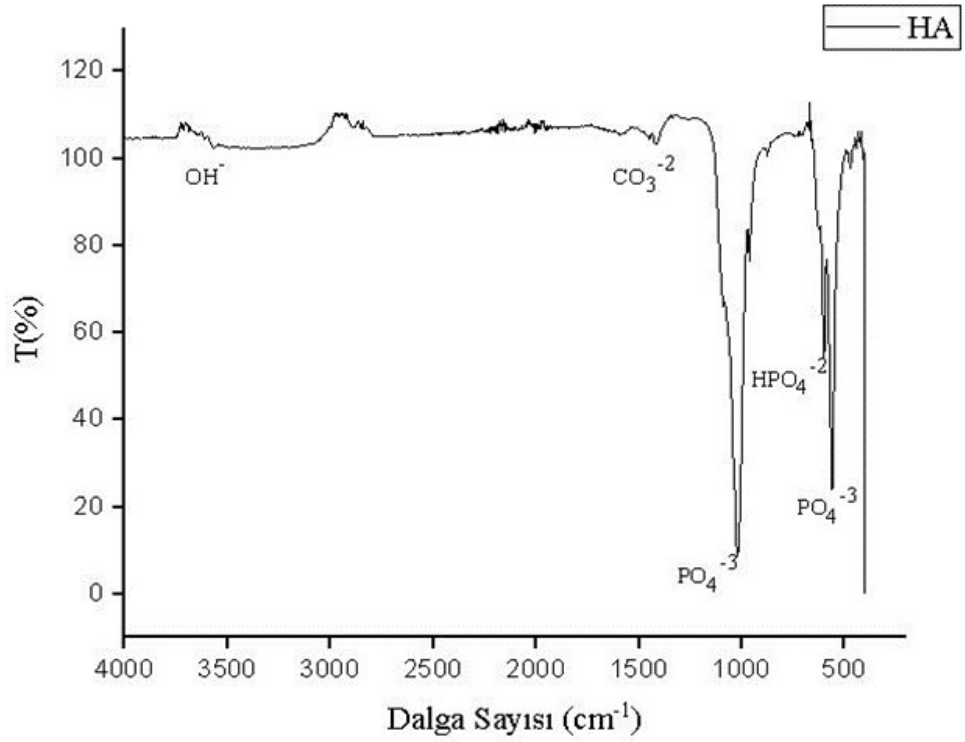
4.1. Yapısal Analiz Sonuçları

Ti13Nb13Zr ve SKP ile farklı oranlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerine ait XRD grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir. Yapılan XRD analizleri sonucunda üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin amorf bir yapı sergilediği görülmüştür. Bu nedenle HA takviye elemanın varlığı XRD analizinde tanımlanamamıştır.



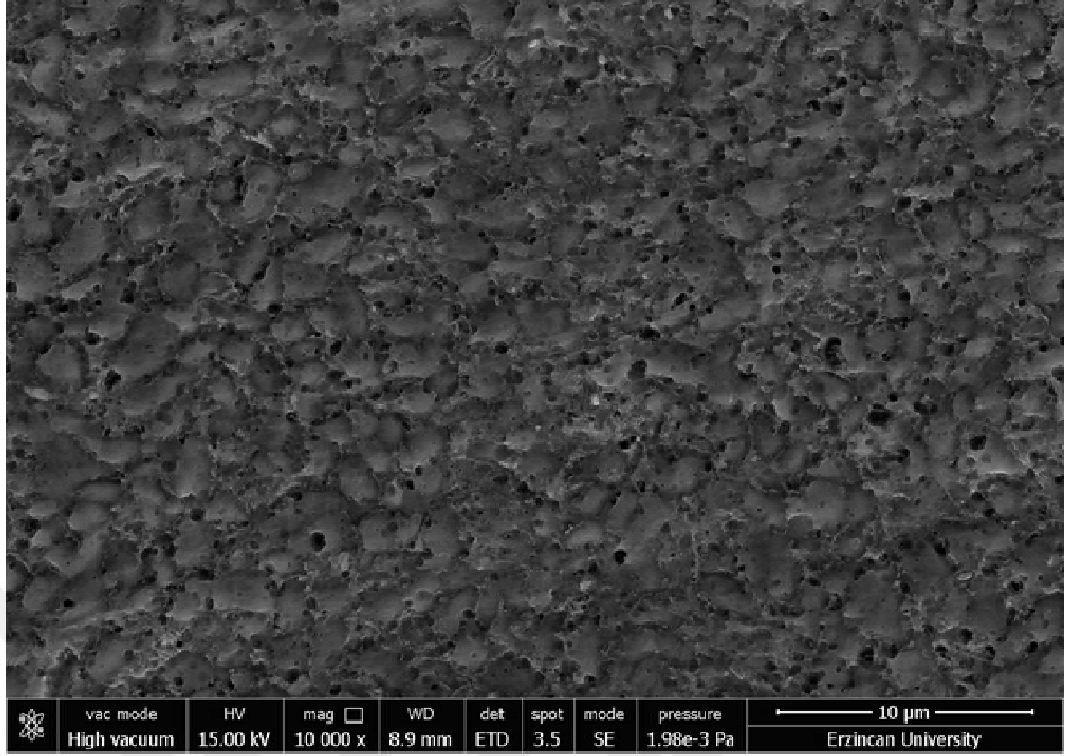
Şekil 4.1. Ti13Nb13Zr alaşımı ve Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerine ait XRD grafikleri.

Amorf yapıya sahip farklı oranlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerindeki HA bağlarının belirlenmesi amacıyla FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. FTIR analizi sonucunda Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerinin yüzeylerindeki HA’da zengin yüzey bağları elde edilmiştir (Şekil 4.2). Bunlar PO_4^{3-} ($\sim 556,4 \text{ cm}^{-1}$ ve $1026,9 \text{ cm}^{-1}$), HPO_4^{2-} ($\sim 601,7 \text{ cm}^{-1}$), CO_3^{2-} ($\sim 411,6 \text{ cm}^{-1}$) ve OH^- ($\sim 3565,7 \text{ cm}^{-1}$) bağlarıdır (Gheisari vd., 2015).

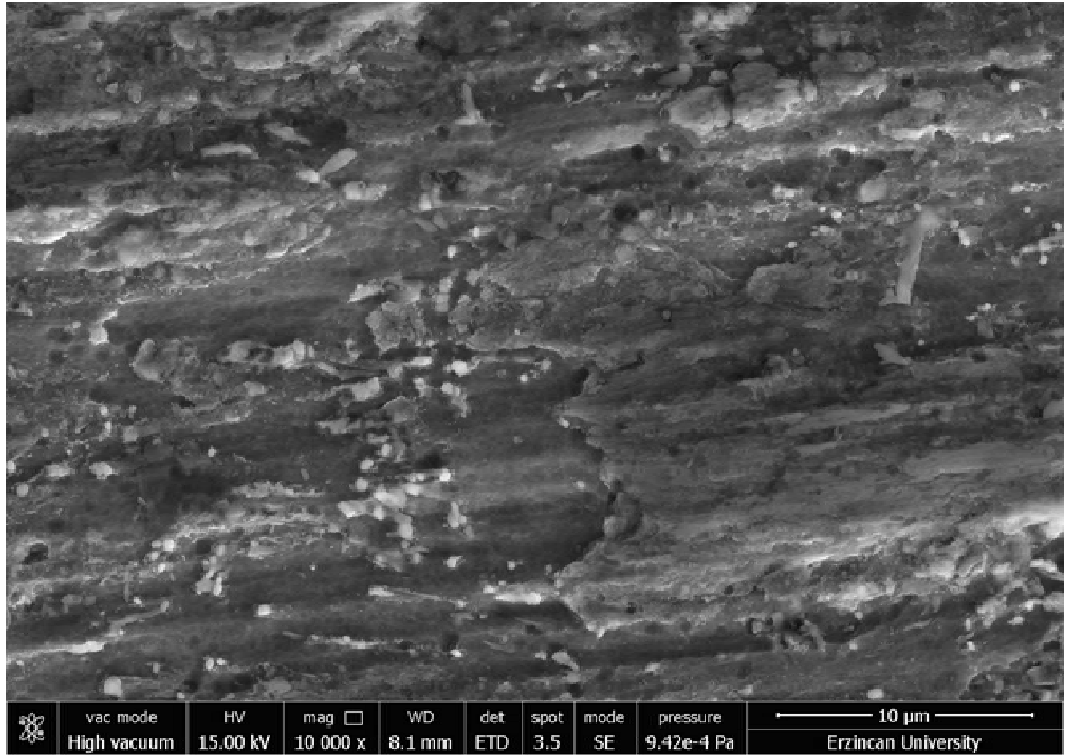


Şekil 4.2.HA için FT-IR spektrumu

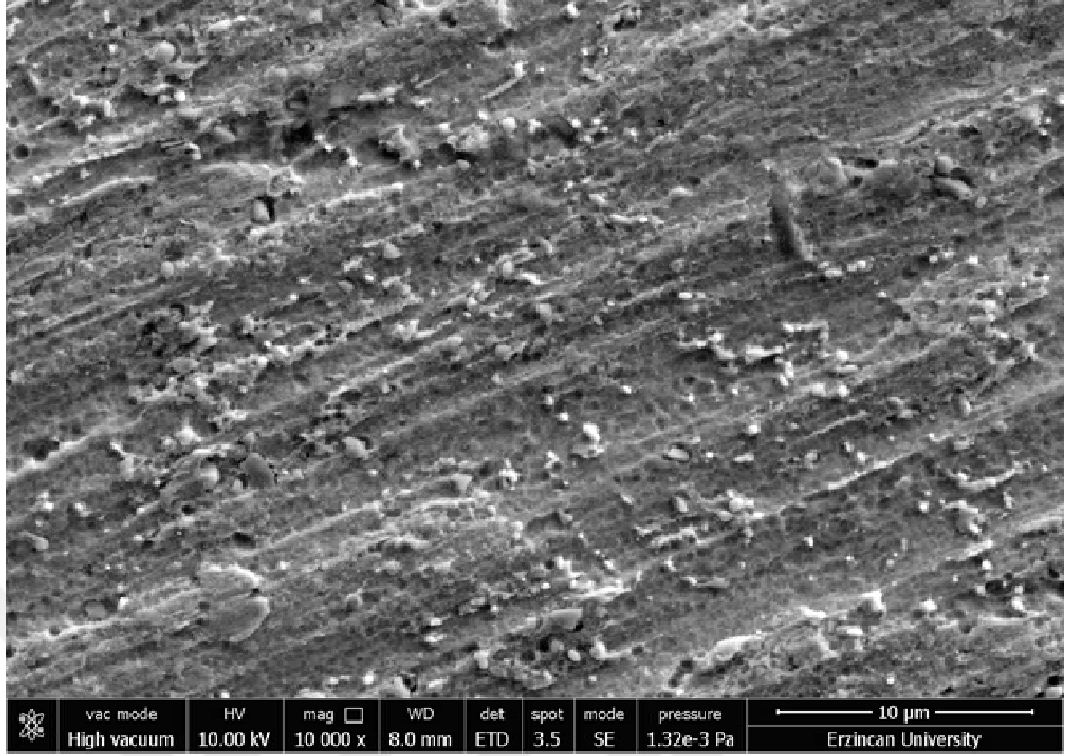
Ti13Nb13Zr, SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3-4.6'da yüzeylere ait SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde en gözenekli yapı SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımında gözlemlenmiştir. SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%15HA kompozitinde HA partikülleri yüzey üzerinde homojen bir dağılım sergilemiştir. HA takviye edilmiş numuneler incelendiğinde %15 HA takviyesinden sonra yüzeyde tekrar gözeneklilik gözlemlenmiştir. Bu durum daha zayıf mekanik ve tribolojik özelliklerinin sergilenmesine atfedilebilir (Santella vd., 2005).



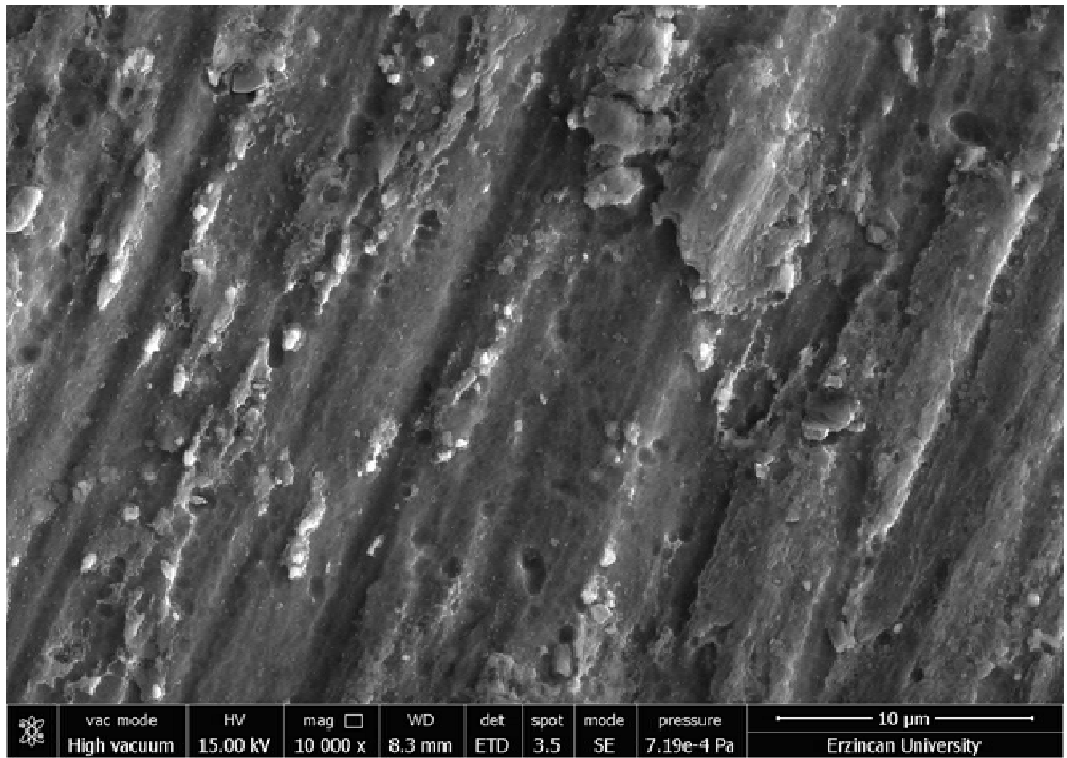
Şekil 4.3.SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşıminın yüzey SEM görüntüsü



Şekil 4.4.SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%7.5HA kompozitinin yüzey SEM görüntüsü



Şekil 4.5. SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%15HA kompozitinin yüzey SEM görüntüsü



Şekil 4.6. SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%22.5HA kompozitinin yüzey SEM görüntüsü

SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerindeki elementel kompozisyonun belirlenmesi için EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. EDS analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. HA takviyesi ile Ti, Nb ve Zr elementlerinin %at. miktarları azalmıştır ve HA’dan kaynaklı Ca, P ve O elementleri yapı içerisinde tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, istenen biyokompozit bileşimlerinin başarılı bir şekilde üretildiğini göstermiştir.

