

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



**TOZ METALURJİSİYLE ÜRETİLEN NİTİ’NİN ÜZERİNE  
SOL-JEL YÖNTEMİ İLE HİDROKSİAPATİT KAPLANMASI**

**Tuncay KAYMAK**

Yüksek Lisans Tezi  
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı

OCAK 2022

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

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı  
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

# **TOZ METALURJİSİYLE ÜRETİLEN NİTİ’NİN ÜZERİNE SOL-JEL YÖNTEMİ İLE HİDROKSİAPATİT KAPLANMASI**

Tez Yazarı  
**Tuncay KAYMAK**

Danışman  
Prof. Dr. Gül TOSUN

OCAK 2022  
ELAZIĞ

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

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı  
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

|                    |                                                                                            |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Başlığı:           | Toz Metalurjisiyle Üretilen NiTi'nin Üzerine Sol-Jel Yöntemi İle Hidroksiapatit Kaplanması |
| Yazarı:            | Tuncay KAYMAK                                                                              |
| İlk Teslim Tarihi: | 09.12.2021                                                                                 |
| Savunma Tarihi:    | 11.01.2022                                                                                 |

**TEZ ONAYI**

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

|           |                                                                                         |           |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|           | <i>İmza</i>                                                                             |           |
| Danışman: | Prof. Dr. Gül TOSUN<br>Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi                          | Onayladım |
| Başkan:   | Prof. Dr. Latif ÖZLER<br>Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi                      | Onayladım |
| Üye:      | Prof. Dr. Hülya DEMİRÖREN<br>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi | Onayladım |

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun ...../...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

*İmza*  
Prof. Dr. Kürşat Esat ALYAMAÇ  
Enstitü Müdürü

## BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Toz Metalurjisiyle Üretilen Niti’nin Üzerine Sol-Jel Yöntemi İle Hidroksiapatit Kaplanması” Başlıklı Tez Çalışmasının içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

11.01.2022

**Tuncay KAYMAK**



# ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında Toz Metalurjisi yöntemiyle üretilen NiTi üzerine Sol-Jel yöntemi ile Hidroksiapatit (HAP) kaplanması hakkında çalışma yapılmıştır. NİTİ tarihsel gelişimi, özellikleri ve nerede kullanıldıkları incelenmiştir. NİTİ numunelerimiz Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), optik görüntülemeleri, yoğunluk ve basma mukavemeti incelemeleri yapılmıştır. Hazırlamış olduğum bu tezin yararlanılabilir bir kaynak olmasını umuyorum.

Bu çalışmamın her safhasında bana vakit ayırarak çalışmamın tamamlanmasında hiçbir zaman desteğini esirgemeyen sayın danışmanım Prof. Dr. Gül TOSUN'a teşekkürlerimi sunuyorum. Laboratuvar ve atölye çalışmalarında her zaman yanımda olan ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen ve bilgi birikimini paylaşan sayın Prof. Dr. Nihat TOSUN hocama teşekkür ederim.

Tez çalışmamda yardımlarını esirgemeyen meslek arkadaşlarım Mak. Yük. Müh. Efaim KILIÇERKAN ve Mevlüt ELAGÖZ'e teşekkür ediyorum.

Çalışmamda ve hayatımın her safhasında ilgi, anlayış ve desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ediyorum.

Bu tez çalışmamda yapılan deneysel çalışmalar TEKF.18.19 nolu FUBAP projesiyle desteklenmiştir. Deneysel malzemelerin temin edilmesinde ve analiz işlemlerinin yapılmasında maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi FUBAP birimine teşekkür ederim.

**Tuncay KAYMAK**

ELAZIĞ - 2022

# İÇİNDEKİLER

|                                                                             | Sayfa     |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| ÖNSÖZ .....                                                                 | iv        |
| ÖZET .....                                                                  | viii      |
| SUMMARY .....                                                               | ix        |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                                      | x         |
| TABLolar LİSTESİ .....                                                      | xii       |
| KISALTMALAR LİSTESİ .....                                                   | xiii      |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>                                                        | <b>1</b>  |
| 1.1. Literatür Özeti .....                                                  | 2         |
| 1.2. Tezde Amac ve Kapsam .....                                             | 5         |
| 1.3. Tezde Yapı .....                                                       | 6         |
| <b>2. BİYOMALZEMELER.....</b>                                               | <b>7</b>  |
| 2.1. Seramik Biyomalzemeler .....                                           | 7         |
| 2.1.1. Alüminyum oksit .....                                                | 7         |
| 2.1.2. Zirkonyum .....                                                      | 7         |
| 2.2. Kompozit Biyomalzemeler .....                                          | 7         |
| 2.3. Polimer Biyomalzemeler .....                                           | 8         |
| 2.4. Metalik Biyomalzemeler .....                                           | 8         |
| 2.4.1. Paslanmaz çelikler .....                                             | 8         |
| 2.4.2. Titanyum bazlı alaşımlar .....                                       | 9         |
| 2.4.3. Magnezyum alaşımları .....                                           | 9         |
| 2.4.4. Kobalt bazlı alaşımlar .....                                         | 10        |
| <b>3. NİTi ALAŞIMLARI .....</b>                                             | <b>11</b> |
| 3.1. Tarihsel Gelişimi .....                                                | 11        |
| 3.2. NiTi'nin Genel Özellikleri .....                                       | 11        |
| 3.3. NiTi'nin Kullanım Alanları .....                                       | 14        |
| <b>4. NİTi ALAŞIMLARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....</b>                           | <b>15</b> |
| 4.1. Nikel-Titanyum Alaşımlarının Döküm Yöntemi ile Üretimi .....           | 15        |
| 4.1.1. Vakum Ark Ergitme Yöntemiyle Üretim .....                            | 15        |
| 4.1.2. Vakum İndüksiyon Ergitme Yöntemi İle Üretim .....                    | 16        |
| 4.1.3. Elektron Demeti Ergitme Yöntemi .....                                | 16        |
| 4.1.4. Plazma Ark Yöntemi İle Üretim.....                                   | 17        |
| 4.2. Nikel-Titanyum Alaşımlarının Toz Metalurjisi Yöntemi ile Üretimi ..... | 17        |
| 4.2.1. Toz metalurjisinin avantajları .....                                 | 18        |
| 4.2.2. Toz metalurjisinin dezavantajları .....                              | 18        |
| 4.2.3. Klasik Toz metalürjisi Üretim Yöntemleri .....                       | 18        |

|                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2.4. Geleneksel olmayan Toz metalürjisi Üretim Yöntemleri ..... | 20        |
| <b>5. KAPLAMA.....</b>                                            | <b>21</b> |
| 5.1. Kaplama Teknikleri .....                                     | 21        |
| 5.2. Termokimyasal Kaplama Yöntemleri .....                       | 21        |
| 5.2.1. Nitrürleme .....                                           | 21        |
| 5.2.2. Karbürleme (Sementasyon) .....                             | 21        |
| 5.2.3. Borlama .....                                              | 21        |
| 5.3. Termal Sprey Teknolojisi .....                               | 22        |
| 5.4. Fiziksel Buhar Biriktirme .....                              | 22        |
| 5.5. Kimyasal Buhar Biriktirme .....                              | 22        |
| <b>6. SOL-JEL KAPLAMALAR.....</b>                                 | <b>23</b> |
| 6.1. Sol-jel yönteminin avantajları: .....                        | 23        |
| 6.2. Sol-jel yönteminin dezavantajları: .....                     | 24        |
| 6.3. Sol-Jel Kaplama Yöntemleri .....                             | 24        |
| 6.3.1. Daldırma Kaplama Tekniği (Dip Coating) .....               | 24        |
| 6.3.2. Püskürtme Kaplama Tekniği (Spray Coating) .....            | 25        |
| 6.3.3. Akış Kaplama Tekniği (Flow Coating) .....                  | 25        |
| 6.3.4. Döndürme Kaplama Tekniği (Spin Coating) .....              | 26        |
| 6.3.5. Hidroliz Yöntemi .....                                     | 27        |
| 6.4. Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler .....               | 27        |
| 6.4.1. Metal Alkoksitler .....                                    | 27        |
| 6.4.2. Alkoller .....                                             | 27        |
| 6.4.3. Katalizörler .....                                         | 27        |
| 6.5. Sol-Jel Oluşumu .....                                        | 27        |
| 6.5.1. Hidroliz ve Yoğunlaşma Reaksiyonları .....                 | 28        |
| 6.5.2. Jelleşme .....                                             | 29        |
| 6.5.3. Yaşlanma .....                                             | 29        |
| 6.5.4. Kurutma ve Isıl İşlem .....                                | 29        |
| <b>7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>                                | <b>30</b> |
| 7.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar .....                   | 30        |
| 7.2. NiTi Numunelerinin Hazırlanması .....                        | 30        |
| 7.3. Solüsyon hazırlanması ve daldırma işlemi .....               | 33        |
| 7.4. Test ve Analizler .....                                      | 36        |
| <b>8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>                               | <b>38</b> |
| 8.1. Yoğunluk incelemeleri .....                                  | 38        |
| 8.2. Mikroyapı incelemeleri .....                                 | 40        |
| 8.3. Basma Deneyleri .....                                        | 54        |
| 8.4. Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları .....                           | 58        |
| <b>9. GENEL SONUÇLAR.....</b>                                     | <b>60</b> |

|                      |           |
|----------------------|-----------|
| <b>ÖNERİLER.....</b> | <b>63</b> |
| KAYNAKLAR.....       | 64        |
| ÖZGEÇMİŞ             |           |



# ÖZET

## Toz Metalurjisi İle Üretilen NiTi'nin Üzerine Sol-Jel Yöntemi İle Hidroksiapatit Kaplanması

**Tuncay KAYMAK**

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı  
Makina Mühendisliği Teknolojileri Programı  
Ocak 2022, Sayfa: xiii+70

Nikel titanyum alaşımları gözenekli yapıda olmasından dolayı, son yıllarda biyomalzeme uygulamaları için dikkatleri üzerine çekmektedir. NiTi' nin süperelastiklikleri, korozyon dirençleri, darbe sönümleme kapasiteleri, hafif olmaları, kemiğe yakın mekanik değerler, canlı dokunun ilerlebilmesine imkan veren gözenekli yapıları ve biyoyumlulukları nedeniyle özellikle medikal alanda çokça tercih edilmektedir.

Toz metalurjisi, farklı şekil ve boyutlara sahip metal tozlarının, hafif, yüksek performanslı ve üstün mekanik özelliklere sahip parçaların malzemelerin üretilmesini sağlayan bir yöntemdir. Bu işlem sırasında; homojen olarak karıştırılmış tozlar bir kalıba doldurulur, kalıpta tasarlanması istenen basınçla istenen şekilde preslenir ve preslenen parçacıklar bir fırında sinterleme metodu ile ısıtılarak bağlanması sağlanır. Toz metalurjisi yöntemiyle elde edilmek istenen malzemenin kimyasal bileşimi kontrol edilir ve ilave üretim işlemlerine ihtiyaç duymayacak şekilde malzeme son şekline yakın biçimde üretilir.

Bu tez çalışmasında %53Ni atomik orandaki NiTi toz metalurjisi yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen NiTi'nin üzeri sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak hidroksiapatit ile kaplanmıştır. Numuneler; farklı basınç, sıcaklık kullanılarak toz metalurjisi yöntemi ile üretilmiş olup , yüzeyleri farklı daldırma hızları ve bekletme sürelerinde sol-jel yöntemi ile hidroksiapatit ile kaplanmıştır. Daha sonra optik, EDX , SEM (taramalı elektron mikroskobu) incelemeleri, yoğunluk ölçümleri yapılmış ve mekanik özelliklerin incelenmesi amacıyla basma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hidroksiapatit, sol-jel, biyomalzeme, NİTİ, toz metalurjisi, yüzey kaplama, doku mühendisliği, kemik hidroksiapatit.

# SUMMARY

---

## Hydroxyapatite Coating on Niti Produced by Powder Metallurgy by Sol-Gel Method

**Tuncay KAYMAK**

Master Thesis

FIRAT UNIVERSITY  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Mechanical Engineering  
Mechanical Engineering Technologies Program

January 2022, Pages: xiii+70

---

Nickel titanium alloys are porous and attract attention for biomaterial applications. NITI is highly preferred in the medical field due to its superelasticity, corrosion resistance, impact damping capacity, porous structure and biocompatibility with living tissue. In addition, NiTi alloys are not heavy and have mechanical values close to the bone.

Powder metallurgy is a method that enables the production of metal powders of different shapes and sizes, parts with light weight, high performance and superior mechanical properties. During this process; The homogeneously mixed powders are filled into a mold, pressed as desired with the pressure desired to be designed in the mold, and the pressed particles are thermally bonded in a furnace by sintering method. The chemical composition of the material to be obtained by the powder metallurgy method is controlled and the material is produced close to its final shape without the need for additional production processes.

In this thesis study, 53%Ni atomic ratio NiTi was produced by powder metallurgy method. The produced NiTi was coated with hydroxyapatite using the sol-gel dipping method. samples; It was produced by powder metallurgy method using different pressure and temperature, and its surfaces were coated with Hydroxyapatite by sol-gel method at different immersion speeds and holding times. Then optics, EDX, SEM (scanning electron microscopy) studies, density measurements were made and compression tests were carried out to examine the mechanical properties.

**Keywords:** Hydroxyapatite, sol-gel, biomaterial, NITI, powder metallurgy, surface coating, tissue engineering, bone hydroxyapatite.

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Paslanmaz çeliğin biyomedikal uygulamaları (a) Cerrahi aletler ve (b) Parmak protezleri (Talha vd., 2013). ....                                                                                                                                                                                                                                    | 8  |
| Şekil 2.2. Titanyum implantların uygulamaları (a) dental implant, (b) kalça implantı (Kuhn, 2005) ve (c) ortopedik fiksür plakası(Williams vd., 2001).....                                                                                                                                                                                                    | 9  |
| Şekil 2.3. Biyobozunur magnezyum implantların gerçek / olası uygulamaları: (a) kardiyovasküler stentler (Erbel vd., 2007) (b) MAGNEZIX vidası(Windhagen vd., 2013) (c) larenks mikrocerrahisi için microclip(Chng vd., 2012) (d) biyolojik olarak parçalanabilir ortopedik implantlar(Waizy vd., 2013) ve (e) yara kapatma tertibatları(Hanzi vd.,2011) ..... | 10 |
| Şekil 2.4. (a) kalça ve (b) diz implantlarındaki farklı biyomalzemelerin uygulamaları(Tsukamoto, 2006; Ceram, 2010).....                                                                                                                                                                                                                                      | 10 |
| Şekil 3.1. Titanyum alaşımlarının Elastik Modül Tablosu (GPa) (Shuilin vd., 2007). ....                                                                                                                                                                                                                                                                       | 13 |
| Şekil 3.2. Ni-Ti alaşımının faz diyagramı [Otsuka,1999].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 13 |
| Şekil 4.1. VAR üretim yönteminin şematik gösterimi(Erdoğan, 2015).....                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 16 |
| Şekil 6.1. Sol-jel teknolojileri ve ürünleri (Niederberger vd., 2009). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 23 |
| Şekil 6.2. Daldırma kaplama yönteminin aşamaları(Özenbaş,1995).....                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 25 |
| Şekil 6.3. Döndürme kaplama yönteminin aşamaları(Prabhudev, 1992).....                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 26 |
| Şekil 6.4. Döndürme kaplama işlemi değişkenlerinin film kalınlığına etkileri.....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 26 |
| Şekil 7.1. Pres işleminden sonra elde edilen NiTi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 31 |
| Şekil 7.2. Sinterleme işleminde kullanılan fırın.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 31 |
| Şekil 7.3. Taşlama cihazı .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 32 |
| Şekil 7.4. Hassas Terazi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 32 |
| Şekil 7.5. Numune kaplama işleminde kullanılan daldırma cihazı .....                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 34 |
| Şekil 7.6. HAP kaplanmış NiTi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 35 |
| Şekil 7.7. Yüzey temizleme ve parlatma makinesi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 35 |
| Şekil 7.8. Basma Deney Cihazı .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 36 |
| Şekil 7.9. Mikro Sertlik Ölçüm Cihazı .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 36 |
| Şekil 7.10. Optik Mikroskop .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 37 |
| Şekil 7.11. SEM Mikroskop .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 37 |
| Şekil 8.1. Relatif yoğunluğun sinterleme süresi değişimi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 39 |
| Şekil 8.2. Porozite sinterleme süresi değişimi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 40 |
| Şekil 8.3. P=200 MPa T= 800 °C t=a) 60 b) 90 c) 120 dak şartlarında üretilen numunelere ait optik mikroskop görüntüleri.....                                                                                                                                                                                                                                  | 41 |
| Şekil 8.4. P=200MPa T=800 °C t=a) 90 b) 120 dak şartlarında üretilen numunenin SEM görüntüleri ve EDX analizleri.....                                                                                                                                                                                                                                         | 43 |
| Şekil 8.5. P=200 MPa T=1100 °C sinterleme sıcaklığı t= a) 60 b) 90 c) 120 dak üretilen numunelerin optik ve SEM görüntüleri.....                                                                                                                                                                                                                              | 44 |
| Şekil 8.6. P=400MPa T= 800°C t= 60 dakikada üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX analizleri... ..                                                                                                                                                                                                                                                       | 45 |

|                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 8.7. P=400MPa T= 1100°C t= a) 60 b)90 c)120 dak'da üretilen numuneye ait SEM görüntüleri.....                                | 46 |
| Şekil 8.8. T=800°C t= 90 dakika P= a) 200 b) 400 MPa şartlarında üretilen numunelere ait SEM görüntüleri .....                     | 46 |
| Şekil 8.9. P=200 MPa T=800°C t=60 dakika z=24h v= 20 mm/dak üretilen kaplamanın SEM görüntüsü ve EDX analizi .....                 | 47 |
| Şekil 8.10. P=200 MPa T=800°C z= 24h v=20 mm /dak ve t= a) 90 b)120 üretilen kaplamaların SEM görüntüsü ve EDX analizi .....       | 48 |
| Şekil 8.11. P=200 MPa T=800°C t=60 dk v=35 mm/ dak ve z= a) 24 b) 12h .....                                                        | 49 |
| Şekil 8.12. P=200 MPa T=1100°C z= 24h v= 20 mm/dak) t=a)60 b) 90 c)120 dak şartlarında üretilen kaplamaların SEM görüntüleri ..... | 50 |
| Şekil 8.13. P=400 MPa T= 800°C z= 24h v= 20 mm/dak t=a)60 b)90 c) 120 dak üretilen kaplamaların SEM görüntüleri .....              | 51 |
| Şekil 8.14. P=400 MPa T=1100°C z=24h v=20 mm/dak t=a) 60 b)90 c)120 dak üretilen kaplamaların SEM görüntüleri .....                | 52 |
| Şekil 8.15. P=200 MPa T=800°C t=60 dak z= 12h v=a)20 b)35 mm/dak üretilen kaplamaların SEM görüntüleri .....                       | 52 |
| Şekil 8.16. P=200MPa T=800 °C t= 60 dak z,v a)24h, 20mm/dk b)24h, 35mm/dk c)12h, 35mm/dk d)12h ,20mm/dk .....                      | 53 |
| Şekil 8.17. P=200MPa basınçta üretilmiş numunelerin basma deney grafikleri .....                                                   | 54 |
| Şekil 8.18. P=400 MPa basınçta üretilmiş numunelerin basma deney grafikleri .....                                                  | 56 |
| Şekil 8.19. Mikrosertlik deney grafiği .....                                                                                       | 58 |

## TABLÖLAR LİSTESİ

|                                                                                                                                  | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>Tablo 3.1.</b> NiTi alaşımasının genel özellikleri .....                                                                      | 12    |
| <b>Tablo 3.2.</b> NiTi alaşımasının mekanik özellikleri .....                                                                    | 12    |
| <b>Tablo 3.3.</b> NiTi, paslanmaz çelik (316LVM), Titanyum (Cp-Ti, IV) ve Ti-6Al-4V alaşımasının ortak mekanik özellikleri ..... | 12    |
| <b>Tablo 8.1.</b> NiTi alaşımasının toz metalürjisi deney çalışması .....                                                        | 57    |

# KISALTMALAR LİSTESİ

## Kısaltmalar

---

|      |                                              |
|------|----------------------------------------------|
| Ca/P | : Kalsiyum Fosfat                            |
| EDX  | : Enerji Ayırmalı X-Işını Spektroskopisi     |
| FTIR | : Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi |
| HAP  | : Hidroksiapatit                             |
| HIP  | : Sıcak izostatik presleme                   |
| LENS | : Lazer tasarlanmış net şekillendirme        |
| MA   | : Mekanik alaşımlama                         |
| MIM  | : Metal enjeksiyon kalıplama                 |
| NiTi | : Nikel-Titanyum Alaşımı                     |
| SEM  | : Taramalı Elektron Mikroskobu               |
| SHS  | : kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi    |
| SHT  | : Boşluk tutucu tekniği                      |
| SLM  | : Selektif lazer sinterleme                  |
| SLS  | : Selektif lazer eritme                      |
| SPS  | : Kıvılcım (spark) plazma sinterleme         |
| SHA  | : Şekil hatırlamalı alaşımlar                |
| ŞHE  | : Şekil hatırlatma etkisi                    |
| TM   | : Toz metalurjisi                            |
| UV   | : Ultraviyole ışık, Morötesi                 |
| VAR  | : Vakum ark eritme                           |
| VIM  | : Vakum İndüksiyon Eritme                    |
| XRD  | : X-Işını Kırınımı Spektroskopisi            |

# 1. GİRİŞ

İnsan organlarının desteklenmesi ve işlevlerinin yerine getirilmesi için kullanılan metaller, polimerler, kompozitler, seramikler biyomalzeme olarak isimlendirilirler. Biyomalzemeler insan dokusu ile uyumlu olup dokuların gelişimine katkı sağlamaktadırlar (Laner vd, 2001).

Şekil hafızalı NiTi alaşımlar, şekil hafıza etkisi, süper elastisite gibi eşsiz özelliklerinden dolayı tıbbi cihazlarda kullanılmaktadır (Kapanen vd, 2002). NiTi alaşımları özellikle ortopedik cerrahide oldukça yaygın kullanılmaktadır (Xu vd,1999). Geleneksel NiTi alaşımlara kıyasla, gözenekli NiTi alaşımlar mükemmel mekanik özelliklerini yanısıra, bazı özel avantajlara sahiptir; bunlar, birbirine bağlantılı gözenek yapıya sahip NiTi alaşımı beden sıvıların iletimine yardımcı olarak stabil bir arayüz oluşturması, kemik dokusunun içeriye doğru ilerlemesini destekleyerek onu çevreleyen dokuyla entegrasyonu daha da hızlandırmasıdır (Zhang vd., 2007; Bansiddhi vd., 2008). Günümüzde, gözenekli NiTi alaşımının kemik onarımı yada değişimi için en uygun ve gelecek vaat eden biyometaller olduğu kabul edilmektedir (Li vd., 2009; Bertheville, 2006). Bu avantajlarının yanısıra NiTi alaşımlarındaki en büyük dezavantajı dokuyla temas edilen kısımda dokuya Ni iyonunun salımıdır. Açığa çıkan Ni iyonlar yeterince yüksek bir seviyeye gelmesi durumunda, implant alerjenik ve zehirli etki göstermektedir. Özellikle gözenekli NiTi alaşımları, yüksek spesifik yüzey alanı ve komplike yüzey konfigürasyonu mevcut olduğu için, yüksek Ni iyon salınımı meydana gelmektedir. Bundan dolayı, NiTi alaşımının korozyon direncini geliştirmek için Ni iyon salınımını asgariye düşürmek gerekir. Bunun için NiTi alaşımlarının yüzey modifikasyonu, biyouyumluluk açısından çok önemlidir. Biyomedikal materyallerinin yüzey modifikasyonda mükemmel biyouyumluluklarından dolayı hidroksiapatit (HAP) yaygın olarak kullanılmaktadır. HAP kaplamaların üretiminde kullanılan yöntemlerden biri sol-jel ile kaplamadır. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında, sol-jel kaplamanın gözenekli yapılarda ve kompleks yüzey morfolojisine sahip ürünlerde sol-jel kaplamanın daha uygun olduğu görülmektedir. Sol-jel kaplama, gözenekli NiTi alaşımın süper esnekliğini ve mekanik özelliklerini etkilemezken, kaplamanın sadece dış yüzeylere değil aynı zamanda da iç yüzeylere ulaşma imkanı tanır (Jiang vd., 2006).

Biyomalzemelerde aranması gereken en önemli özellik malzemeyi saran dokular üstünde pıhtı, iltihaplanma oluşumu gibi istenmeyen etki yapmaması yani biyouyumluluktur. Canlı dokunun özelliğine göre farklı biyomalzemeler kullanılmaktadır (Thien vd, 2005). Titanyum ve Titanyum alaşımları oksijenle tepkimeye girerek yüzeylerinde oluşan  $TiO_2$  koruyucu filmi ile yüksek biyouyumluluğa sahip olurlar. Bu film sayesinde korozyon direnci artar. Yüksek korozyon direncinden dolayı, bu alaşımları metale reaksiyon gösteren hastalarda da kullanmak mümkündür (Anselme vd.,2005).

## 1.1. Literatür Özeti

Zhu ve ark. (2005) Tozların sinterlenmesiyle hazırlanan gözenekli NiTi alaşımlarının gerilme şekil davranışını basma ve eğilme testleri ile incelemişlerdir. Çalışmada kompakt basınç ve sinterleme süresinin artmasıyla, gözenekli NiTi alaşımının nihai basınç dayanımı ve eğilme dayanımı artmış. Sinterleme sıcaklığı 942 °C'den yüksek olduğunda, sinterleme sırasında anlık sıvı alaşımın varlığından dolayı mukavemet önemli ölçüde artmıştır.

Jiang ve ark. (2006) Kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemiyle üretilen gözenekli bir NiTi şekil hafızalı alaşımdan salınan Nikel miktarı üzerinde çalışmışlardır. Gözenekleri tıkamadan gözenekli NiTi numunelerinden Nikel salımını sınırlamak için hidroksiapatit kaplama kullanılmıştır. %32.5 HNO<sub>3</sub>'ten sonra 1,2 M NaOH sulu çözelti işlemine tabii tutulmuş ve ardından 5 gün süreyle simüle edilmiş vücut sıvısına daldırılan örnek, sadece gözenekli NiTi alaşımının yüzeyinde değil, aynı zamanda gözeneklerin iç kısmında da tekdüze bir hidroksiapatit tabakası oluşturmuştur. Bu, gözenekli NiTi şekil hafızalı alaşımdan salınan nikel miktarını büyük ölçüde azalttığı görülmüştür.

Ciobanu ve ark. (2008) Titanyum altlık üzerine hidroksiapatit kaplamaların yapısal karakterizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Veriler, titanyum altlık üzerinde kristal formda hidroksiapatit kaplamalarının oluşturulmasının başarılı bir şekilde yapılabileceğini ispatlamıştır.

Deliang ve ark. (2011) Hidroksiapatit / titanya kompozit kaplama, NiTi alaşımının yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir. Hidroksiapatitin morfolojisinde ince pul benzeri kristallerden iğne benzeri kristallere değiştiği görülmüştür. Kaplama çok daha yoğun bir hal almıştır. 37°C'de simüle edilmiş vücut sıvısındaki NiTi'nin korozyon önemli ölçüde artmıştır.

Tao ve ark. (2012) Sol-jel yöntemiyle NiTi alaşımının yüzeyini gözenekli TiO<sub>2</sub> filmi ile kaplamışlardır. Neticede Titanya kaplamanın anatazdan oluştuğu ısıtıl işlem yapılmış numunede ise bir miktar Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> fazının mevcut olduğu görülmüştür. % 0,9 NaCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon korozyon testlerinde parlatılmış NiTi numunesinden yüksek korozyon direnci belirlenmiştir.

Ghaleh ve ark. (2012) Elektroforetik biriktirme işlemi ile NiTi alaşım üzerine hidroksiapatit kaplama üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada, doğal hidroksiapatit, NiTi şekil hafızalı alaşım üzerinde elektroforetik olarak çökeltilmiştir. Hidroksiapatit tozu, transmisyon elektron mikroskopisi, X-ışını kırınımı ve ayrıca parçacık boyutu ölçümü kullanılarak karakterize edilmiştir. Örneklerden Ni iyonlarının simüle edilerek vücut sıvısında salınması araştırılmış ve sonuçlar, Ni iyonlarının salımına karşı bir bariyer olarak 60 V'da kaplanan numunenin performansının 40 ve 80 V'de kaplanmış örneklerden daha etkili olduğunu ortaya koymuştur. Kaplanmış numunelerin yüzeyinde, yüzeyin biyoaktivitesini teyit eden hidroksiapatit kristalleri oluşmuştur.

Yılmaz (2012) yaptığı çalışmada, saf titanyum numunesi yüzeyinde  $TiAl$  ve  $Ti_3Al$  intermetalik kaplama oluşturmuş, yöntem olarak ise Elektro Spark Biriktirme (EDS) yöntemi kullanılmıştır. Alüminyum çubuklar elektrot olarak kullanılmıştır. Kaplamada istenilen fazlar elde edilmiş boşluksuz bir kaplama elde edilmiştir. Ancak prosesteki bazı yetersizlikler ve termal gerilmelerden kaynaklı çatlaklar meydana gelmiştir.

Catauro ve ark. (2015) Titanyum alaşımlarının yüzeyinin kaplanması için sol-jel daldırma yöntemi ile hazırlanan  $TiO_2$  / PCL hibrid kaplamanın karakterizasyonu ve biyolojik özellikleri üzerinde çalışılmışlardır. Bu çalışmada elde edilen kaplamalar, biyolojik özellikler ve genel performanslar açısından titanyum implantların yüzeyi modifiye edilerek yararlı bir şekilde kullanılabilir.

Khalili ve ark. (2016) NiTi kemik implantının yüzeyi hidroksiapatit-silikon kompozit ile kaplanmıştır. Yöntem olarak elektroforetik kaplama yöntemi kullanılmıştır. Kaplama yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden, hidroksiapatit kaplamalarda eşzamanlı olarak silikon ve çok duvarlı karbon nanotüplerin mevcut olduğu,  $850^\circ C$ 'de sinterleme ve elektroforetik biriktirme kullanılarak üretilen NiTi altlık üzerinde daha yoğun kaplamaların olduğu görülmüştür.

Karimi ve ark. (2016) NiTi üzerine elektroforetik yöntem ile çift katmanlı HA / Al kompozit kaplamanın birikimi üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada, Ni iyonlarının salım miktarı, hazırlanan numunelerin biyoaktivitesi ve kaplamanın altlık malzeye yapışma mukavemeti araştırılmıştır. Kaplamanın XRD, EDX, SEM ve FTIR ile yüzey karakterizasyonu incelenmiştir. HAP / Al kaplamaların NiTi altlık malzemesine yapışma mukavemeti, saf HAP kaplamalara göre iki kat artmıştır. Kaplanmış örneklerin 1 hafta boyunca simüle vücut sıvısına daldırılmasıyla, HAP / Al kompozit kaplama üzerinde apatit oluşturma yeteneğinin geliştirildiğini ve kompozit kaplama yüzeyinden serbest bırakılan Ni iyonlarının azaldığı görülmüştür.