Çizelge 4.1.SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin elementel bileşimi (%at.)

	Ti	Nb	Zr	Ca	P	O	Diğer
Ti13Nb13Zr	84.15	7.25	7.29	-	-	-	
Ti13Nb13Zr/%7.5HA	73.20	5.60	5.92	4.75	4.45	5.95	
Ti13Nb13Zr/%15HA	69.65	4.48	4.77	5.9	5.4	9.49	Kalan
Ti13Nb13Zr/%22.5HA	59.53	3.13	3.91	8.75	8.35	16.24	

4.2. Sertlik Test Sonuçları

Ti13Nb13Zr, SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin karıştırma bölgesine ait yüzey sertlik değerleri Çizelge 3’de verilmiştir. Sertlik değerleri incelendiğinde, SKP’nin uygulanmasının Ti13Nb13Zr alaşımının yüzey sertliğini artırdığı görülmüştür. Sertlikteki bu artış SKP ile işlenen malzemelerde hızlı soğutmada yeniden kristalleşme nedeniyle tane incelmesinden kaynaklanmaktadır (Ding vd., 2019). Ayrıca Çizelge 4.2 incelendiğinde SKP ile takviye edilen HA’nın hem Ti13Nb13Zr alaşımının hem de SKP uygulanmış takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımının sertliğini önemli derecede artırdığı görülmektedir. Wang vd. (2019), Ti6Al4V/Ag nanokompozitlerinin SKP tarafından yüzey modifikasyonunun, yüzey özelliklerini iyileştirmek için etkili bir yöntem olduğunu doğrulamıştır. SKP ile sertlik ve elastisite modülündeki artışın, esas olarak tane incelmesi ve deformasyon ikizlerinin oluşumundan kaynaklandığını rapor etmişlerdir. Rahmati ve Khodabakhshi (2018), titanyum bazlı alaşımın HA nanoparçacıkları ile güçlendirilmesinin mekanik özellikleri iyileştirdiğini göstermiştir.

Titanyum matrisine HA eklenmesiyle sertlik artışı diğer bazı çalışmalarla da uyumludur (Bovand vd., 2015; Niespodziana vd., 2010). Bu çalışmalarda sertlikteki artışın, HA parçacıklarının varlığından kaynakladığı ve HA'nın tane incelmeye neden olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca Bovand vd. (2015), HA ilavesiyle sertlik artışının HA parçacıklarının dislokasyonlara karşı bariyer görevi görmesine bağlamıştır.

Bununla birlikte, SKP ile farklı oranlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin sertliğinin yaklaşık %15'lik bir HA içeriği için maksimum değerde olduğu ve daha yüksek HA takviyesinin sertlik değerini azalttığı gözlemlenmiştir. Benzer bir etki Buciumeanu vd. (2017) tarafından sıcak presleme tekniği kullanılarak %5, %10 ve %15 oranlarında HA partiküllerini Ti6Al4V alaşımına ilave ederek ürettiği Ti6Al4V/HA kompozitlerinde de görülmüştür. Bu çalışmalarında en yüksek sertlik değerini Ti6Al4V/%10HA kompozitinin sergilediğini ve bu değer üzerindeki HA'nın sertlik değerini azalttığını rapor etmişlerdir. Bovand vd. (2015), bir metal matrise daha yüksek bir HA miktarı eklendiğinde sertliğin azalmasının, HA topaklarının oluşumu ve ayrıca HA parçacıklarının üniform olmayan dağılımı ile ilgili olduğunu rapor etmiştir.

Çizelge 4.2.Sertlik değerleri

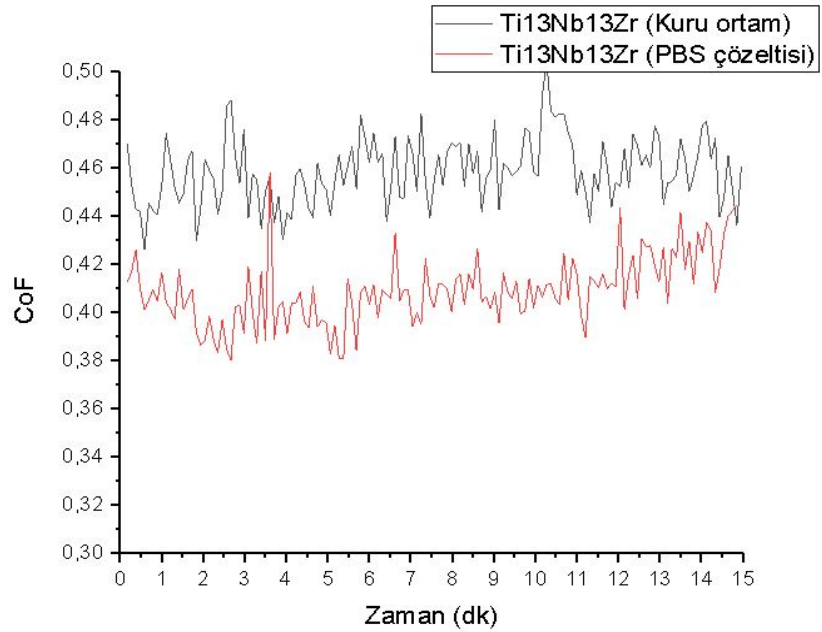
	Sertlik (HV)
Ti13Nb13Zr	~203,9
SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı	~346,7
SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%7.5HA kompoziti	~377,3
SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%15HA kompoziti	~509,8
SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%22.5HA kompoziti	~407,9

4.3. Aşınma Test Sonuçları

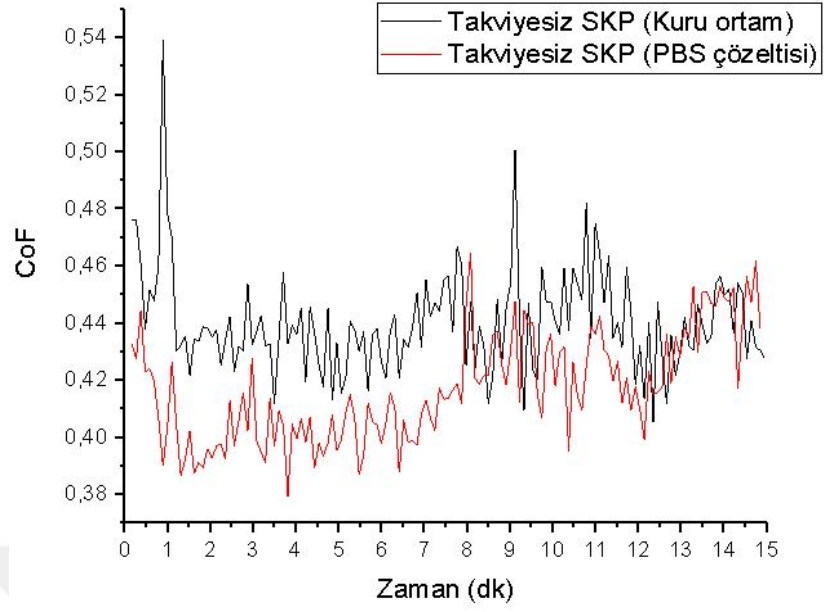
Ti13Nb13Zr, SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin kuru ortam ve PBS çözeltisi içerisindeki aşınma testleri sonucu elde edilen Sürtünme katsayısı (COF)-Zaman grafikleri Şekil 4.7-4.11 arasında verilmiştir. Bütün numunelerin hem kuru ortam hem de PBS çözeltisinde oluşan Sürtünme katsayısı (COF)-Zaman grafiklerinde sürtünme rejimi incelendiğinde sürtünme eğrilerinin kararlı bir değişim gösterdiği görülmektedir.

Bunun sebebi aşınma sırasında numuneden kopan partiküllerin tekrar aşınma mekanizmasına dâhil olarak üçüncü cisim (three-body) etkisine sebep olması ile yorumlanabilir (Bartolomeu vd., 2017).

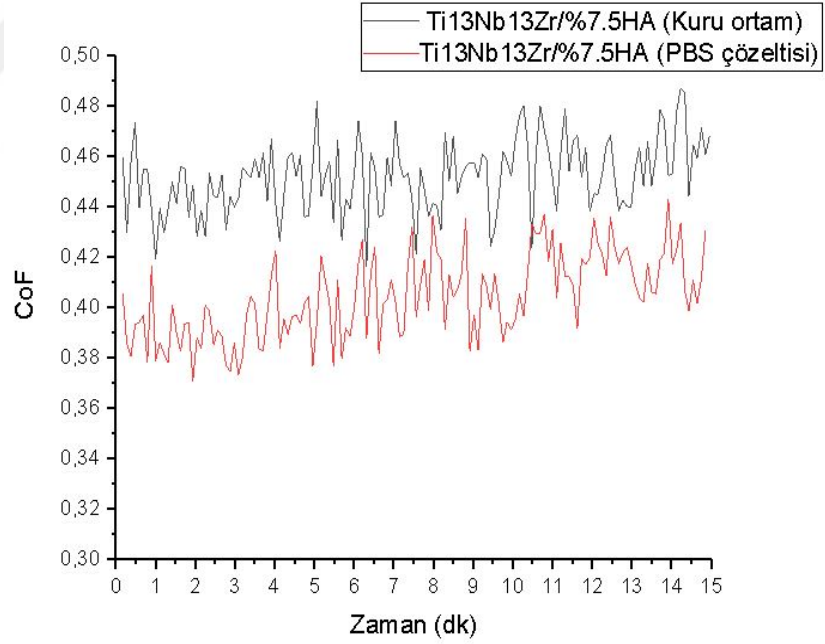
Ayrıca sürtünme katsayısı değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir. Ti13Nb13Zr, SKP uygulanmış takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin kuru ortam ve PBS çözeltisi içerisindeki aşınma testleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerleri incelendiğinde sürtünme katsayısı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca PBS ortamında yapılan aşınma testleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayıları tüm numunelerde kuru ortamda elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinden düşüktür. PBS sınır yağlaması görevi görmekte ve su molekülleri bilye yatağı gibi davranmaktadır. Bu durum sürtünmede azalmaya neden olmaktadır (Zhang vd., 2016). Her iki ortamda da en yüksek sürtünme katsayısı değerleri Ti13Nb13Zr alaşımından elde edilmiştir. Bu yüksek sürtünme katsayısı aşınma anındaki yüksek Hertz basıncına ve güçlü soğuk kaynak oluşumuna bağlanabilir (Reid ve Schey, 1987; Yazdi vd., 2020). SKP uygulanmış takviyesiz Ti13Nb13Zr ve farklı oranlarda HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerinin sürtünme katsayısı değerlerinin Ti13Nb13Zr alaşımından düşük olduğu gözlemlenmiştir.



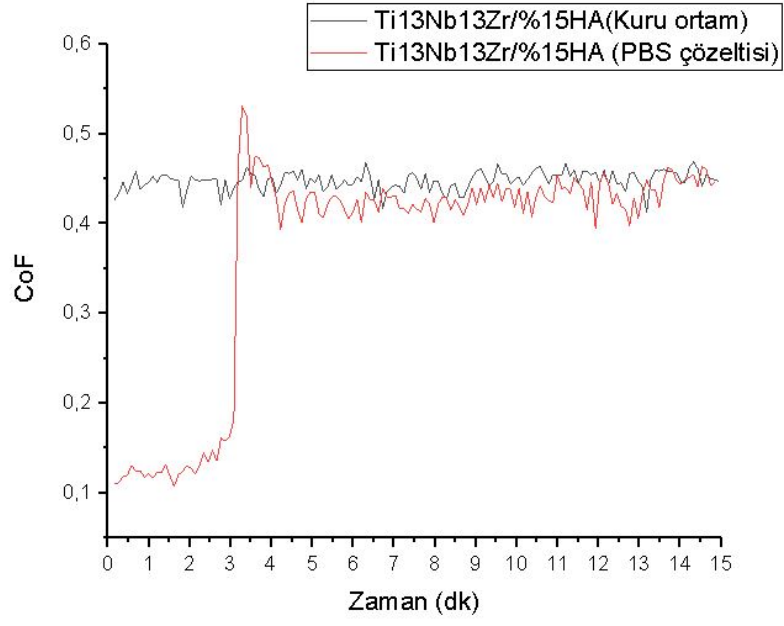
Şekil 4.7. Ti13Nb13Zr alaşımının kuru ortam ve PBS çözeltisindeki aşınma testlerinden elde edilen sürtünme katsayısı (COF)-zaman grafiği



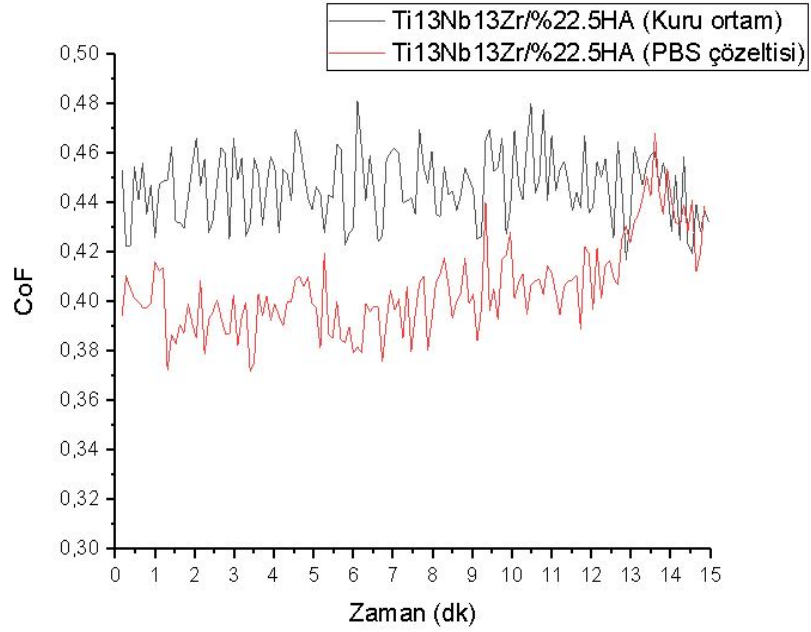
Şekil 4.8.SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr alaşımının kuru ortam ve PBS çözeltisindeki aşınma testlerinden elde edilen sürtünme katsayısı (COF)-zaman grafiği



Şekil 4.9.SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%7.5HA kompozitin kuru ortam ve PBS çözeltisindeki aşınma testlerinden elde edilen sürtünme katsayısı (COF)-zaman grafiği



Şekil 4.10.SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%15HA kompozitin kuru ortam ve PBS çözeltisindeki aşınma testlerinden elde edilen sürtünme katsayısı (COF)-zaman grafiği



Şekil 4.11.SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%22.5HA kompozitin kuru ortam ve PBS çözeltisindeki aşınma testlerinden elde edilen sürtünme katsayısı (COF)-zaman grafiği

Çizelge 4.3. Sürtünme katsayısı

	Sürtünme Katsayısı, μ	
	Kuru ortam	PBS
Ti13Nb13Zr	0,459	0,42
SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı	0,44	0,409
SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%7.5HA kompoziti	0,45	0,404
SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%15HA kompoziti	0,447	0,371
SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%22.5HA kompoziti	0,446	0,405

Ti13Nb13Zr, SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda HA ilave edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin kuru ortam ve PBS çözeltisi içerisindeki aşınma testleri sonucu elde edilen aşınma oranı değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir. SKP işlemi ve farklı oranlarda takviye edilen HA hem kuru ortamda hem de PBS’de Ti13Nb13Zr alaşımının aşınma oranını azaltmıştır. En yüksek aşınma oranı değerleri taban malzemeden elde edilirken en düşük aşınma oranı değerleri SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%15HA kompozitinden elde edilmiştir.

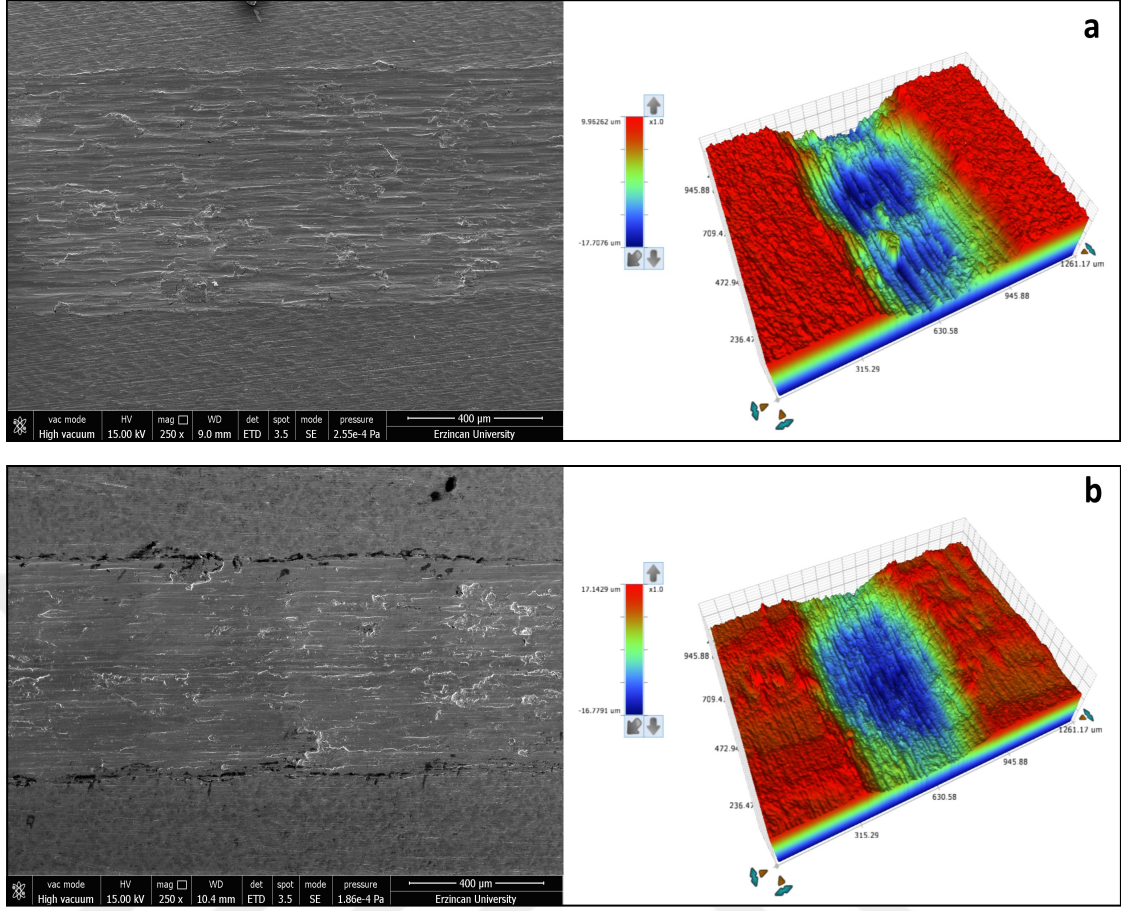
En yüksek sertlik değerine sahip Ti13Nb13Zr/%15HA kompoziti en düşük aşınma oranını sergilerken, en düşük sertliğe sahip Ti13Nb13Zr alaşımı en yüksek aşınma oranını sergilemiştir. Archard eşitliğine (Archard, 1953) göre aşınma katsayısı malzemelerin aşınma hacmi ve sertliğinin çarpımı ile doğru orantılı, kayma mesafesi ve uygulanan yükün çarpımı ile ters orantılıdır. Bundan dolayı malzemenin sertlik değeri arttıkça aşınma oranı artmıştır.

Ayrıca, Ti13Nb13Zr, SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda HA ilave edilmiş Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin yüzey pürüzlülük değerleri de Çizelge 4.4’de verilmiştir. Yüzey pürüzlülük değeri azaldıkça aşınma oranının azaldığı gözlemlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü azaldıkça, yüzeyde temas alanı azalmaktadır. Azalan temas alanı ile tepe noktalarında daha küçük alanlar oluşur. Temas alanının azalması tahribatı azaltır ve bu sayede aşınma azalmış olur (Al-Samarai vd., 2012).

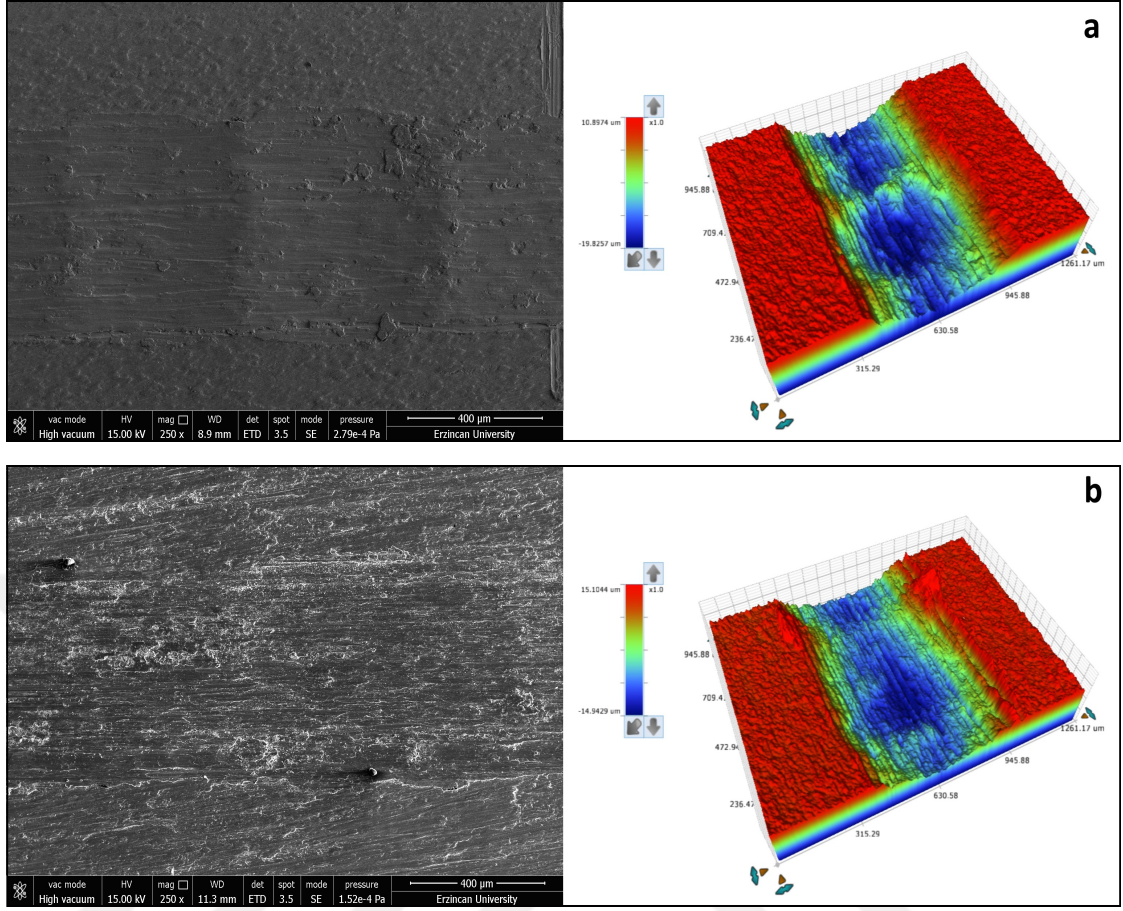
Çizelge 4.4. Aşınma oranı ve yüzey pürüzlülük değerleri

	Aşınma Oranı (mm ³ /Nm)		Ra
	Kuru Ortam	PBS	
Ti13Nb13Zr	1,63E-04	1,28E-04	0,6454
SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı	1,55E-04	1,22E-04	0,4573
SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%7.5HA kompoziti	1,43E-04	1,14E-04	0,4468
SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%15HA kompoziti	1,32E-04	1,08E-04	0,4273
SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%22.5HA kompoziti	1,42E-04	1,11E-04	0,4351

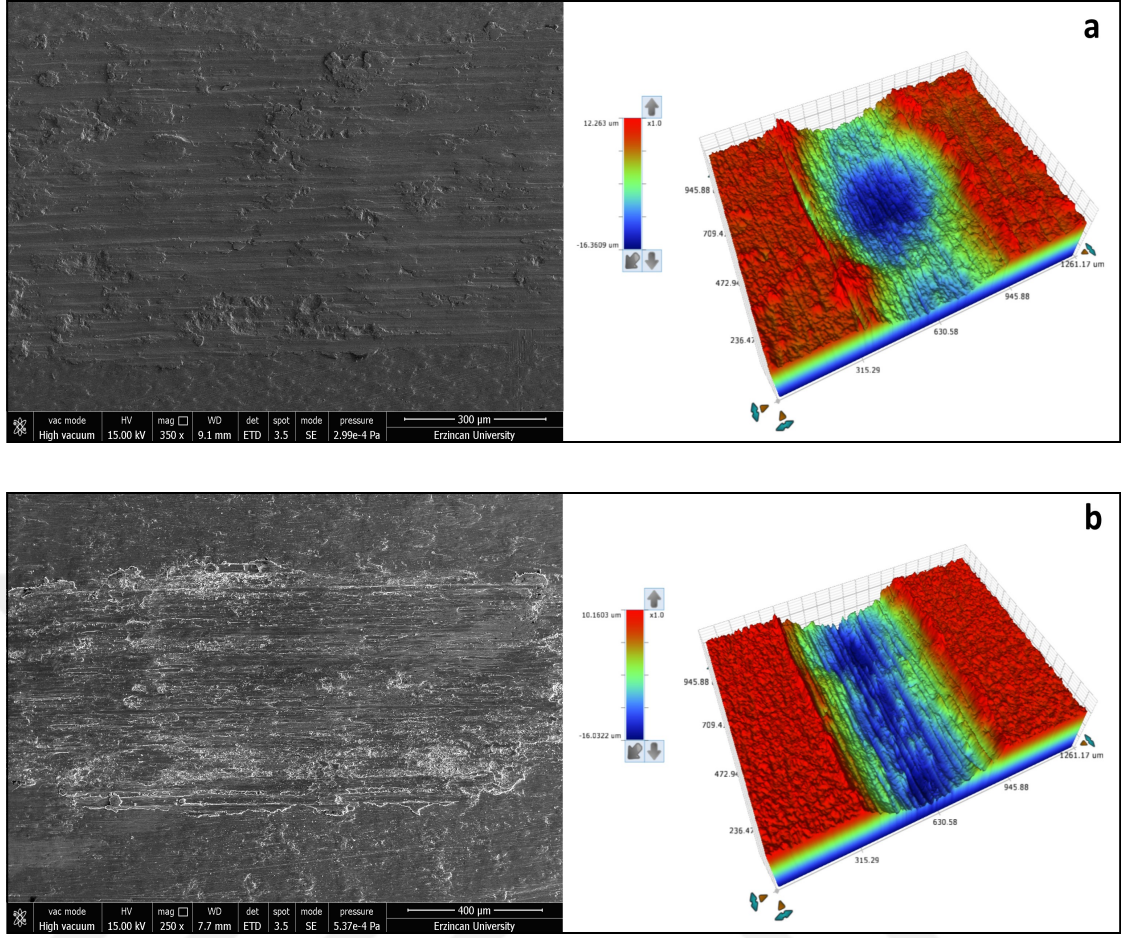
Ti13Nb13Zr, SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda HA ilave edilmiş Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin kuru ortam ve PBS içerisindeki aşınma testleri sonucu elde edilen aşınma izlerinin SEM ve 3D optik profilometre görüntüleri Şekil 4.12-4.16 arasında verilmiştir. PBS ortamında yapılan aşınma testleri sonucu elde edilen aşınma izlerinin genişliği kuru ortamda yapılan aşınma testleri sonucu elde edilen aşınma izlerinininkinden küçüktür. Aşınma iz genişliği kuru ortamda ve taban malzemede en yüksek olarak elde edilmiştir. En düşük aşınma iz genişliği ise PBS çözeltisinde SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%15HA kompozitinden elde edilmiştir. Bütün aşınma izleri incelendiğinde en baskın aşınma türünün abrasiv aşınma olduğu görülmektedir. Kuru ortamlardaki aşınma izlerinde kazınma ile çizilme, plastik deformasyon ve irili ufaklı aşınma debrileri gözlemlenmiştir. PBS ortamındaki aşınma testleri sonucunda da aşınma izlerinde sıvanma, plastik deformasyon ve aşınma debrileri gözlemlenmiştir. Aşınma izleri incelendiğinde aşınma anında yüzeyde meydana gelen oksit oluşumundan dolayı yüzeyde tribokatmanlar meydana gelmiş ve bu zayıf tribo katmanlar yüzeyde katman ayrılmasına sebep olmuştur (Kumar ve Megalinman, 2019).