Jun ve ark. (2017) Vakum sinterleme sırasında NiTi alaşımlarının faz dönüşümü üzerinde çalışmışlardır. Vakum sinterleme sırasında NiTi alaşımlarının faz dönüşümünü tespit etmiştir. Sinterleme sürecinde önce  $NiTi_2$  ve  $Ni_3Ti$  fazlarının oluştuğunu ve daha sonra NiTi fazına dönüştüğünü bildirilmiştir.  $NiTi_2$  ve  $Ni_3Ti$  fazlarının miktarı, sinterleme süresinin artmasıyla kademeli olarak azalmış ancak tamamen ortadan kalkmamıştır.  $900^\circ C$ 'de numune gözenekliliği, sinterleme süresinin artmasıyla biraz azaldığı görülmüştür. Sinterleme süresinin artmasıyla birlikte  $1050^\circ C$ 'de numune gözenekliliği önce azaldığı, daha sonra sinterleme sürecinde zengin titanyum sıvısı oluşumu nedeniyle arttığı ifade edilmiştir.

Barbat ve ark. (2018) Titanyum tozunun Ni akımsız kaplanmasıyla sentezlenen NiTi şekil hafızalı alaşımın üretimi ve karakterizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Ni kaplı titanyum tozu üretmek için akımsız kaplama işlemi kullanılmış, titanyum tozu 225 dakika boyunca akımsız bir Ni banyosunda kaplanmış,  $1000^\circ C$ 'de bir argon atmosferi altında ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur. Ni

kaplamanın Ti alt tabakaya difüzyonu ve NiTi, NiTi<sub>2</sub> ve Ni<sub>3</sub>Ti fazlarının oluşumu, kaplanmış tozun ısıtılma işlemi ile meydana gelmiştir.

Wang ve ark. (2018) NiTi alaşımlarının üzerine hidroksiapatit içeren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kaplayarak korozyon direnci ve in vitro biyoaktivitesi üzerinde çalışmışlardır. Kaplamalar, katodik bir plazma elektrolitik biriktirme işlemi, ardından hidrotermal yöntemle NiTi alaşımlarının üzeri kaplanmıştır. Numunenin kaplaması ile korozyon direncinin, kaplanmamış NiTi alaşımına kıyasla iki kat daha fazla büyüklükte arttığını görülmüştür.

Garcia ve ark. (2018) toz metalurjisi ile üretilmiş titanyum üzerine sol-jel kaplamayla fosfor ve seryum karışımının elektrokimyasal etkileri üzerine çalışmışlardır. Çalışmada sol-jel ağı tarafından sağlanan fiziksel bariyer özellikleri, korozyon inhibitörleri incelenmiştir. Kaplamaların morfolojik özellikleri, elementel dağılımı taramalı elektrokimyasal mikroskopi (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Seryum ilavesiyle kaplamanın NaCl çözeltisine karşı stabil ve iyi bariyer özellikleri sergilediği gözlenmiştir. Seryum inhibitörü bağlama maddesi arasında pozitif bir etki göstermediği bulunmuştur.

Dudek ve ark. (2018) NiTi şekil hafızalı alaşımın yüzeyini, elektroforetik yöntem kullanılarak hidroksiapatit kaplamaların biriktirilmesi konusu üzerinde çalışmışlardır. Elektroforez 120 saniye süresince 40 V gerilimde gerçekleştirilen işlemler çatlaklar olmaksızın homojen bir tabaka elde edilmesini sağlamıştır. Hidroksiapatit NiTi alaşımları üzerinde 40 V gerilimde ve 120 saniye süreyle elektroforetik çökmesi, başlangıç materyallerinin yapısını değiştirmemiştir.

Maleki-Ghaleh ve ark. (2019) elektroforetik biriktirme ile NiTi alaşımında üzerine hidroksiapatit - titanyum - karbon nanotüp kompozit kaplamaların karakterizasyonu, mekanik ve in vitro biyolojik davranışını incelemişlerdir. Çalışmada hidroksiapatit (HAP) titanyum (Ti, ağırlıkça % 20) çok duvarlı karbon nanotüplerden oluşan kompozit kaplama, elektroforetik biriktirme tekniği ve reaksiyon bağı sinterlemesi kullanılarak NiTi alaşımı üzerine kaplanmıştır. HAP-Ti kaplamaların mikroyapısını ve faz yapısını karakterize etmek için SEM ve XRD kullanılmıştır. Simüle edilmiş vücut sıvısı içerisinde, kaplamaların biyoaktivite davranışı, apatitlerin büyümesi incelenmiştir. Yapılan incelemeler neticesinde, HAP kaplamalarının apatit ve kemik hücresi büyümesinde inanılmaz bir iyileşme olduğu görülmüştür.

Horandghadim ve ark. (2019) Nitinol alaşım üzerine elektroforetik biriktirme ile hidroksiapatit-tantal pentoksit nanokompozit kaplamanın karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. Düşük miktarda açık gözeneklilikten dolayı korozyon davranışının geliştiği belirtilmiştir.

Miranda ve ark. (2019) Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V implantlarının yüzeyinin lazer teknolojisi kullanarak hidroksiapatit ile kaplanması üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V implant hidroksiapatit ile kaplanmış ve ardından lazerle sinterlenmiştir. Bu çalışmada iki farklı toz sıkıştırma / lazer sinterleme yöntemi test edilmiştir. Her iki yöntem hidroksiapatit geçirgenliği ve metale yapışma, birkaç koşul dikkate alınarak karşılaştırılmıştır. İşlem esnasındaki sıcaklıklara bağlı olarak

hidroksiapatitin olası bozulması değerlendirilmiştir. Dövülmüş alaşım ile karşılaştırıldığında, lazer teknolojisi ile üretilmiş  $Ti_6Al_4V$ 'ın daha düşük yorulma mukavemeti ve kırılma tokluğu değerleri sergilediği görülmüştür.

Say ve ark. (2020) NiTi üzerine hidroksiapatit ve biyocam esaslı biyokompozit kaplama yapılmasının korozyon özellikleri üzerinde çalışmışlardır. Artırılmış korozyon direnci biyomedikal uygulamalarda her zaman talep edilen bir özelliktir. Bu amaçla NiTi alaşımının yüzeyleri hem sol-jel kullanılarak hem hidroksiapatit (HAP) / gümüş (Ag) hem de bioglass (BG)/gümüş (Ag) ile çift kaplama yapılmıştır. Kaplamaların yüzey morfolojileri ve korozyon davranışları korozyon testleri, sertlik, yapışmaya bağlı olarak belirlenmiş ve mikroyapı karakterizasyonu ise SEM, EDS, XRD ile incelenmiştir. Biyo-kompozit kaplamalarda homojen ve çatlaksız yapıların elde edildiği görülmüştür. Biyokompozit kaplı NiTi yüzeylerinde çukurcuk korozyonunun olduğu görülmüştür. Korozyon testlerinden sonra hem HAP hem de Ag kaplamalarda korozyon direncinde artış gözlenmiştir.

Khalili ve ark. (2020) kemik implantı olarak kullanılan NiTi alaşımı üzerine elektroforetik kaplama yöntemi ile hidroksiapatit kaplayarak, yapışma mukavemeti incelenmiştir. Bu çalışmada, NiTi altlık ve elektroforetik hidroksiapatit kaplaması arasındaki yapışma mukavemetini arttırmak için önce 5, 15, 20 ve 30 sn'lik kumlama işlemi ve ardından asitle dağlama yapılmıştır. Mikro ölçekli mekanik özellikler nanoindentasyon testi kullanılarak değerlendirilmiştir. Değerlendirilmede 20 saniye boyunca kumlama işleminin ardından asitle aşındırma işleminin uygun ortalama  $Ra = 1.543 \pm 0.053 \mu m$  pürüzlülüğüyle sonuçlandığını ve yapışma mukavemetinin kumlama durumuna göre % 50 artırıldığını göstermiştir. Ayrıca, korozyon koruma verimliliğini % 57.61 artmış olduğu görülmüştür.

Farhang ve ark. (2020) Seçici Lazer Ergitme (SLM) ile üretilen NiTi alaşımının ısıdan etkilenen çeşitli bölgelerindeki mikroyapı ve metalurjik özelliklerini incelemişlerdir. Modern tasarımlarda NiTi'nin kullanım potansiyeli üzerinde çalışılmıştır. Numunelerin sertliğinin analiz edilmesiyle, en yüksek sertlik değerlerin sırasıyla yüzey ve altlık malzemeden uzak bölgede üst ve yan yüzeylerde elde edildiği görülmüştür.

Naiyer Shokri ve ark. (2021) Döndürerek kaplama ile çökeltilen yüksek kristalli hidroksiapatit ile NiTi ortopedik implantların gelişmiş korozon koruması için ön işlem üzerinde çalışmışlardır. Sinterlenmiş NiTi yüzeyi üzerinde yoğun HA kaplaması oluşmuş, Ni iyonu salınımı HA kaplaması ile %75 azaltılmıştır.

## 1.2. Tezde Amac ve Kapsam

İmplant ve protez malzemesi olarak kullanılması hedeflenen malzemelerin kullanım esnasında karşılaşılan en büyük problem implant ve protez malzemesinden dokuya metal iyonlarının geçişi ve daha sonrasında meydana gelen toksit etkidir. Bu çalışmada, bahsedilen toksit

etkiyi engellemek amacıyla, toz metalürjisi yöntemiyle NiTi alaşımı üretilmesi, daha sonra NiTi'nin yüzeyi sol- jel kaplama yöntemi ile HAP (hidroksiapatit) kaplama oluşturulması amaçlandı. Kaplama işleminden sonra hem NiTi'nin hem arayüzey, hemde kaplama yüzey karakterizasyonu optik, SEM, EDX ile incelendi ve üretilen malzemenin porozite miktarı yoğunluk ölçümleriyle ve mekanik özellikler ise basma deneyi ile belirlendi. Elde edilen veriler, literatür çalışması ile desteklenerek optimum üretim şartlarında üretilen kaplama belirlendi.

Tez çalışmasında yapılan işlemler aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

- Literatür çalışmasının yapılması.
- Deneysel çalışmalar için kullanılacak sarf maddelerinin temin edilmesi,
- Farklı üretim parametrelerinde Toz metalürjisi yöntemi kullanılarak altlık malzemesi olarak kullanılacak NiTi'nin üretilmesi
- Kaplama işleminde kullanılacak sol-jelin hazırlanması
- NiTi altlığının üzerine Sol-jel daldırma metodu ile HAP kaplamanın oluşturulması,
- Oluşturulan kaplamanın ve kaplama-altlık arayüzeyinin mikroyapı karakterizasyonunun belirlenmesi için optik, SEM ve EDX incelemesinin yapılması,
- Kaplamanın mekanik özelliklerinin belirlenmesi için basma deneylerinin belirlenmesi,
- Kaplama içerisindeki gözenek miktarının belirlenmesi için yoğunluk ölçümlerinin yapılması,

### 1.3. Tezde Yapı

Çalışmanın giriş bölümünde NiTi alaşımları hakkında kısa genel bilgiler verilmiş olup, literatür kısmında ise şimdiye kadar yapılmış çalışmalar hakkında bilgi verildi. Biyomalzemeler NiTi'nin tarihsel gelişim, genel özellikleri, kullanım alanları, toz metalürjisi ve sol- jel metodu hakkında genel bilgiler verildi daha sonra toz metalürjisi yöntemi ile NiTi üretimi yapıldı. Üretimi yapılan NiTi üzerine sol-jel yöntemi ile HAP kaplandı. Kaplama işlemi sonrası yoğunluk ölçümleri, metalografik incelemeler, basma deneyleri yapılarak kaplama altlık yüzey arasındaki bölge, kaplama yapısı incelendi. Çalışmamızın son kısmında yapılan deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen veriler literatür ışığında değerlendirildi.

## 2. BİYOMALZEMELER

Biyomalzemeler, genellikle insan dokuları veya organları ile etkileşime giren implant, protez ve medikal cihazlarda kullanılmaktadırlar. Biyomalzememeler biyouyumlu malzemeler olarak da tanımlanmaktadır. Biyouyumluluk tanımı, yüzeysel biyouyumluluk ve yapısal biyouyumluluk olarak iki gruba ayrılmaktadır. Yüzeysel uyumluluk biyolojik, kimyasal ve yüzey karakteristikleri bakımından konakçı dokulara adaptasyonu olup, yapısal uyumluluk ise sertlik, elastik modül ve mukavemet gibi mekanik davranışların uyumluluğunu ifade eder (Ramakrishna vd.,2001; Shih, 2008). Biyomalzemeler malzeme içeriği açısından ise metalik, seramik, kompozit, polimer olmak üzere dört grupta incelenir.

### 2.1. Seramik Biyomalzemeler

#### 2.1.1. Alüminyum oksit

Alüminyum oksit (Alümina), 1970'lerden bu yana yapay eklem protezleri için implant malzemesi olarak kullanılmaktadır. Güçlü iyonik kovalent bağlar ve eşkenar dörtgen yapısından dolayı, çok yüksek sıcaklıklar dışında plastik deformasyon çok zordur. Genellikle implant olarak, tipik olarak birkaç mikrometreden küçük bir boyuta sahip çok sayıda küçük tanecikten oluşan, bir kristal fazdan oluşan polikristal yapılar kullanır (Rahaman vd.,2007).

#### 2.1.2. Zirkonyum

Kalça artroplastisinde  $Al_2O_3$  femur başı kırığı ile ilgili endişelere cevap olarak 1980'lerde zirkonya bazlı femur başları tanıtıldı. Saf  $ZrO_2$ , üç polimorfik (kristalimsi) formda bulunur: kübik (c), tetragonal (t) ve monoklinik (m) fazlardır.  $ZrO_2$ 'nin bir fazdan diğerine dönüşümü sıcaklığa bağlıdır. Kararsızlaştırılmış  $ZrO_2$ , bir mühendislik malzemesi olarak kullanılmaz.  $MgO$ ,  $CaO$  veya  $Y_2O_3$  gibi oksitler,  $ZrO_2$ 'nin faz stabilitesini kontrol etmek için  $ZrO_2$ 'ye eklenebilir (Chevalier vd., 2009).

### 2.2. Kompozit Biyomalzemeler

Kompozit, kimyasal yapıları farklı birden fazla malzemenin, özelliklerini muhafaza ederek oluşturduğu malzemeler olarak tanımlanır. Kompozit malzemeler, oluşturduğu malzemelerin yalnız başına sahip olamadığı donanımlara sahiptir. Kompozitler “matris” içerisine çeşitli takviyelerin katılmasıyla meydana gelir. Kompozit malzemelerin, mukavemeti yüksek ve elastik modülü düşüktür. Dolayısıyla bu özellikler ortopedi alanları için aranan özelliklerdir. Kompozitleri oluşturan bileşimler değiştirilerek, biyomalzemenin kullanım yerlerine göre

fizyolojik ve mekanik şartlara adapte olması kolaylaşır. Kompozitlerin üstünlükleri, malzeme yorgunluğu, malzeme iyon salınımının olmaması, korozyona direnebilme ve kırılabilirliğin azalmasıdır. İyonlar implantı güçsüzleştirmekte ve alerjik reaksiyonlara sebep olmaktadır. Kompozitler, yumuşak doku implantı ortopedide ve diş implantları olarak kullanılır. Polimer kompozitler tomografi (CT), manyetik rezonans (MRI) gibi tanı sistemleriyle uyumludur. Kompozit malzemeler hafif oluşları ve iyi mekanik özellikler sebebiyle görüntüleme cihazlarında kullanımı uygundur (Gümüşderelioğlu, 2002).

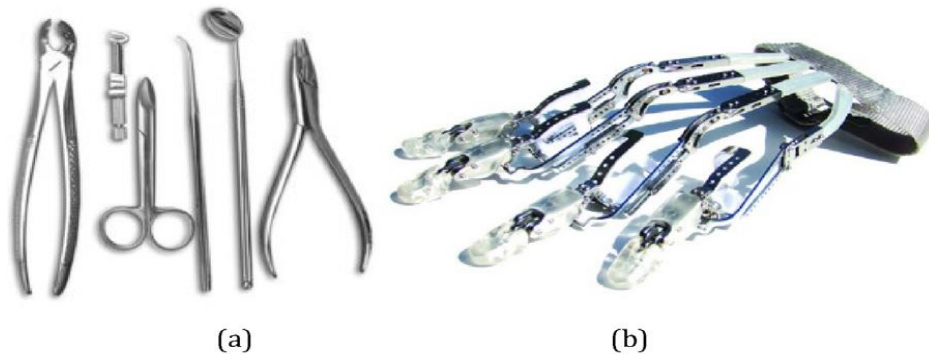
### 2.3. Polimer Biyomalzemeler

Polimerler, birim hücreleri olan monomerlerden büyük farklılıklara sahiptir. Polimer kompozitler kararlılığı, ışık geçirgenliği, sertliği gibi özellikleri sebebiyle yaygın kullanılır. Mükemmel kararlılığı ve esnekliğinden ötürü eklemlerde, damarlarda, kalp kapakçıklarında, çene ve burun ameliyatlarında implant olarak ve çok sayıda protezde kullanılır. Çarpma dayanımının yüksek olması sebebiyle emniyet camlarında, gözlük camlarında, kalp-akciğer makinelerinde kullanılır. Kanla uyumu muhteşem olduğundan özellikle kalp-damar cerrahisinde tercih edilir (Gümüşderelioğlu, 2002).

### 2.4. Metalik Biyomalzemeler

#### 2.4.1. Paslanmaz çelikler

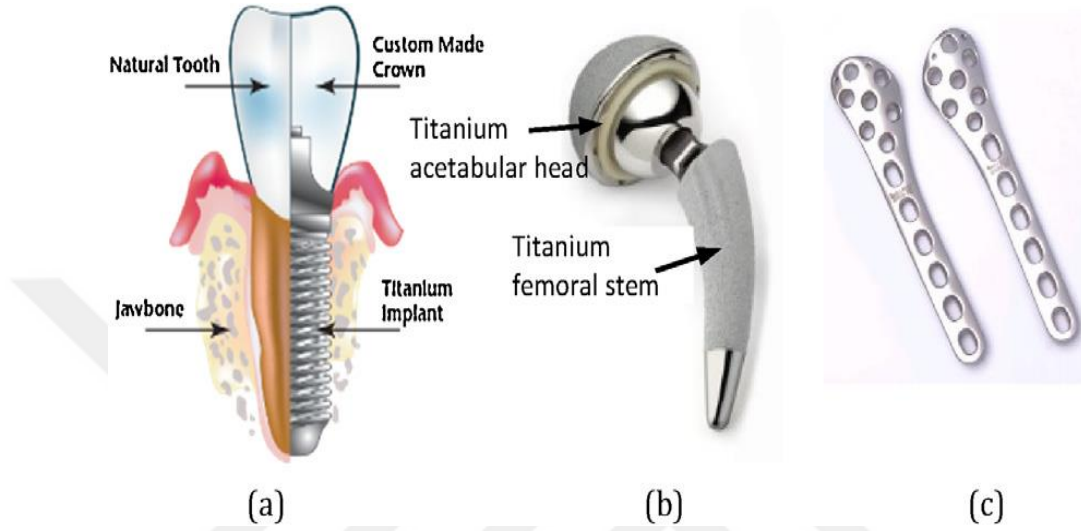
Paslanmaz çelikler düşük maliyetleri, iyi mekanik ve korozyona dayanıklı özellikleri ve yeterli biyouyumlulukları nedeniyle biyomalzemeler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Şekil 2.1). Özellikle AISI 316 L, biyomedikal uygulamalar için en yaygın şekilde kullanılır, 316 L paslanmaz çelik, kabul edilebilir biyouyumluluk ve yük taşıma amaçları için uygun yoğunluğa sahiptir, bu durum 316 L paslanmaz çeliği arzu edilen bir cerrahi implant malzemesi yapar (Talha vd., 2013).



**Şekil 2.1.** Paslanmaz çeliğin biyomedikal uygulamaları (a) Cerrahi aletler ve (b) Parmak protezleri (Talha vd., 2013).

#### 2.4.2. Titanyum bazlı alaşımlar

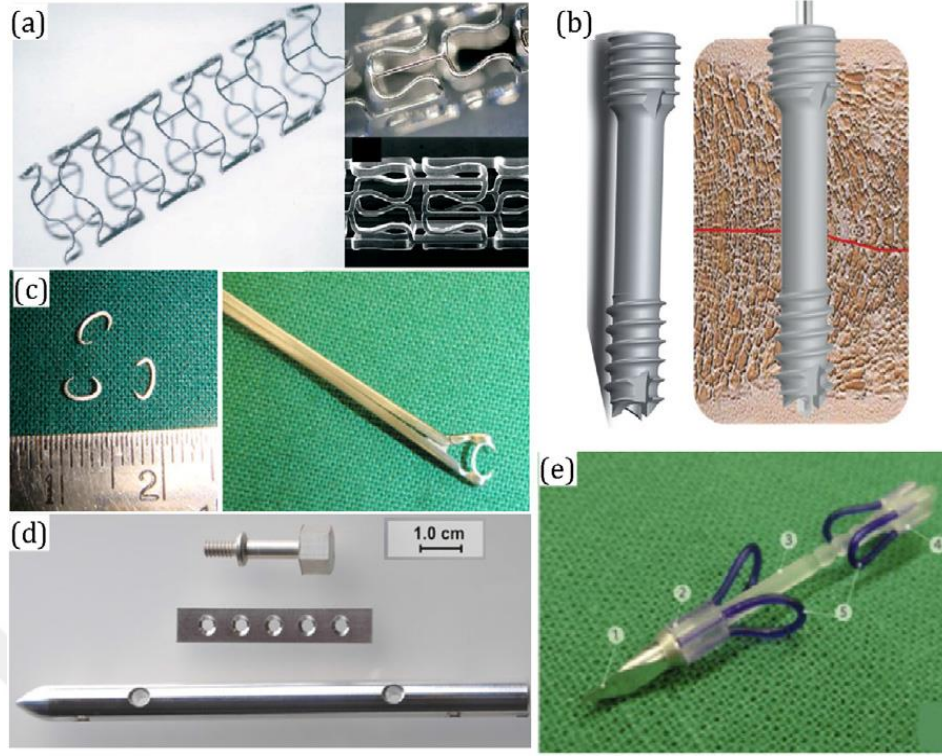
Titanyum alaşımları, paslanmaz çeliklerle karşılaştırıldığında yüksek mukavemet, düşük elastikiyet modülü ve mükemmel biyouyumluluğa sahip oldukları görülmüştür (Kuo vd., 2017; Zhao ve vd, 2018). Bu nedenle, Ti alaşımları dental implantlar, ortopedik protezlerde yaygın şekilde kullanılmaktadır(Şekil 2.2).



**Şekil 2.2.** Titanyum implantların uygulamaları (a) dental implant, (b) kalça implantı (Kuhn, 2005) ve (c) ortopedik fiksör plakası(Williams vd., 2001).

#### 2.4.3. Magnezyum alaşımları

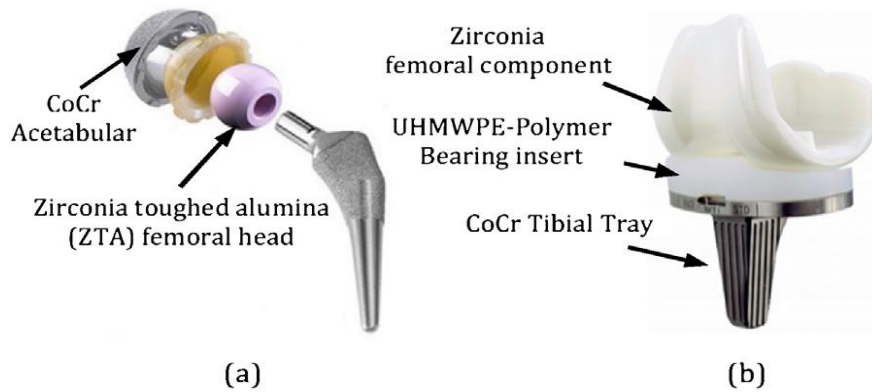
Magnezyum alaşımları biyolojik olarak parçalanabilir ve cerrahi müdahalelerden sonra insan vücudunun iyileşme sürecinde çözülmüş  $Mg^{+2}$  insan vücudu tarafından kolayca emilir veya tüketilir. Bu özelliklerinden dolayı biyolojik olarak parçalanabilen implantlarda Mg alaşımları kullanılmaktadır. Kalıcı implantlarla karşılaştırıldığında, biyolojik olarak parçalanabilen implantların uygulamaları ile hasta ikinci ameliyat olmaktan kurtulmaktadır (Witte, 2010). Magnezyum alaşımları ayrıca kardiyovasküler stentler, vidalar, plakalar veya diğer fiksör cihazları vb. ortopedik implantlar olarak da kullanılmaktadır(Şekil 2.3)(Chen vd.,2014).



**Şekil 2.3.** Biyobozunur magnezyum implantların gerçek / olası uygulamaları: (a) kardiyovasküler stentler (Erbel vd., 2007) (b) MAGNEZIX vidası(Windhagen vd., 2013) (c) larenks mikrocerrahisi için microclip(Chng vd., 2012) (d) biyolojik olarak parçalanabilir ortopedik implantlar(Waizy vd., 2013) ve (e) yara kapatma tertibatları(Hanzi vd.,2011)

#### 2.4.4. Kobalt bazlı alaşımlar

Mükemmel mekanik özellikleri, yüksek korozyon ve aşınma direnci ve düşük sürtünme katsayısı nedeniyle, CoCr alaşımları yapay eklem protezi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.4)(Ceram,2010).



**Şekil 2.4.** (a) kalça ve (b) diz implantlarındaki farklı biyomalzemelerin uygulamaları(Tsukamoto, 2006; Ceram, 2010)

### 3. NİTİ ALAŞIMLARI

#### 3.1. Tarihsel Gelişimi

Şekil hatırlama özelliği gösteren Nitinol (Ni-Ti Naval Ordnance Laboratory) alaşımı yüksek korozyon direnci, aşınma direnci, darbe sönümleme özelliği gibi birden fazla özelliğinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadır (Valois vd, 2008). Nikel-Titanyum (NiTi) alaşımında şekil hatırlama etkisi, 1962 yılında W.J.Buehler ve arkadaşları tarafından Amerika Birleşik Devletleri savaş araçları laboratuvarında gerçekleşmiştir. Son yıllarda NiTi'nin çok fazla olumlu uygulaması mevcuttur. NiTi implant olarak 1970'li yılların ikinci yarısında insan üzerinde uygulanmaya başlanmıştır. İlk klinik uygulaması 1972'de görülmüştür. NiTi'den üretilen implantın insan vücudunda kalma süresi en fazla 20 yıldır. Almanya'da 19 yıllık NiTi implantı bulunan hastalar mevcuttur. Çin'de ise birçok NiTi'den üretilmiş cihazlar bulunmaktadır. 1983 yılında Japonya Sağlık ve Sosyal Yardım Bakanlığı NiTi'nin diş implantının kullanımını onaylamıştır. Amerika Birleşik Devletleri ise NiTi'den üretilen kan filtreleri ve stentleri kullanımına geçmiştir. Bu alaşımların geleneksel malzemelere göre daha zor olan üretiminin olması, ayrıca talaşlı imalat gibi ikincil işlemlere ihtiyaç duyulmasından dolayı daha birçok alanda kullanılması gecikmiştir (Brunette vd.,2001; Dikici, 2010).

#### 3.2. NiTi'nin Genel Özellikleri

NiTi alaşımlar aşağıdaki özellikleri ile diğer alaşımlardan ayrılır (Çalışkan, 2006):

- Elastik modülünün düşük olması. ( $35 \text{ KN/mm}^2$ )
- Şekil hafıza kabiliyetine sahip olması.
- Süperelastiklik özelliği göstermesi.

NiTi alaşımları şekil hafıza özellikleri mekaniksel olarak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kendini göstermektedir. Sıcaklığın değişmesiyle yapıda meydana gelen faz değişimleri yapının eski şeklini hatırlamasını sağlar (Mihalez, 2001; Şahin 2012). NiTi alaşımının genel, mekanik özellikleri (Tablo 3.1, Tablo 3.2) verilmiştir.

Tablo 3.1'de NiTi 1310°C ergime sıcaklığına sahip olduğu görülmüş, deneysel çalışmalarda bu sıcaklığın altında 800°C ve 1100°C deki sıcaklıkta çalışılmıştır.

Tablo 3.2'de NiTi'nin elastik modül değerinin martensitik fazda 21-69 GPa, östenitik fazda 70-110 GPa değerinde kemiğe yakın değere sahip olduğu görülmüştür.

**Tablo 3.1.** NiTi alaşımının genel  zellikleri (Ryhanen 1999; Mihalez, 2001).

|                                                                     |                                                             |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Ergime Sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )                             | 1310                                                        |
| Yoğunluk ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )                                 | 6.45                                                        |
| Dönüşüm sırasındaki gizli ısı ( $\text{kJ}/\text{kg}.\text{atom}$ ) | 167                                                         |
| şekil hafıza uzaması                                                | Max. %8.5                                                   |
| Korozyon direnci                                                    | titanyum alaşımlarına, 300 serisi paslanmaz çeliklere yakın |
| Manyetik özelliği                                                   | Var                                                         |
| Biyouyumluluk                                                       | Var                                                         |

**Tablo 3.2.** NiTi alaşımının mekanik  zellikleri (Ryhanen 1999; Mihalez, 2001).

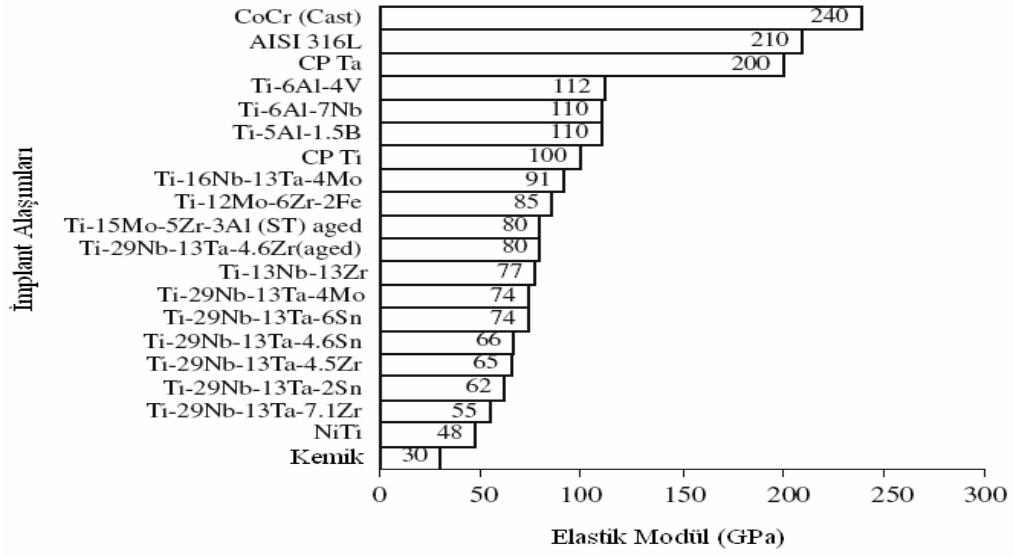
| NiTi                                                              |  stenitik | Martensitik |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|-------------|
|  zdiren  ( $\mu \Omega \text{ cm}$ )                              | 100       | 70          |
| Isıl İletkenlik ( $\text{W}/\text{cm}.\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) | 18        | 8.5         |
| Elastik modül /GPa)                                               | 70-110    | 21-69       |
|  ekme Gerilmesi (MPa)                                             | 800-1500  | 103-1100    |
| Akma gerilmesi (MPa)                                              | 100-800   | 50-300      |
| Kopma uzaması (%)                                                 | 1-20      | 60'a kadar  |

Mekanik  zellikler baz alınarak NiTi'nin Paslanmaz  elik, titanyum ve  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  ile karşılaştırılması ise Tablo 3.3'te verilmiştir. Tablodan da görüldüğü üzere NiTi, mekanik direnç, süper elastisite gibi özellikleri sayesinde diğer materyallerin tümünden kemiğe yakın değerdeki elastik mod lene sahip olmasından ve son zamanlarda gündemde olmasından dolayı dental ürünlerde de başarılı olduğu g r lm ştir(Shuilin vd., 2007).