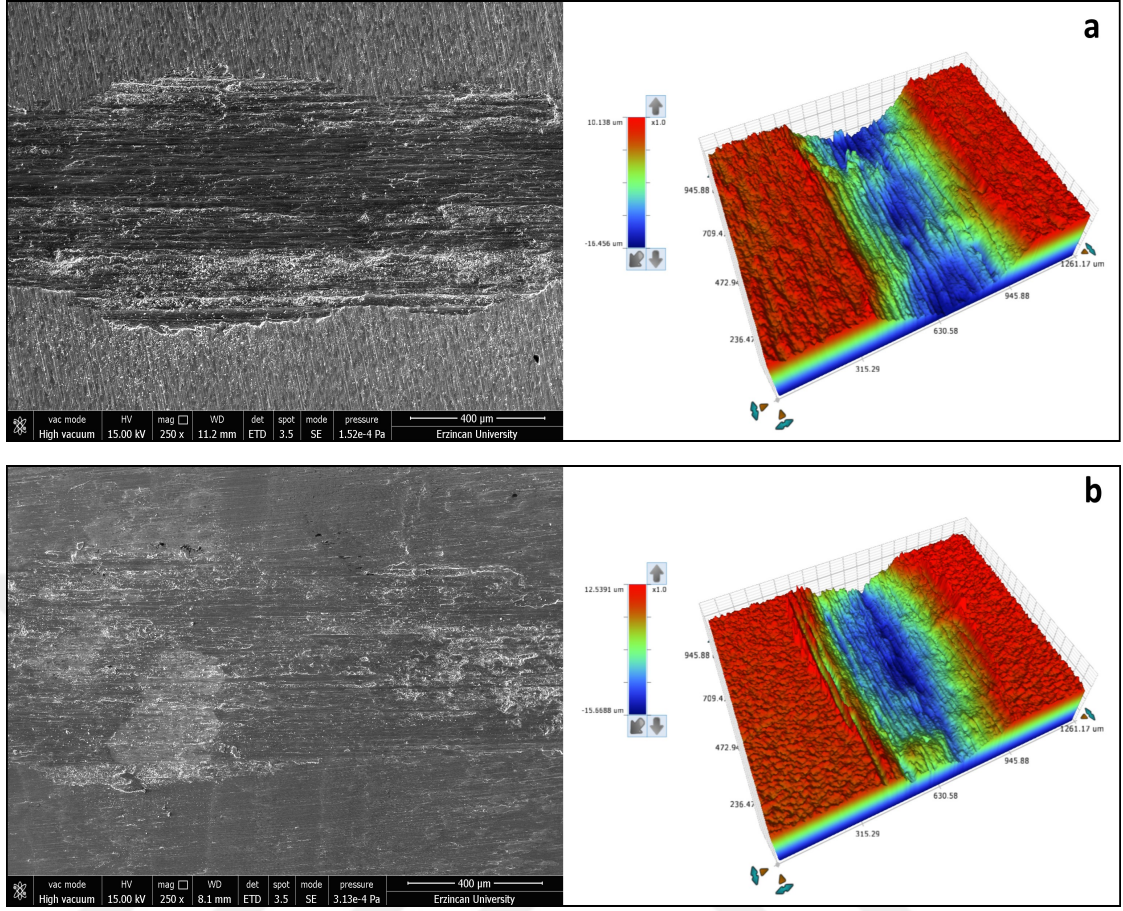
Şekil 4.12. Ti13Nb13Zr alaşıımının aşınma testlerinden elde edilen aşınma izlerinin SEM ve 3D optik profilometre görüntüleri **a)** kuru ortamda, **b)** PBS çözeltisinde



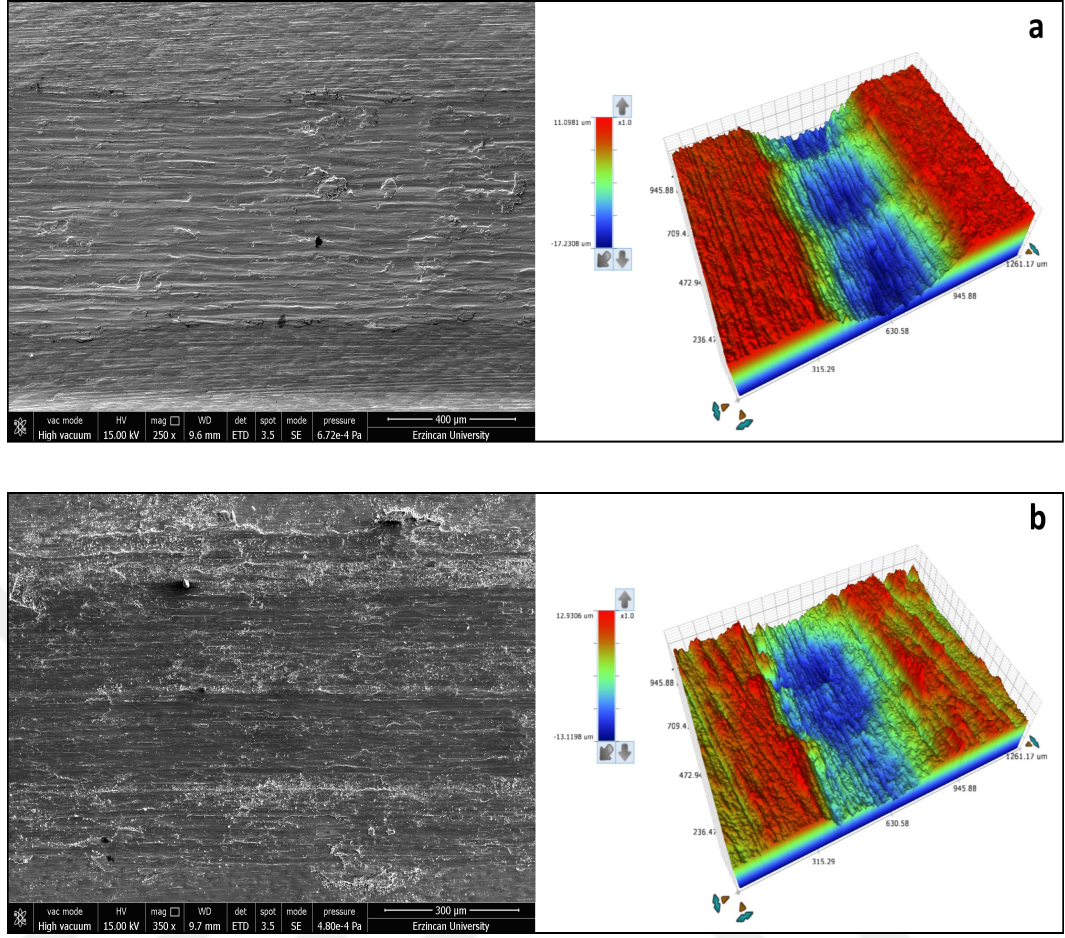
Şekil 4.13.SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımasının aşınma testlerinden elde edilen aşınma izlerinin SEM ve 3D optik profilometre görüntüleri **a)**kuru ortamda, **b)**PBS çözeltisinde



Şekil 4.14.SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%7.5HA kompozitin aşınma testlerinden elde edilen aşınma izlerinin SEM ve 3D optik profilometre görüntüleri **a)**kuru ortamda, **b)**PBS çözeltisinde



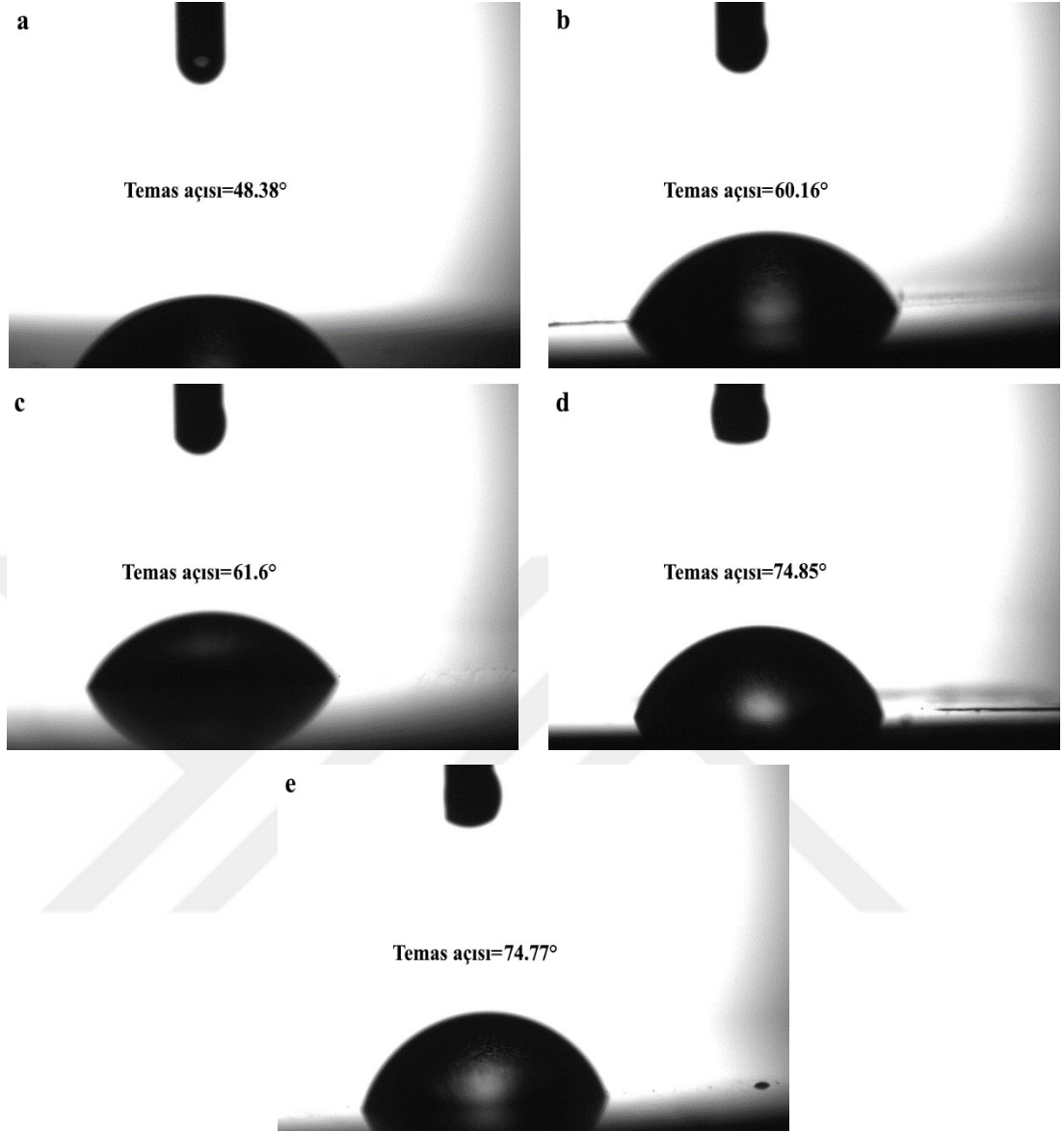
Şekil 4.15.SKP ile üretilen $\text{Ti}_{13}\text{Nb}_{13}\text{Zr}/\%15\text{HA}$ kompozitin aşınma testlerinden elde edilen aşınma izlerinin SEM ve 3D optik profilometre görüntüleri **a)**kuru ortamda, **b)**PBS çözeltisinde



Şekil 4.16.SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/%22.5HA kompozitin aşınma testlerinden elde edilen aşınma izlerinin SEM ve 3D optik profilometre görüntüleri **a)** kuru ortamda, **b)**PBS çözeltisinde

4.4. Yüzey Islanabilirlik Özellikleri

Ti13Nb13Zr, SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı, farklı oranlarda HA ilave edilmiş Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin temas açısı değerleri sırasıyla Şekil 4.17a-e’de görülmektedir. En düşük temas açısı değeri Ti13Nb13Zr alaşımında $48,38^\circ$ olarak elde edilirken, en yüksek temas açısı değeri ise Ti13Nb13Zr/%15HA kompozitinden $74,85^\circ$ olarak elde edilmiştir. Literatür incelendiğinde (Lee vd., 1998; Menzies ve Jones, 2010; Khandan vd., 2016), 35° ile 80° arasındaki temas açılarının, kemik dokusu ile temas eden malzemeler için yararlı olduğu görülmüştür. Çalışmalarda en iyi temas açısı değerleri, hücrelere bağlı olarak $40-60^\circ$ (Heise vd., 2019) arasında, kemik hücreleri için $35-85^\circ$ arasındadır (Cordero-Arias vd., 2013). Bu nedenle, bu çalışmada elde edilen $60,16^\circ$ ile $74,85^\circ$ arasındaki temas açlarına sahip tüm numuneler hücrelerin yapışması için uygun hidrofilik yüzeyler sergilemiştir. Ayrıca Ti13Nb13Zr, SKP uygulanmış takviyesiz Ti13Nb13Zr, %7.5HA, %15HA ve %22.5HA takviye edilerek üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerin yüzey pürüzlülük değerleri dikkate alındığında; yüzey pürüzlülüğü arttıkça temas açısı değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Pürüzlülüğün artması ile “Wenzel modeli” (Wenzel, 1936) ıslanma davranışına hâkim olacaktır. Bu modelde, daha fazla pürüzlülük, daha fazla yüzey alanı anlamına gelir ve bu da daha yüksek yüzey enerjisi anlamına gelir. Daha yüksek yüzey enerjisi su damlacığı ile yüzey arasında bağlanmaya neden olur ve bu nedenle ıslanabilirlik artar.



Şekil 4.17. Temas açısı değerleri **a)**Ti13Nb13Zr **b)**SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr **c)** Ti13Nb13Zr/%7.5HA kompoziti **d)**Ti13Nb13Zr/%15HA kompoziti **e)**Ti13Nb13Zr/%15HA kompoziti

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

- Bu çalışmada, Ti13Nb13Zr alaşımasının yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerini iyileştirebilmek amacıyla Sürtünme Karıştırma Prosesi (SKP) uygulanarak takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımı ve farklı oranlarda hidroksiapatit (HA) takviyeli Ti13Nb13Zr/HA kompozitler başarılı bir şekilde üretilmiştir.
- Yapılan XRD analizleri sonucunda, üretilen kompozitlerin amorf bir yapı sergiledikleri görülmüştür.
- FTIR analizleri sonucu HA; PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} , CO_3^{-2} ve OH^- bağlarına sahiptir.
- SKP Ti13Nb13Zr alaşımasının sertliğini artırırken farklı oranlarda HA takviyesi ile üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitleri de SKP ile üretilen takviyesiz Ti13Nb13Zr alaşımasının sertliğini önemli ölçüde artırmıştır. En yüksek sertlik değeri %15HA takviyesi ile üretilen Ti13Nb13Zr/%15HA kompozitinden elde edilmiştir.
- Tribolojik özellikleri belirlemek amacıyla aşınma testleri kuru ortam ve fosfat tamponlu tuz çözeltisi (PBS) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Aşınma testleri sonucunda SKP uygulanmış takviyesiz Ti13Nb13Zr ve farklı oranlarda HA takviyesi ile üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlerinin her iki atmosferde de Ti13Nb13Zr alaşımasının sürtünme katsayısı değerlerini azalttığı gözlemlenmiştir.
- Kuru ortam ve PBS içerisinde gerçekleştirilen aşınma testleri sonucu en yüksek aşınma oranları Ti13Nb13Zr alaşımından elde edilirken, en yüksek sertliğe sahip %15HA takviyesi ile üretilen Ti13Nb13Zr/%15HA kompoziti en düşük aşınma oranını sergilemiştir.
- Aşınma oranları üzerinde yüzey pürüzlülük değerlerindeki etkisi gözlemlenmiştir. En yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip Ti13Nb13Zr alaşımı en yüksek aşınma oranını sergilerken, en düşük yüzey pürüzlülük değerine sahip %15HA takviyesi ile üretilen Ti13Nb13Zr/%15HA kompoziti en düşük aşınma oranını sergilemiştir.
- Kuru ortamlardaki aşınma testleri sonucunda oluşan aşınma izlerinde kazınma ile çizilme, plastik deformasyon ve irili ufaklı aşınma debrisleri gözlemlenirken, PBS ortamındaki aşınma testleri sonucunda oluşan aşınma izlerinde ise sıvanma, plastik deformasyon ve aşınma debrisleri gözlemlenmiştir.

- Temas açı ölçümleri sonucunda numunelerin $60,16^{\circ}$ ile $74,85^{\circ}$ arasındaki temas açlarına sahip olduğu görülmüştür ve bu değerlere bağlı olarak tüm numuneler hücrelerin yapışması için uygun hidrofilik yüzeyler sergilemiştir.
- SKP uygulanarak farklı oranlarda hidroksiapatit (HA) takviyesi ile üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitler, Ti13Nb13Zr alaşımının yüzey sertliğini artırmış ve tribolojik özelliklerini iyileştirmiştir. Mekanik ve tribolojik özellikleri iyileştirmesinin yanısıra hidrofilik yüzeyler sergileyen SKP ile üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitler biyomedikal uygulamalarda kullanıma uygun bir adaydır.
- Korozyon mekanik özellikleri de bozduğundan, korozyona karşı yüksek direnç bir implant materyali için önemli bir faktördür. Bu nedenle SKP uygulanarak farklı oranlarda hidroksiapatit (HA) takviyesi ile üretilen Ti13Nb13Zr/HA kompozitlere PBS çözeltisi içerisinde korozyon testlerinin yapılması gelecek çalışmalar için önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdi Bastami, A., Farnoush, H., Sadeghi, A. and Aghazadeh Mohandesi, J. (2013) "Sol-gel derived nanohydroxyapatite film on friction stir processed Ti6Al4V substrate", *Surface Engineering*, 29, 205-210.
- Ahmadkhaniha, D., Fedel, M., Heydarzadeh Sohi, M., Zarei Hanzaki, A. and Deflorian, F. (2016) "Corrosion behavior of magnesium and magnesium-hydroxyapatite composite fabricated by friction stir processing in Dulbecco's phosphate buffered saline", *Corrosion Science*, 104, 319-329.
- Al-Samarai, R. A., Haftirman, Ahmad, K. R. and Al-Douri, Y. (2012) "Evaluate the effects of various surface roughness on the tribological characteristics under dry and lubricated conditions for Al-Si alloy", *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2, 167-173.
- Archard, J.F. (1953) "Contact and rubbing of flat surfaces", *Journal of Applied Physics*, 24(8), 981-988.
- Arifin, A., Sulong, A.B., Muhamad, N., Syarif, J. and Ramli, M.I. (2014) "Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: A review", *Materials & Design*, 55, 165-175.
- Azevedo, C.R.F. and Hippert, E. (2002) "Failure analysis of surgical implants in Brazil", *Engineering Failure Analysis*, 9, 621-633.
- Badea, M., Braic, M., Kiss, A., Moga, M., Pozna, E., Pana, I. and Vladescu, A. (2016) "Influence of Ag content on the antibacterial properties of SiC doped hydroxyapatite coatings", *Ceramics International*, 42, 1801-1811.
- Bansal, P., Singh, G. and Sidhu, H. S. (2021) "Improvement of surface properties and corrosion resistance of Ti13Nb13Zr titanium alloy by plasma-sprayed HA/ZnO coatings for biomedical applications", *Materials Chemistry and Physics*, 257, 123738.
- Bartmanski, M., Berk, A. and Wojcik, A. (2016) "The determinants of morphology and properties of the nanohydroxyapatite coating deposited on the Ti13Zr13Nb alloy by electrophoretic technique", *Advances in Materials Science and Engineering*, 16, 56-66.
- Bartmanski, M., Cieslik, B., Glodowska, J., Kalka, P., Pawlowski, L., Pieper, M. and Zielinski, A. (2017) "Electrophoretic deposition (EPD) of nanohydroxyapatite-nanosilver coatings on Ti13Zr13Nb alloy", *Ceramics International*, 43(15), 11820-11829.
- Bartolomeu, F., Buciumeanu, M., Pinto, E., Alves, N., Silva, F. S., Carvalho, O. and Miranda, G. (2017) "Wear behavior of Ti6Al4V biomedical alloys processed by selective laser melting, hot pressing and conventional casting", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27, 829-838.

- Berbon, P.B., Bingel, W.H., Mishra, R.S., Bampton, C.C. and Mahoney, M.W. (2001) "Friction stir processing: A tool to homogenize nanocomposite aluminum alloys", *Scripta Materialia*, 44, 61-66.
- Bhadra, C.M., Truong, V.K., Pham, V.T., Kobaisi, M.A., Seniutinas, G., Wang, J.Y., Juodkazis, S., Crawford, R.J. and Ivanova, E.P. (2015) "Antibacterial titanium nanopatterned arrays inspired by dragonfly wings", *Scientific Reports*, 5, 16817.
- Biemond, J.E., Eufrazio, T.S., Hannink, G., Verdonschot, N. and Buma, P. (2011) "Assessment of bone ingrowth potential of biomimetic hydroxyapatite and brushite coated porous E-beam structures", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22, 917-25.
- Bigi, A., Fini, M., Bracci, B., Boanini, E., Torricelli, P., Giavaresi, G., Aldini, N.N., Facchini, A., Sbaiz, F. and Giardino, R. (2008) "The response of bone to nanocrystalline hydroxyapatite-coated Ti13Nb11Zr alloy in an animal model", *Biomaterials*, 29, 1730-1736.
- Bloyce, A., Qi, P. Y., Dong, H., Bell, T. (1998) "Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance", *Surface and Coatings Technology*, 107(2-3), 125-132.
- Boanini, E. and Bigi, A. (2006) "Biomimetic synthesis of carbonated hydroxyapatite thin films", *Thin Solid Films*, 497, 53-57.
- Bovand, D., Yousefpour, M., Rasouli, S., Bagherifard, S., Bovand, N. and Tamayol, A. (2015) "Characterization of Ti-HA composite fabricated by mechanical alloying", *Materials&Design*, 65, 447-453.
- Boyer, B., Welsch, G. and Collings, E. (2007) *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, USA, *ASM International: Materials Park*, 790-810.
- Braic, M., Vladescu, A., Braic, V., Cotrut, C.M. and Stanciu, D. (2015) "Corrosion behaviour of Ti-10Nb-10Zr-5Ta alloys in artificial saliva solution with fluoride content", *Materials and Corrosion*, 66, 1331-1337.
- Brandl, E., Schoberth, A. and Leyens, C. (2012) "Morphology, microstructure, and hardness of titanium (Ti6Al4V) blocks deposited by wire-feed additive layer manufacturing (ALM)", *Materials Science and Engineering: A*, 532, 295-307.
- Brånemark, R., Emanuelsson, L., Palmquist, A. and Thomsen, P. (2011) "Bone response to laserinduced micro- and nano-size titanium surface features", *Nanomedicine*, 7, 220-227.
- Braun, R., Fröhlich, M., Braue, W. and Leyens, C. (2007) "Oxidation behaviour of gamma titanium aluminides with EB-PVD thermal barrier coatings exposed to air at 900°C", *Surface and Coatings Technology*, 202(4-7), 676-680.
- Browne, M. and Gregson, P. J. (1994) "Surface modification of titanium alloy implants", *Biomaterials*, 15(11), 894-898.

- Brunski, J.B. (2004) “Metals”, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine* 2nded., Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemons, J.E., *Elsevier Academic Press*, San Diego, 137-153.
- Buciumeanu, M., Araujo, A., Carvalho, O., Miranda, G., Souza, J.C.M., Silva, F.S. and Henriques, B. (2017) “Study of the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V – HA biocomposites”, *Tribology International*, 107, 77-84.
- Budinski, K. G. (1991) “Tribological properties of titanium alloys”, *Wear*, 151, 203-217.
- Chang, B.S., Lee, C.K., Hong, K.S., Youn, H.J., Ryu, H.S. and Chung, S.S. (2000) “Osteoconduction at porous hydroxyapatite with various pore configurations”, *Biomaterials*, 21(12), 1291-1298.
- Chang, Y., Huang, H., Chen, H., Lai, C. and Wen, C. (2014) “Antibacterial properties and cytocompatibility of tantalum oxide coatings”, *Surface and Coatings Technology*, 259, 193-198.
- Cook, S.D., Thomas, K.A., Kay, J.F. and Jarcho, M. (1988) “Hydroxyapatite-coated titanium for orthopedic implant applications”, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 232, 225-243.
- Cordero-Arias, L., Cabanas-Polo, S., Gao, H.; Gilabert, J., Sanchez, E., Roether, J.A., Schubert, D.W., Virtanen, S. and Boccaccini, A.R. (2013) “Electrophoretic deposition of nanostructured-TiO₂/chitosan composite coatings on stainless steel”, *RSC Advances*, 3(28), 11247-11254.
- Cotrut, C.M., Parau, A.C., Gherghilescu, A.I., Titorencu, I., Pana, I., Cojocaru, D.V., Pruna, V., Constantin, L., Dan, I., Vranceanu, D.M. and Vladescu, A. (2017) “Mechanical, in vitro corrosion resistance and biological compatibility of cast and annealed Ti25Nb10Zr alloy”, *Metals*, 7(3), 86-108.
- Covarrubiasa, C., Mattmann, M., Martens, A.V., Caviedes, P., Arriagada, C., Valenzuela, F., Rodríguez, J.P. and Corral, C. (2016) “Osseointegration properties of titanium dental implants modified with a nanostructured coating based on ordered porous silica and bioactive glass nanoparticles”, *Applied Surface Science*, 363, 286-295.
- Cvijovic-Alagic, I., Cvijovic, Z., Mitrovic, S., Rakin, M., Veljovic, D. and Babic, M. (2010) “Tribological behaviour of orthopaedic Ti-13Nb-13Zr and Ti6Al4Valloys”, *Tribology Letters*, 40, 59-70.
- Dalkılıç, S., (2012) “Sürtünme karıştırma kaynağı ve havacılık ve uzay endüstrisindeki uygulama alanları”, *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, 5, 25-33.
- Davidson, J.A. and Kovacs, P., USA Patent no. 4.169.597, 1992.
- Davidson, J.A., Mishra, A.K., Kovacs, P. and Poggie, R.A. (1994) “New surface-hardened, low-modulus, corrosion-resistant Ti-13Nb-13Zr alloy for total HIP arthroplasty”, *Bio-Medical Materials and Engineering*, 4(3), 231-243.