**Tablo 3.3.** NiTi, paslanmaz  elik (316LVM), Titanyum (Cp-Ti, IV) ve  $\text{Ti-6Al-4V}$  alaşımının ortak mekanik  zellikleri (Gürlük, 2009).

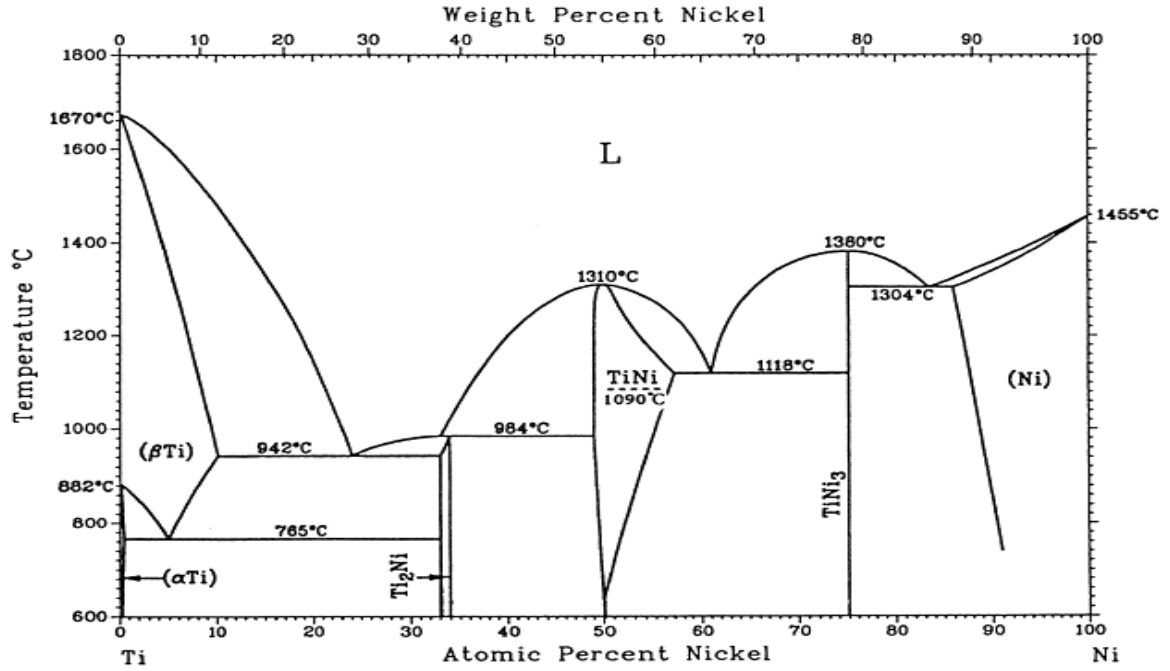
|                       | NiTi      |             | Paslanmaz  elik | Titanyum | $\text{Ti6Al4V}$ |
|-----------------------|-----------|-------------|-----------------|----------|------------------|
|                       |  stenitik | Martensitik |                 |          |                  |
|  ekme Gerilmesi (MPa) | 800-1500  | 103-1100    | 483-1850        | 540-740  | 920-1140         |
| Akma Gerilmesi (MPa)  | 100-800   | 50-300      | 190-1212        | 390      | 830-1070         |
| Elastik Modül (GPa)   | 70-110    | 21-69       | 190-200         | 105-110  | 100-110          |
| Kopma Uzaması (%)     | 1-20      | 60'a kadar  | 12-40           | 16       | 8                |

şekil 3.1 deki titanyum alaşımlarının elastik modül tablosu incelenecek olursa kemiğe en yakın değerin NiTi de olduğu görülmektedir.



Şekil 3.1. Titanyum alaşımlarının Elastik Modül Tablosu (GPa) (Shuilin vd., 2007).

Şekil 3.2 deki Ni-Ti faz diyagramı incelendiği zaman sinterleme sıcaklığı 942°C'ye ulaştığı zaman alaşımın Ti açısından zengin kısmı katı fazdan sıvı faza bir geçiş olduğu ve kapiler etkiden dolayı kompakt boyunda yayılmanın olduğu görülür. Kapiler etki partiküllerin segregasyonuna ve öncelikle Ti atomlarının bulunduğu kısımlarda yeni gözeneklerin oluşumuna sebep olur. Böylece doku ilerlemesinin mümkün olduğu bir yapı oluşumu meydana gelir (Barbat vd., 2018).



Şekil 3.2. Ni-Ti alaşımının faz diyagramı [Otsuka,1999]

### **3.3. NiTi'nin Kullanım Alanları**

NiTi alaşımlarının kullanımı tıp ve endüstriyel uygulamalar olarak olarak iki grupta incelenebilir. Endüstride NiTi alaşımları bakır esaslı olup önemli ticari değere sahip alaşımlardır. Tıp alanında ise diş telleri, döner kök kanalı aletleri, stentler, protez ve implantlar olarak kullanımları giderek artmaktadır (Akdoğan vd., 2003).



## 4. NİTİ ALAŞIMLARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

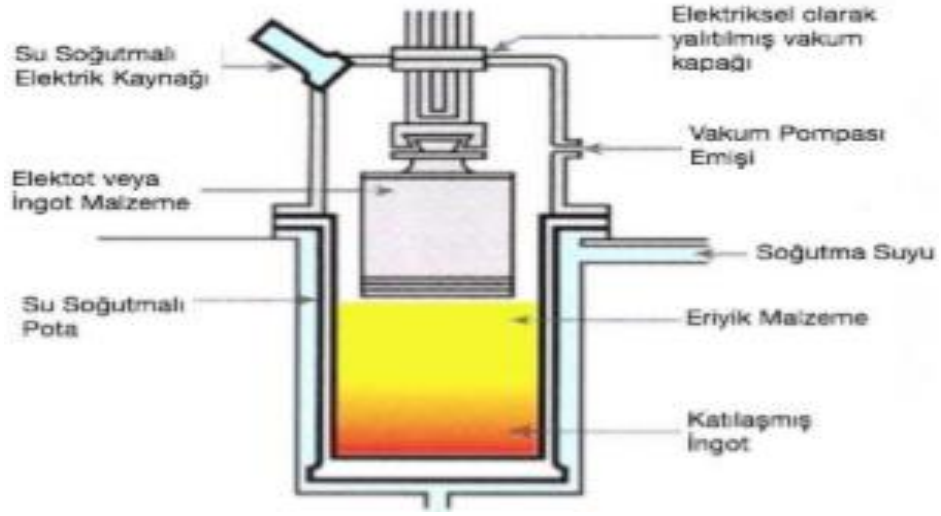
NiTi alaşımların üretim yöntemleri geleneksel ve geleneksel olmayan üretim yöntemleri olmak üzere iki gruba ayrılır. Geleneksel üretim yöntemleri ise, döküm yöntemi ve toz metalurjisi yönteminden oluşmaktadır.

### 4.1. Nikel-Titanyum Alaşımlarının Döküm Yöntemi ile Üretimi

NiTi birçok döküm yöntemiyle üretilmektedir. Bunlar; plazma ark yöntemi, vakum ark yöntemi, vakum indüksiyon yöntemi ve elektron ışını ark yöntemidir. Titanyumun 900°C 'den itibaren kolaylıkla oksijenle reaksiyona girmesinden ötürü NiTi alaşımları havası alınmış ortamda yahut koruyucu gaz ortamında dökülmesi gerekmektedir (Dilibal, 2005).

#### 4.1.1. Vakum Ark Ergitme Yöntemiyle Üretim

Vakum Ark Ergitme (VAR) ile imalat ısıtma yöntemine göre iki gruba ayrılmaktadır. İlk yöntemde sabit sürekli kullanılan bir elektrot, ısı kaynağı olarak kullanılır ve sarf malzemesi değildir. VAR yöntemi birçok alaşım için çalışmaya müsaittir. Bundan dolayı birçok araştırma laboratuvarlarında kullanılabilir. Bu yöntemde bakır kalıp içerisine ham malzemeler yerleştirilir ve tungsten çubuk elektrot olarak kullanılır. Elektrik arkı Argon altındaki malzemeleri ısıtır daha sonrasında ergitir, genellikle kullanılan tek aşamalı ergitme, su soğutmalı bakır kaba temas eden malzemenin yüzeyini ergitemez ve bu yüzden bu yöntem ergitme için yeterli olmaz. İkinci yöntemde, sarf elektrot malzemesi olarak ergitilecek olan malzeme kullanılır. Aynı yöntemle argon gazı altında elektrik arkıyla ergitilen ve Elektrot olarak kullanılan malzeme kalıba alınır. İlk anlatılan yöntemle karşılaştırıldığında ikinci yöntem daha verimlidir. VAR yöntemiyle üretilen NiTi alaşımlarda ergitme sayısı ve döngülerde yeterli hassasiyet gösterildiği takdirde homojen ve istenilen özelliklerde alaşım üretmek mümkündür. VAR üretim yönteminin şematik gösterimi şekil 4.1'de verilmiştir (Erdoğan, 2015).



Şekil 4.1. VAR üretim yönteminin şematik gösterimi(Erdoğan, 2015)

#### 4.1.2. Vakum İndüksiyon Ergitme Yöntemi İle Üretim

Vakum indüksiyon ergitme (VIM) yönteminde kullanılan indüksiyon ocakları kanallı (çekirdeksiz) ve çekirdekli olmak üzere iki gruba ayrılır. Kanallı tip indüksiyonda potanın etrafını çevreleyen su soğutmalı bobin mevcuttur. Vakum indüksiyon ocakları genellikle bekletme ve aşırı ısıtma işlemlerinde tercih edilir (Dilibal, 2005).

İndüksiyon ocağındaki en büyük avantaj ingottaki kimyasal bileşimde homojenliğin sağlanabilmesidir (Dilibal, 2005). İndüksiyon işlemi vakum indüksiyon ocaklarında vakum altında yapılır. Vakum oluşturmada kullanılan pompalar, mekanik vakum pompaları (kaba vakumun yapıldığı) ve difüzyon pompalarından (daha yüksek oranda vakumun yapıldığı) oluşur. Fırın içerisindeki hava vakumla boşaltıldıktan sonra fırının içi difüzyon pompaları vasıtasıyla inert gazla doldurulur. Ortamdaki oksijen veya reaksiyona girebilecek diğer gazların oranı en seyrek duruma getirilir (Dilibal, 2005).

Ergitme işlemleri için kullanılan potanın uygun olarak seçimi, dökümde üretilen ingot üzerinde önemli rol oynar. Yüksek ısıl iletkenliğine sahip Grafit en fazla tercih edilen bir pota malzemesidir ve alaşıma karbonun yayınmaması için döküm sıcaklığının 1450°C'yi geçmemesi gerekir. TiNi'nin ergitme sıcaklığı 1310°C olduğuna için döküm ile imalat esnasında grafit pota kullanılması uygun olacaktır (Dilibal, 2005).

#### 4.1.3. Elektron Demeti Ergitme Yöntemi

Elektron ışını arkıyla ergitme yönteminde, nikel ve titanyumdan oluşan metal yüzeyi ile odaklanmış ışın elektronları çok yüksek hızda çarpışır. Katı metalin ısınır, metalin kristal kafesindeki atomların kinetik enerjilerinde büyük bir artış oluşur. Elektronlar çok küçük kütleleri

olduğu için, çarpma işlemi esnasında enerjilerini oldukça ağır olan kristal atom çekirdeklerine transfer ederler. Enerji transferinin meydana geldiği bu ilk adımdan sonra, iletim elektronları çarpışma enerjisi kazanır ve ergime başlar (Dilibal, 2005).

#### **4.1.4. Plazma Ark Yöntemi İle Üretim**

Ark, tungsten katot ile nikel-titanyum besleme metali arasında ve inert gaz atmosferinde oluşturulur, katottan anoda doğru akan gaz, iyonize edilir ve gaz plazmasını meydana getirir. Plazma iyonlardan ve yüksek oranda elektronlardan oluşur ve merkezinde sıcaklık çok yüksek seviyelere ulaşır. Yöntemin inert gaz atmosferinde yapılmasının sebebi, oksidasyonun düşük seviyelerde tutmak içindir (Dilibal, 2005).

#### **4.2. Nikel-Titanyum Alaşımlarının Toz Metalurjisi Yöntemi ile Üretimi**

Toz metalurjisi (TM), yüksek teknoloji alaşımlarının son ürün kalitesinde imal edilmesini imkan sağlayan bir imalat metodudur. TM üretim yöntemi, çeşitli tozlarının üretilmesi, karakterize edilmesi, bu tozların mekanik olarak birleştirilmesi ve nihai ürüne dönüştürülmesi aşamalarını kapsamaktadır (German, 1989).

Toz metalurjisi; toz eldesi, homojen harmanlanma, tozların sıkıştırılması ve istenen süre ve sıcaklıkta sinterleme işleminin yapılması esasına dayanan üretim tekniği olarak adlandırılabilir. Farklı boyut, şekil ve sıkıştırılabilirlik özelliğine sahip tozların, % ağırlık oranlarının belirlenip homojen olarak karıştırılması, karışımın uygun ortamda sıkıştırılmasıyla istenilen şekle veya forma dönüştürülerek yoğunluk kazandırılması daha sonra sinterleme yapılması esası ile parça imal etme tekniği olarak da adlandırılabilir.

Toz metalurjisinde yapılan sinterleme işlemi esnasındaki yüksek sıcaklıklar, parçacıkların birbirine kaynaşmasına yardımcı olur. Tozlar arasındaki boşluklar difüzyon yoluyla daha rahat doldurulur, yüksek yoğunluğa sahip bir ürün elde edilir. Katı hal atomik geçiş olaylarının görüldüğü sinterleme işlemi, ergime noktasının altındaki sıcaklıklarda uygulanmasına rağmen birçok durumda sıvı-faz oluşumu gerçekleşir. Mikro boyuttaki kaynaklaşma, parçacıkların birbirine temas ettiği noktalarında yapışma boyunlarının büyümesi şeklinde oluşur. Bu şekildeki boyun büyümesi toz özelliklerinin değişmesine de sebebiyet verir. Sinterleme esnasında, noktasal temasla başlayan, boyunun oluşması ve parçacık ara bağının ilerlemesiyle süren mekanizma sinterlemesi çift-küre modeli olarak adlandırılmaktadır. Parçacık teması sonucu meydana gelen boyun büyümesi sebebiyle yeni tane sınırı oluşur. İki parçacık ilk çapın 1.26 katı olan bir son çapla tek bir parçacık oluşturacak şekilde birleşir (German, 1984). Dolayısıyla daha az poroziteye sahip yani daha yoğun bir ürün elde edilir.

Toz metalurjisi; yüksek verimlilik, düşük enerji ve kolay hammadde gibi özellikleriyle günümüz parça imalatında tercih sebebidir. Toz metalürjisi sürekli gelişmekte ve geleneksel imalat yöntemlerine alternatif oluşturmaktadır (Jacobs vd., 2005; Moustafa vd., 2002). Toz metalurjisi karmaşık geometrili parçaların ekonomik ve kısa sürede üretimine dayalı olması dikkatleri üzerine çekmektedir (Erdemir, 2016). Bu yöntemin bir çok avantajlarının yanı sıra dezavantajları da bulunmaktadır.

#### **4.2.1. Toz metalurjisinin avantajları**

- Yüksek malzeme kullanım oranı, düşük malzeme kaybı,
- Yüksek üretim hızları
- Düşük maliyet,
- Karmaşık şekilli parçaların imalatı,
- Düzgün yüzey, yakın tolerans değerlerinin elde edilmesi,
- Yüksek ergime sıcaklığına sahip metallerin imalatı,
- Yüksek yoğunluğa sahip parça üretimi,
- Üstün mikro yapısal özelliklere sahip parça üretimi (Kaya, 2008).

#### **4.2.2. Toz metalurjisinin dezavantajları**

- Yüksek mukavemet gerektiren malzemelerde, infiltrasyon ve gözenek doldurma gibi ikincil işlem uygulanmazsa, diğer yöntemlere göre daha kötü mekanik özelliklerin elde edilmesi,
- Sıkıştırma ve sinterleme gibi toz metalurjisi ünitelerinin ilk yatırım maliyetlerinin oldukça yüksek olmasından dolayı, seri imalat dışındaki imalat yöntemleri için ekonomik olmaması,
- Metal tozların maliyeti yüksektir.
- Çok büyük boyutlu parça üretiminin yapılamaması şeklindedir (Ayata, 2014)

#### **4.2.3. Klasik Toz metalürjisi Üretim Yöntemleri**

Klasik Toz metalürjisi yöntemler kendi içerisinde 6 ayrı yönteme ayrılmaktadır. Bunlar, CS (Konvansiyonel Sinterleme), SHS (Kendi Kendine İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi), HIP (Sıcak İzostatik Presleme), SPS (Kıvılcım Plazma Sinterleme), MIM (Metal Enjeksiyon Kalıplama) ve SHT (Boşluk Tutucu Tekniği) yöntemleridir.

### **Konvansiyonel Sinterleme**

Konvansiyonel sinterlemede karıştırılmış elemental ya da ön alaşımlanmış tozlar preslenir ve daha sonra vakum ya da Ar atmosferi altında artan sıcaklıklarda 2-72 saat aralığında sinterlenir. Ni ve Ti tozları ergime sıcaklıklarının altındaki bir sıcaklıkta Nikel ve Titanyum atomlarının birbirine difüzyonu ile ikili alaşım üretilmektedir. Bu yöntem ile yaklaşık % 40 oranında gözenekliliğe sahip malzeme üretilebilmiştir. Gözenek yapısının küçük ve gözenek dağılımının düzensiz olduğu tespit edilmiştir (Erdoğan, 2015; Çakmak, 2013).

### **Kendi İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi**

Bugüne kadar birçok NiTi alaşım, SHS ile üretilmiştir. Bu hızlı ve enerji tasarrufu sağlayan metod elemental toz kullanarak üretim yapabilmek için uygun bir yoldur. Karıştırılmış Ni ve Ti tozları preslendikten sonra ön ısıtma sıcaklığında ısıtılmış tungsten bobini, yüksek voltajlı elektrik arkı ile ateşleme başlatılır. Yanma bir kez başladıktan sonra egzotermik reaksiyon başlar ve tepki veren karışımdan yayılan yanma dalgası oluşur ve reaksiyon tamamlanır. Ni ve Ti tozları arasındaki sentez reaksiyon az miktarda da olsa egzotermik olduğundan ön ısıtma gereklidir (Çakmak, 2013).

Üretim esnasında istenilen B2 (NiTi) ya da B19' (NiTi) fazlarının yanı sıra istenmeyen  $Ti_2Ni$  ve  $TiNi_3$  fazlarının da oluşmaktadır. Oluşan  $TiNi_3$  ve  $Ti_2Ni$  fazlarını uzaklaştırmak için sinterleme şartlarını değiştirmek gerekir. SHS ile üretim yönteminin dezavantajı istenmeyen intermetalik fazların ( $Ti_2Ni$ ,  $TiNi_3$  ve  $Ti_3Ni_4$ ) ve oksitlerin ( $Ti_4Ni_2O$ ) oluşmasıdır. Bu intermetalik fazlar şekil bellek ve süperelastisite özelliklerini olumsuz yönde etkiler. SHS ile üretilen NiTi alaşımları genellikle kırılgan davranış gösterirler ve mekanik özellikler olarak düşük mukavemetlidirler (Çakmak, 2013).

### **Sıcak İzostatik Presleme**

Sıcak İzostatik Presleme (HIP) yönteminde elementsel tozlar yüksek sıcaklık ve basınç altında argon gazı ortamında sıkıştırılarak sinterlenir. HIP yönteminde argon gazı malzeme içerisinde sıkışarak ve sinterlemeye tabi tutulduğunda genişerek yapı içerisinde yuvarlak boşluklar oluşturur. Kısmen içten bağlantılı % 20-50 gözenekli yapılar elde edilir. Gözenek çapları 10-500  $\mu m$  arasında değişmektedir. Gözenek dağılımı homojendir (Çakmak, 2013; Erdoğan, 2015).

### **Kıvılcım Plazma Sinterleme**

Kıvılcım Plazma Sinterleme (SPS) yöntemi, önceden alaşımlanmış NiTi tozları ile yapılmaktadır. Bu alaşım tozlar grafit bir kalıp içerisine yerleştirilerek sıkıştırılır, daha sonra atımlı

(pulsed) bir elektrik akımı sıkıştırılmış malzemeye verilerek parçacıklar arasında kaynaşmayı sağlar. Diğer yöntemlere göre daha düşük sıcaklıklarda ve sürelerde gerçekleştirilebilen bu yöntemde yüksek kalitede sinterlenmiş malzeme elde edilmesi mümkündür (Erdoğan, 2015).

### **Metal Enjeksiyon Kalıplama**

Metal Enjeksiyon Kalıplama (MIM) plastik parçalarda da kullanılan bir yöntem olup parçaların son şekline çok yakın ve benzeri şekilli parçalar oluşturulabilmektedir. MIM yönteminde dört aşamalı bir üretim sıralaması vardır. Alaşımlı NiTi tozlar bağlayıcı ile karıştırılır. Karışım enjeksiyon kalıbına gönderilir. Bağlayıcı malzeme kimyasal olarak ortamdan uzaklaştırılır ve sinterleme sıcaklıklarına çıkılarak sinterleme gerçekleştirilir. Sinterleme serbest ortamda yüksüz gerçekleştiği için sinterleme sıcaklıkları yüksektir. Oksijen, karbon, nitrojen ve hidrojen gibi bu kirlenmeler NiTi köpüklerin mekanik özelliklerini düşürürken süperelastisite özelliklerini de önemli ölçüde etkilemektedir. Ön alaşımlanmış tozlar kullanılmasına rağmen köpükler kırılmandır (Erdoğan, 2015).

### **Boşluk Tutucu Tekniği**

Boşluk Tutucu Tekniği (SHT) yönteminde mikro yapıda gözenekler oluşturmak için boşluk oluşturu parçacıklar kullanılır ve bu yöntem NiTi gözenekli implant malzemesi üretmek için umut vericidir. Uygun boşluk tutucu malzeme seçildiği zaman arzu edilen gözenek miktarı, şekli ve boyutunu ve buna bağlı olarak mekanik özellikleri elde etmek mümkündür. SHT yönteminde, toz sıkılaştırılmasıyla başlar ve bundan sonra boşluk tutucu ortamdan uzaklaştırılır. İkinci adım sinterlemedir ve sinterleme işlemi HIP yöntemi, Mikrodalga yöntemi, vakum ya da Ar gazı atmosferinde yapılır. NiTi gözenekli implant malzemesi üretmek için boşluk tutucu olarak sodyum florid, sodyum klorid, amonyumbikarbonat ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ), üre ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) ve magnezyum kullanılır. Boşluk tutucu malzeme NiTi ile kimyasal olarak reaksiyona girmemelidir. Örneğin NiTi içindeki Mg çözünübilirliği önemli miktarda olmadığı için ihmal edilebilir. Mg titanyum içindeki çok düşük miktarda çözünübilirliğinden, sinterleme sıcaklığını magnezyumun kaynama noktasının üzerine çıkararak yapıda bulunan magnezyumun ortamdan uzaklaşması sağlar (Çakmak, 2013).

#### **4.2.4. Geleneksel olmayan Toz metalürjisi Üretim Yöntemleri**

##### **Selektif Lazer Sinterleme**

SLS yöntemi ilk ticarileştirilen katmanlı üretim tekniklerinden biridir. Yüksek güçlü lazer ışını kullanılarak toz parçacıkları istenilen üç boyutlu şekle getirilir. SLS ile üretilen malzemelerin son kullanımdan önce yüzeylerinin konvansiyonel işleme metotları ile veya zımparalama/parlatma yöntemleri ile kullanılabilir hale getirilmeleri gerekmektedir (Erdoğan, 2015).

## **5. KAPLAMA**

Malzeme yüzeyi kimyasal ya da fiziksel olarak değiştirilip, kullanım amacına uygun fonksiyonel özellikler kazandırma işlemine yüzey kaplama işlemi denir. Kaplama işlemi, altlık malzemesine değişik bir malzemenin difüze sonucunda yüzeyde bileşik bir malzeme tabakası oluşturmak (Borlama, karbürleme, nitrürleme) veya yüzeye malzeme çöktürülerek (seramik, cam, boya kaplama) yapılır (Smith, 1995).

### **5.1. Kaplama Teknikleri**

Kaplama teknikleri, termokimyasal kaplama, termal sprej kaplama, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, sol-jel kaplama olarak gruplandırılabilir.

### **5.2. Termokimyasal Kaplama Yöntemleri**

Termokimyasal (termokimyasal difüzyon): Karbürleme, nitrürleme, dekarbürizasyon, borlama gibi değişik yöntemlerden oluşur. Yöntemdeki amaç, farklı element atomlarının altlık malzemesine difüze edilmesiyle yüzeyi değiştirmektir. Bu amaca uygun üretimi yapılan kaplamalarla malzemeler kullanıma uygun özellikler kazanır. Böylece alaşım oranı düşük veya alaşımsız yüzeylere alaşım biriktirerek uygulanmaktadır (Hoffmann vd.,1977).

#### **5.2.1. Nitrürleme**

Nitrürleme, altlık malzeme yüzeyinin azot difüzesi ile zenginleştirildiği bir prosestir. Proses, 500-550° C sıcaklıkta uygulanır (Ruth,1995).

#### **5.2.2. Karbürleme (Sementasyon)**

Karbürleme proses işleminde; karbon oranı düşük çeliklerin yüzeyine karbon difüze işlemi gerçekleştirilmesine dayanmaktadır. Bu proseste yüzeyde aşınmaya direnç gösteren sert yapı sağlanırken, altlık malzemesinde darbe dayanımlı tok bir yapı elde edilir. Bu işlem, karbon bulunan ortamdan yüksek sıcaklıklarda karbonun malzeme yüzeyine difüzyonunu amaçlar (Müller,1973).

#### **5.2.3. Borlama**

Borlama işlemi, 700-1050 °C aralıktaki sıcaklıklarda 1-12 saat sürelerde borlama ortamında gerçekleştirilmektedir. Bor kaynağı olarak ( $B_4C$ ,  $H_2B_6$ ), bileşikleri kullanılmaktadır. Üretilen borür tabakası yüksek sertlik ve ergime sıcaklığına sahiptir. Sade karbonlu çeliklerde oluşturulan borür tabakasının sertliği, sementasyon ve nitrasiyona göre daha yüksektir (Fichtl vd., 1988).

### **5.3. Termal Sprey Teknolojisi**

Kaplama işlemi tel ya da çoğunlukla toz şeklindeki kaplama malzemesinin bir yüksek sıcaklık alevinde ergitilip aynı anda önceden hazırlanmış metal yüzeylerine çok hızlı bir şekilde püskürtülmesinden ibarettir. Kaplama malzemesini eritmek için kullanılan termal enerji, elektrik ya da alev ısıtmasıyla sağlanmaktadır. Elektrikle ısıtmada ark ve plazma proseslerinden yararlanılırken; alevle ısıtmada ise yanıcı gazlar kullanılır (Tucker, 1994).

Termal sprej, püskürtmeyle kaplama teknolojisinin genel adı olup; bu başlık altında birçok kaplama yöntemi geliştirilmiştir: alev sprej, ark sprej, plazma sprej, yüksek hızlı oksijen-yakıt sprej (HVOF) ve detonasyon tabancasıdır. Kaplama malzemesine verilen kinetik enerji kaplama performansını etkileyen kritik bir parametredir. En düşük sıcaklık ve kinetik enerji değeri, geleneksel alev sprej yönteminde elde edilir. Plazma sprej yöntemlerinde yüksek sıcaklıklar elde edilirken; detonasyon tabancası ve HVOF gibi yöntemlerde kaplama malzemesi süpersonik hızlara sahip olur. Yüksek sıcaklıklar yardımıyla ergime sıcaklığı yüksek olan seramik ve benzeri malzemelerin kaplanması mümkün olmaktadır (Dusa, 2001).

### **5.4. Fiziksel Buhar Biriktirme**

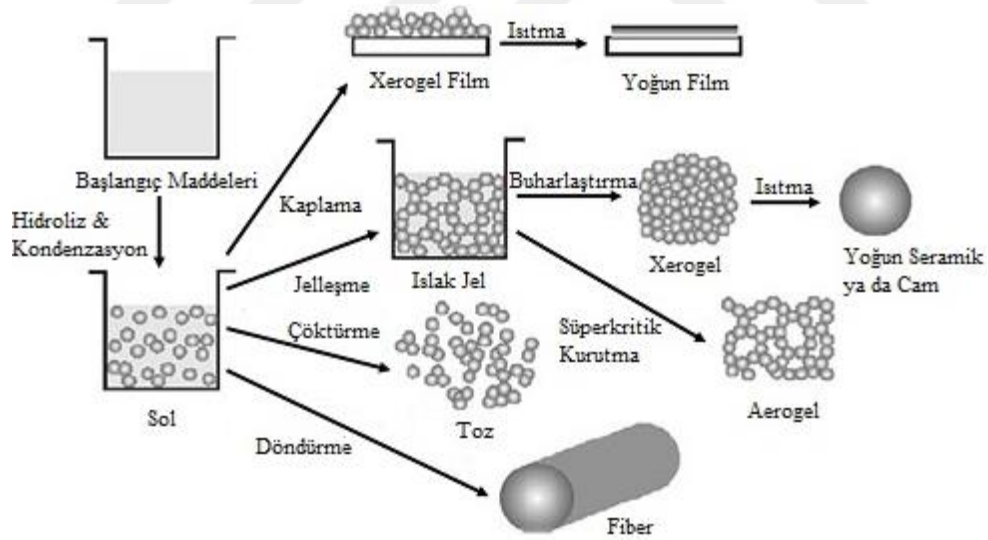
Kaplama yöntemleri arasında önemli bir yere sahip ve pek çok alanda uygulama sağlayabilen Fiziksel Buhar Biriktirme katı malzemenin sıçratılıp veya buharlaştırılıp altlık malzeme yüzeyi üzerinde biriktirilmesi işlemidir. Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemleri buharın oluşturulma şekline göre iki ana gruba ayrılmaktadır: Buharlaştırma ve sıçratma teknikleri olarak bilinir (Osma,1999).