- De Almeida, L.H., Bastos, I.N., Santos, I.D., Dutra, A.J. B., Nunes, C.A. and Gabriel, S.B. (2015) “Corrosion resistance of aged Ti-Mo-Nb alloys for biomedical applications”, *Journal of Alloys and Compounds*, 615, 666-669.
- Deng, Z. N., Liu, J. S., He, Y., Wang, S. Q. and Ma, J. F. (2013) “Synthesis and properties of hydroxyapatite-containing porous titania coating on titanium by ultrasonic shot peening and micro-arc oxidation”, *Advanced Materials Research*, 690-693, 2081-2084.
- Ding, Z., Fan, Q. and Wang, L. (2019) “A review on friction stir processing of titanium alloy: Characterization, method, microstructure, properties”, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 50, 2134-2162
- Ding, Z., Wang, L., Zhang, C. and Zhang, L.C. (2018) “Surface modification of biomedical titanium alloys”, *Development and Application of Biomedical Titanium Alloys*, 149.
- Ding, Z., Zhang, C., Xie, L., Zhang, L.C., Wang, L. and Lu, W. (2016) “Effects of friction stir processing on the phase transformation and microstructure of TiO₂-compounded Ti6Al4V alloy”, *Metallurgical and Materials Transactions*, 47, 5675-5679.
- Domínguez-Trujillo, C., Peón, E., Chicardi, E., Pérez, H., Rodríguez-Ortiz, J.A., Pavón, J.J., García-Couce, J., Galván, J.C., García-Moreno, F. and Torres, Y. (2018) “Sol-gel deposition of hydroxyapatite coatings on porous titanium for biomedical applications”, *Surface and Coatings Technology*, 333, 158-162.
- Domínguez-Trujillo, C., Terneroa, F., Rodríguez-Ortiz, J.A., Pavón, J.J., Montealegre-Meléndez, I., Arévalo, C., García-Moreno, F. and Torre, Y. (2018) “Improvement of the balance between a reduced stress shielding and bone ingrowth by bioactive coatings onto porous titanium substrates”, *Surface and Coatings Technology*, 338, 32-37.
- Dong, H. and Bell, T. (2000) “Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment”, *Wear*, 238, 131-137
- Drevet, R., Jaber, N.B., Fauré, J., Tara, A., Larbi, A.B.C. and Benhayoune, H. (2015) “Electrophoretic deposition (EPD) of nano-hydroxyapatite coatings with improved mechanical properties on prosthetic Ti6Al4V substrates”, *Surface and Coatings Technology*, 301, 94-99.
- Ducheyne, P., Hench, L.L., Kagan, A., Martens, M., Bursens, A. and Mulier J.C. (1980) “Effect of hydroxyapatite impregnation on skeletal bonding of porous coated implants”, *Journal of Biomedical Materials Research*, 14(3), 225-237.
- Farnoush, H., Abdi Bastami, A., Sadeghi, A., Aghazadeh Mohandesi, J. and Moztarzadeh F. (2013)a “Tribological and corrosion behavior of friction stir processed Ti-CaP nanocomposites in simulated body fluid solution”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 20, 90-97.

- Farnoush, H., Sadeghi, A., Abdi Bastami, A., Moztarzadeh, F. and Aghazadeh Mohandesi J. (2013)b “An innovative fabrication of nano-HA coatings on Ti-CaP nanocomposite layer using a combination of friction stir processing and electrophoretic deposition”, *Ceramics International*, 39, 1477-1483.
- Fielding, G.A., Roy, M., Bandyopadhyay, A. and Bose, S. (2012) “Antibacterial and biological characteristics of silver containing and strontium doped plasma sprayed hydroxyapatite coatings”, *Acta Biomaterialia*, 8, 3144-3152.
- Florêncio, O., Jr, P.S.S., Ribeiro, R., Chaves, J.M., Sá, F.H., Melo, F.X. and Schneider, S.G. (2009) “Effect of different annealing on the anelastic relaxation in Ti – 13Nb – 13Zr alloy”, *Materials Science and Engineering: A*, 522, 351-353.
- Fukuda, A., Takemoto, M., Saito, T., Fujibayashi, S., Neo, M., Yamaguchi, S., Kizuki, T., Matsushita, T., Niinomi, M. and Kokubo, T. (2011) “Bone bonding bioactivity of Ti metal and Ti–Zr–Nb–Ta alloys with Ca ions incorporated on their surfaces by simple chemical and heat treatments”, *Acta Biomaterialia*, 7(3), 1379-1386.
- Gangil, N., Siddiquee, A.N. and Maheshwari, S., (2017) “Aluminium based in-situ composite fabrication through friction stir processing: A review”, *Journal of Alloys Compounds*, 715, 91-104.
- Gangwar, K. and Ramulu, M. (2018) “Friction stir welding of titanium alloys: A review”, *Materials & Design*, 141, 230-255.
- Geesink, R.G.T., Groot, K.D. and Klein C.P.A.T. (1988) “Bonding of bone to apatite-coated implants”, *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 70(1), 17-22.
- Geetha, M., Kamachi Mudali, U., Gogia, A.K., Asokamani, R. and Raj, B. (2004) “Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy”, *Corrosion Science*, 46, 877-892.
- Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R. and Gogia, A.K. (2009) “Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants”, *Materials Science*, 54, 397-425.
- Gheisari, H., Karamian, E. and Abdollahi, M.A. (2015) “Novel hydroxyapatite–hardystonite nano composite ceramic”, *Ceramics International*, 41(4), 5967-5975.
- Gittens, R.A., Scheideler, L., Rupp, F., Hyzy, S.L., Geis-Gerstorfer, J., Schwartz, Z. and Boyan, B.D. (2014) “A review on the wettability of dental implant surfaces II: Biological and clinical aspects”, *Acta Biomaterialia*, 10(7), 2907-2918.
- Granchi, D., Cenni, E., Trisolino, G., Giunti, A. and Baldini, N. (2006) “Sensitivity to implant materials in patients undergoing total hip replacement”, *Journal of Biomedical Material Research- Part B Applied Biomaterials*, 77, 257-264.

- Greish, Y.E., Shamsi, A.S.A., Polychronopoulou, K. and Ayesh, A.I.(2016) “Structural evaluation, preliminary in vitro stability and electrochemical behavior of apatite coatings on Ti6Al4V substrates”, *Ceramics International*, 42, 18204-18214
- Guo, L., Qin, L., Kong, F., Yi, H. and Tang, B. (2016) “Improving tribological properties of Ti-5Zr- 3Sn-5Mo-15Nb alloy by double glow plasma surface alloying”, *Applied Surface Science*, 388, 203-211.
- Hanas, T., Sampath Kumar, T.S., Perumal, G., Doble, M. and Ramakrishna, S. (2018) “Electrospun PCL/HA coated friction stir processed AZ31/HA composites for degradable implant applications”, *Journal of Materials Processing Technology*, 252, 398-406.
- He, D.H., Wang, P., Liu, P., Liu, X.K., Ma, F.C. and Zhao, J. (2016) “HA coating fabricated by electrochemical deposition on modified Ti6Al4V alloy”, *Surface and Coatings Technology*, 301, 6-12.
- He, Y.H., Zhang, Y.Q., Jiang, Y.H. and Zhou, R. (2016) “Effect of HA (Hydroxyapatite) content on the microstructure, mechanical and corrosion properties of (Ti-13Nb-13Zr)-xHA biocomposites synthesized by spark plasma sintering”, *Vacuum*, 131, 176-180.
- Heise, S., Forster, C., Heer, S., Qi, H., Zhou, J., Virtanen, S., Lu, T. and Boccaccini, A.R. (2019) “Electrophoretic deposition of gelatine nanoparticle/chitosan coatings”, *Electrochimica Acta*, 307, 318-325.
- Hoepfner, T.P. and Case, E.D., (2000) “Physical characteristics of sintered hydroxyapatite” *Bioceramics: Materials and Applications III 1st*, Laurie George, Richard P. Rusin, Gary S. Fischman, Vic Janas, *Ceramic Transactions*, 110, 53-54.
- Huang, J., Zhang, X., Yan, W., Chen, Z., Shuai, X., Wang, A. and Wang, Y. (2017) “Nanotubular topography enhances the bioactivity of titanium implants”, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 13, 1913-1923.
- Huang, Y., Zhang, X., Zhang, H., Qiao, H., Zhang, X., Jia, T., Han, S., Gao, Y., Xiao, H. and Yang H. (2017) “Fabrication of silver- and strontium-doped hydroxyapatite/TiO₂ nanotube bilayer coatings for enhancing bactericidal effect and osteoinductivity”, *Ceramics International*, 43, 992-1007.
- Jażdżewska, M. and Majkowska-Marzec, B. (2017) “Hydroxyapatite deposition on the laser modified Ti13Nb13Zr alloy”, *Advances in Materials Science*, 17, 5-13.
- Jeong, Y.H., Kim, E.J., Brantley, W.A. and Choe, H.C. (2014) “Morphology of hydroxyapatite nanoparticles in coatings on nanotube-formed Ti-Nb-Zr alloys for dental implants”, *Vacuum*, 107, 297-303.
- Jia, W., Zeng, W., Zhou, Y., Liu, J. and Wang, Q. (2011) “High-temperature deformation behavior of Ti60 titanium alloy”, *Materials Science and Engineering A*, 528 (12), 4068-4074.

- Jiang, S., Huang, L.J., An, Q., Geng, L., Wang, X.J. and Wang, S. (2018) “Study on titanium magnesium composites with bicontinuous structure fabricated by powder metallurgy and ultrasonic infiltration”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 81, 10-15.
- John, A.A., Jaganathan, S.K., Supriyanto, E. and Manikandan, A., (2016) “Surface modification of titanium and its alloys for the enhancement of osseointegration in orthopaedics”, *Current Science*, 111, 1003-1015.
- Jones, L.C., Timmie Topoleski, L.D. and Tsao, A.K. (2017) “ Biomaterials in orthopaedic implants “ Mechanical Testing of Orthopaedic Implants”, *Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*, 17-32.
- Kalaivani, S., Singh, R.K., Ganesan, V. and Kannan, S. (2014) “Effect of copper (Cu²⁺) inclusion on the bioactivity and antibacterial behavior of calcium silicate coatings on Ti metal”, *Journal of Materials Chemistry:B*, 2, 846-858.
- Ke, D., Robertson, S.F., Dernel, W.S., Bandyopadhyay, A. and Bose, S. (2017) “Effects of MgO and SiO₂ on plasma-sprayed hydroxyapatite coating: an in vivo study in rat distalfemoral defects”, *ACS Applied Materials&Interfaces*, 9, 25731-25737.
- Khan, M.A., Williams, R.L. and Williams, D.F. (1999) “The corrosion behaviour of Ti-6Al4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions”, *Biomaterials*, 20 631-637.
- Khandan, A., Abdellahi, M., Ozada, N. and Ghayour, H. (2016) “Study of the bioactivity, wettability and hardness behaviour of the bovine hydroxyapatite-diopside bio-nanocomposite coating”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 538-546.
- Khodabakhshi F., Gerlich A., Švec P., (2017) “Fabrication of a high strength ultra-fine grained Al-Mg-SiC nanocomposite by multi-step friction-stir processing”, *Materials Science and Engineering: A*, 698, 313-325.
- Khodabakhshi, F., Rahmati, R., Nosko, M., Orovčík, L., Nagy, Š. and Gerlich, A.P. (2019) “Orientation structural mapping and textural characterization of a CP-Ti/HA surface nanocomposite produced by friction-stir processing”, *Surface and Coatings Technology*, 374, 460-475.
- Khor K.A., Yip C.S. and Cheang P. (1997) “ Post-spray hot isostatic pressing of plasma sprayed Ti-6Al-4V/hydroxyapatite composite coatings”, *Journal of Materials Processing Technology*, 71, 280-287.
- Kumar, M., and Megalingam, A. (2019)“Tribological characterization of Al6061/alumina/graphite/redmud hybrid composite for brake rotor application”, *Particulate Science and Technology*, 37(3), 261-274.
- Lang, N.P., Salvi, G.E., Huynh-Ba, G., Ivanovski, S., Donos, N. and Bosshardt, D.D. (2011) “Early osseointegration to hydrophilic and hydrophobic implant surfaces in humans”, *Clinical Oral Implants Research*, 22, 349-356.

- Law, K.Y. (2014) "Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and superhydrophobicity: Getting the basics right", *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(4), 686-688.
- Lee, J.H., Khang, G., Lee, J.W. and Lee, H.B. (1998) "Interaction of different types of cells on polymer surfaces with wettability gradient", *Journal of Colloid and Interface Science*, 205(2), 323-330.
- Levingstone, T.J., Ardhaoui, M., Benyounis, K., Looney, L. and Stokes, J.T. (2015) "Plasma sprayed hydroxyapatite coatings: Understanding process relationships using design of experiment analysis", *Surface and Coatings Technology*, 283, 29-36.
- Li, B., Shen, Y. and Hu, W. (2013)b "Surface nitriding on Ti-6Al-4V alloy via friction stirprocessing method under nitrogen atmosphere" *Applied Surface Science*, 274, 356-364.
- Li, B., Shen, Y., Luo, L. and Hu, W. (2013)a "Fabrication of TiC p/Ti-6Al-4V surface composite via friction stir processing (FSP): Process optimization, particle dispersionrefinement behavior and hardening mechanism", *Materials Science and Engineering:A*, 574, 75-85.
- Li, K., Wang, C., Yan, J., Zhang, Q., Dang, B., Wang, Z., Yao, Y., Lin, K., Guo, Z., Bi, L. and Han, Y. (2018) "Evaluation of the osteogenesis and osseointegration of titanium alloys coated with graphene: an in vivo study", *Scientific Reports*, 8(1), 1843.
- Liu, D., Savino, K. and Yates M.Z. (2011) "Coating of hydroxyapatite films on metal substrates by seeded hydrothermal deposition", *Surface and Coatings Technology*, 205, 3975-3986.
- Liu, P., Hao, Y., Zhao, Y., Yuan, Z., Ding, Y. and Cai, K. (2017) "Surface modification of titanium substrates for enhanced osteogenetic and antibacterial properties", *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, 160, 110-116.
- Liu, X., Chu, P. K. and Ding, C. (2004) "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 47(3-4), 49-121.
- Liu, X., Tao, S. and Ding, C.(2002) "Bioactivity of plasma sprayed declaim silicate coatings", *Biomaterials*, 23(3), 963-968.
- Liu, Y., Xhou, Y., Jiang, T., Liang, Y.-D., Zhang, Z. and Wang, Y.-N. (2017) "Evaluation of the osseointegration of dental implants coated with calcium carbonate: an animal study", *International Journal of Oral Science*, 9, 133-138,
- Long, M. and Rack, H.J. (1998) "Titanium alloys in total joint replacement", *A materials science perspective. Biomaterials*, 19, 1621-1639.