### **5.5. Kimyasal Buhar Biriktirme**

Bu proseste havası alınmış ortamında kaplama malzemesi buharlaştırarak kaplanacak malzeme üzerine biriktirilir. Bu metodun temeli ‘buhar fazından’ istenilen basınç değerine ayarlanmış bir ortamda ‘kimyasal’ metotla kaplama üretmesi esasına dayanır. Bu yöntem ile seramik ve metalik kaplamalar elde edilir. Genel olarak makine imalat, delici-aşındırıcı- kesici yüzey üretiminde, elektronik sanayiinde, seramik esaslı kaplamalar üretiminde kullanılmaktadır. Kimyasal Buhar Biriktirme yönteminde malzeme üniform olarak kaplanabilir ve ince kaplama tabakları elde edilebilir (Evcin, 2006).

## 6. SOL-JEL KAPLAMALAR

Sol-jel kaplama yüzeyde cam ve seramik malzemelerin elde edilmesinde kullanılan bir metottur. İşlem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş şeklinde oluşur. Bu metod ile kaplamada oldukça değişik özelliklere sahip malzemeler, ultra ince tozlar, tekil seramik ve camlar, seramik fiberler, ince film kaplamalar gibi malzemeler üretilebilir (Klein, 1988; Müller, 1975). Sol-Jel kaplama yönteminde altlık üzerinde bir kuru jel ince tabakaya uygulanan ısıtma işlemi ile kristalleşmesi sağlanır ve ince filmler oluşturulur (Şekil 6.1). Solüsyon bir kalıba döküldüğü zaman ıslak jel oluşur. Kurutma ve ısıtma işlemi ile başka bir üretim yöntemiyle elde edilemeyecek üstün özelliklere sahip yoğun seramik veya cam parçaları elde edilir. Islak jel içindeki sıvı faz yüksek gözenekliliğe ve oldukça düşük yoğunluğa sahip bir malzeme olan aerogel'dir. Jelin düşük sıcaklıklarda kurutulması (25-100 °C) sonucu gözenekli katı matrise sahip kuru jeller elde edilir. Solün viskozitesi uygun aralıkta tutulabilirse fiber optik sensörler ve termal yalıtım için kullanılan optik ve refrakter seramik fiberler elde edilebilir. Çökeltme ile ultra ince ve düzgün seramik tozları üretilir. Bu tozlar biyomedikal uygulamalarda kullanılırlar (Klein, 1988). Bu yöntemin avantajları ve dezavantajları mevcuttur.



Şekil 6.1. Sol-jel teknolojileri ve ürünleri (Niederberger vd., 2009).

### 6.1. Sol-jel yönteminin avantajları:

- Filmler homojendir.
- Düşük sıcaklıklarda çalışılır.
- Toz boyutu mikronun altına inebilir.
- Yöntem yüzey şekli ile sınırlı değildir.

- Her türlü geometriye sahip malzemeye uygulanabilir. Farklı geometrili cisimlerde aynı özellikler elde edilir.
- Yeni malzemeler ve özellikler elde etmek mümkündür (Gürsözlü, 2017).

## **6.2. Sol-jel yönteminin dezavantajları:**

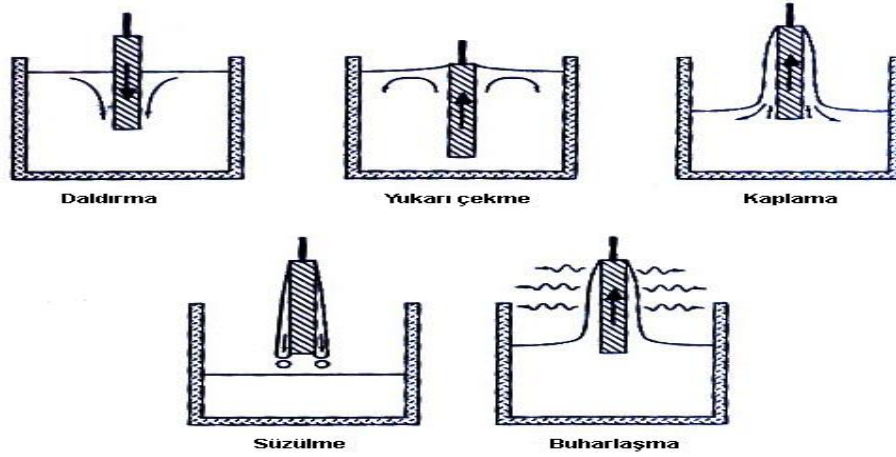
- Yöntemde kullanılan tozların maliyeti oldukça yüksektir.
- İşlem sırasında büzülme oldukça yüksektir.
- Yapıda ince gözenekler yer alabilir.
- Bu yöntemde kalıntı hidroksil ve karbon bulunabilir..
- Çözeltiyi, jelleşme gelişimi sürecine bağlı olarak sabit viskozitede tutmak zordur.
- Kullanılan kimyasallar sağlığa zararlı olabilir (Gürsözlü, 2017).

## **6.3. Sol-Jel Kaplama Yöntemleri**

Sol-jel kaplama yöntemi birçok teknik kullanılarak yapılmaktadır. Bunlar; Daldırma Kaplama Tekniği, Püskürtme Kaplama Tekniği, Akış Kaplama Tekniği, Döndürme Kaplama Tekniğidir.

### **6.3.1. Daldırma Kaplama Tekniği (Dip Coating)**

Bu metot sol-jel yöntemlerinin önemli uygulamalarından bir tanesidir. Genel olarak saydam iletken tabakaların elde edilmesinde kullanılır. Şekil 6.2 de şematik olarak görünen bu kaplama tekniği, kaplanacak malzemenin hazırlanan çözeltiye daldırılması ve belirli bir hızda geri çekilmesiyle gerçekleşir. Daldırma kaplama işlemi belli adımlardan oluşmaktadır. İlk adım yüzeyi temizlenerek hazırlanmış altlık malzemesinin çözeltiye daldırılmasıdır. İkinci adım çözeltiye daldırılmış malzemenin çözelti banyosundan belirli bir hızla çıkarılmasıdır. Sol'e daldırıldığı kaplama alanı üzerinde sol ihtiva eden bir sınır tabaka meydana gelir. Kaplama sırasında, altlık malzemenin sol ile temasa giren yüzeyleri kaplanmış olur. Bu metoda etki eden parametreler: Sol ile altlık malzeme arasındaki sürtünme kuvveti, yerçekimi, sol'ün altlık malzemeye tutunması esnasındaki yüzey gerilimi kuvvetidir (Özenbaş,1995).



**Şekil 6.2.** Daldırma kaplama yönteminin aşamaları(Özenbaş,1995)

Kaplama kalınlığı; geri çekme hızı, çözelti konsantrasyonu ve çözeltinin viskozitesiyle belirlenir. Bu tür kaplama işlemleri ile 20 nm den 50 nm kadar kaplama kalınlıkları elde edilebilmektedir. Sol-Jel daldırma tekniği için açısız daldırma, açısız döndürmeyle daldırma işlemleri geliştirilmiştir. Açısız daldırma işleminde kaplama kalınlığı altlık malzeme ve sıvı yüzey arasındaki açıya bağlıdır (Zheludkevich vd., 2005).

### 6.3.2. Püskürtme Kaplama Tekniği (Spray Coating)

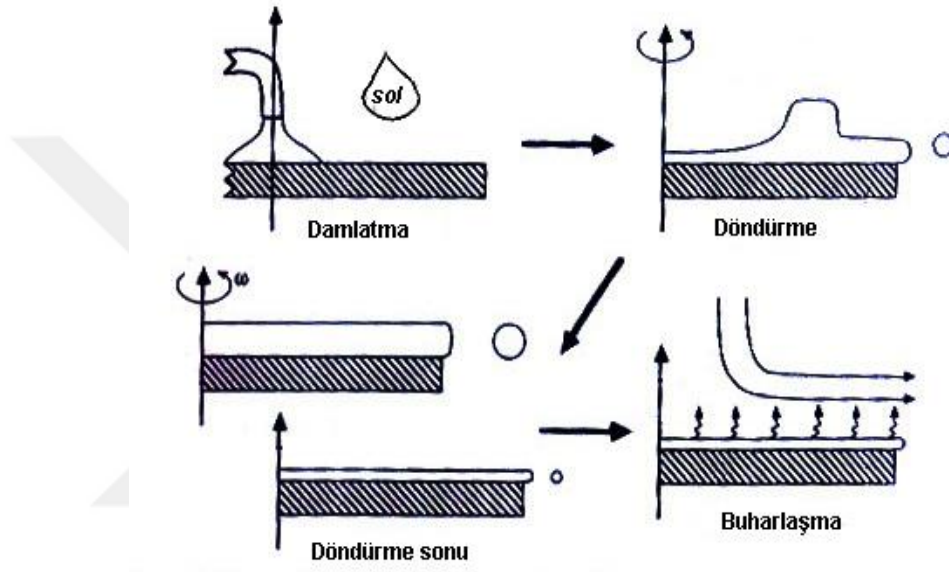
Bu kaplama metodunda hazırlanan solüsyon basınçlı şekilde püskürtücü başlık (nozül) dan püskürtülmesiyle ince damlacıklar üretilir. Damlacıklar altlık malzeme yüzeyine püskürtülmesiyle kaplama gerçekleşmiş olur. Bu işlemde altlık malzeme yüzeyine sıvı damla şeklinde değil nanometre boyutunda kuru küçük zerrecikler şeklinde kaplama meydana gelir. Püskürtme kaplama tekniğinde işlem hızı 1 m/dak 'dır. Elde edilen film çözünün buharlaşmaya başlaması ile kuruma gerçekleşmeye başlar ve son aşamada ise ısı parçalanmayla kaplama meydana gelir. Püskürtme Kaplama tekniği kaplama kalınlığının istenilen şekilde ayarlanamaması, homojen olamaması nedenleriyle kısıtlamalara sahiptir (Pierra, 1998).

### 6.3.3. Akış Kaplama Tekniği (Flow Coating)

Akış kaplama tekniğinde parça askıda tutulur ve solüsyon parça yüzeyine dökülür. Akış kaplama tekniği geniş yüzey alanlı malzemeler için kullanılır. Kaplama kalınlığı üstten aşağıya doğru artar. Kaplama görüntü kalitesi düşüktür. Bu kaplama yöntemi kolay ve hızlı bir yöntemdir. Akış kaplama tekniği genellikle boru hatlarında kullanılır (Pierra, 1998).

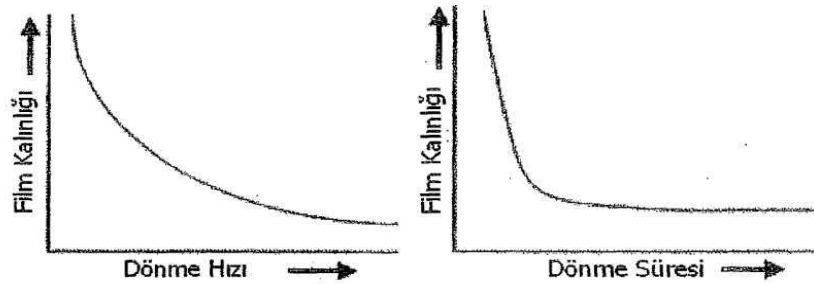
#### 6.3.4. Döndürme Kaplama Tekniği (Spin Coating)

Döndürme Kaplama sert bir tabaka üstünde ince film kaplamalar üretmek amacıyla tercih edilen tekniktir. Döndürme kaplama tekniğinde Şekil 6.3’ te gösterildiği gibi tabanlar küçük boyutlarda olup, film kaplamanın belli aşamaları vardır. Bu aşamalar: damlatma, döndürme, döndürmeyi sonlandırma ve buharlaştırma işlemleridir. Malzeme yüzeyine belli miktarda solüsyon dökülür, döndürmede ile, merkezciil kuvvet sebebiyle solüsyon taşıyıcı yüzeyde dışa doğru akar. Döndürme sonu işleminde ise fazla olan sıvı altlık malzemeden taşarak yüzeyi terk eder. Döndürme işleminde kaplama kalınlığının azalmasıyla taşan solüsyon miktarı azalır (Prabhudev, 1992).



Şekil 6.3. Döndürme kaplama yönteminin aşamaları(Prabhudev, 1992)

Bu kaplama yönteminde filmler homojen dağılır. Kaplama kalınlığı yüzey boyunca düzgün bir özellik sergiler. Solüsyonun akışkanlığı değişmediği sürece kaplama kalınlığı değişmez (Prabhudev, 1992). Döndürme hızı ve süresi genellikle film kalınlığını belirler. Film kalınlığı ile döndürme hızı ve süresi arasındaki ilişki Şekil 6.4’de gösterilmiştir (Zheludkevich vd., 2005).



Şekil 6.4. Döndürme kaplama işlemi değişkenlerinin film kalınlığına etkileri

### 6.3.5. Hidroliz Yöntemi

Hidroksiapatit tozları trikalsiyum fosfat gibi çeşitli kalsiyum fosfat bileşiklerinin hidroliziyle direkt olarak üretilebilir. İşleminde kalsiyum fosfat bileşiği ilk olarak çözünür ve sonrasında HAP tanecikleri çökelir. Kalsiyum fosfat bileşikleri arasında en kararlı olan faz HAP'tir. Daha az kararlı olan diğer kalsiyum fosfat bileşikleri sulu çözeltilerde hidrolize olarak HAP'e dönüşür (Sadat-Shojai vd.,2013).

## 6.4. Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler

Sol-jel yönteminde; başlangıç malzemesi (metal alkoksitler), çözücü (alkoller) ve katalizörler kullanılarak sol hazırlanır (Osma, 1999).

### 6.4.1. Metal Alkoksitler

Metal alkoksitler metalorganik bileşiklerdir. Metal-oksijen-karbon bağı içerirler. Metal alkoksitleri genel olarak  $M(OR)_x$  formülüyle gösterebiliriz. Bu bileşende; O oksijeni, M kaplanacak metal malzemeyi, R herhangi bir alkil grubunu ( $CH_3$ -metil,  $C_2H_5$ -etil gibi), x metal değerine göre değişen valans durumunu temsil etmektedir. Metal alkoksitler, elektro negatiflikleri nedeniyle reaksiyona katılımları oldukça yüksektir. Metal alkoksitler suyla kolaylıkla reaksiyona girdiklerinden en çok kullanılan başlangıç bileşikleridir (Müller, 1975;Osma, 1999).

### 6.4.2. Alkoller

Bir alkil veya başka bir moleküle OH grubu ekleyerek oluşturulan moleküllere alkol denir.  $C_nH_{2n+1}OH$  genel yapıları olup 'n' sayısı değişerek farklı alkoller oluşur. n; 1 değerini aldığımda  $CH_3OH$  metanol (metil alkol), 2 değerinde  $C_2H_5OH$  etanol (etil alkol) ve 3 değerinde  $C_3H_7OH$  propanol (propil alkol) adını alır. Alkoller sol-jel metodunda çözücü olarak görev yaparlar ve metal oksitlerle reaksiyon oluştururlar (Müller, 1975; Müller, 1973).

### 6.4.3. Katalizörler

Reaksiyona katılmayan ancak reaksiyon hızını arttıran malzemelere katalizör denir. Asitler veya bazlar sol-jel yönteminde katalizör olarak kullanılırlar (Siouffi, 2003).

## 6.5. Sol-Jel Oluşumu

Solün hazırlanmasında hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları oluşur. Metal alkoksitlerin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları jel üretiminde kimyasal temel oluşturur. Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının hızlarını etkileyen en önemli faktörler pH, su oranı, sıcaklık, katalizör

cinsi ve konsantrasyonudur (Müller, 1974).

### 6.5.1. Hidroliz ve Yoğunlaşma Reaksiyonları

Hidroliz reaksiyonu ile hidroksil iyonu metal atomuna bağlanır (Müller 1975; Müller 1974)



Burada ROH alkol grubu bileşiğidir. Su ve katalizör miktarına bağlı olarak hidroliz reaksiyonu tamamlanır ve bütün OR grupları OH gruplarına dönüşür;



veya metal kısmen hidrolize olduğunda biter. Yoğunlaşma reaksiyonu ile kısmen hidrolize olmuş iki molekül oksijen köprüsü ile bağlanırlar:



veya



Kısaca, yoğunlaşma reaksiyonunda su veya alkol gibi küçük molekül serbest bırakılır. Bu tip reaksiyonlar ile büyük bazlı moleküller elde edilebilir. Bu reaksiyonlara polimerizasyon denir. Polimer, genel manada büyük çaplı molekül olarak ismlendirilir. Polimerler monomerden oluşmuştur (Klein, 1988; Osm, 1999).

Hidroliz reaksiyonu katalizör kullanılmadan da meydana gelebilir. Ancak katalizör kullanılması reaksiyonun çok daha hızlı ve eksiksiz tamamlanabilmesini sağlar. Bu durum, hidroliz ve yoğunlaşma olaylarının solüsyonlarının pH'ından, katalizörün yapısından, etkilendiğini göstermektedir. Asit katalizörlü tepkimeler düzgün (hafif bağlarla bağlanmış) dallanmış polimer üretirken, baz katalizörü ise yüksek (kuvvetli bağlarla bağlı) yoğunluklu tanecik yapısı ürettiği kabul edilmektedir (Zheludkevich vd., 2005). Katalizör derişiminde, baz katalizörlü reaksiyonlar daha yavaş oluşturmaktadır. Bunun sebebi bazik katalizör kullanılması sonucunda yoğunlaşma reaksiyonunun hızlı olmasıdır (Siouffi, 2003).

### 6.5.2. Jelleşme

Kolloidal partiküller ve yoğunlaşan metal türleri büyür ve makro-partiküller oluşturmak için geniş demetler şeklinde birbirlerine bağlanırlar. Bu nokta, çözeltinin jele geçişini gösterir ve çözeltinin viskozitesindeki ani artışla kolayca fark edilir. Jelleşme, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları ile oluşur. Sol fazından jel faza geçiş iki değişik yolla gerçekleşir: polimerik moleküler büyür ve üç boyutla çapraz bağlı yapı oluştururlar veya birbirinden ayrı partiküller genişleyerek beraber büyürler. Genelde sistemde oluşan reaksiyonlar daha kompleks olup, aynı anda çeşitli reaksiyonlar oluşmaktadır. Sol-jel prosesinde oluşan reaksiyonların kontrol edilmesiyle, jelleşme olayının kontrolü mümkün olmaktadır (Müller 1975; Osma 1999).

### 6.5.3. Yaşlanma

Hidroliz ve yoğunlaşma tepkimeleriyle solüsyon yapıdan jelin oluşmasını izleyen adım olan yaşlandırma, jelin uzun zaman bekletilip içinde bulunan kimyasal maddelerin gerçekleştirdiği tepkimelerle kararlı yapıya geçmesi için beklenen zaman olarak adlandırılır (Şengil, 1992). Yaşlanma süresi boyunca malzemenin yapısı ve özellikleri değişir. Bu aşamada polimerleşme, kabalaşma ve çeşitli faz dönüşümleri meydana gelir. Polimerleşme jelin büzülmesiyle yapıdan sıvının atılması olarak tanımlanabilir. Polimerleşme yoğunlaşma tepkimesi neticesinde meydana gelen ağ yapının bağlanabilirliğinin artması diye tanımlanabilir (Tao vd., 2012).

### 6.5.4. Kurutma ve Isıl İşlem

Kurutma yapı içerisinde alkol ve su bileşenlerinin uzaklaştırılmasıdır. Kurutma işleminin önemli aşamalarından biridir, çünkü kurutma sırasında jelde büzülme meydana gelir. Özellikle kaplama işleminde kurutmanın dikkatli bir şekilde düşük sıcaklıklarda yapılması gereklidir, aksi takdirde kaplamalarda hasar oluşabilmektedir. Isıl işlem ise oda sıcaklığında üretilen amorf yapıdaki malzemenin, kristalin hale gelmesi için uygulanan işlemdir (Toygün vd., 2013).

## 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, toz metalürjisi yöntemiyle atomik olarak %53 Ni, içeren NiTi üretildi. Üretilen NiTi'nin yüzeyi sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak HAP kaplandı. Farklı parametreler kullanılarak üretilen numunelerin altlık, kaplama ve altlık-kaplama arayüzeyleri hem metalografik incelemeleri hem mekanik testleri hem de yoğunluk ölçümleri yapılarak üretilen kaplama kalitesi ve en iyi kalite kaplamaya sahip numunenin üretim şartları belirlenmeye çalışıldı.

### 7.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

Çalışmamızda kullanılan Ni ve Ti tozları hazır olarak Nanografi Nano Technology firmasından temin edilmiş olup 30 mikron( $\mu\text{m}$ ) boyutundadır.

Sol-jel kaplamanın solüsyonunun hazırlanmasında, etanol, aseton, deiyonize su, trietil fosfit, parafin, kalsiyum nitrat, sodyum hidroksit, gliserol kimyasalları kullanıldı.

- Etanol: NiTi altlık malzemesinin temizlenmesinde ve solüsyon hazırlanması işleminde %96 saflıkta Alkol kullanıldı. Alkomed Kimya Kozmetik firmasından temin edildi.
- Aseton: %99 saflıkta aseton altlık malzemesinin temizlenmesinde kullanıldı. Tek-Path Ltd. firmasından temin edildi.
- Deiyonize Su: Solüsyon hazırlanmasında ve altlık malzemesinin temizlenmesinde saf su kullanıldı. Formül Sağlık A.Ş. firmasından temin edildi.
- Trietil Fosfit: %98 saflıkta fosfit solüsyon hazırlanmasında kullanıldı. Acros Organics temin edilmiştir
- Parafin: Katı olarak kullanılan parafin reaksiyon işleminde daha kaliteli kaplama elde etmek için kullanıldı. Formül Sağlık A.Ş. firmasından temin edildi.
- Kalsiyum Nitrat: Solüsyon hazırlık işleminde kullanıldı. Tekkim Kimya Ltd. firmasından temin edildi.
- Sodyum Hidroksit: Solüsyon hazırlık işleminde kullanıldı. Tekkim Kimya Ltd. firmasından temin edildi.
- Gliserol: İyi bir kaplama elde etmek için kullanıldı. Formül Sağlık A.Ş. firmasından temin edildi.

### 7.2. NiTi Numunelerinin Hazırlanması

Hazır olarak temin edilen at. %53Ni oranındaki Nikel ve Titanum tozları (30 mikron) homojen karışım elde etmek için karıştırma aparatında 16 d/dak ile 24 saat boyunca torna tezgahına bağlanarak harmanlandı. Elde edilen homojen tozlar kalıp içerisine doldurulup pres makinasında

iki farklı basınçta (P) (200 MPa ve 400 MPa) presleme işlemine tabi tutuldu. Şekil 7.1 de presleme işleminden sonra elde edilen numune gösterilmiştir.



**Şekil 7.1.** Pres işleminden sonra elde edilen NiTi

Presleme işleminden sonra elde edilen ham numuneler iki farklı sıcaklık (800 °C ve 1100 °C) (T) ve üç farklı sinterleme süresinde (60,90,120 dak)(t) sinterleme işlemine tabi tutuldu. Şekil 7.2 de sinterleme işlemi için kullanılan yüksek dereceli fırın gösterilmektedir.



**Şekil 7.2.** Sinterleme işleminde kullanılan fırın

Şekil 7.3'te sinterleme işleminden sonra numuneler taşlanarak yüzeydeki çapak ve tufal tabakasından arındırılmasında kullanılan taşlama cihazı gösterilmektedir.



Şekil 7.3. Taşlama cihazı

Numuneler aseton, etanol, deiyonize su ile 60 dk boyunca temizlendi. Numuneler açık havada kuruması için 24 saat beklendi. Şekil 7.4'te üretilen her bir numunedeki porozite oranını belirlemek için yoğunluk ölçümlerinin yapıldığı hassas terazimiz gösterilmektedir.



Şekil 7.4. Hassas Terazi

Sinterlenmiş numunelerin yoğunluklarının ölçümü arşimed yöntemi kullanılarak yapıldı. Bu yöntemde, havadaki ve sudaki kütleleri hassas terazi ile ölçülerek görünür ve relatif yoğunlukları aşağıdaki verilen eşitlikler yardımıyla hesaplandı.

Numunelerin görünür yoğunluk değerleri 7.1 nolu eşitlik ile hesaplandı.

$$d_g = \left( \frac{W_k}{W_k - W_a} \right) * p \quad (7.1)$$

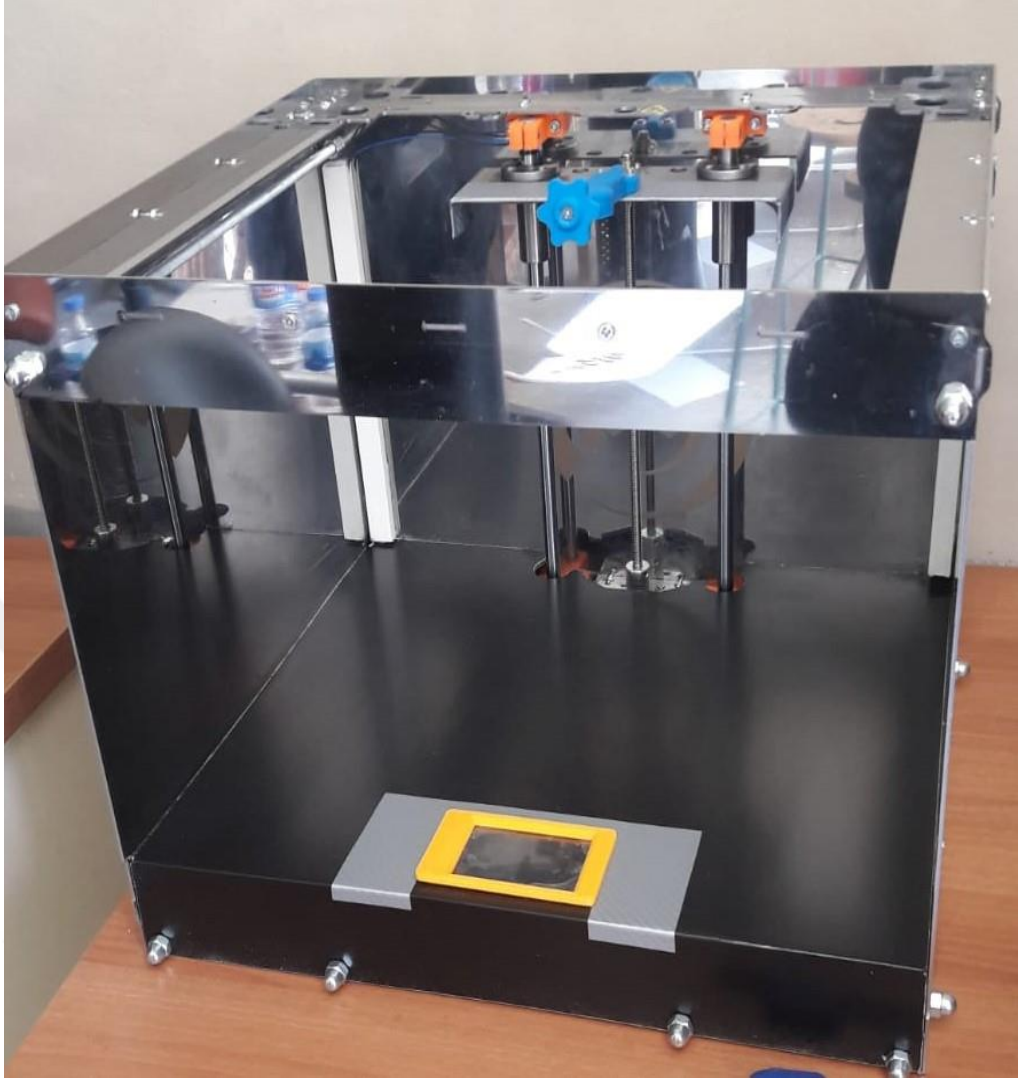
Formülde,  $d_g$  görünür yoğunluğu,  $W_k$  numunenin havadaki ağırlığı,  $W_a$  numunenin sudaki ağırlığı ve  $p$  ise saf suyun yoğunluğudur (Tosun vd., 2019).

Numunelerin relatif yoğunluk değerleri ise 7.2 nolu eşitlik ile hesaplandı. Burada,  $d_r$  relatif yoğunluk,  $d_g$  görünür yoğunluk ve  $d_t$  ise teorik yoğunluktur (Tosun vd., 2019). Daha sonra üretilen NiTi'lerin mikroyapı karakterizasyonunu belirlemek için optik ve SEM mikroskopları incelemesi ve EDX analizi yapıldı

$$d_r = \left( \frac{d_g}{d_t} \right) * p \quad (7.2)$$

### 7.3. Solüsyon hazırlanması ve daldırma işlemi

Üretilen NiTi altlık malzemesi üzerine kaplama işlemini yapabilmek için sol hazırlandı. Solüsyon işlemi; trietil fosfit, etanol ile bir kap içerisinde karıştırıldı. Solüsyon cam bir kavanoza konularak saf su ilave edildi. Cam kavanoz parafin ile kapatılıp, solüsyon cam kavanoz içinde kimyasalların gerçekleştirdiği reaksiyonlarla kararlı yapıya dönüşmesi için bekletildi. Kalsiyum Nitrat etanol ile karıştırıldı. Trietil fosfit solüsyonu, Kalsiyum Nitrat solüsyonuna ilave edildi. Birbirine ilave edilen solüsyonlar 120 dak boyunca mekanik olarak karıştırıldı. Karıştırılmış solüsyonlara Sodyum hidroksit ilavesi yapıldı. Ekleme sonrası solüsyon 24 saat bekletmeye alındı. Bekletme işleminden sonra şekil 7.5'te gösterilen cihaz yardımıyla numuneler daldırma yöntemi ile 20 ve 35 mm/dak iki farklı hız (v) değeri ile solüsyona daldırıldı. Solüsyonda 12 ve 24 saat (z) bekletildikten sonra solüsyondan çıkarıldı, 100 °C kurutma ve 450 °C sıcaklıkta sinterleme işlemi gerçekleştirildi.



**Şekil 7.5.** Numune kaplama işleminde kullanılan daldırma cihazı



**Şekil 7.6.** HAP kaplanmış NiTi

Şekil 7.6’da gösterilen hidroksiapatit kaplanmış NiTi numuneler mikroyapı incelemeleri için bakalite alındı. Numuneler Şekil 7.7’da görülen parlatma makinasıyla parlatma işlemi yapıldı.



**Şekil 7.7.** Yüzey temizleme ve parlatma makinesi

#### 7.4. Test ve Analizler

Kaplama yapılmış numunelerin metalografik incelemelerini yapmak için kaplama-altlık arayüzeyi 80, 120, 250, 400, 600, 800,1000,1200,1500'lük zımparalar ile daha sonrasında ise 3µm'lik elmas pasta ile yüzeyler temizlendi. Yüzeyleri temizlenen numuneler % 65 Nitrik asit ile dağlandı. Dağlanan yüzeylerin Şekil 7.10'da gösterilen Nikon MA 200 marka optik mikroskopla, Şekil 7.11'da gösterilen Zeiss Evo MA10 marka SEM mikroskobuyla metalografik incelemeleri EDX analizleri, Şekil 7.9'da gösterilen Emco marka cihaz ile mikro sertlik ölçümleri yapıldı. Üretim parametrelerinin mekanik özellikler üzerindeki etkisini belirlemek için kaplanmamış numunelere Şekil 7.8'de gösterilen basma deney cihazı ile basma deneyleri yapıldı.



Şekil 7.8. Basma Deney Cihazı



Şekil 7.9. Mikro Sertlik Ölçüm Cihazı



Şekil 7.10. Optik Mikroskop



Şekil 7.11. SEM Mikroskop

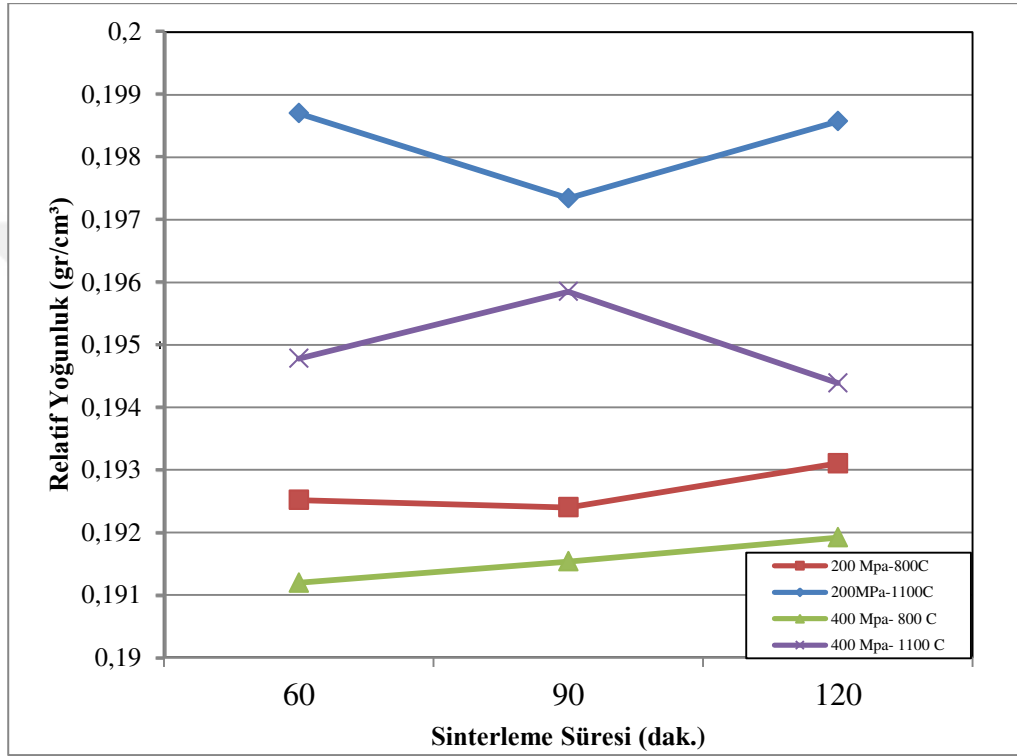
## 8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 8.1. Yoğunluk incelemeleri

Yoğunluk ile porozite birbiri ile ters orantılı terimlerdir. Porozite yapı içerisindeki gözenek miktarını ifade eder. Gözenekler, sinterleme işlemi esnasında kirkendal etkisi ile meydana gelir. Kirkendal etkisi, Ni ve Ti atomları arasındaki difüzyon hızlarındaki farklılıklardan dolayı yapıda gözeneklerin meydana gelmesidir. Farklı buharlaşma enerjisine sahip farklı atomlar birbiri içerisinde difüze olduklarından, genel difüzyon hızı düşük buharlaşma enerjisine sahip element tarafından belirlenir. Ni ile Ti karşılaştırıldığı zaman, Ni daha düşük buharlaşma enerjisine sahiptir. Bundan dolayı, Ti'ye difüze olan Ni atomlarının hızı tam tersi duruma göre daha yüksektir. Öncelikle Ni atomlarının bulunduğu bölgelerde yeni gözeneklerin oluşumu gerçekleşir (Barbat vd., 2018). NiTi tozlarının 942°C'de sinterlenmesi sırasında Ti bakımından zengin bir sıvı fazın oluştuğu ve sinterleme süresinin artırılmasıyla bu titanyumca zengin fazın nikel bakımından zengin bölgelerle temas ve reaksiyona girme fırsatı bulduğu; bununla birlikte, sıvı fazın Ti bakımından zengin bölgelerden uzaklaştırılmasının bir sonucu olarak bazı gözenekler oluştuğu belirtilmektedir (Barbat vd., 2018).

Üretilen numunelerin yoğunluk değişimleri incelendiği zaman (Şekil 8.1) sinterleme basıncı ne olursa olsun, 1100 °C'de sinterlenmiş numunelerin yoğunluklarının daha yüksek olduğu görüldü. Genellikle sinterleme sıcaklığı ve sinterleme zamanının artması ile porozite miktarında azalma görüldü (Parvizi vd., 2021 ). Ancak, Jun ve ark. (Jun vd., 2017) yapmış oldukları çalışmada, 1050° C'de artan sinterleme süresi ile porozite miktarının önce azaldığını ancak daha sonra arttığını belirtmektedirler. Sinterleme esnasında, yüksek sıcaklıklarda atomların yayınımları ve küçük parçacıkların yüzey enerjisinin azalmasıyla gerçekleşir. Sinterleme sıcaklığı, ergime noktasına yaklaştıkça, hareket eden atomların sayısı arttığından, sinterleme hızı artar. Bu yüzden sinterleme sıcaklığının 800°C'den 1100°C'ye artırılması ile sinterleme hızı artıp bununla beraberde yoğunlaşmada arttı (Rahimian, 2011). 800°C'de sinterlenmiş numunelerde her iki basınçta da sinterleme süresi arttıkça yoğunluğun arttığı görüldü. Fakat 1100°C'de sinterlenen ve 400MPa presleme basınçta üretilen numunelerde 90 dakikalık sinterleme süresinin eşik sinterleme süresi olduğu görüldü, 90 dakikaya kadar yoğunluğun arttığı bu süreden daha uzun sinterleme süresinde (120 dakika) ise yoğunluğun azaldığı görüldü (Rana vd., 2015;Jun vd., 2017). Yine benzer şekilde 1100°C'de sinterlenen ve 200 MPa presleme basınçta üretilen numunelerde de 90 dakikalık sinterleme süresinin eşik sinterleme süresi olduğu görüldü, 90 dakikaya kadar yoğunluğun azaldığı bu süreden daha uzun sinterleme süresinde (120 dakika) ise yoğunluğun arttığı görüldü. Bu duruma bazı araştırmacılar tarafından geri yaylanma etkisi (spring back) olarak tanımlanmışlardır (Gökçe vd., 2013).

Yüksek sıcaklıkta uzun süre sinterleme işlemi porozite oranını arttırmaktadır. Porozitedeki artış toz yüzeylerinde oluşması muhtemel oksitlere dayandırılabilir (Chou vd.,1992). Çünkü, uzun alaşımlama işlemleri koruyucu gaz atmosferi altında yapılmış olsa dahi, toz yüzeylerinde oksitlenmeler oluşabilmekte ve bu oksitler kompozitlerde düşük yoğunluk, nispeten yüksek gözeneklilik oluşturmaktadır (Karabulut vd., 2013). Sıcaklık ve süre birbiriyle ilişkili olup üretiminde mukavemet açısından en uygun sıcaklık ve zamanın belirlenmesi gerekmektedir.

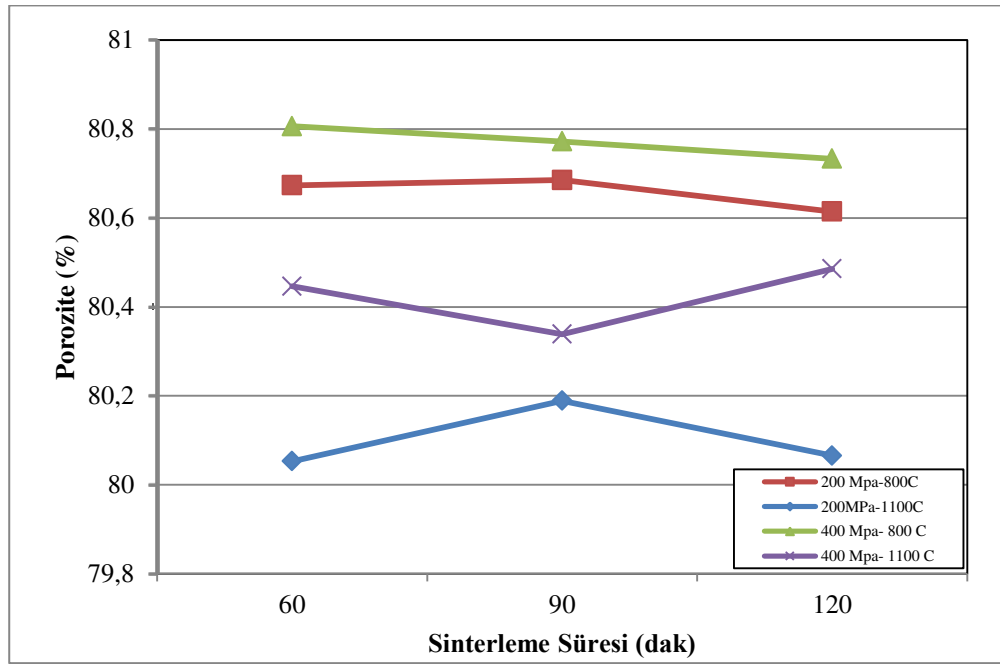


Şekil 8.1. Relatif yoğunluğun sinterleme süresi değişimi

Soğuk presleme basıncının artması gözenek oranını büyük ölçüde azaltmaktadır (Yolun, 2016). Yani presleme basıncı arttıkça zaman gözenek oranının azalması ve yoğunluğun artması aşıkardır. Presleme basıncının artması ile gözenek oranı azalmaktadır, presleme basıncı arttığı zaman taneciklerin birbirine daha yakın olmasından dolayı gözenek oranı azalmaktadır. Presleme basıncının artması; çok yoğun ortamdaki elementlerin az yoğun ortama geçişini ve homojen yapının azda olsa arttığını göstermektedir (Çakmak, 2017). Bu çalışmada ise, basınçlar açısından yoğunluklar değerlendirilecek olursa her iki sinterleme sıcaklığında da 200MPa basınçta üretilen numunelerin yoğunlukları 400MPa basınçta üretilenlere oranla yüksektir. Bir başka deyişle basınç arttıkça yoğunluk azaldı. Literatürde birkaç (Zhang, 1992; Goryczka 2008) çalışmada yüksek presleme basıncı ile kompaktlanmış numunelerde her zaman yüksek yoğunluk elde edilmediği görülmektedir. Sinterleme esnasında şişme gelişebilir ki bu da boyutsal olarak düzen kaybına

neden olabilir. Bazı çalışmalarda numunenin sinterleme işlemine tabi tutulduktan sonra yoğunluğunun düşmesine sebep olduğu ifade edilmektedir (Barbat vd., 2018).

En yüksek yoğunluk 200 MPa sinterleme basıncı ve 1100°C sinterleme sıcaklığında ve 60 dakika sinterleme süresinde 0,19870 olarak ölçüldü. En düşük yoğunluk ise 400 MPa sinterleme basıncı ve 800°C sinterleme sıcaklığında ve 60 dakika sinterleme süresinde 0,19119 olarak ölçüldü (Şekil 8.2). Kortikal kemik yoğun bir maddedir ve maximum 1,8 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahiptir, bağlı yoğunluğu ise 0,7-0,95 arasında değişmektedir (Meral, 2013). Üretilen numunelerin poroziteleri ise %80,05-80,80 aralığında değişmektedir (Şekil 8.2).



Şekil 8.2. Porozite sinterleme süresi değişimi

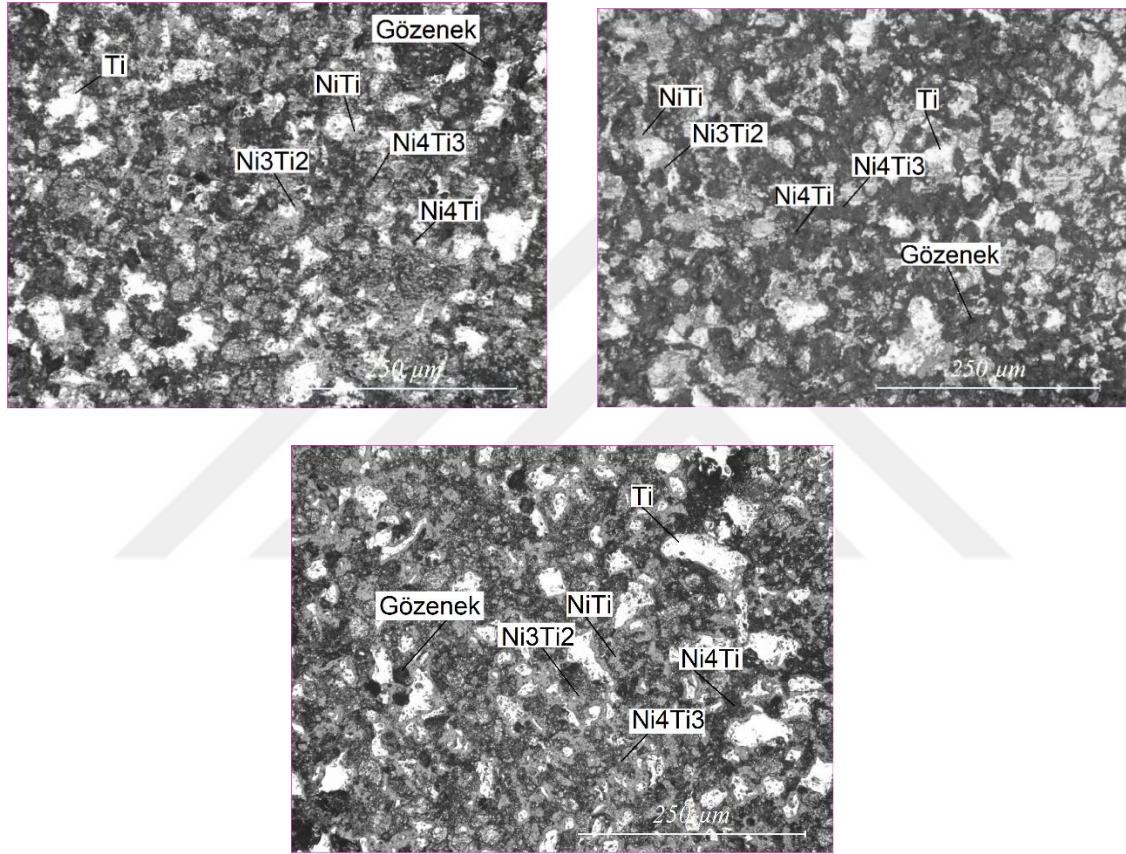
## 8.2. Mikroyapı incelemeleri

Sinterleme öncesi Ni ve Ti'nin bulunduğu lokal bölgelerde Ni açısından zengin ve Ti açısından zengin olmasından dolayı tercihli olarak Ni<sub>3</sub>Ti ve NiTi<sub>2</sub> fazları oluşur(Barbat vd.,2018). Sinterleme mekanizması esnasında ekzotermik reaksiyonlar meydana gelir ve bu reaksiyonlarda NiTi'nin yanısıra bulunması istenmeyen ikincil fazlar meydana gelir (Li vd., 2000). Bu reaksiyonlar;



Şeklinde yazılır.

200MPa presleme basıncı ve 800°C sinterleme sıcaklığında üretilen numunelerde sinterleme süresinin artmasıyla beraber porozitenin miktarının azaldığı görüldü. Bu durum prozite ölçümlerinde ve optik görüntülerde tesbit edildi (Şekil 8.3). 800°C sinterleme sıcaklığında üretilen numunelerin görüntülerinde NiTi fazının hakim olduğu, ancak bu fazın yanısıra  $Ni_4Ti_3$ ,  $Ni_3Ti_2$ ,  $Ni_4Ti$  gibi ikincil fazların ve reaksiyona girmemiş Titanyum ve Nikelin mevcut olduğu görüldü. Reaksiyona girmemiş Ni ve Ti'nin varlığı sinterlenmenin tamamlanmadığı anlamına gelmektedir (Parvizi vd., 2021).



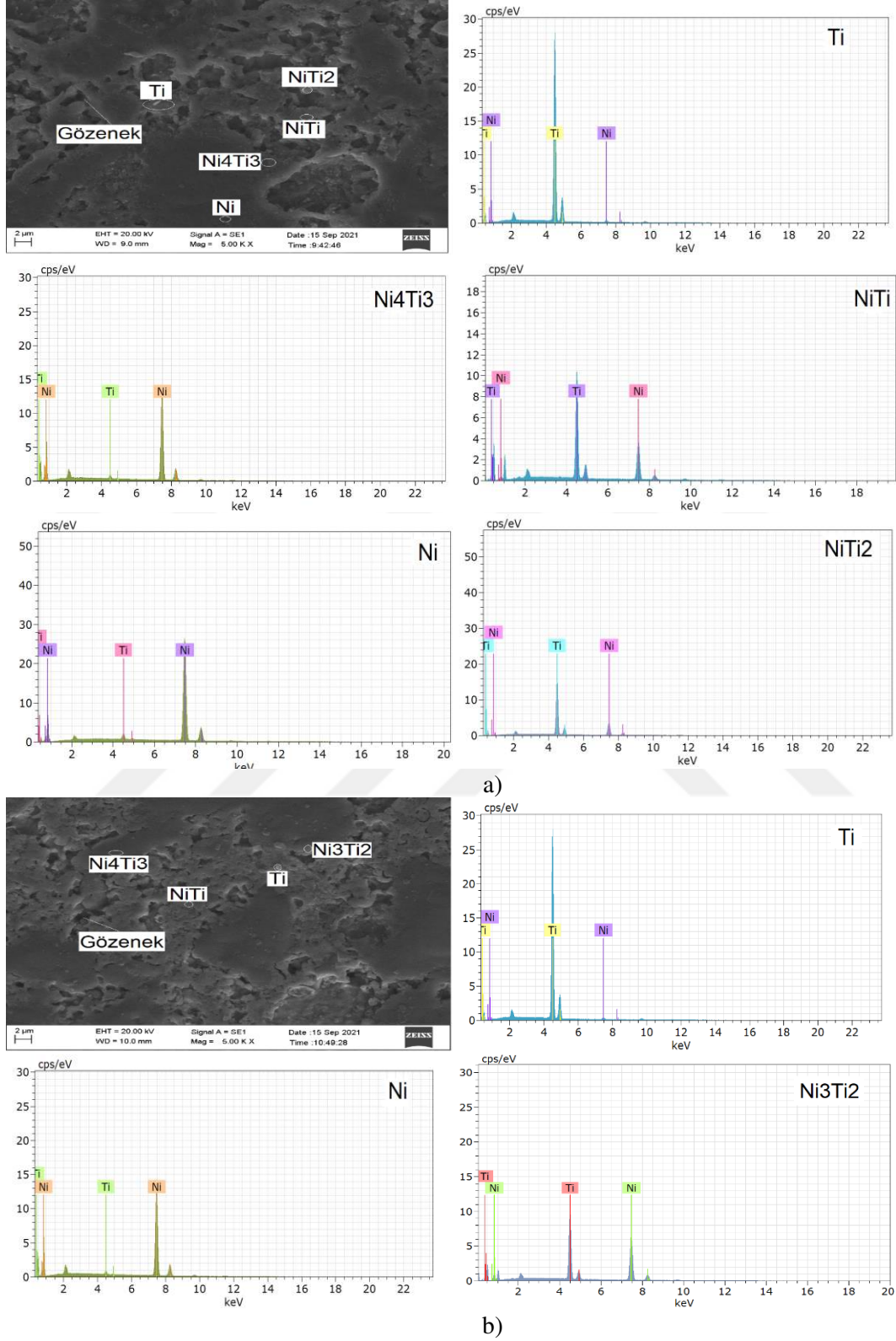
**Şekil 8.3.** P=200 MPa T= 800 °C t=a) 60 b) 90 c) 120 dak şartlarında üretilen numunelere ait optik mikroskop görüntüleri

Ni-Ti'ye ait faz diyagramı incelenecek olursa (Şekil 3.2.) NiTi,  $Ni_3Ti_2$ ,  $Ni_3Ti$  fazları kararlı fazlar olmasına karşın  $Ni_4Ti_3$  fazının yarı kararlı bir faz olduğu görülmektedir (Li vd., 1998). Ni bakımından zengin faz yaşlandırıldığında  $Ti_3Ni_4$  ve  $Ti_2Ni_3$  metastabil fazları  $Ni_3Ti$  kararlı fazı oluşuncaya kadar aşağıdaki düzeni takip eder (Otsuka,1999).

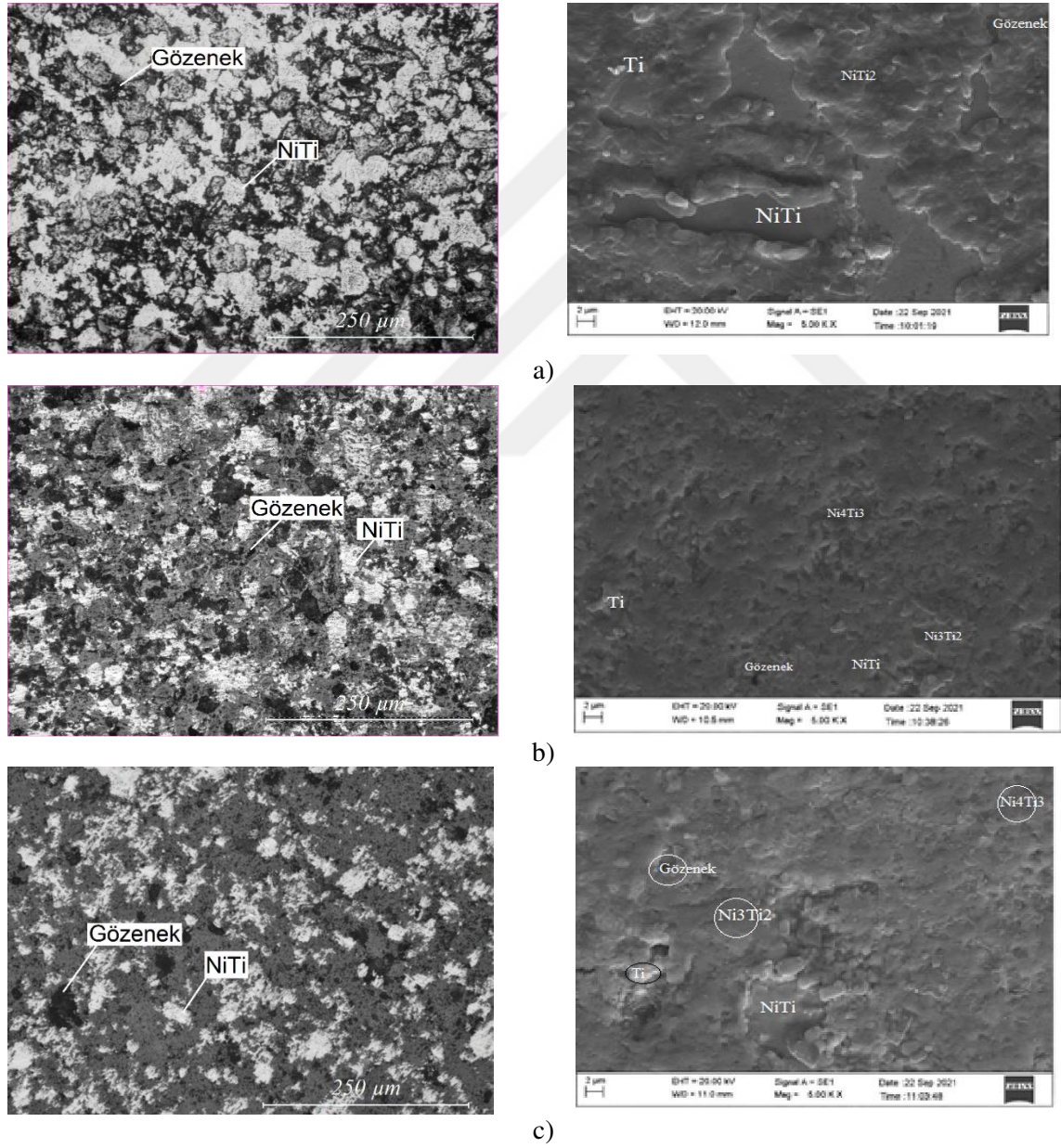


Yüksek dayanım ve süperelastisite için yapıda istenen faz NiTi fazıdır. Süperelastisiteyi ve biyouyumluluğu iyileştirmek için, istenmeyen  $Ni_4Ti_3$ ,  $Ni_3Ti_2$ ,  $NiTi_2$  ve reaksiyona girmemiş Ni'nin elemine edilmesi gereklidir (Biswas, 2005). Üretilen malzemede  $Ti_2Ni$  ve  $Ni_3Ti$  fazlarının oluşumu istenmez. Bu nedenle üretim parametreleri değiştirilerek bu fazların oluşumu azaltılmaktadır. Çünkü bu fazların varlığı ile mukavemet azalır ve daha ağır yüklere karşı düşük bir dayanım elde edilir (Chu vd., 2005).  $Ni_4Ti_3$  partikülleri matristeki Ni içeriğini etkileyerek ve R (Östenitten martenzite dönüşüm) fazının oluşumunu destekleyerek martenzitik dönüşüm özelliklerini etkiler. Numunenin tüm yüzde oranı Ni (% 51 Ni) açısından zengin olduğu için, ikinci faz olarak  $Ti_2Ni$ 'nin mevcudiyeti NiTi ana fazını Ni açısından daha fazla zenginleştirir. Bu ise NiTi'nin çözünabilirlik sınırını aşacak ve daha sonra arta kalan nikel, nikel açısından zengin  $Ni_4Ti_3$  fazını oluşturacaktır. Faz evrimi,  $Ni_4Ti_3$  gibi Nikel açısından zengin fazlar ile başlar ve Titanyum açısından zengin fazlara doğru dönüşür. Sonunda  $Ti_2Ni_3$  ve Ti ile Ni reaksiyonu NiTi'yi oluşturur (Biswas, 2005). Ayrıca sinterleme ortamında oksijenin mevcudiyeti yapıda  $NiTi_2$  fazının oluşumunu destekler. Ortamdaki oksijen miktarının artması  $Ti_2Ni$ 'nin  $948^{\circ}C$  olan erime sıcaklığını  $1200^{\circ}C$ 'ye artırır. Titanyum partiküllerini çevreleyen oksit tabakası çözünmediği sürece intermetalik fazlar çözünmez. Oksijen  $NiTi_2$  içerisinde çözündüğü zaman  $NiTi_2$  fazı  $Ni_2Ti_4O_x$  fazına dönüşür. Ti tozlarında impüritelerin mevcudiyeti durumunda, sinterleme işlemi esnasında  $Ni_3Ti$  fazının miktarı artacaktır. Saf NiTi fazı yapıdaki oksijen miktarı sıfır olduğu zaman meydana gelir (Parvizi vd., 2021).

200MPa presleme basıncı ve  $800^{\circ}C$  sinterleme sıcaklığında üretilen numunelerde sinterleme süresinin 60 dakikadan 90 dakikaya sonrasında ise 120 dakikaya artmasıyla beraber NiTi bölgelerinin arttığı bununla beraber reaksiyona girmemiş Ti'nin genellikle gözeneklerin etrafında mevcut olduğu ve ikincil fazların ise azaldığı görüldü (Şekil 8.4). İkincil fazların bulunduğu bölgelerin merkezinde ise reaksiyona girmemiş Ni mevcuttur. Yapıda Ni'nin bulunması istenmez, çünkü Nikelin zehirleyici etkisinin olduğu ve hücrelerin yaşam sürelerinin azalttığı bilinmektedir. (Güven, 2014) Sürenin artması sinterleme işleminin tamamlanmasına ve reaksiyona girmemiş Ni'nin ve Ti'nin azalmasına neden oldu. İkincil fazlardan  $NiTi_2$  fazı yerine  $Ni_3Ti_2$  fazının meydana geldiği görüldü (Şekil 8.4).

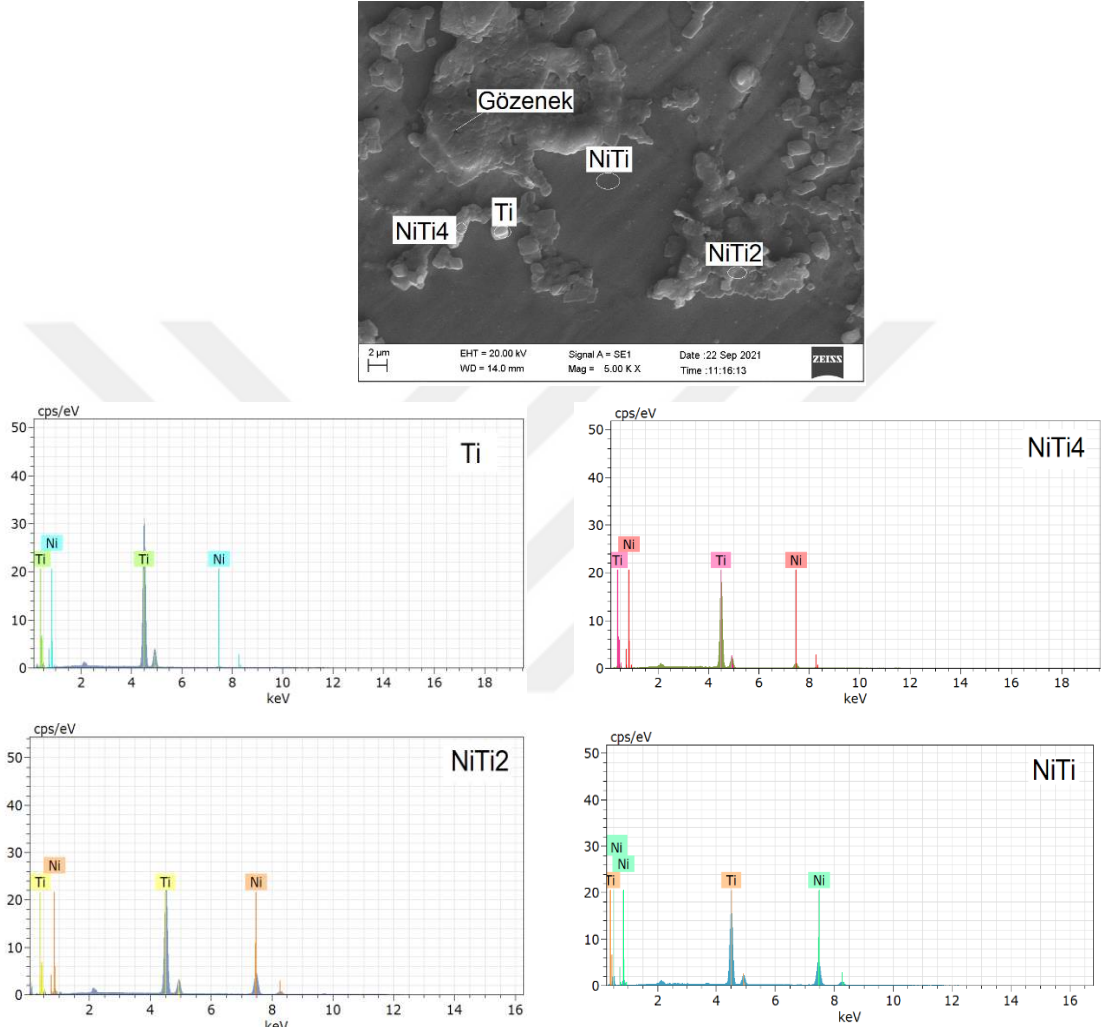


200 MPa presleme basıncındaki numunelerde sinterleme sıcaklığının 1100°C'ye artmasıyla 60 dakikalık sinterleme süresi için yapıdaki NiTi miktarının geniş bir alana yayıldığı görüldü. Buda sinterleme sıcaklığı artmasıyla ihtiyaç duyulan sinterleme süresinin düştüğünü göstermektedir. Sinterleme süresinin 90 dakikaya çıkmasıyla birlikte NiTi miktarında azalma ve ikincil fazlarda ise artış görüldü. 120 dakikalık sinterleme süresinde ise ikincil fazlardaki artışın devam ettiği görüldü(Şekil 8.5). Sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve presleme basıncı final ürünün özelliklerinin belirleyen parametrelerdir. Bu parametreler içerisinde sinterleme sıcaklığı en önemli olanıdır (Parvizi vd., 2021).