- Lütjering, G. and Williams, C. (2007) "Titanium Matrix Composites", *Titanium: Engineering Materials, Processes 2nded.*, **Springer**, Berlin, 367-382.
- Ma, Z.Y. (2008) "Friction stir processing technology", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39(3), 642-658.
- Ma, Z.Y., Mishra, R.S., Mahoney, M.W. and Grimes, R., (2003) "High strain rate superplasticity in friction stir processed Al–Mg–Zr alloy", *Materials Science and Engineering: A*, 351, 148-153.
- Majumdar, P., Singh, S.B. and Chakraborty, M. (2008) "Wear response of heat-treated Ti–13Zr–13Nb alloy in dry condition and simulated body fluid", *Wear*, 264, 1015-1025.
- Mao, C., Li, H., Cui, F., Feng, Q. and Ma, C. (1999)b "The functionalization of titanium with EDTA to induce biomimetic mineralization of hydroxyapatite", *Journal of Materials Chemistry*, 9, 2573-2582.
- Mao, C., Li, H., Cui, F., Ma, C. and Feng, Q. (1999)a "Oriented growth of phosphates on polycrystalline titanium in a process mimicking biomineralization", *Journal of Crystal Growth*, 206, 308-321.
- McKellop, H.A. and Rostlund, T.V. (1990) "The wear behavior of ion-implanted Ti-6Al-4V against UHMW polyethylene", *Journal of Biomedical Materials Research*, 24(11), 1413-1425
- Menzies, K.L. and Jones, L. (2010) "The impact of contact angle on the biocompatibility of biomaterials", *Optometry and Vision Science*, 87(6), 387-399.
- Menzies, K.L. and Jones, L. (2010) "The impact of contact angle on the biocompatibility of biomaterials", *Optometry and Vision Science*, 87(6), 387-399.
- Miller, P.D. and Holladay, J.W. (1958) "Friction and wear properties of titanium", *Wear*, 2, 133-140.
- Mishra, A.K. Davidson, J.A., Poggie, R.A., Kovacs, P., Ted, J. and FitzGerald, T.J. (1996) "Mechanical and tribological properties and biocompatibility of diffusion hardened Ti-13Nb-13Zr-A new Titanium alloy for surgical implants", *ASTM International*, 96-113.
- Mishra, R. S., Ma, Z. Y. and Charit, I., (2003) "Friction stir processing: A novel technique for fabrication of surface composite", *Materials Science and Engineering: A*, 341, 307-310.
- Mishra, R.S. and Ma, Z.Y. (2005) "Friction stir welding and processing", *Material Science and Engineering: R*, 50, 1-78.

- Mishra, R.S. and Mahoney, W.M.E. (2001) “Friction stir processing: a new grain refinement technique to achieve high strain rate superplasticity in commercial alloys”, *Materials Science Forum*, 357, 507-514.
- Mishra, R.S. and Mahoney, W.M.E. (2007) “Friction Stir Processing”, Friction stir welding and processing, *ASM International*, Materials Park, Ohio, 309-351.
- Mishra, R.S., Mahoney, M.W., McFadden, S.X., Mara, N.A. and Mukherjee, A.K. (1999) “High strain rate superplasticity in a friction stir processed 7075 Al alloy”, *Scripta Materialia*, 42, 163-168.
- Mohseni, E., Zalnezhad, E. and Bushroa, A.R. (2014) “Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 48, 238-257.
- Mokgalaka, M.N., Popoola, A.P.I. and Pityana, S.L. (2015) “In situ laser deposition of NiTi intermetallics for corrosion improvement of Ti-6Al-4V alloy”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(10), 3315-3322.
- Mondal, S., Hoang, G., Manivasagana, P., Moorthy, M.S., Kim, H.H., Phan, T.T.V. and Oh, J. (2019) “Comparative characterization of biogenic and chemical synthesized hydroxyapatite biomaterials for potential biomedical application”, *Materials Chemistry and Physics*, 228, 344-356.
- Mróz, W., Budner, B., Syroka, R., Niedzielski, K., Golański, G., Slósarczyk, R., Schwarze, D. and Douglas, T.E.L. (2014) “In vivo implantation of porous titanium alloy implants coated with magnesium-doped octacalcium phosphate and hydroxyapatite thin films using pulsed laser deposition”, *Journal of Biomedical Materials research Part B, Applied Biomaterials*, 103, 151-158.
- Niemeyer, T.C., Grandini, C.R., Pinto, L.M.C., Angelo, A.C.D. and Schneider, S.G. (2009) “Corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy used as a biomaterial”, *Journal of Alloys and Compounds*, 476, 172-175.
- Niespodziana, K., Jurczyk, K., Jakubowicz, J. and Jurczyk, M. (2010) “Fabrication and properties of titanium-hydroxyapatite nanocomposites”, *Materials Chemistry and Physics*, 123, 160-165.
- Niinomi, M. (1998) “Mechanical properties of biomedical titanium alloys” *Materials Science and Engineering: A*, 243(1-2), 231-236.
- 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.
- Niinomi, M. (2008) “Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications”, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 1(1), 30-42.

- Ning, C., Wang, S., Zhu, Y., Zhong, M., Lin, X., Zhang, Y., Tan, G., Li, M., Yin, Z. and Yu, P. (2016)b “Ti nanorod arrays with a medium density significantly promote osteogenesis and osteointegration”, *Scientific Reports*, 6, 19047.
- Ning, C., Yu, P., Zhu, Y., Yao, M., Zhu, X., Wang, X., Lin, Z., Li, W., Wang, S. and Tan, G. (2016)a “Built-in microscale electrostatic fields induced by anatase–rutile-phase transition in selective areas promote osteogenesis”, *NPG Asia Materials*, 8, 243.
- Nonami, T., Kamiya, A., Nganuma, K. and Kameyama T. (1998) “Mater. Implantation of hydroxyapatite granules into superplastic titanium alloy for biomaterials”, *Science and Engineering: C*, 6, 281.
- Oliveira, N.T.C., Ferreira, E.A., Duarte, T., Biaggio, S.R., Rocha-Filho, R.C. and Bocchi, N. (2006) “Corrosion resistance of anodic oxides on the Ti – 50Zr and Ti – 13Nb – 13Zr alloys”, *Electrochimica Acta*, 51, 2068-2075.
- Oliveira, P.T. de and Nanci, A. (2004) “Nanotexturing of titanium-based surfaces upregulates expression of bone sialoprotein and osteopontin by cultured osteogenic cells”, *Biomaterials*, 25, 403-413.
- Oliveira, V.M.C.A., Aguiar, C., Vazquez, A.M., Robin, A. and Barboza, M.J.R. (2014) “Improving corrosion resistance of Ti–6Al–4V alloy through plasma-assisted PVD deposited nitride coatings”, *Corrosion Science*, 88, 317-327.
- Oonishi, H., Yamamoto, M., Ishimaru, H., Tsuji, E., Kushitani, S., Aono, M. and Ukon, Y. (1989) “The effect of hydroxyapatite coating on bone growth into porous titanium alloy implants”, *Journal of Bone Joint Surgery*, 71(2), 213-216.
- Ordikhani, F. and Simchi, A. (2014) “Long-term antibiotic delivery by chitosan-based composite coatings with bone regenerative potential”, *Applied Surface Science*, 317, 56-66.
- Oshida, Y., Sachdeva, R. and Miyazaki, S. (1992) “Changes in contact angles as a function of time on some pre-oxidized biomaterials”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 3, 306-312.
- Özcan, M. and Hämmerle, C. (2012) “Titanium as a reconstruction and implant material in dentistry: Advantages and pitfalls”, *Materials Basel*, 5(9), 1528–1545.
- Padhy, G.K., Wu, C.S. and Gao, S. (2018) “Friction stir based welding and processing technologies - processes, parameters, microstructure and applications: A review”, *Journal of Materials Science & Technology*, 34, 1-38.
- Park, J.H., Schwartz, Z., Olivares-Navarrete, R., Boyan, B.D. and Tannenbaum, R. (2011) “Enhancement of surface wettability via the modification of microtextured titanium implant surfaces with polyelectrolytes”, *Langmuir*, 27(10), 5976-5985.

- Park, J.-W., Kim, Y.-J., Jang, J.-H. and Song, H. (2010) "Osteoblast response to magnesium ion incorporated nanoporous titanium oxide surfaces", *Clinical Oral Implants Research*, 21, 1278-1287.
- Pérez, D.A.G., Junior, A.M.J., Asato, G.H., Lepretre, J.-C., Roche, V., Bolfarini, C. and Botta, W.J. (2019) "Surface anodization of the biphasic Ti13Nb13Zr biocompatible alloy: Influence of phases on the formation of TiO₂ nanostructures", *Journal of Alloys and Compounds*, 796, 93-102.
- Planell, J. A., and Navarro, M.,(2009) "Challenges of bone repair", Bone repair biomaterials, Planell, J. A, *Woodhead Publishing Limited*, Cambridge, 3-24.
- Poondla, N., Srivatsan, T. S., Patnaik, A. and Petraroli, M. (2009) "A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and Ti-6Al-4V", *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 162-167.
- Pylypchuk, I.V., Petranovskaya, A.L., Gorbyk, P.P., Korduban, A.M., Markovsky, P.E. and Ivasishin O.M. (2015) "Biomimetic hydroxyapatite growth on functionalized surfaces of Ti- 6Al-4V and Ti-Zr-Nb alloys", *Nanoscale Research Letters*, 10, 1-8.
- Qian, L., Xiao, X., Sun, Q., Yu, T. (2004) "Anomalous relationship between hardness and wear properties of a superelastic nickel–titanium alloy", *Applied Physics Letters*, 84(7), 1076-1078.
- Qu, J., Blau, P.J., Watkins, T.R., Cavin, O.B. and Kulkarni, N.S. (2005) "Friction and wear of titanium alloys sliding against metal, polymer, and ceramic counterfaces", *Wear*, 258, 1348-1356.
- Rahmati, R. and Khodabakhshi, F. (2018) "Microstructural evolution and mechanical properties of a friction-stir processed Ti-hydroxyapatite (HA) nanocomposite", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 88, 127-139.
- Rahmati, R. and Khodabakhshi, F. (2018) "Microstructural evolution and mechanical properties of a friction-stir processed Ti hydroxyapatite (HA) nanocomposite", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 88, 127-139.
- Raphel, J., Holodniy, M., Goodman, S.B. and Heilshorn, S.C. (2016) "Multifunctional coatings to simultaneously promote osseointegration and prevent infection of orthopaedic implants", *Biomaterials*, 84, 301-314.
- Rasha, A., Mohammed, Y.A. and Ibrahim T.M. (2020) "In vitro bioactivity, molecular structure and mechanical properties of zirconia-carbonated hydroxyapatite nanobiocomposites sintered at different temperatures", *Materials Chemistry and Physics*, 239, 122011.
- Rath, P.C., Besra, L. and Singh, B.P. S. (2012) "Bhattacharjee, Titania/hydroxyapatite bi-layer coating on Ti metal by electrophoretic deposition: characterization and corrosion studies", *Ceramics International*, 38, 3209-3216.

- Ratna Sunil, B., Sampath Kumar, T.S., Chakkingal, U., Nandakumar, V. and Doble M. (2014)a “Friction stir processing of magnesium-nanohydroxyapatite composites with controlled invitro degradation behavior”, *Materials Science and Engineering:C*, 39, 315-324.
- Ratna Sunil, B., Sampath Kumar, T.S., Chakkingal, U., Nandakumar, V. and Doble M. (2014)b “Nano-hydroxyapatite reinforced AZ31 magnesium alloy by friction stir processing: A solidstate processing for biodegradable metal matrix composites”, *Journal of Materials Science*, 25, 975-988.
- Rattan, P.V., Sidhu, T.S. and Mittal M. (2012) “An overview of hydroxyapatite coated titanium implants”, *Asian Journal of Engineering and Applied Technology*, 1(2), 40-43.
- Rautray, T.R., Narayanan, R. and Han, K.K. (2011) “ Ion implantation of titanium based biomaterials”, *Progress in Materials Science*, 56, 1137-1177.
- Rebenne, H. E. and Bhat, D. G. (1994) “Review of CVD TiN coatings for wear-resistant applications: deposition processes, properties and performance”, *Surface and Coatings Technology*, 63(1-2), 1-13.
- Reid, J. V. and Schey, J. A. (1987) “The Effect Of Surface Hardness On Friction”, *Wear*, 118, 113-125.
- Revell, P.A., Damien, E., Zhang, X.S., Evans, P. and Howlett, C.R. (2004) “The effect of magnesium ions on bone bonding to hydroxyapatite coating on titanium alloy implant”, *Key Engineering Materials*, 254-256, 447-450.
- Rosemark, B. P. (2006) “Friction stir processing parameters and property distributions in cast nickel aluminum bronze”, Master Thesis, *Naval Postgraduate School*, USA, 3-7.
- Rossi, F., Perale, G. and Masi, M.(2010) “Biological buffered saline solution as solvent in agar-carbomer hydrogel synthesis”, *Chemical Papers*, 64(5), 573-578.
- Roy, M., Balla, V.K., Bandyopadhyay, A. and Bose S. (2012) “MgO-doped tantalum coating on Ti: microstructural study and biocompatibility evaluation”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 577-580.
- Ruys, A.J., Wei, M., Sorrell, C.C., Dickson, M.R., Brandwood, A. and Milthorpe, B.K. (1995) “Sintering effects on the strength of hydroxyapatite”, *Biomaterials*, 16, 409-15.
- Santella, M., Engstrom, T., Storjohann, D., and Pan, T. (2005) “Effects of friction stir processing on mechanical properties of the cast aluminum alloy A356”, *Journal of Materials and Manufacturing*, 114(5), 599-603.
- Sartoretto, S.C., Calasans-Maia, J. de A., Costa, Y.O. da, Louro, R.S., Monica, J.M.G. and Calasans-Maia1, D. (2017) “Accelerated healing period with hydrophilic implant placed in sheep tibia”, *Brazilian Dental Journal*, 28(5), 559-565.

- Schaller, W.T. (1912) "The composition of the phosphokite minerals", *Mineralogical Notes*, Smith, G.O. **Bulletin**, Washington, 509(2), 98-100.
- Schrooten, J. and Helsen, J.A. (2000) "Adhesion of bioactive glass coating to Ti6Al4V oral implant", **Biomaterials**, 21, 1461-1469.
- Schwarz, F., Ferrari, D., Herten, M., Mihatovic, I., Wieland, M., Sager, M. and Becker, J. (2007) "Effects of surface hydrophilicity and microtopography on early stages of soft and hard tissue integration at non-submerged titanium implants: an Immunohistochemical study in dogs", **Journal of Periodontology**, 78(11), 2171-2184.
- Semiatin, S. L., Thomas, J. F. and Dadras, P. (1983) "Processing-microstructure relationships for Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si", **Metallurgical Transactions:A**, 14, 2363-2374.
- Shafiei-Zarghani, A., Kashani-Bozorg, S.F. and Gerlich, A.P. (2016) "Texture analyses of Ti/Al₂O₃ nanocomposite produced using friction stir processing", **Metallurgical and Materials Transactions:A**, 47, 5618-5629.
- Shah, F.A., Johansson, M.L., Omar, O., Simonsson, H., Palmquist, A. and Thomsen, P. (2016) "Laser-modified surface enhances osseointegration and biomechanical anchorage of commercially pure titanium implants for bone-anchored hearing systems", **PLoS One**, 11, 6.
- Shamsipur, A., Kashani-Bozorg, S.F. and Zarei-Hanzaki, A. (2013) "Production of *in-situ* hard Ti/TiN composite surface layers on CP-Ti using reactive friction stir processing under nitrogen environment", **Surface and Coatings Technology**, 218, 62-70.
- Shamsipur, A., Kashani-Bozorg, S.F. and Zarei-Hanzaki, A. (2017) "Surface modification of titanium by producing Ti/TiN surface composite layers via FSP", **Acta Metallurgica Sinica**, 30, 550-557.
- Sharma, V., Prakash, U. and Manoj Kumar, B.V. (2015) "Surface composites by friction stir processing", **Journal of Materials Processing Technology**, 224, 117-134.
- Shi, J., Li, Y., and Gu, Y. (2017) "Effect of titanium implants with strontium incorporation on bone apposition in animal models: A systematic review and meta-analysis", **Scientific Reports**, 7, 15563.
- Shi, Z., Neoh, K.G., Kang, E.T., Poh, C. and Wang, W. (2009) "Titanium with surface-grafted dextran and immobilized bone morphogenetic Protein-2 for inhibition of bacterial adhesion and enhancement of osteoblast functions", **Tissue Engineering Part A**, 15(2), 417-426.
- Singh, B., Singh, G., Sidhu, B.S. and Bhatia N. (2019) "In-vitro assessment of HA-Nb coating on Mg alloy ZK60 for biomedical applications", **Materials Chemistry and Physics**, 231, 138-149.

- Singh, S., Singh, G. and Bala, N. (2020) "Electrophoretic deposition of hydroxyapatite-iron oxide-chitosan composite coatings on Ti-13Nb-13Zr alloy for biomedical applications", *Thin Solid Films*, 697,137801.
- Steinemann, S.G. (1980) "Corrosion of surgical implants-In vivo and in vitro tests", Evaluation of Biomaterials, Winter, G.D., Leray, L.J., de Groot, K., *John Wiley & Sons*, New York, 1-34.
- Stolyarov, V. V., Shuster, L. S., Migranov, M. S., Valiev, R. Z., Zhu, Y. T. (2004) "Reduction of friction coefficient of ultrafine-grained CP titanium", *Materials Science and Engineering:A*, 371, 313-317.
- Strakowska, P., Beutner, R., Gnyba, M., Zielinski, A. and Scharnweber, D. (2016) "Electrochemically assisted deposition of hydroxyapatite on Ti6Al4V substrates covered by CVD diamond films - coating characterization and first cell biological results", *Materials Science and Engineering:C*, 59, 624-635.
- Sumner, D.R. and Galante, J.O. (1992) "Determinants of stress shielding: design versus materials versus interface", *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 274, 202-212.
- Sun, N. and Apelian, D. (2012) "Localized microstructure enhancement via friction stir processing for die cast components", *Metallurgia Italiana*, 104, 3-13.
- Sunil, B.R., Reddy, G.P.K., Patle, H. and Dumpala, R. (2016) "Magnesium based surface metal matrix composites by friction stir processing", *Journal of Magnesium and Alloys*, 4, 52-61.
- Świeczko-Żurek, B. and Bartmański, M. (2016) "Investigations of titanium implants covered with hydroxyapatite layer", *Advances In Materials Science*, 16(2), 78-86.
- Szcze's, A., Hołysz, L. and Chibowski, E. (2017) "Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications", *Advances in Colloid and Interface Science*, 249, 321-330.
- Şık, A. and Kayabaş, Ö. (2003) "Sürtünme karıştırma kaynağı ile yapılan alüminyumun kaynağında kaynak bölgesinin mekanik özelliklerinin incelenmesi", *Gazi Üniversitesi Endüstriyel Sanatlar Eğitim Fakültesi Dergisi*, 11(12), 30-43.
- Tahmasbim-Rad A., Solati-Hashjin M., Azuan N., Osman A. and Faghihi S. (2014) "Improved biophysical performance of hydroxyapatite coatings obtained by electrophoretic deposition at dynamic voltage", *Ceramics International*, 40(8), 12681-12691.
- Tampieri, A., Celotti, G., Sprio, S. and Mingazzini, C. (2000) "Characteristics of synthetic hydroxyapatites and attempts to improve their thermal stability", *Materials Chemistry and Physics*, 64, 54-61.

- Tao, Z.S., Zhou, W.S., He, X.W., Liu, W., Bai, B.L., Zhou, Q., Huang, Z.L., Tu, K.K., Li, H., Sun, T., Lv, Y.X., Cui, W. and Yan, L. (2016) “A comparative study of zinc, magnesium, strontium-incorporated hydroxyapatite-coated titanium implants for osseointegration of osteopenic rats”, *Materials Science and Engineering:C*, 62, 226-232.
- Tęczar, P., Majkowska-Marzec, B. and Bartmański, M. (2019) “The influence of laser alloying of Ti13Nb13Zr on surface topography and properties”, *Advances in Materials Science*, 19(1), 44-56.
- Tengvall, P. and Lunstorm, I. (1992) “Physico- chemical considerations of titanium as a biomaterial”, *Clinical Materials*, 9, 115–34.
- Teraoka, K., Nonami, T., Doi, Y., Taoda, H., Naganuma, K., Yokogawa, Y. and Kameyama T. (2000) “Hydroxyapatite implantation on the surface of pure titanium for orthopedic implants”, *Materials Science and Engineering:C*, 13(1–2), 105-107.
- Threadgill, P. L., Leonard, A. J., Shercliff, H. R. and Withers, P. J. (2009) “Friction stir welding of aluminium alloys”, *International Materials Reviews*, 4(2), 49-93.
- Tian, X.B., Wei, C.B., Yang, S.Q., Fu, R.K.Y. and Chub, P.K. (2005) “Corrosion resistance improvement of magnesium alloy using nitrogen plasma ion implantation”, *Surface and Coatings Technology*, 198, 454-458.
- Tjong, S.C. and Ma, Z.Y., (2000) “Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites”, *Materials Science and Engineering:R*, 29, 49-113.
- Tonsuaadu, K., Gross, K.A., Pluduma, L. and Veiderma, M. (2011) “A review on the thermal stability of calcium apatites”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(2), 647-659.
- Urbanski, W., Marycz, K., Krzak, J., Pezowicz, C. and Dragan, S.F. (2017) “Cytokine induction of sol–gel-derived TiO₂ and SiO₂ coatings on metallic substrates after implantation torat femur”, *International Journal of Nanomedicine*, 12, 1639-1645.
- Usinskas, P., Stankeviciute, Z., Beganskiene, A. and Kareiva A. (2016) “Sol-gel derived porous and hydrophilic calcium hydroxyapatite coating on modified titanium substrate”, *Surface and Coatings Technology*, 307, 935-940.
- Venable, C.S. and Stuck, W.G., (1941) “Three years experience with vitallium in bone surgery”, *Annals of Surgery*, 114, 309-315.
- Veronesi, F., Giavaresi, G., Fini, M., Longo, G., Ioannidu, C.A., d'Abusco, A.S., Superti, F., Panzini, G., Misiano, C., Palattella, A., Selleri, P., Girolamo, D., Garbarino, V., Politi, L. and Scandurra, R. (2017) “Osseointegration is improved by coating titanium implants with a nanostructured thin film with titanium carbide and titanium oxides clustered around graphitic carbon”, *Materials Science and Engineering:C*, 70, 264-271.

- Vignesh, R.V., Padmanaban, R., Govindaraju, M. and Priyadharshini, G.S. (2019) "Investigations on the corrosion behaviour and biocompatibility of magnesium alloy surface composites AZ91D-ZrO₂ fabricated by friction stir processing", *Transactions of the IMF*, 97, 261-270.
- Wang, L., Xie, L., Shen, P., Fan, Q., Wang, W., and Wang, K. (2019) "Surface microstructure and mechanical properties of Ti- 6Al-4V/Ag nanocomposite prepared by FSP", *Materials Characterization*, 153,175-183.
- Wang, S., Liu, Y., Zhang, C., Liao, Z. and Liu, W. (2014) "The improvement of wettability, biotribological behavior and corrosion resistance of titanium alloy pretreated by thermal oxidation", *Tribology International*, 79, 174-182.
- Wang, X., Zhang, L., Guo, Z., Jiang, Y., Tao, X. and Liu, L. (2016) "Study of low-modulus biomedical β Ti-Nb-Zr alloys based on single-crystal elastic constants modeling", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 62, 310-318.
- Wang, Y., Yu, H., Chen, C. and Zhao, Z. (2015) "Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys", *Materials & Design*, 85, 640-652.
- Wanjara,P., Jahazi, M., Monajati, H., Yue, S. and Immariageon, J. P. (2005) "Hot working behavior of near- α alloy IMI834", *Materials Science and Engineering:A*, 396(1-2), 50-60.
- Wenzel, R. N. (1936) "Resistance of solid surfaces to wetting by water", *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(8), 988-994.
- Williams, D. F. (2008) "On the mechanisms of biocompatibility", *Biomaterials*, 29, 2941-2953.
- Witte, F., Hort, N., Feyerabend, F. and Vogt H.C. (2011) "Magnesium (Mg) corrosion: a challenging concept for degradable implants", *Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*, 403-425.
- Wu, B., Ibrahim, M.Z., Raja, S., Yusof, F., Abdul Razak, B.B., Muhamad, M.R.B., Huang, R., Zhang, Y., Badruddin, I. A., Hussien, M. and Kamangar, S. (2022) "The influence of reinforcement particles friction stir processing on microstructure, mechanical properties, tribological and corrosion behaviors", *Journal of Materials Research and Technology*, 20, 1940-1975.
- Xu, G., Shen, X., Hu, Y., Ma, P. and Cai, K. (2015) "Fabrication of tantalum oxide layers onto titanium substrates for improved corrosion resistance and cytocompatibility", *Surface and Coatings Technology*, 272, 58-65.
- Yamaguchi, S., Nath, S., Sugawara, Y., Divakarla, K., Das, T., Manos, J., Chrzanowski, W., Matsushita, T. and Kokubo, T. (2017) "Two-in-one biointerfaces-antimicrobial and bioactive nanoporous gallium titanate layers for titanium implants", *Nanomaterials*, 7(8), 229.

- Yang, Z., Gu, H., Sha, G., Lu, W., Yu, W., Zhang, W., Fu, Y., Wang, K. and Wang, L. (2018) "TC4/Ag metal matrix nanocomposites modified by friction stir processing: surface characterization, antibacterial property, and cytotoxicity in Vitro", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(48), 41155-41166.
- Yazdi, R., Ghasemi, H.M., Abedini, M., Wang, C. and Neville, A. (2020) "Tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V under various normal loads in phosphate buffered saline solution", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 30, 1300-1314.
- Yip, C.S., Khor, K.A., Loh, N.L. and Cheang.P. (1997) "Thermalspraying of Ti6Al4V/hydroxyapatite composites coatings: Powder processing and post spray treatment", *Journal of Material Processing Technology*, 65, 73-79.
- Yu, J., Xu, L., Li, K., Xie, N., Xi, Y., Wang, Y., Zheng, X., Chen, X., Wang, M. and Ye, X. (2017) "Zinc modified calcium silicate coatings promote osteogenic differentiation through TGF- β /Smad pathway and osseointegration in osteopenic rabbits", *Scientific Reports*, 7(1), 3440.
- Zhang, C., Ding, Z., Xie, L., Zhang, L.C., Wu, L. and Fu, Y. (2017) "Electrochemical and in vitro behavior of the nanosized composites of Ti6Al4V and TiO₂ fabricated by friction stir process", *Applied Surface Science*, 423, 331-339.
- Zhang, C., Liu, Z., Liu, Y., Cheng, Q., Yang, C. and Cai, L. (2016) "Investigation of the mechanisms for stable superlubricity of poly(vinylphosphonic acid) (PVPA) coatings affected by lubricant", *Friction*, 4(4), 303-312.
- Zhang, L. C., Chen, L.Y. and Wang L. (2020) "Surface modification of titanium and titanium alloys: Technologies, developments, and future interests", *Advanced Engineering Materials*, 22(5), 2070017.
- Zhang, L.C., Chen, L.Y. (2019) "A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect", *Advanced Engineering Materials*, 21(4), 1801215.
- Zhang, W.J., Song, X.Y., Hui, S.X., Ye, W.J., Wang, Y.L. and Wang, W.Q. (2013) "Tensile behavior at 700°C in Ti–Al–Sn–Zr–Mo–Nb–W–Si alloy with a bi-modal microstructure", *Materials Science and Engineering:A*, 595, 159-164.
- Zhang, W., Wang, G., Liu, Y., Zhao, X., Zou, D., Zhu, C., Jin, Y., Huang, Q., Sun, J., Liu, X., Jiang, X. and Zreiqat, H. (2013) "The synergistic effect of hierarchical micro/nanotopography and bioactive ions for enhanced osseointegration", *Biomaterials*, 34, 3184-3195.
- Zhang, Y.S., Zhang, W., Huo, W.T., Hu, J.J., Zhang, L.C. (2017) "Microstructure, mechanical and wear properties of core–shell structural particle reinforced Ti–O alloys", *Vacuum*, 139, 44-50.
- Zhao, L., Hu, Y., Xu, D. and Cai, K. (2014) "Surface functionalization of titanium substrates with chitosan–lauric acid conjugate to enhance osteoblasts functions and inhibit bacteria adhesion", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 119, 115-125.

- Zheng, Y.F., Zhang, B.B., Wang, B.L., Wang, Y.B., Li, L., Yang, Q.B., Cui, L.S. (2011) “Introduction of antibacterial function into biomedical TiNi shape memory alloy by the addition of element Ag”, *Acta Biomaterialia*, 7(6), 2758-2767.
- Zhou, H. and Lee, J. (2011) “Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering”, *Acta Biomaterialia*, 7, 2769-2781.
- Zhou, H., Li, F., He, B., Wang, J. and Sun, B. de. (2007) “Air plasma sprayed thermal barrier coatings on titanium alloy substrates”, *Surface and Coatings Technology*, 201, 7360-7367.
- Zhu, C., Lv, Y., Qian, C., Qian, H., Jiao, T., Wang, L. and Zhang, F. (2016) “Proliferation and osteogenic differentiation of rat BMSCs on a novel Ti/SiC metal matrix nanocomposite modified by friction stir processing” *Scientific Reports*, 6, 38875.