**Şekil 8.5.** P=200 MPa T=1100°C sinterleme sıcaklığı t= a) 60 b) 90 c) 120 dak üretilen numunelerin optik ve SEM görüntüleri

Şekil 8.6'daki 400MPa presleme basıncı, 800°C sinterleme sıcaklığı ve 60 dakika sinterleme süresinde üretilen numunelerin SEM görüntüleri incelendiği zaman yapıda reaksiyona girmemiş Ni'nin mevcut olmadığı, NiTi alanlarının 200MPa da üretilen numunelere oranla çok geniş bölgeyi kapsadığı, reaksiyona girmemiş Ti'nin ve NiTi<sub>2</sub> ve NiTi<sub>4</sub> fazının bulunduğu görüldü.

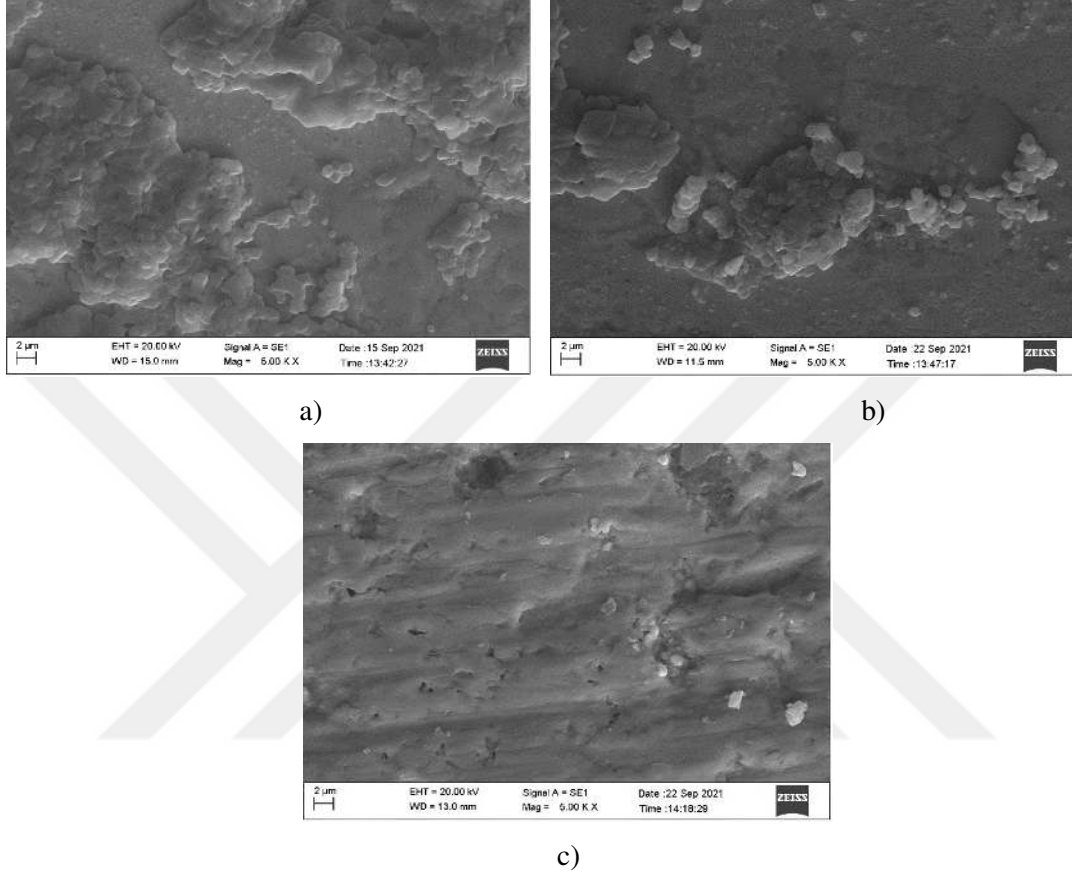


Şekil 8.6. P=400MPa T= 800°C t= 60 dakikada üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX analizleri

Yapıda reaksiyona girmemiş Ni bulunması istenmez, çünkü nikel toksik özelliklere sahiptir (Güven, 2014). Aynı şartlar altında sinterleme süresini 90 dakikaya çıkardığımız zaman yapıda ana fazın NiTi olduğu ve az miktarda NiTi<sub>4</sub>, reaksiyona girmemiş Ti'nin olduğu görüldü. Sinterleme sıcaklığı 120 dakikaya artırıldığı zaman ise yapıdaki NiTi ana fazın azaldığı NiTi<sub>4</sub> ve reaksiyona girmemiş Ti'nin ise arttığı görüldü(Şekil8.6).

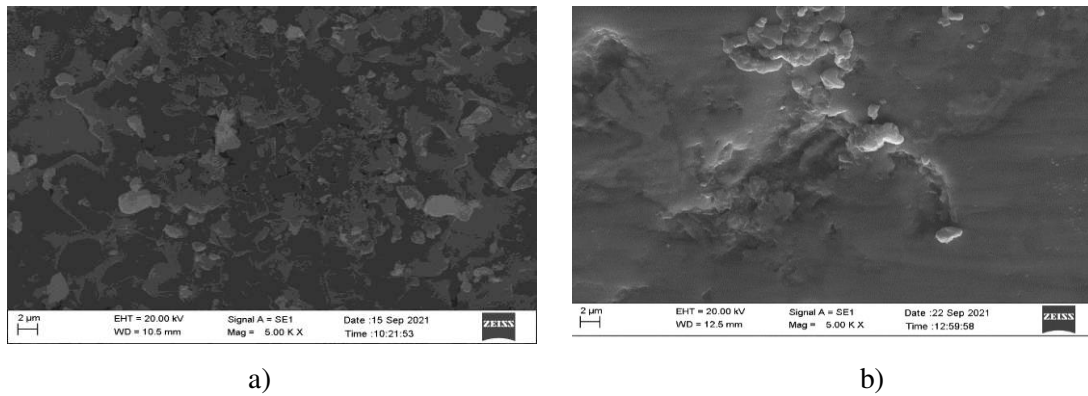
Şekil 8.7'deki 400 MPa presleme basıncında sinterleme sıcaklığı 1100°C'ye artırıldığı zaman ise 60 dakikalık sinterleme süresinde NiTi anafazı, NiTi<sub>3</sub> ikincil fazı ve yapıda reaksiyona girmemiş Ni olduğu görüldü. Bu da sinterleme işleminin tam olarak gerçekleşmediği anlamına

gelmektedir. Sinterleme sıcaklığı 90 dakika üretilen numunelerin mikroyapılarında ise ana faz NiTi'nin arttığı ve  $\text{NiTi}_2$ , ve  $\text{NiTi}_3$  ikincil fazları ve reaksiyona girmemiş Ni görüldü. Sinterleme süresi 120 dakikaya çıkarıldığında ise NiTi anafazı daha çok artmış ancak yapıda ikincil fazların yanı sıra Nikelin tüketilmiş ancak reaksiyona girmemiş Ti'nin varlığı görüldü(Şekil8.7).



**Şekil 8.7.** P=400MPa T= 1100°C t= a) 60 b)90 c)120 dak'da üretilen numuneye ait SEM görüntüleri

Şekil 8.8'de presleme basıncının artmasıyla ikincil fazların azaldığı NiTi anafazın arttığı mikroyapı görüntülerinden görülmektedir. İkincil fazların ise topaklandığı yani aglomerasyonun meydana geldiği görülmüştür.

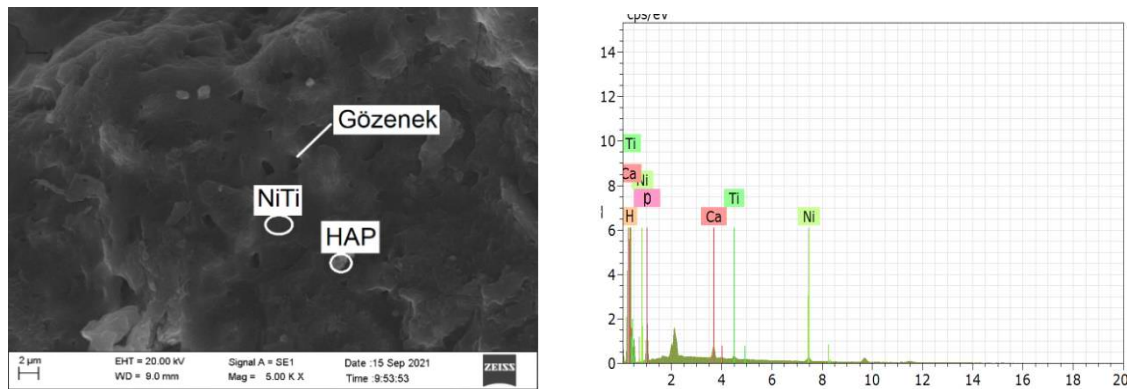


**Şekil 8.8.** T=800°C t= 90 dakika P= a) 200 b) 400 MPa şartlarında üretilen numunelere ait SEM görüntüleri

Üretilen NiTi numunelerin yüzeyleri sol-jel yöntemiyle HAP kaplandı ve hem NiTi-HAP arayüzeyi hemde HAP mikroyapıları incelendi. Klinik biyomedikal materyallerinin yüzey modifikasyonu için popüler bir yöntem, mükemmel biyouyumlulukları ve osteo (kemik-implant ara yüzeyinin doku ile birleşme kapasitesi (Köktaş, 2015)) iletkenliklerinden dolayı hidroksiapatit kaplamalar kullanılmaktadır (Zhang vd., 2011).

Yaptığımız çalışmada kaplama arayüzeylerinde herhangi bir çatlak görülmedi ve başarılı bir kaplama işlemi yapıldığı belirlendi. Yapılan kaplamada gözenekli yapıya sahip olduğu için üretilen numunelerin implant olarak potansiyel kullanımının mevcut olduğu görüldü. Çünkü yapılan kaplamalarda gözeneklerin mevcut olması doku ilerlemesine yardımcı olacaktır. 200 MPa presleme basıncı, 800°C sinterleme sıcaklığı ve 60 dakika sinterleme süresinde üretilerek 20 mm/dak daldırma hızı ve 24 saat bekletme bekletme süresinde kaplanmış NiTi arayüzeyinde çatlak olmadığı ve düzenli bir kaplama kalınlığının elde edildiği görüldü (Şekil 8.9). Kalsiyum fosfat seramikleri arasında bulunan hidroksiapatit, kemikte ve dişlerin mine ve dentin tabakasında bulunan ve kimyasal formülü  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  olan kalsiyum tuzudur.

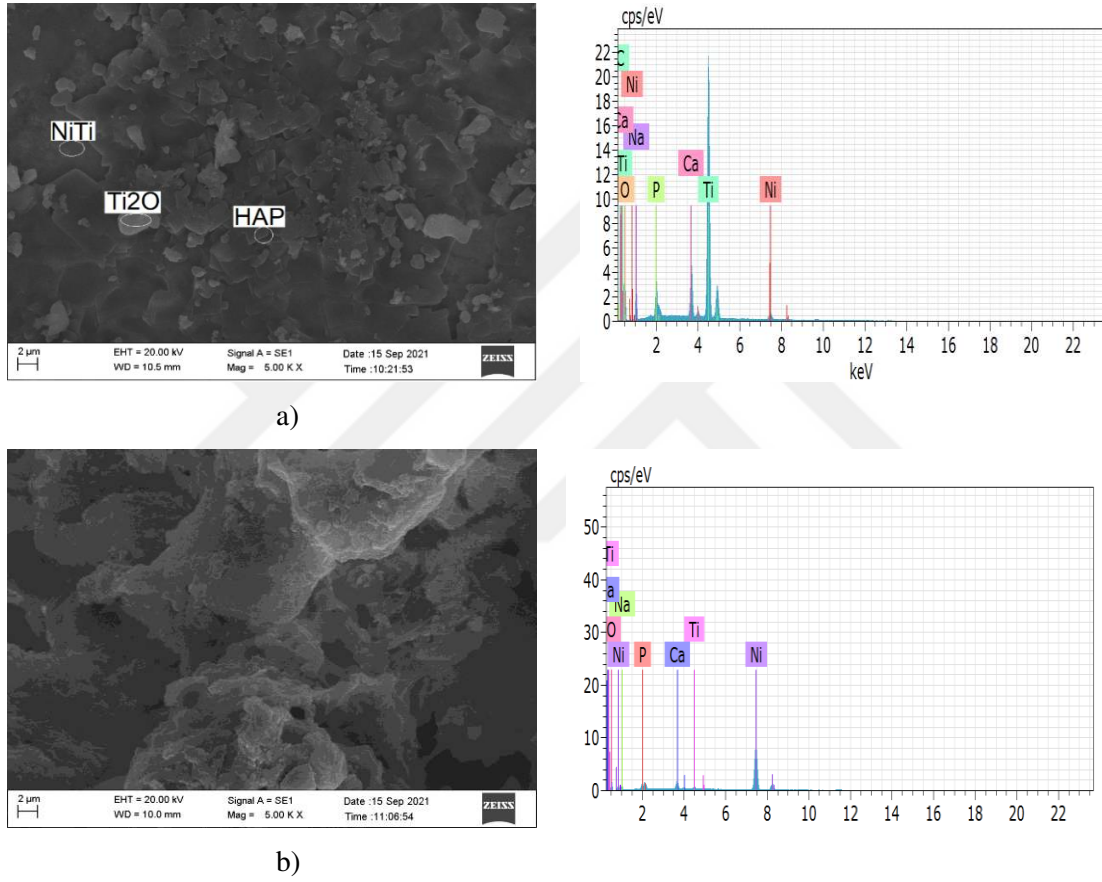
Şekil 8.9’da sol-jel bekletme süresi 24h ve daldırma hızı 20 mm/dak olan 200MPa ve 800°C sinterleme sıcaklığında üretilen numunelerde sinterleme süresi 60 dakika olan numunelerin yüzeyinde üniform ve gözenekli bir kaplama yapısının yanısıra eser miktarda NiTi nin mevcut olduğu görüldü. Ana fazdan alınan EDX analizinde ise HAP ve NiTi’nin varlığı görüldü. EDX analizindeki Ca ve P piklerinin baskın olmasından dolayı ve Ca/P oranı 1.33 tür ki bu da orijinal soldeki Ca/P oranı olan 1.67’den daha düşüktür. Bu sonuçlar NiTi’nin yüzeyinde kalsiyum açısından eksik HAP meydana geldiği gösterir. Mikroyapı görüntülerinde poroz NiTi alaşım yüzeyine mikronaltı boyuttaki HAP partiküllerin bağlandığı görüldü. Bu da kemik içerisine doku ilerlemesi için istenen yüzey yapısıdır. Gözeneklerin içerisine üniform bir şekilde biriken HAP açık ve impüritesiz bir yapıya sahiptir.



**Şekil 8.9.** P=200 MPa T=800°C t=60 dakika z=24h v= 20 mm/dak üretilen kaplamanın SEM görüntüsü ve EDX analizi

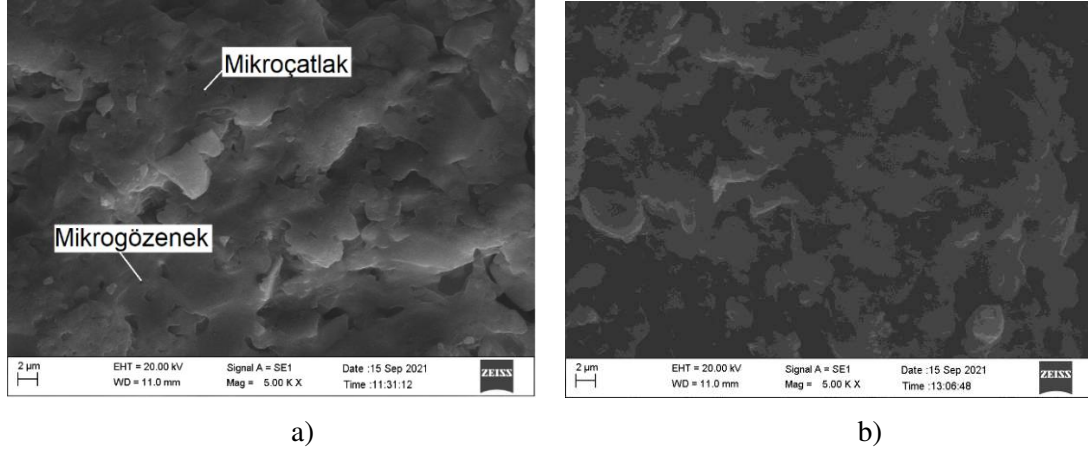
Şekil 8.10'da Sinterleme süresi 60 dakikadan 90 dakikaya artması, kristallin yapıya ve köşeli şekle sahip HAP'ın miktarının arttığı görüldü. Sinterleme süresinin 120 dakikaya artmasıyla beraber ise gözenek miktarının arttığı HAP'ın ise NiTi'nin yüzeyinde büyümeye başladığı görüldü.

EDX analizlerinden NiTi'nin kaplanması esnasında ince bir  $\text{TiO}_2$  oluşur buda kaplama ile altlık arasındaki ısı genleşme katsayısı arasındaki uyumsuzluğu azaltır. Atmosfere açık ortamda yapılan kaplama işleminde  $\text{TiO}_2$  ve NiO fazları oluşması beklenmektedir (Mir vd., 2021).



**Şekil 8.10.** P=200 MPa T=800°C z= 24h v=20 mm /dak ve t= a) 90 b)120 üretilen kaplamaların SEM görüntüsü ve EDX analizi

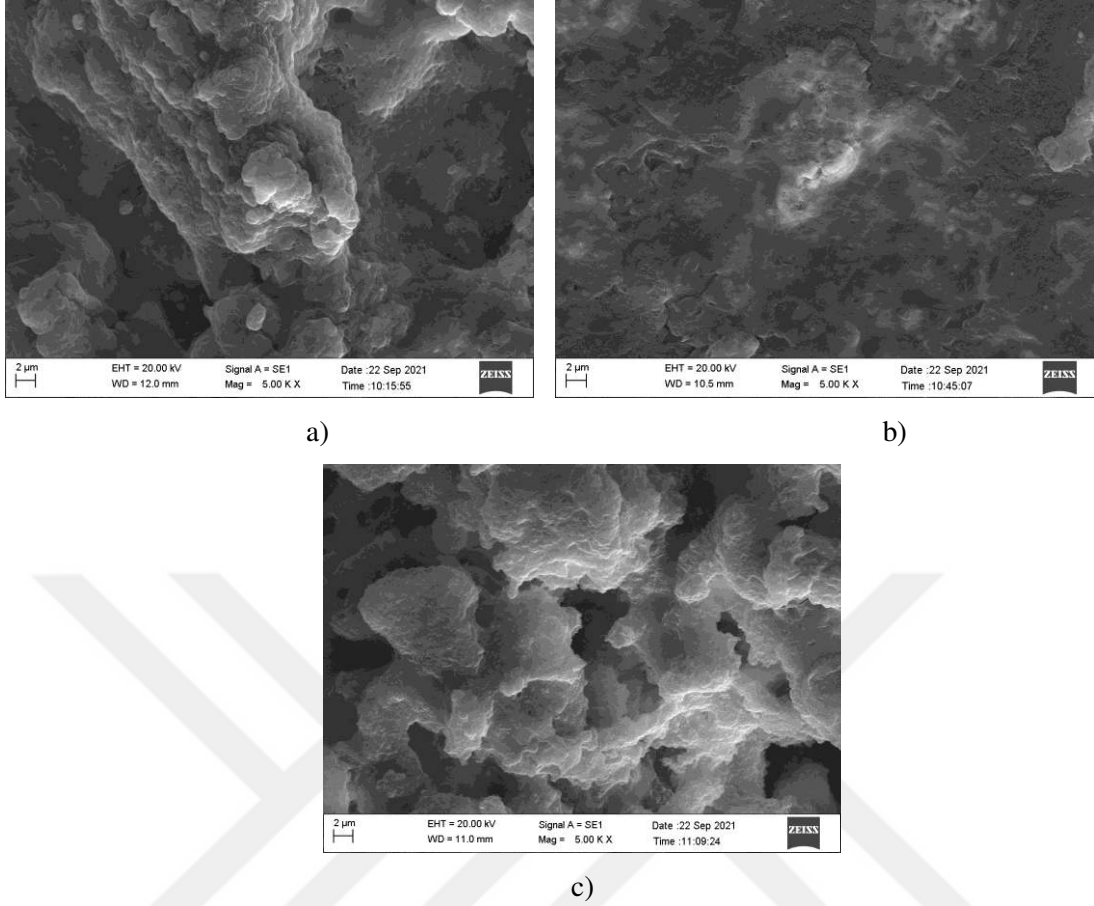
Şekil 8.11'de ise sol-jelde bekletme süresinin artmasıyla yapıdaki HAP'ın yüzeydeki gözeneklerin içerisine nüfuz ederek ve yüzeyde de tutunma gösterip büyüyerek yüzeydeki gözenek miktarını değiştirdi ve mikrodellikler oluştu. Kristalin HAP'ın yüzeye bağlandığı görüldü. Ayrıca NiTi ve HAP'ın ısı genleşme katsayısındaki farklılıktan dolayı yüzeylerde mikroçatlakların oluştuğu görüldü (Mir vd., 2021).



**Şekil 8.11.** P=200 MPa T=800°C t=60 dk v=35 mm/ dak ve z= a ) 24 b) 12h

Bilinmektedir ki yüzeyde oluşturulan kaplamanın da porozlu bir yapıya sahip olması istenir. Çünkü porozlu yapı doku ilerlemesi için istenen bir durumdur. 12 saatlik bekletme süreli sol, önce yüzeydeki gözeneklere nüfuz ettiği daha sonra yüzey içine ilerlediği ve yüzeyde kaplama tabakasının oluşup kristalleşmesi için zaman kalmadığından dolayı yüzeydeki HAP miktarının düşük ve NiTi miktarının düşük olduğu görüldü. Sürenin 24 saate artmasıyla yeterli süre verildiği için sol yüzeye içerisine ilerledi ve yüzeydeki solün tutulup, jelleşmesi ve kristalleşmesiyle yüzeyde porozlu yapıya sahip HAP kaplama üretildi(Şekil 8.11).

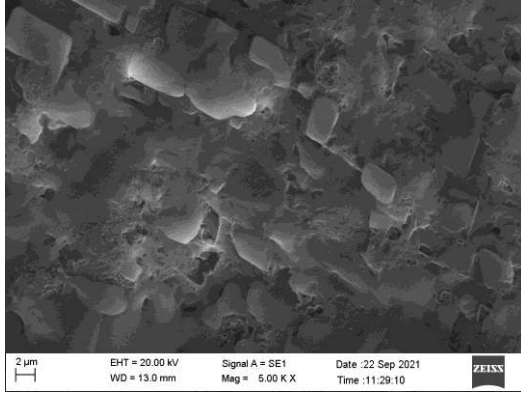
Şekil 8.12’de 200 MPa basınçta üretilen tüm numunelerin içerisinde en iyi kaplama görüntüsü 200 MPa 1100°C ve 120 dk sinterleme süresinde üretilen NiTi yüzeyine 20 mm/dak hızında ve 24h sol-jel bekletme süresinde üretilen kaplamada elde edildi. Bu görüntülerde HAP’ın yüzeye tutunduğu ve yüzeyde büyüyerek yüzeyi kaplayıp yüzeyde porozlu bir yapı oluşturduğu görüldü. Önceki bölümlerdeki yoğunluk incelemelerine bakıldığı zaman belirtilen şartlarda yüksek gözenek oranına sahip 60 dakikalık sinterleme süreli NiTi altlık numuneler kaplanırken solün gözenekler içerisine nüfuz ettiği ve yüzeyde tutunan çok fazla HAP kalmadığı görüldü, 90 dakikalık NiTi’nin gözenek miktarı düşük olduğu için HAP içerisine nüfuz edecek gözenek bulamayıp ancak yüzeyde bir miktar HAP tutunduğu ve büyümeye başladığı görüldü. 120 dakika sinterleme süresine sahip NiTi altlıklarda ise gözenek oranında tekrar bir artış görülerek oluşturulan solün içerisine nüfuz edecek gözenek mevcut olduğundan, HAP’ın hem gözenek içerisine nüfuz ettiği hem de yüzeyde büyüme göstererek gözenekli kaplamanın oluştuğu görüldü.



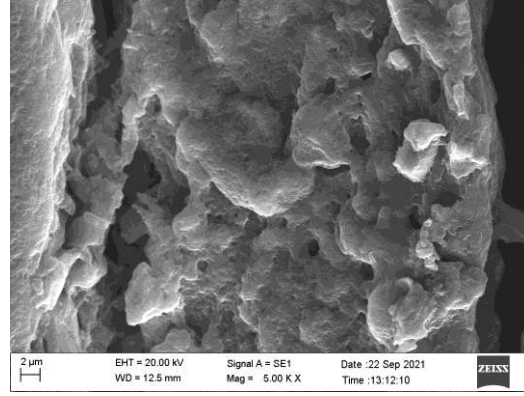
**Şekil 8.12.** P=200 MPa T=1100°C z= 24h v= 20 mm/dak) t=a)60 b) 90 c)120 dak şartlarında üretilen kaplamaların SEM görüntüleri

Şekil 8.13'te 400 MPa'da 800°C'de üretilen numunelerde 90 ve 120 dakikada sinterlenen numunelerde HAP kaplamanın yanısıra yüzeyde oksitinde olduğu görüldü.

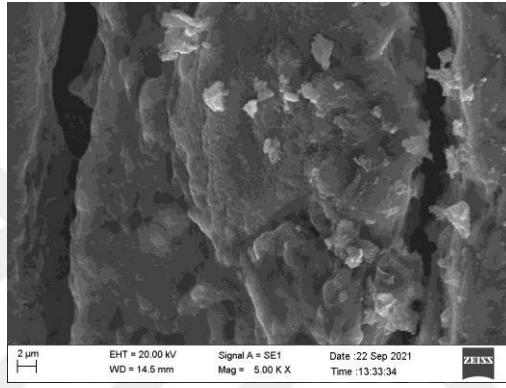
Yüzeyde oluşturulan HAP tabakası implant yada protez olarak kullanımı için büyük önem arz etmektedir. Çünkü yüzeyde oluşturulan bu tabaka metal biyomalzeme ile doku arasındaki teması keser, zamanla dokuya metal iyonları geçişini engelleyen bir bariyer görevi yapar. Böylece metal iyonlarının dokuya geçişinden dolayı metalik biyomalzeme mukavemet açısından zayıflaması engellenir. Ayrıca dokuda bozunmalar, toksik etkiler meydana gelmez (Büyüksağış, 2010).



a)



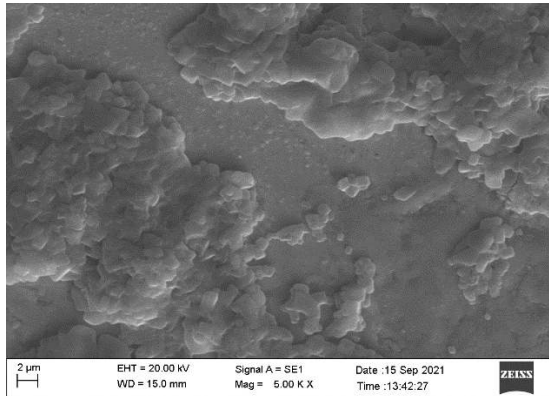
b)



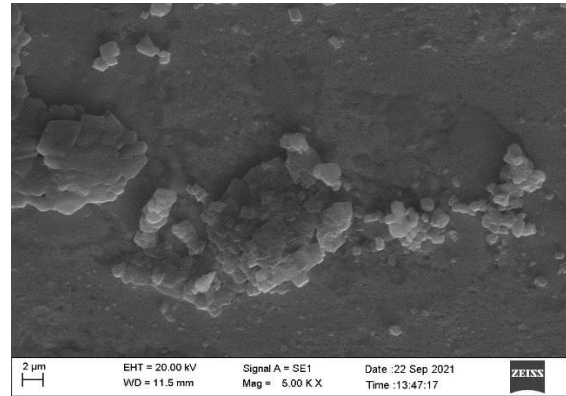
c)

**Şekil 8.13.** P=400 MPa T= 800°C z= 24h v= 20 mm/dak t=a)60 b)90 c) 120 dak üretilen kaplamaların SEM görüntüleri

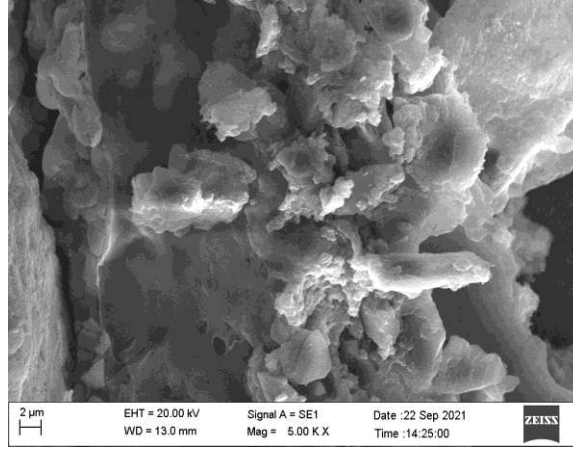
Şekil 8.14'te 400 MPa presleme basıncı ve 1100°C'de üretilen NiTi'nin yüzeyi, 20 mm/dak hız ve 24h bekletme süresi kullanılarak HAP kaplamanın SEM görüntülerinde ise sinterleme süresinin artmasıyla HAP kaplamada tane irileştiği görüldü. Bunun sebebinin NiTi altlığın sahip olduğu düşük poroziteye bağlanılabiliyor. Ayrıca tane aglomerasyonunun da meydana geldiği görüldü.



a)



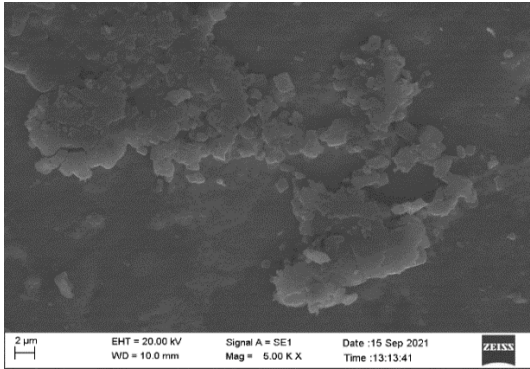
b)



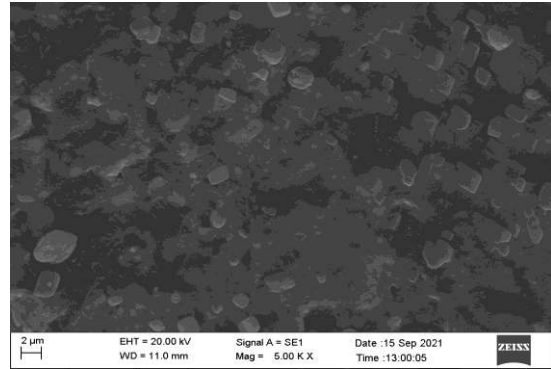
c)

**Şekil 8.14.** P=400 MPa T=1100°C z=24h v=20 mm/dak t=a) 60 b)90 c)120 dak üretilen kaplamaların SEM görüntüleri

Şekil 8.15'te üretilen kaplamalar daldırma hızı açısından değerlendirilmesi yapılacak olursak, daldırma hızının hızlı (35 mm/dak) olması durumunda yüzeye tutunan HAP heterojen bir yapı sergilediği bazı bölgelerde tutunduğu bazı bölgelerde ise tutunamadığı ve aglomerasyon oluşumu meydana geldiği görüldü. Hızın 20 mm/dakikaya düşürülmesiyle beraber üniform bir HAP kaplama yapısının meydana geldiği, tüm yüzeyde tutunan bir kaplamanın oluştuğu görüldü.



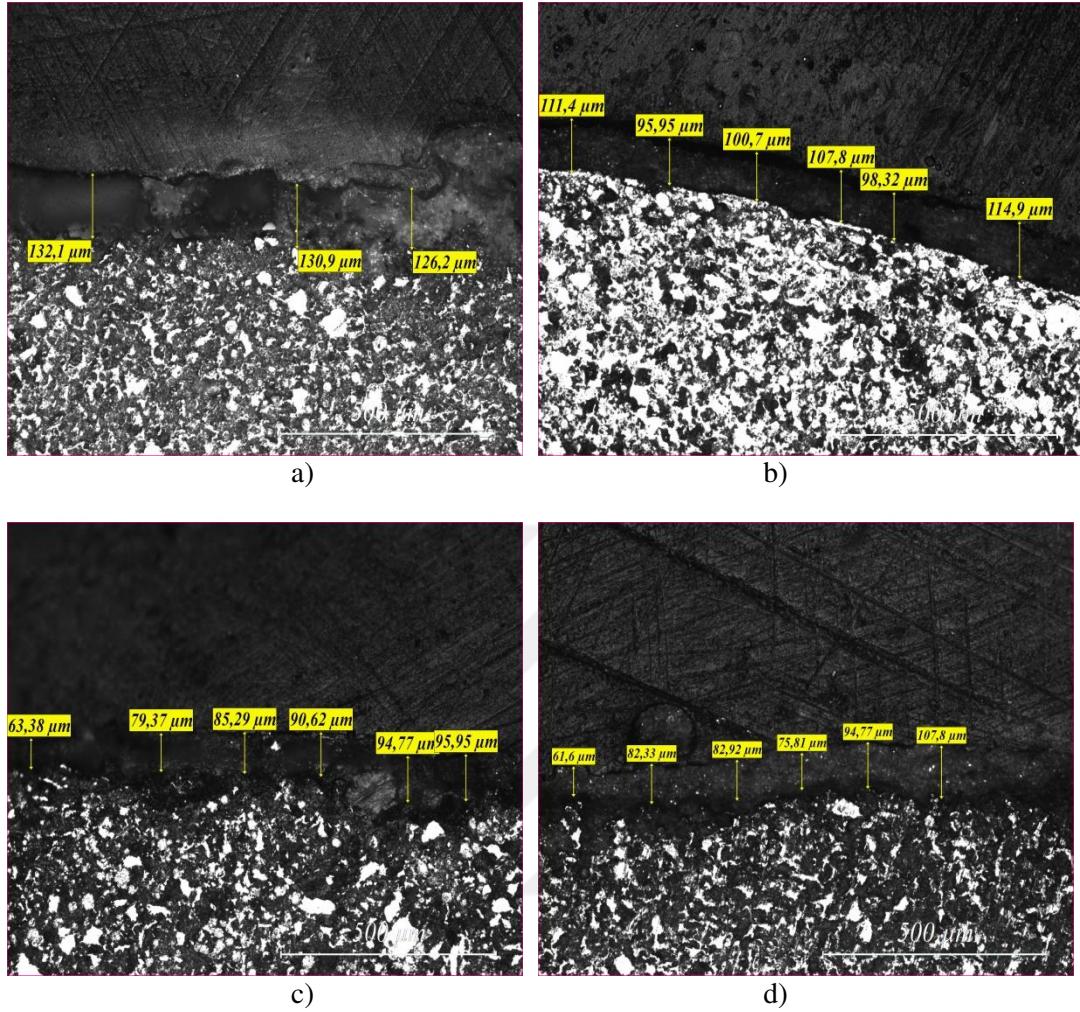
a)



b)

**Şekil 8.15.** P=200 MPa T=800°C t=60 dak z= 12h v=a)20 b)35 mm/dak üretilen kaplamaların SEM görüntüleri

Hidroksiapatit kaplamalarda, kaplama kalınlığı mekanik özellikler açısından önemli bir parametredir. Kaplamanın kalınlığının artmasıyla beraber, oluşan tabaka içindeki iç gerilmelerde artış gözleneceğinden bu gerilmelerin arttığı noktada kaplama tabakasında kopma görülmektedir. Bu nedenle kaplama kalınlığının fazla olması istenmemektedir (Zümrüt, 2009). Bu çalışmada üretilen kaplamaların kalınlık ölçümleri optik mikroskop yardımıyla yapıldı(Şekil 8.16).



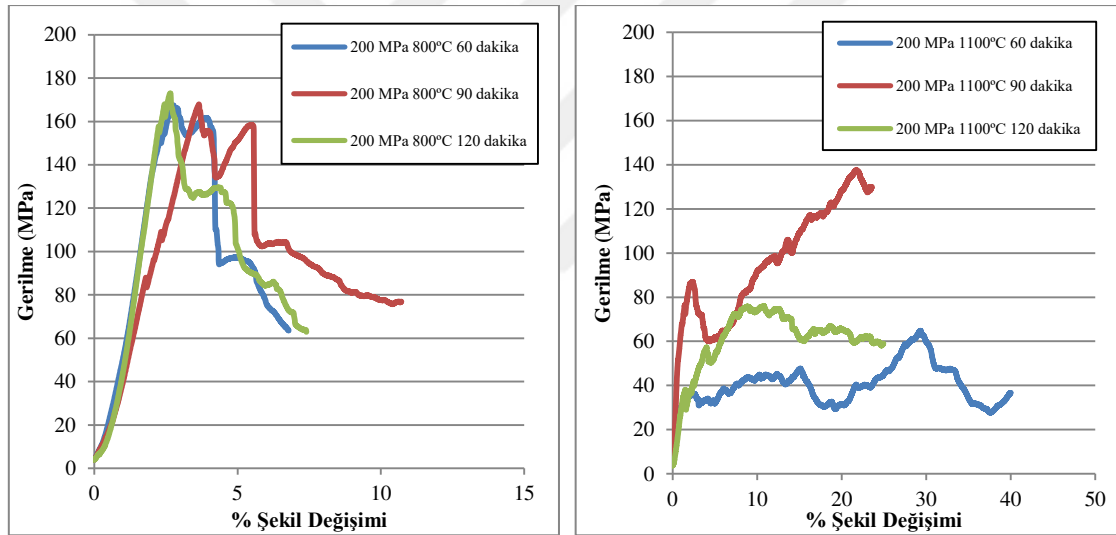
**Şekil 8.16.** P=200MPa T=800 °C t= 60 dak z,v a)24h, 20mm/dk b)24h, 35mm/dk c)12h, 35mm/dk d)12h ,20mm/dk

Kaplama olarak karşılaştırılan numuneler arasında elde edilen HAP kaplamaların ölçülen kalınlık değerlerinde arasında en yüksek kaplama kalınlığı olan 132 µm ile 200 MPa presleme basıncı, 800 °C sinterleme sıcaklığı 60 dakika sinterleme süresinde üretilen NiTi'nin yüzeyinin 24 saat bekletme süresi ve 20 mm/dak hızda yapılan HAP kaplamada ölçülürken, en düşük kalınlık ise 200 MPa presleme basıncı, 800 °C sinterleme sıcaklığı 120 dakika sinterleme süresinde üretilen NiTi'nin yüzeyinin 24 saat bekletme süresi ve 20 mm/dak hızda yapılan HAP kaplamada 30,26 µm olarak ölçüldü. İç yüzeylerde yani kaplama NiTi arasındaki bölgedeki kaplama dış kısımdaki kaplamaya göre daha incedir. Bu da sol-jel işlemi esnasında gözeneklerin içerisine girdikten sonra yüzeyde birikmenin başlamasıyla meydana gelir.

### 8.3. Basma Deneyleri

Üretilen NiTi alaşımları sert doku implantı olarak kullanılması tasarlandığı için yüksek gözenek oranına ve insan kemiğine yakın basma mukavemetine sahip olması gerekir. İnsan kemiğinin basma mukavemeti, test yönünün kemik eksenine paralel olması durumunda 170-193 MPa ve test yönünün kemik eksenine dik olması durumunda ise 133 MPa'dır (Tosun, 2007). Kemiğin kırılabilirliğinin biyomekanik açıdan değerlendirilmesi için en az üç komponent bilinmesi gerekir. Bunlar; Dayanıklılık veya güç, kırılabilirlik ya da deforme olma özelliği ve kemiğin kırılıncaya kadar absorbe ettiği enerji miktarı (Günaydın vd., 2007). Bu yüzden, kemik implantı olarak kullanılmak amacıyla üretilen numunelerin basma gerilmelerine maruz kalacağından dolayı dayanımlarını belirlemek için basma deneyleri yapıldı.

Yapılan bu deneyler sonucunda elde edilen gerilme % şekil değişimi grafikleri (Şekil 8.17. ve Şekil 8.18.) incelendiği zaman, basınç arttıkça mukavemetin arttığı görüldü (Zhu vd., 2005).



Şekil 8.17. P=200MPa basıçta üretilmiş numunelerin basma deney grafikleri

200 MPa basınçta preslenerek üretilen numunelerde en yüksek mukavemet 800°C sinterleme sıcaklığı ve 120 dakika sinterleme süresinde üretilen numunelerde 172,96 MPa olup, en düşük mukavemet ise 1100°C sinterleme sıcaklığı ve 60 dakika sinterleme süresinde üretilen numunelerde 64,76 MPa'dır. Aynı numunelerin yoğunluk ölçümlerine bakıldığında sinterleme süresinin artması ile yoğunluğun arttığı ve dolayısıyla daha mukavim bir yapı elde edildiği görüldü (Şekil 8.17). Presleme işleminin erken aşamalarında tozların temas noktaları boyunca bir elastik deformasyon söz konusudur. Basıncın artmasıyla beraber, Nikel ve Titanyum tozları birbirinden kayar ve partiküllerden yeniden düzenlenme gerçekleşir. Daha yüksek basınçlarda yeniden düzenlenme üst sınıra ulaşır, fakat plastik deformasyon devam eder ve deformasyon

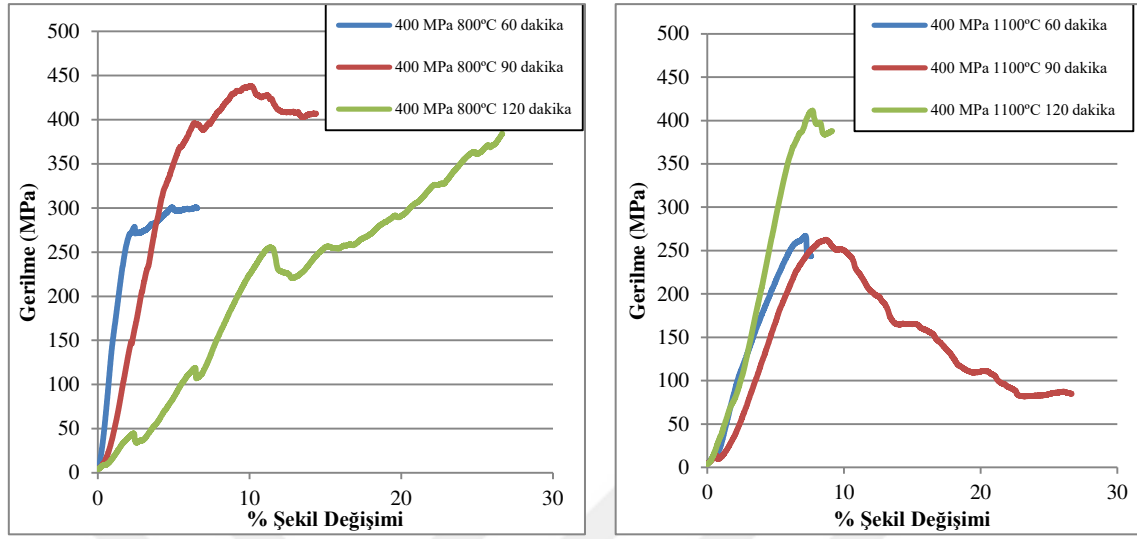
sertleşmesi görülür. Basınç daha çok arttığı zaman ise deformasyon sertleşmesinden dolayı hızlı artış yavaşlar. NiTi'nin porozitesi uygulanan basınca bağlı olarak değişkenlik gösterir. Düşük basınçta yüksek porozite ve buna bağlı olarak düşük mukavemet görülür. Basınç arttıkça mukavemet artar (Zhu vd., 2005), bunun yanı sıra eğer yapıda sinterleme esnasında tamamlanmamış difüzyon var ise buda mukavemete olumsuz etki eder. En yüksek ve en düşük basma değerleri elde edilen numunelerin üretim parametreleri incelendiği zaman, düşük basınçta (200MPa) üretilen numunelerin daha uzun sinterleme süresine ihtiyaç duyduğu ve bu sürenin (120 dakika) verildiği zaman yüksek mukavemet değerinin elde edildiği görüldü. Yüksek basınçta (400 MPa) üretilen numunelerde ise yüksek mukavemet elde etmek için daha kısa süreye (90 dakika) ihtiyaç duyulduğu görüldü (Şekil 8.17, Şekil 8.18). Yukarıda ifade edilen Yüksek basınçlarda, daha fazla plastik deformasyon, daha fazla iç gerilme ve daha fazla Ni-Ti arayüzeyi meydana gelir, buda difüzyonun tamamlanmasının kolaylaştırır (Zhu vd., 2005).

Hem 200MPa hemde 400MPa'da preslenen ve aynı üretim parametrelerinde üretilen numunelerin sinterleme sıcaklığı 800°C'den 1100°C'ye artırıldığı zaman elde edilen mukavemet değerlerinin düştüğü görüldü (Şekil 8.17, Şekil 8.18). Sinterleme sıcaklığının artırılmasıyla beraber aslında daha yoğun numuneler elde edildi, fakat bu numunelerde bulunun ikincil faz miktarı artmasından dolayı mukavemetin artması gerekirken mukavemetin düştüğü düşünülmektedir.

200MPa presleme basıncı ve 1100°C sinterleme sıcaklığında üretilen numunelerde ise en yüksek mukavemet 90 dakika sinterleme süresinde 139,60 MPa olup en düşük mukavemet ise 60 dakika sinterleme süresinde 64,76 MPa olarak ölçüldü. Bu numunelerin akma gösterdiği görülmüş olup 90 dakika sinterleme süresinde akma gerilmesinin 86,86 MPa, 120 dakikalık sinterleme süresinde 60 MPa ve 60 dakikalık sinterleme sürede 37,34 MPa olduğu görüldü. Bu da mukavemet açısından 90 dakikalık sürenin eşik süre olduğu görüldü. Akma gerilmesi numunenin elastik bölgeden çıkıp plastik bölgeye geçiş yaptığı sınır olarak bilinmektedir. Dolayısıyla bu sınırın altındaki yüklemelerde herhangi bir plastik deformasyon görülmez. Fakat bu sınırın üzerine çıkıldığı zaman plastik bir şekil değişimi meydana gelir ki bu implantlar için istenmeyen bir durumdur. Sinterleme süresinin 90 dakikadan fazla olduğu sürede mukavemetin düştüğü görüldü. Bu durumun yoğunluk ile paralel gittiği görüldü. 90 dakikanın üzerindeki sinterleme süresinde (120 dakika) görülen yoğunluktaki düşme aynı zamanda da mukavemet değerlerini paralel olarak düşürdü.

Şekil 8.18' de 400 MPa basınçta üretilen numunelerde en yüksek mukavemet 800°C sinterleme sıcaklığı ve 90 dakika sinterleme süresinde üretilen numunede 438,21 MPa olarak ölçüldü. Aynı numuneye ait mikroyapı incelemelerinde görülen geniş NiTi'nin mevcudiyeti ise bunun kanıtıdır. En düşük mukavemet ise 1100°C sinterleme sıcaklığı ve 60 dakika sinterleme süresinde üretilen numunede 267,03 MPa olarak ölçüldü. Aynı numunenin mikroyapısında NiTi ve ikincil fazların yanı sıra reaksiyona girmemiş Ni'nin varlığı sinterlemenin tamamlanamamasına

dolayısıyla düşük mukavemet elde eldesine neden oldu.



Şekil 8.18. P=400 MPa basınçta üretilmiş numunelerin basma deney grafikleri

Sinterleme sıcaklığının artmasıyla, atomların difüzyon hızı arttığını belirtmişlerdir. NiTi'nin mukavemeti gözeneklerin sayısı ve boyutu kadar şekli tarafından da belirlenir. Keskin köşelerde gerilme yoğunlaşması meydana gelir, buda mukavemetin ve plastisitenin azalmasına neden olur. Yetersiz sinterleme daha fazla keskin köşeli düzensiz gözeneklerin oluşmasına neden olur. Atomların difüzyonu sinterleme sıcaklığının artması ile artar. Böylece sinterleme sıcaklığının artmasıyla mukavemet artar (Zhu vd., 2005). Yaptığımız çalışmada ise her iki basınçta sinterlenen numunelerde sinterleme sıcaklığı arttıkça numunelerin mukavemetinde düşme görüldü. Ayrıca keskin şekilli gözeneklerin mevcudiyeti ve yapı içerisindeki ikincil fazlar mukavemette azalma meydana getirir. Keskin şekilli gözenekler deneyler esnasında çatlak başlangıcı gibi davranmakta ve mukavemeti düşürmektedir.

İnsandaki süngerimsi kemiğin basma mukavemeti için yaklaşık 50 MPa'dır (Tüfekçi, 2008).Yapılan tüm deneyler dikkate alınarak değerlendirme yapılacak olursa, en yüksek mukavemet 400 MPa basınç, 800°C sinterleme sıcaklığı ve 90 dakika sinterleme süresinde üretilen numunede 438,21 MPa, en düşük mukavemet ise 200MPa basınç, 1100°C sinterleme sıcaklığı ve 60 dakika sinterleme süresinde 64,76 MPa olarak ölçüldü.

Tüm sinterleme sıcaklığı ve sinterleme sürelerinde yüksek basınçlar yüksek mukavemeti destekledi, ancak sinterleme süresinde 90 dakikanın eşik süre olduğu ve bu sürenin üzerinde yapılacak sinterlemenin mukavemeti düşürdüğü, sinterleme sıcaklığı açısından ise 800°C'nin en uygun sinterleme sıcaklığı olduğu görüldü. Basma deneyleri sonucunda elde edilen veriler kullanılarak üretilen numunelerimizin ise elastiklik modülleri hesaplandı. Gerilme–uzama eğrisinde elastik bölgenin eğimi ile belirlenen elastik (Young's) modulus kemik materyalinin

deformasyona direncini gösterir (Günaydın vd., 2007). Yapılan çalışmalarda üretilen metalik implantların dayanımı ve elastisite modülünün kemiğin dayanımından yüksek olduğu tesbit edilmiştir. Metalik biyomalzemelerin elastisite modülleri yüksek (316L paslanmaz çelikte 200 GPa, titanyumda 110 GPa) seviyelerde iken, insan kemiğinde bu değer 10-15 GPa dolaylarındadır (Kayacan vd., 2018). Bu çalışmada, en düşük elastisite modülü 200 MPa presleme basıncı, 1100°C sinterleme sıcaklığı, 60 dakika sinterleme süresinde üretilen numunelerde 0,220622303 GPa olarak hesaplanırken, en yüksek elastisite modülü ise 200 MPa presleme basıncı, 800°C sinterleme sıcaklığı, 120 dakika sinterleme süresinde üretilen numunelerde 6,518592965 GPa olarak hesaplandı.

Tablo 8.1’de toz metalürjisi deney çalışmasında elde edilen basma mukavemeti, yoğunluk, elastiklik, yüzde birim uzama, akma gerilmesi, mekanik özellikleri hakkında elde edilen değerler verilmiştir

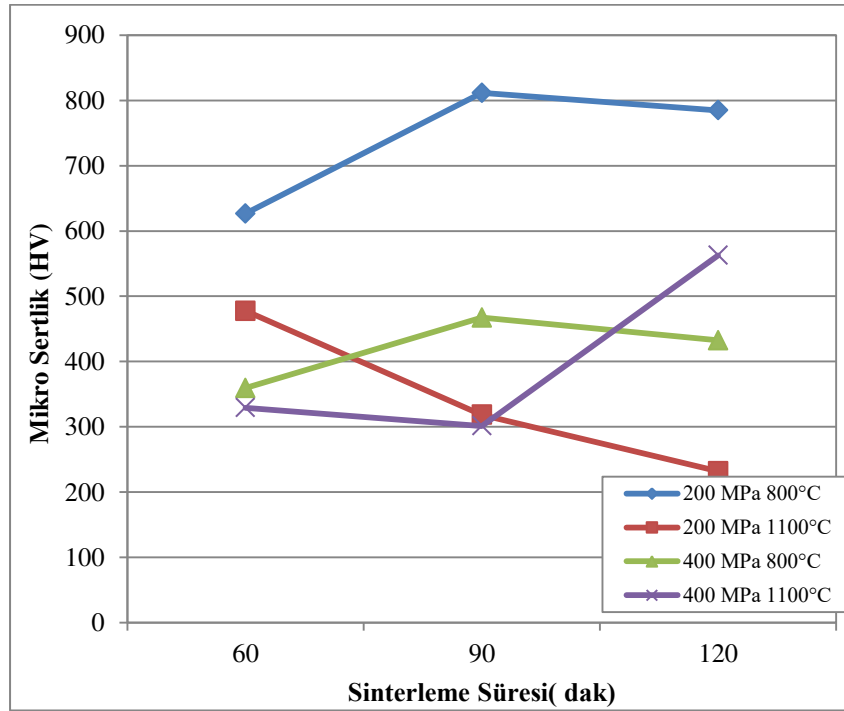
**Tablo 8.1.** NiTi alaşımının toz metalürjisi deney çalışması

| Presleme basıncı (MPa) | Sinterleme sıcaklığı (°C) | Sinterleme süresi (dak) | Basma dayanımı (MPa) | Elastikmodülü (GPa) | Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> ) | Yüzde Birim Uzama | Akma Gerilmesi (MPa) |
|------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------|---------------------|--------------------------------|-------------------|----------------------|
| 200                    | 800                       | 60                      | 167,43               | 6,03                | 0,192518                       | 2,77              | 0,33                 |
| 200                    | 800                       | 90                      | 162,5                | 4,16                | 0,1924                         | 3,9               | 0,32                 |
| 200                    | 800                       | 120                     | 172,96               | 6,51                | 0,193103                       | 2,65              | 0,34                 |
| 200                    | 1100                      | 60                      | 64,76                | 0,22                | 0,198702                       | 29,35             | 37,34                |
| 200                    | 1100                      | 90                      | 139,6                | 0,54                | 0,197344                       | 25,46             | 86,86                |
| 200                    | 1100                      | 120                     | 65,08                | 0,32                | 0,198576                       | 20,27             | 60                   |
| 400                    | 800                       | 60                      | 310,35               | 4,23                | 0,191193                       | 7,33              | 273,7                |
| 400                    | 800                       | 90                      | 438,21               | 4,33                | 0,191535                       | 10,12             | 400                  |
| 400                    | 800                       | 120                     | 258,91               | 1,55                | 0,19192                        | 16,64             | 112,73               |
| 400                    | 1100                      | 60                      | 267,03               | 3,71                | 0,19478                        | 7,18              | 0,53                 |
| 400                    | 1100                      | 90                      | 261,62               | 2,97                | 0,195851                       | 8,79              | 0,52                 |
| 400                    | 1100                      | 120                     | 411,465              | 5,33                | 0,194388                       | 7,70              | 0,82                 |

Kortikal kemiğin kırılması için orijinal uzunluğunun %2’sinin aşılması yeterli iken, trabeküler kemikte bu oran %7’dir. Gerilme-Uzama grafiğinde eğrinin altında kalan alan dayanıklılık olarak adlandırılır ve kırık oluşuncaya kadar kemiğin absorbe edebileceği enerji miktarını gösterir (Günaydın vd., 2007).

#### 8.4. Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları

Sinterleme süresi-Mikrosertlik grafiği Şekil 8.19’da verildi. Her bir numune için 3 ölçüm alınıp, 0,05 mm aralıklarla ortalama değerleri hesaplandı. 800°C sinterleme sıcaklığında üretilen tüm numunelerde basınç arttıkça sertlik değerleri düştüğü görüldü. 1100°C sinterleme sıcaklığında üretilen numunelerde ise 90 dakikalık sinterleme süresine kadar presleme basıncı arttıkça sertlik değeri düştü, 120 dakika sinterleme süresinde tam tersi bir yönelimin olduğu presleme basıncı arttıkça sertlikte artış görüldü. Bunun sebebinin porozite sonuçları ile uyumludur. Yani porozite miktarının yüksek olduğu numunelerde düşük sertlik ölçülürken porozitenin düşük olduğu numunelerde ölçülen mikrosertlik sonuçlarının yüksek olduğu görüldü. En yüksek sertlik değeri 200 MPa 800°C 90 dakikada, en düşük sertlik değeri ise 200 MPa 1100 °C 120 dakikada elde edildi.



Şekil 8.19. Mikrosertlik deney grafiği

200MPa presleme basıncı ve 1100°C sinterleme sıcaklığı kullanılarak üretilen numunelerde sinterleme süresi arttıkça mikrosertlik ölçümlerinde azalma olduğu görüldü. 200MPa presleme basıncı ve 1100°C sinterleme sıcaklığı kullanılarak üretilen numuneler haricinde, genellikle 90 dakika sinterleme süresinin eşik sinterleme süresi olduğu hem basma deney sonuçlarından, hem yoğunluk ölçümlerinden hem de mikrosertlik ölçümlerinden görülmektedir.

120 dakika sinterleme süresi, 200MPa presleme basıncı, 1100°C sinterleme sıcaklığında üretilen numuneler haricinde, genellikle sinterleme sıcaklığı arttıkça mikrosertlikte düşüş olduğu görüldü. Yapılan incelemelerde dikkate alındığı zaman sinterleme sıcaklığının artmasıyla daha yoğunluğu yüksek olan numunelerin beraberinde daha yüksek sertliğe sahip numunelerin üretilmesi beklenirken daha düşük basma dayanımı ve daha düşük mikrosertliğin elde edilmesinin sebebi olarak mikroyapıda gözlemlenen ikincil fazların varlığına bağlandı.



## 9. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada atomik olarak %53 Ni, içeren NiTi, sinterleme sıcaklığı (800, 1100 °C), sinterleme süresi (60, 90, 120 dakika), presleme basıncı (200, 400 MPa) gibi farklı üretim parametreleri kullanılarak toz metalürjisi yöntemiyle üretildi. Üretilen NiTi numunelerin mikroyapı porozite ve basma mukavemetleri belirlendikten sonra numunelerin yüzeyi farklı daldırma hızı (20 ve 35 mm/dak) ve solüsyonda bekletme süresinde (12 ve 24 saat) sol-jel yöntemi kullanılarak kaplandı. Yapılan kaplamanın mikroyapı karakterizasyonu SEM ve optik mikroskopi ile, mukavemeti basma deneyleri ile ve porozite miktarı ise yoğunluk ölçümleri ile yapıldı. Yapılan tüm incelemeler sonucunda;

Sinterleme sıcaklığının 800°C'den 1100°C'ye artırılması ile yoğunlaşma arttı. Basınç arttıkça yoğunluk azaldı. 1100°C'de sinterlenen tüm numunelerde eşik sinterleme süresinin 90 dakika olduğu bu süreden daha uzun sürelerde yoğunluğun trendinin zıddı bir temayülün olduğu görüldü. Tüm 800°C'de sinterlenmiş numunelerde her iki basınçta da sinterleme süresi arttıkça yoğunluğun arttığı görüldü. En yüksek yoğunluk 200 MPa sinterleme basıncı ve 1100°C sinterleme sıcaklığında ve 60 dakika sinterleme süresinde 0,19870 olarak ölçüldü. En düşük yoğunluk ise 400 MPa sinterleme basıncı ve 800°C sinterleme sıcaklığında ve 60 dakika sinterleme süresinde 0,19119 olarak ölçüldü. Tüm üretilen numunelerin poroziteleri ise %80,05-80,80 aralığında değişmektedir. Yoğunluk açısından üretilen numuneler alt ve üst sınır aralığında kaldı.

Mikroyapı incelemelerinde genellikle NiTi ana fazın meydana geldiği bunun yanısıra Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>, Ni<sub>4</sub>Ti gibi ikincil fazlarında olduğu, bazı durumlarda ise reaksiyona girmemiş Titanyum ve/veya Nikelin mevcut olduğu görüldü. 200MPa presleme basıncı ve 800°C sinterleme sıcaklığında üretilen numunelerin görüntülerinde NiTi, Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>, Ni<sub>4</sub>Ti ve reaksiyona girmemiş Titanyum ve Nikelin mevcut olduğu görüldü. Sinterleme sıcaklığının 1100°C'ye artmasıyla NiTi azalırken ikincil fazlarda artış görüldü. 400MPa presleme basıncı, 800°C sinterleme sıcaklığı ve 60 dakika NiTi alanlarının arttığı, reaksiyona girmemiş Ti'nin ve NiTi<sub>2</sub> ve NiTi<sub>4</sub> fazının bulunduğu görüldü, sürenin artmasıyla NiTi miktarının azaldığı ve ikincil fazların arttığı görüldü. 400 MPa presleme basıncında 1100°C sinterleme sıcaklığı 60 dakikalık sinterleme süresinde NiTi anafazı, NiTi<sub>3</sub> ikincil fazı ve yapıda reaksiyona girmemiş Ni, 90 dakika sinterleme sıcaklığında ana faz NiTi'nin arttığı ve NiTi<sub>2</sub> ve NiTi<sub>3</sub> ikincil fazları ve reaksiyona girmemiş Ni, 120 dakika sinterleme süresinde ise NiTi anafazı daha çok artmış ancak yapıda ikincil fazların yanısıra Nikelin tüketilmiş ancak reaksiyona girmemiş Ti'nin varlığı görüldü. Presleme basıncının artmasıyla ikincil fazlar azaldı, NiTi anafazı arttı. Altlık-kaplama arayüzeylerinde herhangi bir çatlak görülmedi ve başarılı bir kaplama işlemi yapıldığı belirlendi. 12 saatlik bekletme süreli sol, önce yüzeydeki gözeneklere nüfuz ettiği daha sonra yüzey içine ilerlediği ve yüzeyde kaplama

tabakasının oluşup kristalleşmesi için zaman kalmadığından dolayı yüzeydeki HAP miktarının düşük ve NiTi miktarının düşük olduğu görüldü. Sürenin 24 saate artmasıyla yeterli süre verildiği için sol yüzeye içerisine ilerledi ve yüzeydeki solün tutulup, jelleşmesi ve kristalleşmesiyle yüzeyde porozlu yapıya sahip HAP kaplama üretildi. Sol-jelde bekletme süresinin artmasıyla yapıdaki HAP'ın yüzeydeki gözeneklerin içerisine nüfuz ederek ve yüzeyde de tutunma gösterip büyüterek yüzeydeki gözenek miktarını değiştirdi ve mikrodellikler oluştu. Kristalin HAP'ın yüzeye bağlandığı görüldü. Ayrıca NiTi ve HAP'ın ısı genleşme katsayısındaki farklılıktan dolayı yüzeylerde mikroçatlakların oluştuğu görüldü. Sol-jel bekletme süresi 24h ve daldırma hızı 20 mm/dak olan 200MPa ve 800°C sinterleme sıcaklığında üretilen numunelerde sinterleme süresi 60 dakika olan numunelerin yüzeyinde üniform ve gözenekli bir kaplama yapısının yanısıra eser miktarda NiTi nin mevcut olduğu görüldü. NiTi'nin yüzeyinde kalsiyum açısından eksik HAP meydana geldi. Sinterleme süresinin 60 dakikadan 90 dakikaya artması, HAP miktarının arttığı, kristalin yapıya ve köşeli şekle sahip görüldü. Sinterleme süresinin 120 dakikaya çıkmasıyla ise HAP'ın ise NiTi'nin yüzeyinde büyümeye başladığı görüldü. 200 MPa basınçta üretilen tüm numunelerin içerisinde en iyi kaplama görüntüsü 200 MPa 1100°C ve 120 dk sinterleme süresinde üretilen NiTi yüzeyine 20 mm/dak hızında ve 24h sol-jel bekletme süresinde üretilen kaplamada elde edildi. 400 MPa'da 800°C'de üretilen numunelerde 90 ve 120 dakikada sinterlenen numunelerde HAP kaplamanın yanısıra yüzeyde oksitinde oluştuğu görüldü. 400 MPa presleme basıncı ve 1100°C'de üretilen NiTi'nin yüzeyi, 20 mm/dak hız ve 24h bekletme süresi kullanılarak HAP kaplamanın SEM görüntülerinde ise sinterleme süresinin artmasıyla HAP kaplamada tane irileştiği görüldü. Üretilen kaplamalar daldırma hızı açısından değerlendirilmesi yapılacak olursak, daldırma hızının hızlı (35 mm/dak) olması durumunda yüzeye tutunan HAP heterojen bir yapı sergilediği bazı bölgelerde tutunduğu bazı bölgelerde ise tutunamadığı ve aglomerasyon oluşumu meydana geldiği görüldü. Hızın 20 mm/dakikaya düşürülmesiyle ile beraber üniform bir HAP kaplama yapısının meydana geldiği, tüm yüzeyde tutunan bir kaplamanın oluştuğu görüldü. Üretilen HAP kaplamaların ölçülen kalınlık değerlerinde arasında en yüksek kaplama kalınlığı olan 132 µm ile 200 MPa presleme basıncı, 800 °C sinterleme sıcaklığı 60 dakika sinterleme süresinde üretilen NiTi'nin yüzeyinin 24 saat bekletme süresi ve 20 mm/dak hızda yapılan HAP kaplamada ölçülürken, en düşük kalınlık ise 200 MPa presleme basıncı, 800 °C sinterleme sıcaklığı 120 dakika sinterleme süresinde üretilen NiTi'nin yüzeyinin 24 saat bekletme süresi ve 20 mm/dak hızda yapılan HAP kaplamada 30,26 µm olarak ölçüldü.

Her iki basınçta sinterlenen numunelerde sinterleme sıcaklığı arttıkça mukavemette düşme, basınç arttıkça mukavemette artış görüldü. 200MPa basınç 1100°C'de 90 dakikanın eşik değeri olduğu bu değere kadar mukavemette artış bu değerden sonra ise mukavemette düşme olduğu görüldü. Hem 200MPa hemde 400MPa'da preslenen ve aynı üretim parametrelerinde üretilen numunelerin sinterleme sıcaklığı 800°C'den 1100°C'ye artırıldığı zaman elde edilen mukavemet

değerlerinin düştüğü görüldü. En yüksek mukavemet 400 MPa basınç, 800°C sinterleme sıcaklığı ve 90 dakika sinterleme süresinde üretilen numunede 438,21 MPa, en düşük mukavemet ise 200MPa basınç, 1100°C sinterleme sıcaklığı ve 60 dakika sinterleme süresinde 64,76 MPa olarak ölçüldü. Mukavemet açısından da 90 dakikanın eşik süredir.

Mikro sertlik incelemeleri dikkate alındığında sinterleme sıcaklığının artmasıyla daha yoğunluğu yüksek olan numunelerin beraberinde daha yüksek sertliğe sahip numunelerin üretilmesi beklenirken daha düşük basma dayanımı ve daha düşük mikrosertliğin elde edilmesinin sebebi olarak mikroyapıda gözlemlenen ikincil fazların varlığına bağlandı.

Üretilen implantların porozite oranlarının yüksek olduğu, mekanik özellikler açısından istenen değerlerin altında olduğu, mikroyapı açısından ise ana fazın NiTi olduğu ancak ikincil fazların görüldüğü, kaplama açısından ise arayüzeyde herhangi bir çatlak oluşmadan homojen bir kaplamanın üretildiği belirlendi.

En iyi gözeneklilik 400 MPa sinterleme basıncı ve 800°C sinterleme sıcaklığında ve 60 dakika sinterleme süresinde 0,19119 olarak ölçüldü. En yüksek mukavemet 400 MPa sinterleme basıncı ve 800°C sinterleme sıcaklığında ve 90 dakika sinterleme süresinde 438,21 MPa basma dayanımı ve 4,33013834 elastisite modülüne sahip olduğu bu şartlardaki 24h Sol-jel bekletme süresi ve 20 mm/dak daldırma hızlı kaplamada ve en yüksek sertlik değeri 200 MPa 800 °C 90 dakikada olduğu numunemizde görüldü.

## ÖNERİLER

Bu çalışmanın devamı niteliğinde üretilen biyomalzeme olarak kullanılabilirliğini tam olarak belirleyebilmek açısından NiTi altlıklı HAP kaplamanın İn-Vitro ve İn-Vivo deneyleri yapılabilir.



## KAYNAKLAR

- Akdoğan, A., Nurveren, K., 2003, Sekil Hafızalı Alaşımlar. Mühendis ve Makina, 521, 35–45.
- Anselme K., Bigerelle M “ Topography effects of pure titanium substrates on human osteoblast long-term adhesion” *Acta Biomaterialia* 1 p.211-222 (2005).
- Ayata, A. (2014). Toz metal alüminyum malzemelerin mikro dalga enerjisi ile sinterlenebilirliğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, 86, Ankara.
- Bansiddhi A., Sargeant T.D., Stupp S.I., Dunand D.C., *Acta Biomater.* 4 (2008) 773–782.
- Barbat N., Zangeneh-Madar K., (2018). *Advanced Powder Technology* 29 (2018) 1005–1013.
- Bertheville B., *Biomaterials* 27 (2006) 1246–1250.
- Biswas A., “Porous NiTi by thermal explosion mode of SHS: processing, mechanism and generation of single phase microstructure”, *Acta Materialia*, 53,1415–1425, 2005.
- Brunette, D.,M., Tengvall, P., Textor, M. Thomsen, P. 2001, *Titanium in Medicine*, Springer.
- Büyüksağış, Aysel (2010) The Coating Of Hydroxyapatite ( Hap ) On 316L Stainless Steel And Ti6Al4V Alloy Use By Sol-Gel Method, *Electronic Journal Of Machine Technologies* Vol: 7, No: 1, (1-11)
- Catauro, M., Papale, F., Bollino, F., “Characterization and biological properties of TiO<sub>2</sub>/PCL hybrid layers prepared via sol–gel dip coating for surface modification of titanium implants”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 415 (2015) 9–15.
- Ceram T, G. (2010) Increased Fracture Strength and Excellent Wear Properties BIOLOX1 Delta.
- Chen Y., Xu Z., Smith C., Sankar J., (2014) Recent Advances on the Development of Magnesium Alloys for Biodegradable Implants. *Acta Biomaterialia* 10 (11):4561–4573.
- Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, Clarke DR (2009) The Tetragonal-mono- clinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. *Journal of the American Ceramic Society* 92(9):1901–1920.
- Chng C., B., Lau D., P., Choo J.,Q., Chui C.,K., (2012) A Bioabsorbable Microclip for Laryngeal Microsurgery: Design and Evaluation. *Acta Biomaterialia* 8 (7):2835–2844.
- Chou TC., Nieh TG., McAdams SD, Pharr GM, Oliver WC., (1992). Mechanical properties and microstructures of metal/ceramic microlaminates: Part II. A Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Journal of Materials Research* volume 7, pages2774–2784 (1992).
- Chu C.L., Chung C.Y., Lin P.H., Wang S.D., “Fabrication and properties of porous NiTi shape memory alloys for heavy load-bearing medical applications”, *Journal of Materials Processing Technology*, 169(1), 103-107, 2005
- Ciobanu, G., Carja, G., Ciobanu, O., “Structural characterization of hydroxyapatite layer coatings on titanium supports”, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 2467–2470.
- Çakmak Ö, 2017 TiNbSn Alaşımının Toz Metalurjisi ile Üretimi Ve Biyouyumluluk Özelliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman.

- Çakmak, Ş. (2013). *Gözenekli NiTi Alaşımların Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Çalışkan, M. K., Endodontide Tanı ve Tedaviler. İstanbul: Nobel Tıp Kitabevleri. İstanbul, 831. 2006.
- Deliang Q., Yang L., Yin Y, Wang A., (2011) Preparation and characterization of hydroxyapatite/titania composite coating on NiTi alloy by electrochemical deposition. *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) 3280–3284
- Dikici, B., 2010, Toz Metalurjisi Yöntemiyle Nikel Titanyum Alaşımlarının Üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Dilibal, S. (2005). Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşım Üretimi ve Şekil Bellek Eğitimi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dudek K, Dulski M., Goryczka T., Gerle A., (2018) Structural changes of hydroxyapatite coating electrophoretically deposited on NiTi shape memory alloy. *Ceramics International* 44 (2018) 11292–11300.
- Dusa K.M., Spraytime Magazine: ITSA Historical Collection Growing, ASM Thermal Spray and International Thermal Spray Societies, Vol.8(2), (2001).
- Erbel R, Di Mario C, Bartunek J, Bonnier J (2007) Temporary Scaffolding of Coronary Arteries with Bioabsorbable Magnesium Stents: A Prospective, Non-randomised Multicentre Trial. *The Lancet* 369(9576):1869–1875.
- Erdemir, F., (2016) Fonksiyonel Derecelendirilmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC Kompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Erdoğan, H. O. (2015). NiTi Şekil Bellek Alaşımların Süperelastik Özelliklerinin Termo-Mekanik İşlemler İle İyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Evcin A., “Kaplama Teknikleri ders notları” (2006).
- Farhang B., Ravichander B. B., Venturi F., Amerinatanzi A., Shayesteh N. M., (2020). Study on variations of microstructure and metallurgical properties in various heat-affected zones of SLM fabricated Nickel–Titanium alloy Materials. *Science & Engineering A* 774 (2020) 138919.
- Fichtl W., Trausner N., Matuschka A.G., ‘Boronizing with Ekabor’, ESK GmbH, 02/1988.
- Garcia A. A., Casas A.G., Morales J.A., (2018) Electrochemical study of the synergic effect of phosphorus and cerium additions on a sol-gel coating for Titanium manufactured by powder metallurgy. *Progress in Organic Coatings* 124 (2018) 267–274.
- German R. M., Churn K.S., Sintering Atmosphere Effects on the Ductility of W-Ni-Fe Heavy Metals. (1984) s.1-8
- German, R.M., Powder Metallurgy Science, MPIF, USA, 1 (1989) 203-335.
- Ghaleh M H., Halili V., Allafi C., H., Javidi M., (2012). Hydroxyapatite coating on NiTi shape memory alloy by electrophoretic deposition process, *Surface & Coatings Technology* 208 (2012) 57–63.
- Goryczka T, 2008 NiTiCu shape memory alloy produced by powder technology, *Journal of Alloys and Compounds* Volume 456, Issues 1–2, 29 May 2008, Pages 194-200

- Gökçe, A., Findik, F., Kurt, A. O. 2013. "Effects of Mg Content on Aging Behavior of Al<sub>4</sub>CuXMg PM Alloy," Materials and Design, vol. 46, p. 524–31.
- Gümüşderelioglu, M. (2002). Biyomalzemeler, Bilim ve Teknik Dergisi, Temmuz Sayısı.
- Günaydın R, Karatepe G. A., Kemigin Biyomekanik Özellikleri ve Yaş ile ilişkili Kırıkların Biyomekaniği Osteoporoz Dünyasından (2007;13:44-8).
- Gürlük, G., 2009. Niti Hafızalı Alaşım Şekilli Film Kaplamaların Üretilmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gürsözlü, A. (2017). Tekstil Mamullerine Sol-Jel Yöntemiyle Elektriksel Özellik Kazandırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Güven Ş. Y. (2014) Biyouumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi 2(3),ÖS:BiyoMekanik2014, 303-311, 2014 ISSN: 1308-6693)
- Hanzi AC, Metlar A, Schinhammer M, Aguib H, et al (2011) Biodegradable Wound-closing Devices for Gastrointestinal Interventions: Degradation Performance of the Magnesium Tip. Materials Science and Engineering C 31 (5):1098–1103.
- Hoffmann F., Schaaber O., Erzeugung von Schutzschichten auf Eisenwerkstoffen durch Eindiffusion von Niob, HTM 32, 4, 181-191 (1977).
- Horandghadim N., Khalil-Allafi J., (2019). Characterization of hydroxyapatite-tantalum pentoxide nanocomposite coating applied by electrophoretic deposition on Nitinol superelastic alloy. Ceramics International 45 (2019) 10448–10460.
- Jacobs, A.J., Kilduff, T.F., Engineering Materials Technology:Structure, Processing, Properties and Selection, 5. Edition, Prentice-Hall Inc.,USA, 645 (2005) 357-397.
- Jiang H., C., Rong L.J. (2006) Effect of hydroxyapatite coating on nickel release of the porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS method. Surface & Coatings Technology 201 (2006) 1017–1021.
- Jun W., Hu K., (2017) Phase transformation of NiTi alloys during vacuum sintering, Materials Science and Engineering.
- Kapanen A., J. Ilvesaro A., J. Ryhanen, P. Lehenkari, J. Tuukkanen, Biomaterials 23 (2002) 645–650.
- Karabulut H., Çıtak R., Çinici H., (2015). Mekanik Alaşımlama Süresinin Al+%10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kompozitlerde Eğme Dayanımına Etkisi. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 28, No 3, 2013
- Karimi E., Khalil-Allafi J., Khalili V., (2016). Electrophoretic deposition of double-layer HA/Al composite coating on NiTi. Materials Science and Engineering C 58 (2016) 882–890.
- Kaya, M. (2008). Toz Metalurjisi İle Üretilen NiTi Şekil Hatırlatmalı Alaşımların Metalurjik ve Mekanik Karakteristiklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kayacan C., M., Delikanlı E., Y., Duman B., Özsoy K. Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V toz alaşımı kullanılarak SLS ile üretilen geçişli (değişken) gözenekli numunelerin mekanik özelliklerinin incelenmesi. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 33:1 (2018) 127-143
- Khalili V., Khalil-Allafi J., Xia W., B. Parsa A., Frenzel J., Somsen C., Eggeler G., (2016) Preparing hydroxyapatite-silicon composite suspensions with homogeneous distribution of multi-walled

- carbon nano-tubes for electrophoretic coating of NiTi bone implant and their effect on the surface morphology, *Applied Surface Science* 366 (2016) 158–165.
- Khalilia V., Najib H., (2020). Developing a mechanochemical surface pretreatment to increase the adhesion strength of hydroxyapatite electrophoretic coating on the NiTi alloy as a bone implant, *Surface & Coatings Technology* 397 (2020) 125985.
- Klein, L.C., 1988. *Sol-Gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, Specialty Shapes*, Park Ridge: Noyes Publications.
- Köktaş S., 2015 *Ti6Al4V Alaşımının İçyapı ve Yüzey Özelliklerinin CaP Bileşikleriyle Doyurulmuş Mg İçerikli MAO Filmlerinin Oluşumuna Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2015.
- Kuhn Liisa T. (2005) 6 - Biomaterials. in Enderle John Dh , Blanchard Susan Msn, Bronzino Joseph Dsp, (Eds.) *Introduction to Biomedical Engineering*. second edition. Academic Press, pp. 255–312.
- Kuo C, Hsu Y, Chung C, Chen CCA (2017) Multiple Criteria Optimisation in Coated Abrasive Grinding of Titanium Alloy Using Minimum Quantity Lubrication. *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 115:47– 59.
- Laner G., Wiedmann- Al Ahmad M., Otten J E., “The titanium surface texture effects adherence and growth of human gingival keratinocytes and human maxillar osteoblast- like cells in vitro” *Biomaterials* 22 p, 2799-2809(2001)
- Li B.Y., Rong L.J., Li Y.Y., “Stress-strain behavior of porous Ni-Ti shape memory intermetallics synthesized from powder sintering”, *Intermetallics*, 8, 643-646, 2000.
- Li B.Y., Rong L.J. and Li Y.Y., “Porous NiTi alloy prepared from elemental powder sintering”, *Journal of Materials Research*, 13 (10), 2847-2851, 1998.
- Li D.S., Zhang Y.P., Eggeler G., Zhang X.P., *J. Alloys Compd.* 470 (2009) L1–L5.
- Liu, X., Yang, J., Wang, L., Yang, X., Lu, L. and Wang, X., “An Improvement on solgel method for preparing ultrafine and crystallized titania powder”, *Materials Science and Engineering: A*, 289, 241-245. 2000.
- Li B.Y., Rong L.J. and Li Y.Y., “Porous NiTi alloy prepared from elemental powder sintering”, *Journal of Materials Research*, 13 (10), 2847-2851, 1998
- Maleki-Ghaleh H., Khalil-Allafi J., (2019). Characterization, mechanical and in vitro biological behavior of hydroxyapatite-titanium-carbon nanotube composite coatings deposited on NiTi alloy by electrophoretic deposition, *Surface & Coatings Technology* 363 (2019) 179–190.
- Meral M., 2013 *Çok İşlevli Uyluk Çivisi Tasarımı Üretimi Ve Mekanik Özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Mihalez, I., 2001. Fundamental Characteristics and Design Method for Nickel Titanium Shape Memory Alloys, *Periodica polytechnica Ser. Mech. Eng.*, 45(1):75-85.
- Mir S., N., Mohamadreza S., S., Frank E., Khalil W., J., (2021). Enhanced corrosion protection of NiTi orthopedic implants by highly crystalline hydroxyapatite deposited by spin coating: The importance of pre-treatment. *Materials Chemistry and Physics* 259 (2021) 124041 Available online 13 November 2020 0254-0584/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

- Miranda G., Sousa F., Costa M M., Bartolomeu F., Silva F.S., Carvalho O., (2019). Surface design using laser technology for Ti6Al4V hydroxyapatite implants. *Optics and Laser Technology* 109 (2019) 488–495.
- Moustafa, S.F., Abdel-Hamid, Z., ve Abd-Elhay, A.M., Copper matrix SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulate composites by powder metallurgy technique, *Materials Letters*, 53 (2002) 244-249.
- Müller H. Durch Eindiffusion von Fremdelementen erzeugbare Randschichttypen insbesondere Carbid- und Misch-Carbidsschichten, *HTM* 30, 293-297 (1975).
- Müller H., Eindiffusion von Fremdelementen in Eisenwerkstoffe-I, *HTM* 28, 247-259 (1973).
- Müller H., Eindiffusion von Fremdelementen in Eisenwerkstoffe-II, *HTM* 29, 143-155 (1974).
- Naiyer S., Safavi M., S., Etmnanfar M., Walsh Frank C., Allafi J, K., (2021). Enhanced corrosion protection of NiTi orthopedic implants by highly crystalline hydroxyapatite deposited by spin coating: The importance of pre-treatment. *Materials Chemistry and Physics* 259 (2021) 124041
- Niederberger M., Pinna N., “Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents”, Springer Dordrecht Heidelberg London, New York, 2009, 7-16.
- Osma A., İnce Film Sert Seramik Kaplamaların Kazımalı Aşınma Davranışları ile Endüstriyel Zımbalama İşlemine Uygulanmaları, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul (1999)
- Otsuka K., Ren X., Recent developments in the research of shape memory alloys, *Review, Intermetallics*, 7, 526, 526, 1999.
- Özenbaş M., Yeni Kuşak Sert Kaplamalar ve Elmas İnce Filmler, 8. Uluslararası Metalürji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 355-359 (1995).
- Parvizi S., Hashami S. M., Asgarinia F., Nematollahi M., Elahinia M., (2021) . Effective parameters on the final properties of NiTi- based alloys manufactured by powder metallurgy methods: A review *Progress in Materials Science* Volume 117, April 2021, 100739
- Pierra A., C., “Introduction to Sol-Gel Processing”, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1998.
- Prabhudev K.H. Handbook of Heat Treatment of Steels, Tata-McGraw-Hill Pub. Co. Chapter 11 (1992).
- Rahaman M, N., Yao A, Bal BS, Garino JP, et al (2007) Ceramics for Prosthetic Hip and Knee Joint Replacement. *Journal of the American Ceramic Society* 90 (7):1965–1988.
- Rahimian M., Parvin N., Ehsani Naser., The effect of production parameters on microstructure and wear resistance of powder metallurgy Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite. *Materials and Design* 32 (2011) 1031–1038
- Ramakrishna S, Mayer J, Wintermantel E, Leong KW (2001) Biomedical Applications Of Polymer-composite Materials: A Review. *Composites Science and Technology* 61(9):1189–1224.
- Rana RS., Purohit R., Soni V.K., Das S. (2015). Characterization of Mechanical Properties and Microstructure of. *Materials Today: Proceedings* 2 ( 2015 ) 1149 – 1156 Aluminium Alloy-SiC Composites
- Ruth Chatterjee-Fischer, Warmebehandlung von Eisenwerkstoffen II. Expert Verlag (1995).

- Ryhanen, J., 1999. Biocompatibility evaluation of Nickel Titanium shape memory metal alloy, Oulu University Library, pp:24-31.
- Sadat-Shojai, M., Khorasani, M. T., Dinpanah-Khoshdargi, E. ve Jamshidi, A. (2013). Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*, 9(8), 7591-7621.
- Say Y., Aksakal B., (2020). Enhanced corrosion properties of biological NiTi alloy by hydroxyapatite and bioglass based biocomposite coatings, *j mater res technol.* 2020;9(2):1742–1749.
- Shih A.J., (2008) Biomedical Manufacturing: A New Frontier of Manufacturing Research. *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 130(2). 021009.
- Shuilin W., Xiangmei L., Y.L. Chan, J. P. Y., Ho., C.Y. Chung, P. K. Chu, C.L. Chu., Nickel release behavior, cytocompatibility, and superelasticity of oxidized porous single-phase NiTi. *J Biomed Mater Res* 81A: 948–955, 2007
- Siouffi A.M., “Silica gel-based monoliths prepared by the sol–gel method: facts and figures”, *Journal of Chromatography A*, 1000, 801–818, 2003.
- Smith D. L., “Thin-Film Deposition Principles and Practice”, (1995) s.1-8
- Şahin, F.Y., 2012. Titanyum-Nikel Alaşımlı Malzeme Üretimi ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Şengil A., Korozyon, Sakarya, 351-440, (1992).
- Talha M., Behera CK, Sinha OP (2013) A Review on Nickel-free Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels for Biomedical Applications. *Materials Science and Engineering C* 33(7):3563–3575.
- Tao, FU., Xiaoming, WU., Feng, WU., Meng, LUO., Bing-hui1, DONG., Yuan, JI., “Surface modification of NiTi alloy by sol-gel derived porous TiO<sub>2</sub> film”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22(2012) 1661-1666.
- Thien P N., Pilete P, Daculsi G., “In vitro biological effects of titanium rough surface obtained by calcium phosphate grid blasting” *Biometaterials* 26 p. 157-165 (2005).
- Tosun G., 2007. Ni-Ti Alaşımı Bir İmplant Üretimi ve İn Vivo Koşullarında Biyouyumluluğunun incelenmesi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Tosun, G., Kurt M. (2019). Metal Matrisli Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-Mg Kompozitinin Yoğunluğunun Üretim Parametrelerine Bağlı Olarak Değişimi, *Fırat Üniversitesi Müh. Bil. Dergisi*, 31(1), 21-28, 2019
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G. ve Kalpaklı, Y. (2013). General principles of sol-gel. *Sigma*, 31, 456-476.
- Tsukamoto R, Chen S, Asano T, Ogino M. (2006) Improved Wear Performance with Crosslinked UHMWPE and Zirconia Implants in Knee Simulation. *Acta Orthopaedica* 77(3):505–511.
- Tucker R.C., *Thermal Spray Coatings, Surface Engineering, Vol.5, ASM Handbook, ASM International* (1994).
- Tüfekçi K., Gerinim Hızının Kortikal Kemik Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. 2008
- Valois C., R. Silva L., P., Azevedo R., B. Multiple autoclave cycles affect the surface of rotary nickel-titanium files: an atomic force microscopy study. *J Endod.* 2008 Jul;34(7):859-62.

- Waizy H., Seitz J., Reifenrath J., Weizbauer A., (2013) Biodegradable Magnesium Implants for Orthopedic Applications. *Journal of Materials Science* 48(1):39–50.
- Wang X., Liu F., Song Y., (2018). Enhanced corrosion resistance and in vitro bioactivity of NiTi alloys modified with hydroxyapatite-containing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings. *Surface & Coatings Technology* 344 (2018) 288–294.
- Williams DF (2001) in Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P, (Eds.) *Titanium in Medicine*, Springer, Berlin 13–24.
- Windhagen H., Radtke K., Weizbauer A., Diekmann J, (2013) Biodegradable Magnesium-based Screw Clinically Equivalent to Titanium Screw In Hallux Valgus Surgery: Short Term Results of the First Prospective, Randomized, Controlled Clinical Pilot Study. *Biomedical Engineering Online* 12(1):62.
- Witte F. (2010) The History of Biodegradable Magnesium Implants: A Review. *Acta Biomaterialia* 6(5):1680–1692.
- Xu W., Frank T.G., Stockham G., Cuschieri A., *Ann. Biomed. Eng.* 27 (1999) 663–669.
- Yılmaz M. S., “Saf titanyum malzeme yüzeyinde titanyum alüminyum intermetalik tabakasının oluşturulması”, İstanbul Teknik Üniversitesi / Fen Bilimler Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı / Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bilim Dalı, 2012.
- Yolun, A, 2016 Toz Metalurjisi ile Üretilen TiNb Alaşımının Biyouumluluk özelliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman.
- Zhang J.X., Guan R.F., 2011. Synthesis and characterization of sol-gel hydroxyapatite coatings embedded in porous NiTi alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 4643–4648
- Zhang N., Khosrovabadi P., B., Lindenhovius JH., Kolster BH. (1992). TiNi shape memory alloys prepared by normal sintering. *Materials Science and Engineering: A Volume 150, Issue 2, 29 February 1992, Pages 263-270*
- Zhang Y.P., Li D.S., Zhang X.P., *Scr. Mater.* 57 (2007) 1020–1023.
- Zhao Z, To S (2018) An Investigation of Resolved Shear Stress on Activation of Slip Systems During Ultraprecision Rotary Cutting of Local Anisotropic Ti–6Al–4V Alloy: Models and Experiments. *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 134:69–78.
- Zheludkevich, M., Salvado, I.M., Ferreira, M., "Sol–gel coatings for corrosion protection of metals", *Journal of Materials Chemistry*, 15, 5099-5111, 2005.
- Zhu S.L., Yang X. J., Fu D.H., Zhang L.Y., Li C.Y., Cui Z.D. (2005). “Stress-Strain Behavior of Porous NiTi Alloys Prepared by Powders Sintering”, *Materials Science and Engineering A*, 408, 264-268, 2005.
- Zümrüt, Z., 2009. Tam Faktörel Deney Tasarımı Tekniği ile Hidroksiapatit Kaplı Titanyum İmplant Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Parametrelerin etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

## ÖZGEÇMİŞ

**Tuncay KAYMAK**

\_\_\_\_\_

| Category   | Value   |
|------------|---------|
| Category 1 | Value 1 |
| Category 2 | Value 2 |
| Category 3 | Value 3 |
| Category 4 | Value 4 |
| Category 5 | Value 5 |
| Category 6 | Value 6 |
| Category 7 | Value 7 |

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

| Category   | Value     |
|------------|-----------|
| Category 1 | Value 1.1 |
| Category 1 | Value 1.2 |
| Category 1 | Value 1.3 |
| Category 1 | Value 1.4 |
| Category 2 | Value 2.1 |
| Category 2 | Value 2.2 |
| Category 3 | Value 3.1 |

---

- ■   
 ■        
 ■